

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 776 007**

51 Int. Cl.:

**C08F 6/06** (2006.01)

**C08F 6/10** (2006.01)

**C08F 6/16** (2006.01)

**C08F 26/10** (2006.01)

**C08L 39/06** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.07.2013 PCT/EP2013/065942**

87 Fecha y número de publicación internacional: **13.02.2014 WO14023602**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.07.2013 E 13745037 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.01.2020 EP 2882783**

54 Título: **Procedimiento para la producción de soluciones acuosas de polímeros de vinil-lactama y sus polvos**

30 Prioridad:

**08.08.2012 EP 12179719**

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

**28.07.2020**

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)  
Carl-Bosch-Strasse 38  
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE**

72 Inventor/es:

**FILGES, ULRICH;  
POTZOLLI, BERND DE y  
WOLFF, ANDY**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

ES 2 776 007 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

Procedimiento para la producción de soluciones acuosas de polímeros de vinil-lactama y sus polvos

La presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de soluciones acuosas de polímeros de vinil-lactama y sólidos que pueden obtenerse a partir de las mismas mediante secado, en particular de polivinilpirrolidona, estando caracterizado el procedimiento por que se usan uno o varios componentes de azufre, seleccionados del grupo que consiste en dióxido de azufre, ácido sulfuroso y una o varias sales del ácido sulfuroso, para la disminución de monómeros residuales. La invención se refiere además a polímeros de vinil-lactama que pueden obtenerse según el procedimiento, que presentan una buena estabilidad en almacenamiento, así como su uso, productos y preparaciones, que se contienen estos polímeros de vinil-lactama o se produjeron con su uso.

La producción de polímeros de la N-vinilpirrolidona mediante polimerización por radicales es conocida. El mecanismo de la polimerización en distintas condiciones se describe, por ejemplo, en Polymer Journal, 17, 143-152 (1985). En la bibliografía de patentes se describen tanto polimerizaciones en disolventes orgánicos tales como por ejemplo en el documento US 4.053.696 en solución alcohólica como en solución acuosa tal como, por ejemplo, en el documento US 2.335.454.

La polimerización en disolventes orgánicos, tal como se describe en el documento US 4.053.696, lleva, por regla general, a productos que contienen solo un porcentaje relativamente bajo de impurezas tales como ácido fórmico. Este procedimiento tiene, en cambio, la gran desventaja de que la polimerización tiene que llevarse a cabo en primer lugar en un disolvente tal como isopropanol. Solo después de finalizar la polimerización tiene que separarse por destilación, mediante un proceso de destilación costoso, el disolvente, por ejemplo, el isopropanol y sustituirse por agua. A este respecto, se producen mayores cantidades de disolvente, que o bien tienen que desecharse o purificarse por destilación. Esto lleva a un largo tiempo de ocupación del reactor de polimerización y a un rendimiento espacio-tiempo desfavorable.

La polimerización de N-vinilpirrolidona en solución acuosa se lleva a cabo, por el contrario en la mayoría de los casos en presencia de peróxido de hidrógeno como iniciador, tal como se describe, por ejemplo, en el documento US 2.335.454. El peso molecular de la polivinilpirrolidona depende a este respecto de la concentración de peróxido de hidrógeno, generándose bajos pesos moleculares mediante altas concentraciones de peróxido de hidrógeno y a la inversa. Altas cantidades de peróxido de hidrógeno favorecen en cambio, en el sistema acuoso, la formación de ácido fórmico; los polímeros producidos de esta manera presentan después de la polimerización ya una evidente coloración amarilla.

En el documento DE 11 2005 002 719 se describe un procedimiento para la producción de soluciones acuosas de polímero de polivinilpirrolidona. Se divulga además un procedimiento para la manipulación de soluciones de polímero de vinilpirrolidona. Con este procedimiento se consiguen polímeros con bajo índice colorimétrico HAZEN (el índice colorimétrico Hazen corresponde al "índice colorimétrico de cobalto-platino" y es conocido como tal por el experto en la materia, por ejemplo, por la norma industrial DIN ISO 6271-1). Las soluciones de polímero producidas según este procedimiento tienen la gran desventaja de que, por un lado, presentan un alto porcentaje de ácido fórmico y los productos cambian de color poco a poco durante el almacenamiento. El ácido fórmico se genera durante la polimerización en una reacción secundaria como componente secundario indeseado. El polímero obtenido es inadecuado para fines de aplicación frecuentes, en particular entonces, cuando a partir de las soluciones, mediante secado por pulverización, se producen polvos de PVP. Para el uso en particular para productos farmacológicos y cosméticos, han de cumplirse valores límite para ácido fórmico. De este modo, por ejemplo en la Farmacopea Europea en la monografía "Povidone", se prescribe un valor límite para ácido fórmico de como máximo el 0,5 por ciento en peso, y también en formulaciones cosméticas, el porcentaje de ácido fórmico como agente conservante no debe superar un valor límite del 0,5 por ciento en peso. Tal como se menciona, las soluciones en primer lugar incoloras cambian de color durante un almacenamiento más largo.

Esta propiedad de los cambios de color es en cambio indeseada precisamente para formulaciones cosméticas, en especial cuando van a producirse a partir de las mismas geles para el cabello, incoloros.

Bühler informa sobre el cambio de color en soluciones acuosas de PVP en particular después de almacenamiento o calentamiento, por ejemplo durante la esterilización. La coloración de amarilla a amarilla parduzca resulta de la oxidación por medio de oxidación del aire. Esto puede evitarse según Bühler mediante la adición de antioxidantes adecuados. Bühler menciona como antioxidantes de este tipo cisteína y sulfito de sodio (Volker Bühler, "Polyvinylpyrrolidone - Excipients for Pharmaceuticals", Springer, 2005, páginas 34 y 35 para la estabilidad en formas de dosificación sólidas y líquidas).

Los peróxidos que proceden de la polimerización así como que se generan directamente después tienen el efecto desventajoso de que se aplican al menos en parte ya durante la adición al polímero y, de este modo, reducen la protección y la duración del tiempo de almacenamiento. Para la compensación de este efecto tienen que emplearse

por lo tanto mayores cantidades de antioxidante.

La sensibilidad a la oxidación de polímeros tales como PVP, los efectos macroscópicamente visibles y medibles de la oxidación así como medidas propuestas para contener e inhibir la oxidación, se han descrito en muchas publicaciones (véase, por ejemplo, Bühler en la publicación citada anteriormente; Kline en *Modern Plastics*, 1945, noviembre, a partir de la página 157; Reppe en la monografía sobre PVP, Verlag Chemie, Weinheim, 1954, página 24; documento EP-B 873 130; documento US 6,331,333; documento US 6,498,231; Staszewska en "Die Angewandte Makromolekulare Chemie", 1983, 118, páginas 1 a 17).

En el documento US 2.821.519 se describe un procedimiento para la estabilización de PVP por medio de la adición de hidrazina y sus derivados.

- 10 Las hidrazinas son toxicológicamente problemáticas y son en particular indeseadas en polivinilpirrolidonas, copolímeros de N-vinilpirrolidona y polímeros de derivados de N-vinilpirrolidona.

En el documento EP-B 1 083 884 se describe un procedimiento para la estabilización de polivinilpirrolidonas contra la formación de peróxido. Soluciones acuosas de los polímeros se mezclan con cantidades muy pequeñas de sales de metal pesado o con enzimas de escisión de peróxido. Estas permanecen en el producto. Metales pesados adecuados son manganeso, zinc, cobalto y en particular cobre. El empleo de los metales pesados propuestos es sin embargo desventajoso debido a posibles acumulaciones en el organismo. El empleo de enzimas es desventajoso por motivos de costes y de estabilidad.

- 20 Por el documento GB 836,831 [el equivalente GB al documento US 2872433 = D2 en el presente procedimiento de examen EP] es un procedimiento para la estabilización de polivinilpirrolidonas contra cambios de color, en el que se tratan soluciones de los polímeros con dióxido de azufre, ácido sulfuroso o sulfitos de metal alcalino. Se divulga la adición del compuesto de azufre a soluciones de polímero que se obtienen mediante disolución de polvo de polímero seco en agua, mediante adición a temperatura ambiente. El compuesto de azufre se emplea como agente reductor, que a altas temperaturas, a las que se expone la solución de polímero, tal como durante la esterilización o durante el secado de las soluciones de polímero, ofrecerá protección frente a la coloración amarillenta.

- 25 Por el documento DE 10 2005 005 974 [= D1 en el presente procedimiento de examen EP] se conoce que en el procedimiento conocido por el documento GB 836.831, la formación de peróxido mediante almacenamiento aparece incluso en mayor medida que en los polímeros no tratados. El documento DE 10 2005 005 974 divulga un procedimiento en el que las polivinilpirrolidonas se tratan en primer lugar con dióxido de azufre, ácido sulfuroso o sus sales de metal alcalino y a continuación con un captador de radicales. Los reactivos que contienen azufre se añaden después del final de la polimerización posterior y tras una posible hidrólisis ácida directamente antes del secado opcional, se mezclan y sirven como agente reductor. Adicionalmente tienen que emplearse antioxidantes para conseguir una estabilización.

- 35 Para la disminución de monómero residual se añaden, según el estado de la técnica, tras la polimerización repetidamente pequeñas porciones de iniciador a la solución de polímero y se polimeriza posteriormente (documento DE 11 2005 002 719). Este tratamiento posterior descrito del documento DE 11 2005 002 719 con nueva adición de iniciador lleva, en cambio, a contenidos de formiato elevados e indeseados.

La disminución de monómero residual mediante la adición de ácidos orgánicos e inorgánicos se conoce por el documento WO 93/16114 A1: Se divulga la disminución hasta valores de pH inferiores a 5 para la hidrólisis ácida de vinil-lactamas para dar lactama libre, tal como vinilpirrolidona para dar 2-pirrolidona.

- 40 El documento DE 10 2004 049344 A1 [= D3 presente procedimiento de examen EP] divulga un procedimiento para la estabilización de polímeros de vinil-lactama, en particular PVP, mediante la adición de pequeñas cantidades de peróxido de hidrógeno. Un procedimiento para la disminución de monómero residual y estabilización con el uso de compuestos de azufre de este tipo tal como en la presente divulgación, no se describe allí.

- 45 El documento WO 2009/02447 A1 [= D4 presente procedimiento de examen EP] divulga un procedimiento para la producción de polímeros de ácido acrílico reticulados, empleándose al menos dos iniciadores de radicales distintos a al menos dos temperaturas de polimerización distintas en el procedimiento. Polímeros de vinil-lactama solubles, lineales (es decir, no ramificados), polimerizados por radicales, tal como en la presente invención, no se divulgan en el documento WO 2009/02447 A1. Un procedimiento para la disminución de monómero residual y estabilización con el uso de compuestos de azufre de este tipo tal como en la presente divulgación, tampoco se describe allí.

- 50 El documento WO 2010/072640 A1 [= D5 en el presente procedimiento de examen EP] divulga el tratamiento de "PVPP", es decir "polímero de *popcorn* de polivinilpirrolidona" y no polímeros de vinil-lactama no polimerizados por radicales por medio de iniciador de radicales tal como en la presente solicitud. Si bien un copolímero de *popcorn* se produce también por radicales, en cambio sin adición de iniciador de radicales. Aunque estén presentes solo pequeñas

cantidades de reticulador de, generalmente, no más del 2 por ciento en peso, los polímeros popcorn están altamente ramificados//en bucle - la estructura precisa no se ha determinado exactamente hasta el momento - y son completamente insolubles en todos los disolventes, mientras que "PVP" lineal, polimerizado por radicales con iniciadores de radicales y polímeros de vinil-lactama, son completamente solubles en muchos disolventes orgánicos como acuosos. Un procedimiento para la disminución de monómero residual y estabilización con el uso de compuestos de azufre de este tipo tal como en la presente divulgación, tampoco se describe allí.

El objetivo de la presente invención era la provisión de un procedimiento sencillo para la producción de soluciones acuosas de PVP con bajo contenido de ácido fórmico o formiato así como evitar adiciones indeseadas, por ejemplo toxicológicamente problemáticas tales como metales, enzimas o antioxidantes con, al mismo tiempo, alta estabilidad de color durante el almacenamiento.

Este objetivo se consiguió mediante un procedimiento para la producción de un polímero que comprende las siguientes etapas de procedimiento (forma de realización general A 1):

- a) polimerización de monómeros por medio de polimerización por radicales libres en un líquido,
- b) uso opcional de una base como regulador de pH durante esta polimerización,
- c) polimerización posterior opcional,
- d) purificación opcional por medio de arrastre con gas, destilación térmica y/o destilación de vapor de agua,
- e) tratamiento del polímero con un componente de azufre, seleccionado del grupo que consiste en ácido sulfuroso, dióxido de azufre y una o varias sales del ácido sulfuroso, en donde el valor de pH de una fase que contiene agua, con la que entra en contacto el polímero durante el tratamiento con el componente de azufre, presenta un valor inferior a 6, y mantener en contacto el polímero con la fase que contiene agua que contiene el componente de azufre a este valor de pH durante un periodo de tiempo entre 10 minutos y 8 horas, y a continuación repetición opcional de la etapa d),
- f) adición opcional de una base para el ajuste de un valor de pH deseado,
- g) purificación opcional, por ejemplo, por medio de filtración, y
- h) secado opcional del polímero que contiene líquido para dar un sólido.

Preferentemente, la etapa de procedimiento e) comprende el tratamiento del polímero con un componente de azufre, seleccionado del grupo que consiste en ácido sulfuroso, dióxido de azufre y una o varias sales del ácido sulfuroso, de modo que el valor de pH de una fase que contiene agua, con la que entra en contacto el polímero durante el tratamiento, presenta un valor inferior a 6, preferentemente inferior a 5,5, de manera especialmente preferente inferior a 5, de manera muy especialmente preferente inferior a 4, y mantener en contacto el polímero con la fase que contiene agua que contiene el componente de azufre a este valor de pH durante un periodo de tiempo entre 10 minutos y 8 horas, preferentemente al menos 30 minutos y como máximo 4 horas, y la repetición opcional posterior de la etapa d).

Una forma de realización de acuerdo con la invención es un procedimiento para la producción de un polímero de vinil-lactama con valores de K de 10 a 150 que comprende las siguientes etapas de procedimiento a) a h) (forma de realización general A 2):

- a) polimerización de una o varias N-vinil-lactamas y opcionalmente monómeros adicionales por medio de polimerización por radicales libres con un iniciador formador de radicales en un líquido acuoso, en el que el procedimiento de polimerización se lleva a cabo como procedimiento discontinuo, como procedimiento semidiscontinuo o de manera continua,
- b) uso de al menos una base para mantener el valor de pH durante la polimerización en un intervalo de 5 a 11;
- c) polimerización posterior opcional, pudiendo añadirse iniciador adicional;
- d) purificación opcional por medio de arrastre con gas, destilación térmica y/o destilación de vapor de agua;
- e) tratamiento del polímero de vinil-lactama con un componente de azufre, estando seleccionado el componente de azufre del grupo que consiste en ácido sulfuroso, dióxido de azufre y una o varias sales del ácido sulfuroso, en donde el valor de pH de una fase que contiene agua, con la que entra en contacto el polímero durante el tratamiento con el componente de azufre, presenta un valor inferior a 5, y mantener en contacto el polímero con la fase que contiene agua que contiene el componente de azufre a este valor de pH durante un periodo de tiempo entre 10 minutos y 5 horas y a continuación repetición opcional de la etapa d);
- f) adición opcional de al menos una base para el ajuste de un valor de pH deseado en el intervalo de 4 a 9;
- g) purificación opcional por medio de filtración;
- h) secado opcional para dar un polvo fluido.

Otra forma de realización preferida 1 es un procedimiento para la producción de un polímero de vinil-lactama, preferentemente de un polímero de vinilpirrolidona, de manera especialmente preferente polivinilpirrolidona, con valores de K de 10 a 150, preferentemente 15 bis 130, de manera especialmente preferente de 20 a 95, de manera muy especialmente preferente de 20 a 50 y en particular de 25 a 35, que comprende las etapas de procedimiento a) a h):

- 5 a) polimerización de una o varias N-vinil-lactamas, preferentemente al menos vinilpirrolidona, y opcionalmente monómeros adicionales, de manera especialmente preferente solo vinilpirrolidona como monómero, por medio de polimerización por radicales libres con un iniciador formador de radicales, preferentemente peróxido de hidrógeno con una sal de cobre para el control de la formación de radicales, en un líquido acuoso, preferentemente en agua,
- 10 b) uso de al menos una base, preferentemente seleccionada del grupo que consiste en amoniaco, carbonato de amonio, hidrogenocarbonato de amonio, trietanolamina, dietanolamina, monoetanolamina y trietilamina, de manera especialmente preferente seleccionada del grupo que consiste en amoniaco, carbonato de amonio e hidrogenocarbonato de amonio, para mantener el valor de pH durante la polimerización en un intervalo de 5 a 11, preferentemente de 5,5 a 10,5, de manera especialmente preferente de 6 a 9,5, y de manera muy especialmente preferente de 6,5 a 9, tal como por ejemplo a 7, 7,5, 8 u 8,5;
- 15 c) polimerización posterior opcional, pudiendo añadirse iniciador adicional, preferentemente peróxido de hidrógeno como formador de radicales con una sal de cobre para el control de la formación de radicales, preferentemente sin embargo no se añade ningún iniciador adicional;
- 20 d) purificación por medio de arrastre con gas, destilación térmica y/o destilación de vapor de agua, preferentemente por destilación de vapor de agua cuando el líquido es agua o muy en su mayor parte es agua o por destilación térmica y posterior destilación de vapor de agua, cuando el líquido es una mezcla de agua y mayores cantidades de disolvente orgánico o es esencialmente disolvente orgánico;
- 25 e) tratamiento del polímero con componente de azufre, estando seleccionado el componente de azufre del grupo que consiste en ácido sulfuroso, dióxido de azufre y una o varias sales del ácido sulfuroso, de modo que el valor de pH de una fase que contiene agua, con la que entra en contacto el polímero durante el tratamiento, presenta un valor inferior a 6, preferentemente inferior a 5, de manera especialmente preferente inferior a 4, y mantener en contacto el polímero con la fase que contiene agua que contiene el componente de azufre a este valor de pH durante un periodo de tiempo entre 10 minutos y 5 horas, preferentemente al menos 30 minutos y como máximo 2 horas, y a continuación repetición opcional de la etapa d), preferentemente con repetición de la etapa d),
- 30 f) adición opcional de al menos una base, preferentemente seleccionada del grupo que consiste en amoniaco, (hidrogeno)carbonato de amonio, trietanolamina, dietanolamina, monoetanolamina y trietilamina, preferentemente seleccionada de amoniaco, trietanolamina y trietilamina, para el ajuste de un valor de pH deseado en el intervalo de 4 a 9, preferentemente de 5 a 8 tal como por ejemplo 4,5, 5, 5,5, 6, 6,5, 7, 7,5, 8 u 8,5;
- g) purificación opcional por medio de filtración, preferentemente por medio de un filtro de tejido,
- h) secado opcional, preferentemente por medio de un procedimiento de secado por pulverización, del polímero que contiene líquido para dar un sólido, preferentemente un polvo fluido.

En otra forma de realización preferida 2, en la forma de realización 1) se lleva a cabo la etapa f), preferentemente con el uso de amoniaco como base.

- 35 En otra forma de realización preferida 3, en la forma de realización 1) se lleva a cabo la etapa g).

En otra forma de realización preferida 4, en la forma de realización 1) se lleva a cabo la etapa h), preferentemente con el empleo de un procedimiento de secado por pulverización, y se obtiene un polvo de polímero seco.

En otra forma de realización preferida 5, en la forma de realización 1) no se realiza la etapa c).

- 40 En otra forma de realización especialmente preferida 6, en la forma de realización 1) se llevan a cabo las etapas f), g) y h), y la etapa c) no se llevó a cabo, preferentemente con amoniaco como base en la etapa f), preferentemente un filtro mecánico en la etapa g) y preferentemente un procedimiento de secado por pulverización en la etapa h).

- 45 En otra forma de realización especialmente preferida 7), en la forma de realización 1) se llevan a cabo las etapas f) g) y h), no se lleva a cabo la etapa c) y tras la etapa e) se lleva a cabo una etapa de purificación adicional d), preferentemente por medio de destilación de vapor de agua en las etapas d), preferentemente con amoniaco como base en la etapa f), preferentemente un filtro mecánico en la etapa g) y preferentemente con un procedimiento de secado por pulverización en la etapa h).

En otras formas de realización muy especialmente preferidas 8 a 14, las formas de realización 1 a 7 se llevan a cabo en cada caso con el uso de hidrogenocarbonato de amonio como base en la etapa b), que se añade preferentemente solo al comienzo de la reacción de polimerización.

- 50 En otras formas de realización muy especialmente preferidas 15 a 21, las formas de realización 1 a 7 se llevan a cabo en cada caso con el uso de amoniaco como base en la etapa b), que se añade preferentemente solo al comienzo de la reacción de polimerización.

En otras formas de realización muy especialmente preferidas 22 a 42, las formas de realización 1 a 21 se lleva a cabo en cada caso con el uso de dióxido de azufre en solución acuosa como componente de azufre.

En otras formas de realización especialmente preferidas 43 a 84, las formas de realización 1 a 42 se lleva a cabo en cada caso de modo que el procedimiento se compone solo de las etapas de procedimiento a) a h) inclusive la etapa repetida d) tras la etapa e).

5 Igualmente se descubrió un polímero que puede obtenerse según el procedimiento de acuerdo con la invención, preferentemente según una de las formas de realización 1 a 84, de manera especialmente preferente según una de las formas de realización 22 a 42 o 64 a 84, de manera muy especialmente preferente según una de las formas de realización 29 a 42 o 71 a 84, en particular según una de las formas de realización 29 a 35 o 71 a 77 tal como 13, 14, 20, 21, 27, 28, 34, 35, 41, 42, 48, 49, 55, 56, 62, 63, 69, 70, 76, 77, 83 y 84, con alta estabilidad con respecto a parámetros físicos tales como en particular color, olor, claridad y viscosidad de una solución del polímero.

10 Igualmente se descubrió el uso del polímero producido de acuerdo con la invención y/o de un polímero que puede obtenerse según el procedimiento de acuerdo con la invención como coadyuvante o principio activo en el sector cosmético tal como en particular cosméticos para el cabello tales como geles para el cabello, en el sector farmacéutico, pienso, salud animal, tecnología tal como en particular membrana para la separación de sustancias, técnica médica tal como en particular para la producción de membranas para la purificación de líquidos tales como sangre y agua tal como en particular membranas de diálisis, en el sector de la protección de plantas, tecnología de las bebidas o tecnología de los alimentos.

15 Asimismo se descubrieron fármacos que contienen polímero producido de acuerdo con la invención y/o polímero que puede obtenerse según el procedimiento de acuerdo con la invención.

20 Asimismo se descubrieron composiciones para el cuidado y la fijación del cabello, preferentemente geles para el cabello, en particular geles para el cabello incoloros y claros, que contienen polímero producido de acuerdo con la invención y/o polímero que puede obtenerse según el procedimiento de acuerdo con la invención.

Asimismo se descubrieron membranas, preferentemente para la purificación de líquidos tales como sangre y agua, en particular membranas de diálisis, que contienen polímero producido de acuerdo con la invención y/o polímero que puede obtenerse según el procedimiento de acuerdo con la invención.

25 Como "componente de azufre" se denomina en el contexto de la presente invención una sustancia seleccionada del grupo que consiste en ácido sulfuroso, dióxido de azufre y una o varias sales del ácido sulfuroso. "Un" componente de azufre designa a este respecto un compuesto individual o varios compuestos seleccionados del grupo designado, cuando a partir de la descripción no se revela de forma unívoca que significa solo "un único" componente de azufre.

30 Una "solución acuosa de dióxido de azufre" se denomina generalmente - sin embargo erróneamente desde el punto de vista químico - como "ácido sulfuroso". Las denominaciones "dióxido de azufre en solución acuosa", "una solución acuosa de dióxido de azufre" y "ácido sulfuroso" son, por consiguiente, denominaciones para una y la misma sustancia.

Por medio del procedimiento de acuerdo con la invención pueden obtenerse en principio todos los homo- y copolímeros de N-vinil-lactamas.

35 El término "polímero" comprende, por ejemplo, polímeros lineales, ramificados solubles en agua o insolubles en agua. La expresión "polímero ramificado de manera insoluble en agua" comprende también los denominados polímeros *popcorn*, que, en inglés se denominan "*proliferous polymers*" o como en el caso de polivinilpirrolidona como PVPP.

40 "Ramificado", "de ramificación", "reticulado", "de reticulación" se usa de manera intercambiable en el contexto de esta invención y significa polímero que presenta al menos un sitio de ramificación. "Polímero" abarca también los copolímeros, homopolímeros de injerto o copolímeros de injerto, que pueden encontrarse en cada caso como polímeros lineales o solubles-reticulados, en particular reticulados solubles en agua o reticulados insolubles, en particular reticulados-soluble en agua.

"Polímero" puede encontrarse en cualquier forma, por ejemplo como polímeros dibloque o multibloque, tal como también en forma de estrella, de cepillo o forma hiperramificada o como dendrímero.

45 Polímeros preferidos son polímeros lineales, no reticulados, de manera especialmente preferente polímeros solubles en agua, lineales, no reticulados.

Los polímeros de acuerdo con la invención contienen uno o varios monómeros a), dado el caso uno o varios monómeros b) así como dado el caso uno o varios monómeros de reticulación c), es decir, se han obtenido mediante polimerización de los monómeros mencionados y pueden contener aún cantidades residuales de los monómeros.

Los monómeros a) se seleccionan de:

50 N-vinil-lactamas tales como N-vinilpirrolidona, N-vinilpiperidona, N-vinilcaprolactama, sus derivados sustituidos con

5 grupos alquilo C1 a C8 tales como 3-metil-, 4-metil- y 5-metil-N-vinilpirrolidona, N-vinilamidas tales como N-vinilformamida y su N-vinilamina que puede obtenerse tras la polimerización mediante hidrólisis, N-vinil-N-metilacetamida, aminas tales como compuestos heterocíclicos N-vinil- o alil-sustituídos, preferentemente N-vinilpiridina, N-alilpiridina, N-vinilimidazoles, que también pueden estar sustituidos en posición 2, 4 o 5 con alquilo C1-C4, en particular restos metilo o fenilo, tales como 1-vinilimidazol, 1-vinil-2-metilvinilimidazol así como sus análogos cuaternizados tales como cloruro de 3-metil-1-vinilimidazol, metilsulfato de 3-metil-1-vinilimidazol, dialilaminas N-alquil C1 a C24-sustituídas y sus análogos cuaternizados tales como cloruro de dialilamonio y cloruro de dialildimetilamonio.

10 Monómeros preferidos a) son vinil-lactamas tales como N-vinilpirrolidona, 3-metil-N-vinilpirrolidona, 4-metil-N-vinilpirrolidona, 5-metil-N-vinilpirrolidona, N-vinilpiperidona y N-vinilcaprolactama, acetato de vinilo así como el alcohol vinílico que puede obtenerse mediante hidrólisis después de la polimerización, vinilamidas tales como vinilformamida así como la vinilamida que puede obtenerse mediante hidrólisis después de la polimerización, N-vinilimidazol, cloruro de 1-vinil-3-metilimidazol, sulfato de 1-vinil-3-metilimidazol, y vinilmetilamida así como sus derivados.

15 Monómeros muy especialmente preferidos a) son N-vinilpirrolidona, N-vinilcaprolactama, acetato de vinilo, vinilformamida así como la vinilamida que puede obtenerse mediante hidrólisis después de la polimerización así como N-vinilimidazol.

Los polímeros de acuerdo con la invención contienen siempre al menos un monómero de vinil-lactama seleccionado del grupo de los monómeros a).

20 Los polímeros de acuerdo con la invención pueden ser homopolímeros como también copolímeros de dos o varios de los monómeros a), por ejemplo copolímeros de N-vinilpirrolidona y N-vinilimidazol, copolímeros de N-vinilpirrolidona y N-vinilformamida, copolímeros de N-vinilpirrolidona y N-vinilcaprolactama, copolímeros de N-vinilpirrolidona, N-vinilcaprolactama y N-vinilimidazol o copolímeros de N-vinilpirrolidona y N-vinilimidazol.

Como monómeros b) se tienen en cuenta todos los monómeros que se mencionan en el documento WO 2010/072640 A1 como "monómero b)" en las páginas 6, a partir de la línea 8, a la página 8, línea 17.

25 Monómeros b) preferidos son ácido maleico, anhídrido de ácido maleico, isopropilmetacrilamida, acrilamida, metacrilamida, 2-hidroxietilacrilamida y 2-hidroxietilmetacrilamida, asimismo, ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos C2-C18 alifáticos tales como acetato de vinilo así como el alcohol vinílico que puede obtenerse mediante hidrólisis después de la polimerización, propionato de vinilo, butirato de vinilo, laurato de vinilo, estearato de vinilo, neodecanoato de vinilo VEOVA 9 y VEOVA 10, asimismo (met)acrilato de dimetilaminoetilo y dimetilaminoetil(met)acrilamida y sus análogos cuaternizados así como cloruro de dialildimetilamonio.

30

Monómeros b) muy especialmente preferidos son metacrilamida, acetato de vinilo así como el alcohol vinílico que puede obtenerse mediante hidrólisis después de la polimerización, propionato de vinilo, neodecanoato de vinilo VEOVA 9 y VEOVA 10, (met)acrilato de dimetilaminoetilo y dimetilaminoetil(met)acrilamida y sus análogos cuaternizados así como cloruro de dialildimetilamonio.

35 Los polímeros que son copolímeros y contienen monómeros b), pueden contener uno o varios de los monómeros b). Habitualmente, sin embargo, no están contenidos más de cinco monómeros b) distintos en un copolímero.

Entre los polímeros preferidos figuran además copolímeros que contienen uno o varios monómeros a) y uno o varios monómeros b).

40 Monómeros de reticulación c) ("reticulantes") son monómeros con dos o más grupos polimerizables por radicales. Monómeros de reticulación c) adecuados se describen por ejemplo en el documento WO2009/024457 en la página 7, línea 1, a página 9, línea 2.

45 Son especialmente preferidos como monómeros de reticulación c) pentaeritritol-triaril éter, metilenbis-acrilamida, N,N'-diviniletilenurea, divinilbenceno, etilen-bis-N-vinilpirrolidona, 3-vinil-N-vinilpirrolidona, 4-vinil-N-vinilpirrolidona, 5-vinil-N-vinilpirrolidona, (met)acrilato de alilo, trialilamina, éster de ácido acrílico de glicol, butanodiol, trimetilolpropano y glicerol así como éster de ácido acrílico de glicol que ha reaccionado con óxido de etileno y/o epiclorhidrina, butanodiol, trimetilolpropano y glicerol. Reticulantes muy especialmente preferidos son pentaeritritol-triaril éter, metilenbisacrilamida, N,N'-diviniletilenurea, trialilamina y etilen-bis-N-vinilpirrolidona, para polímeros reticulados de manera insoluble en agua en particular N,N'-diviniletilenurea, para polímeros reticulados de manera soluble en agua en particular pentaeritritol-triaril éter y trialilamina.

50 Los monómeros a), b) y c) empleados para la polimerización pueden ser independientemente entre sí, un único o mezclas de varios monómeros a), monómeros b) y/o monómeros c), dando como resultado el porcentaje de cantidades común de los monómeros a), b) o c) el porcentaje de cantidad mencionados para ello en cada caso para el monómero

a), para el monómero b) o para el monómero c) en el polímero.

Las cantidades totales de monómero(s) a) más monómero(s) b) más monómero(s) c) suman siempre el 100 por ciento en peso.

5 Los porcentajes de cantidad en por ciento en peso con respecto a la masa total del polímero ascienden para los monómeros a) habitualmente al menos al 20, preferentemente al menos 30, de manera especialmente preferente al menos 50, de manera muy especialmente preferente al menos 60 por ciento en peso y en particular hasta el 100 por cien en peso, tal como por ejemplo homopolímeros del 100 % de un monómero a).

10 Los porcentajes de cantidad en por ciento en peso con respecto a la masa total del polímero ascienden para los monómeros b) habitualmente hasta el 80, preferentemente hasta 70, de manera especialmente preferente hasta 50, de manera muy especialmente preferente hasta 40 y en particular menos del 5 por ciento en peso y, por ejemplo, no están presentes en absoluto en el polímero.

15 Cuando el polímero es un polímero reticulado, los porcentajes de cantidad de los monómeros de reticulación c) en porcentaje en peso con respecto a la masa total del polímero ascienden habitualmente a del 0,001 al 20, preferentemente 0,01 bis 10, de manera especialmente preferente de 0,05 al 5 y en particular del 0,1 al 3 por ciento en peso tal como 0,2, 0,3, 0,4, 0,5, 0,7, 1,0, 1,5, 2 o 2, 5.

Si se emplea monómero de reticulación c), entonces se reducen los porcentajes de cantidad totales indicados anteriormente de monómero a) y los porcentajes de cantidad totales indicados anteriormente de monómero b) empleado dado el caso en el contenido sólido de polímero total de manera correspondiente en la cantidad total empleada de monómero de reticulación c).

20 Un polímero de vinil-lactama puede ser por consiguiente un homo- o copolímero que contiene N-vinil-lactamas tales como N- vinilpirrolidona (VP) o sus derivados metil-sustituídos en la posición 3, 4 o 5, N-vinilpiperidona o N-vinilcaprolactama (VCap). Se prefiere N-vinilpirrolidona, N-vinilcaprolactama o su mezcla. Se prefiere en particular N-vinilpirrolidona.

25 Polímeros de vinil-lactama preferidos son polímeros de vinilpirrolidona tales como polivinilpirrolidonas, copolímeros de vinilpirrolidona y polímeros *popcorn* de vinilpirrolidona.

Los polímeros de acuerdo con la invención contienen a este respecto siempre al menos un monómero de N-vinil-lactama, preferentemente N- vinilpirrolidona y/o N-vinilcaprolactama, de manera especialmente preferente N-vinilpirrolidona y de manera muy especialmente preferente solo N-vinilpirrolidona como vinil-lactama. En particular, los polímeros de acuerdo con la invención se componen solo de N-vinilpirrolidona como único monómero.

30 Polivinilpirrolidonas preferidas son polímeros con valores de K de 1 a 150, preferentemente de K10 a K120, por ejemplo K12, K15, K 17, K25, K30, K60, K85, K90, K95, K100, K115 o K120. Los homopolímeros de PVP especialmente preferidos presentan un valor de K de 12 a 95 y de manera especialmente preferente de 15 a 40 tal como en particular K 20, K 25, K 30 y K 35.

35 Copolímeros de vinilpirrolidona preferidos son copolímeros lineales, no reticulados con N-vinilcaprolactama (VCap), acetato de vinilo (VAc), N-vinilimidazol (VI) y/o sus derivados y/o sus mezclas.

40 Copolímeros especialmente preferidos son copolímeros de N-vinilpirrolidona (VP) con acetato de vinilo con una relación en peso de VP/VAc de 20:80 a 80:20, por ejemplo 30:70, 50:50, 60:40, 70:30, con valores de K de 10 a 150, preferentemente de 15 a 80 y en particular de 20 a 50, por ejemplo 25, 30, 35, 40 o 45. Copolímeros de N-vinilpirrolidona muy especialmente preferidos con acetato de vinilo presentan un valor de K de 25 a 45 y una relación en peso de VP con respecto a VAc de 55:45 a 70:30 tal como 60:40.

Igualmente se prefieren copolímeros de VP y VCap con valores de K de 10 a 100, preferentemente de 12 a 80 y en particular de 20 a 70, por ejemplo 30, 40, 50, o 60, así como relaciones en peso de los monómeros VP con respecto a VCap de 80:20 a 20:80, preferentemente de 70:30 a 30:70, en particular preferentemente de 60:40 a 40:60 y por ejemplo también 50:50.

45 El valor de K de los copolímeros de vinilpirrolidona y de las polivinilpirrolidonas (valor de K según Fikentscher; véase, por ejemplo, Bühler, "Polyvinylpyrrolidone - Excipient for Pharmaceuticals", Springer, 2005, página 40 a 41) es una medida para la viscosidad en disolución en condiciones definidas. Con ello, es una medida directa de la masa molar. Si varía la masa molar por ejemplo mediante procesos oxidativos (apreciable por ejemplo en un aumento del contenido de peróxido y/o intensificación de color/coloración amarillenta), esto lleva a un aumento de la masa molar (lleva al aumento del valor de K) o a una disminución de la masa molar (lleva a la reducción del valor de K) y, de este modo, a una variación del valor de K. Si varía la masa molar, entonces varía de manera correspondiente también la viscosidad

50

en disolución de una solución con un contenido en sólidos definido.

La producción de polímeros de N-vinil-lactama mediante polimerización por radicales es en sí conocida. La polimerización por radicales monómeros de reticulación c) proporciona polímeros ramificados o reticulados, que en función del grado de reticulación son de solubles en agua a insolubles en agua y por ejemplo son gelificantes en agua.

5 Los polímeros producidos según la polimerización *popcorn* (en inglés denominada generalmente "proliferous polymerisation"), son por el contrario habitualmente insolubles en agua y en todos los disolventes. La polimerización sin monómeros de reticulación c) proporciona por el contrario habitualmente polímeros lineales, no ramificados.

10 Los monómeros pueden polimerizarse por radicales según las técnicas de procedimiento habituales, por ejemplo según la denominada polimerización discontinua, en la que se dispone(n) monómero(s) en disolvente, por ejemplo, agua, y el iniciador, por ejemplo peróxido de hidrógeno y una sal de cobre(II) se añade como catalizador, a temperatura elevada de 30 a 150 °C, preferentemente de 40 a 95 °C. La base, generalmente amoniaco, se dispone generalmente igualmente con el (los) monómero(s), pero también puede dosificarse en incrementos o de manera continua. La mezcla de reacción se agita preferentemente a la temperatura de polimerización hasta que la conversión asciende a más del 99,5 % en peso. Generalmente, hacia el final se añade una cantidad adicional de iniciador y con frecuencia también se eleva la temperatura de reacción. La fase a partir de la adición de iniciador adicional/aumento de la temperatura de reacción se denomina habitualmente "polimerización posterior". Si la temperatura de polimerización al comienzo es demasiado baja, entonces la reacción comienza con dificultad o no comienza en absoluto. A temperaturas demasiado altas aumenta el cambio de color de los polímeros.

20 Como alternativa a la polimerización discontinua puede llevarse a cabo también una polimerización semidiscontinua (denominada en alemán también "*Zulauffahrweise*"). A este respecto se dosifica una parte o la cantidad total de monómero durante la polimerización. Habitualmente, sin embargo, se dispone una parte generalmente más pequeña de los monómeros en la mezcla de reacción, la parte restante se dosifica a lo largo de un cierto período de tiempo. La dosificación del iniciador dura a este respecto habitualmente más que la dosificación de los monómeros.

25 Es posible también la polimerización como polimerización continua. Los monómeros y el iniciador como también el disolvente se introducen a este respecto de manera continua y habitualmente en paralelo en un recipiente de reacción, por ejemplo una denominada cascada de tanques agitados o un reactor tubular, mientras que al "final" de la cascada o del tubo al mismo tiempo que la cantidad de adición de monómero, iniciador y disolvente "al principio" se elimina una cantidad correspondiente de mezcla de reacción.

30 Preferentemente, el presente procedimiento se lleva a cabo en tanques agitados según el método discontinuo o el método semidiscontinuo. En una forma de realización alternativa, el procedimiento se lleva a cabo preferentemente como polimerización continua en reactores tubulares a microescala. Microescala significa que el diámetro interno de los reactores tubulares individuales son inferiores a 2 centímetros, preferentemente inferiores a 1 centímetro.

35 Se prefiere especialmente, para el presente procedimiento, la polimerización semidiscontinua y la polimerización discontinua, de manera muy especialmente preferente la polimerización discontinua, en particular en tanques agitados habituales.

La polimerización tiene lugar según los procedimientos en el estado de la técnica en un líquido.

40 Por "líquido" se entienden en el contexto de la presente divulgación todas las sustancias que presentan un punto de fusión inferior a 100 °C y, por lo tanto, se encuentran líquidos al menos en un subintervalo del intervalo de temperatura de cero a 100 °C a presión normal o que al menos se vuelven líquidos en un subintervalo de este tipo mediante aumento de presión por encima de la presión normal (presión ambiente).

45 Líquidos en este sentido son, por lo tanto, sustancias orgánicas e inorgánicas tales como disolventes orgánicos, sales inorgánicas y orgánicas así como gases. Como líquido puede usarse igualmente una mezcla de dos o varios líquidos diferentes. Por líquido se entiende aquel que es inerte o esencialmente inerte durante la polimerización por radicales de los monómeros de acuerdo con la invención. El líquido puede ser disolvente o agente de dispersión para el polímero. "Esencialmente inerte" significa a este respecto que los componentes secundarios que se generan a partir de una reacción con el disolvente ascienden a menos de 1000 ppm, preferentemente menos de 500 ppm y menos en el contenido de sólidos de polímero.

50 Representantes típicos de los disolventes orgánicos son, por ejemplo, alcoholes C1 a C8, tales como metanol, etanol, n-propanol, iso-propanol, n-butanol e isómeros estructurales, glicol, glicerol, dietil éter. Preferentemente se emplea metanol, etano y/o iso-propanol, de manera especialmente preferente etanol e iso-propanol, de manera muy especialmente preferente iso-propanol.

Representantes típicos de sales son las sales líquidas en las condiciones de tratamiento, los denominados "líquidos iónicos", por ejemplo a base de imidazol.

Representantes típicos de los gases son por ejemplo dióxido de carbono, dimetil éter, etano, propano o butano. Una ventaja particular de los gases es que pueden retirarse fácilmente después del tratamiento, reduciéndose la presión en el espacio de reacción, evaporándose el gas por sí solo, de modo que el polímero queda en forma sólida.

5 Preferentemente se emplean disolventes orgánicos, agua y sus mezclas.

Se prefiere muy especialmente el uso de principalmente agua. "Principalmente" significa que el porcentaje de agua asciende al menos al 60 por ciento, preferentemente al menos el 70 por ciento, de manera muy especialmente preferente al menos el 80 por ciento y en particular al menos el 90 por ciento, por ejemplo el 95, 99,9 o incluso hasta el 100 por cien.

10 De acuerdo con la presente invención, la polimerización tiene lugar en un líquido acuoso.

15 El agua puede ser agua de diferente calidad: agua de calidad técnica, agua de calidad natural tal como el agua superficial, agua de río y agua subterránea, así como agua purificada. El agua purificada ("pura") puede purificarse mediante métodos de purificación tales como destilación simple o múltiple, desalación, difusión, adsorción, por medio de intercambiadores iónicos, así como carbón activado y otros absorbentes, por medio de un procedimiento de filtración tal como ultrafiltración y diálisis. Se denomina agua "pura" a este respecto habitualmente agua destilada una vez o varias veces así como agua completamente desmineralizada.

20 En el caso de polímeros solubles, la producción de acuerdo con la invención tiene lugar preferentemente en disolución, en el caso de polímeros solubles en agua, preferentemente en solución acuosa, preferentemente en agua pura. En el caso de polímeros insolubles, la producción tiene lugar preferentemente como polimerización por precipitación en agua, preferentemente en agua pura.

Estos métodos de producción son conocidos por el experto en la materia.

Como iniciadores para la polimerización en disolución por radicales de vinil-lactamas tales como, en particular, de la N-vinilpirrolidona se tienen en cuenta iniciadores de formación de radicales conocidos por el experto en la materia para la polimerización en disolución por radicales.

25 Los iniciadores de polimerización preferidos comprenden todos los iniciadores conocidos por el experto en la materia para la polimerización por radicales de monómeros de vinilo, en particular vinil-lactamas, tales como peróxidos solubles en agua e insolubles en agua, preferentemente solubles en agua, y peróxidos de hidrógeno, así como compuestos azoicos, tales como peróxido de hidrógeno hidroperóxido de *terc*-butilo, hidroperóxido de *terc*-amilo, hidroperóxido de cumeno, hidroperóxido de pinano, ácido peroxodisulfúrico y sus sales, en particular sus sales de metal alcalino o de amonio, así como percarbonatos y peroxoésteres. Asimismo son posibles iniciadores redox, por ejemplo metales con peróxidos, (hidro)peróxidos con agentes reductores tales como ácido ascórbico, sulfitos y similares, así como todos los iniciadores divulgados en el documento US 5.262.171. Otros iniciadores azo conocidos son azobisisobutironitrilo y sus derivados, por ejemplo como las sustancias de la empresa WAKO conocidas como "V50", "V 59" y "V 601". Preferentemente se emplean peróxido de hidrógeno, hidroperóxido de *terc*-butilo y peróxido de di-*terc*-butilo, en particular para los polímeros de bajo peso molecular. Para los polímeros de mayor peso molecular se prefieren en particular iniciadores azo, tal como los mencionados V59 y V601. Peróxido de hidrógeno se prefiere especialmente como iniciador, en particular para la polimerización de N-vinilpirrolidona como único monómero y en particular para valores de K entre 15 y 40.

40 El iniciador se emplea en cantidades del 0,01 al 10 por ciento en peso, preferentemente del 0,05 al 5 por ciento en peso, de manera especialmente preferente del 0,1 al 3 por ciento en peso y de manera muy especialmente preferente del 0,2 al 1 por ciento en peso, con respecto a la cantidad de monómeros.

45 En los procedimientos usados habitualmente hasta el momento para la polimerización por medio de peróxido de hidrógeno en soluciones acuosas, generalmente en agua como único disolvente, se conocen varios problemas: De este modo, mediante un proceso de descomposición, postulado, a partir de vinil-lactama, en particular vinilpirrolidona, y peróxido de hidrógeno, se forma ácido fórmico como uno de los productos finales, que puede reducir el valor de pH durante la polimerización. De esta manera, a partir de un valor de pH de aproximadamente por debajo de 5,5, tiene lugar una hidrólisis lenta, cada vez más rápida a valores de pH más bajos, en particular de la vinil-lactama. A este respecto se genera la lactama libre (en el caso de vinilpirrolidona se genera 2-pirrolidona). Dicha hidrólisis se observa realmente con la formación de cantidades significativas de lactama libre de hasta el 5 % en peso en el polímero.

50 Para compensar esto, la adición de una base durante la polimerización se introdujo ya en la década de 1940, que se supone que compensa la formación de ácido fórmico. El amoniaco se ha establecido como base, entre otras cosas debido al bajo coste y a su fácil capacidad de eliminación debido a la volatilidad térmica. No obstante, cuando se usa

amoniaco y el control de proceso no es óptimo, se genera hidrazina que es tóxica. El polímero obtenido de esta manera está prácticamente fuera de venta.

5 Esto se compensó con un mejor control de proceso y el uso de catalizadores, que hicieron más controlable la descomposición del peróxido de hidrógeno. A este respecto, se ha impuesto el uso de sales de cobre(II) tales como dicloruro de cobre y el sulfato de cobre. El cobre(II) forma un complejo de amina azul con amoniaco en agua. Este se forma in situ durante la reacción o también se puede usar como tal.

10 Para suprimir la formación de ácido fórmico y, con ello, la hidrólisis de los monómeros lábiles a los ácidos que se van a polimerizar, tales como las vinil-lactamas, en una polimerización discontinua y semicontinua, resulta ventajoso de acuerdo con la invención, solo añadir la cantidad de iniciador para comenzar la polimerización una vez al principio y durante un corto periodo de tiempo:

15 La adición del iniciador, preferentemente peróxido de hidrógeno, en la etapa a), por lo tanto, puede administrarse como una dosis individual, que se añade a la premezcla en el recipiente de reacción lo más rápido posible, o como alimentación, que se dosifica durante un corto periodo de tiempo en relación con la duración de polimerización total, de algunos minutos a como máximo 60 minutos, preferentemente como máximo 45 minutos, de manera especialmente preferente como máximo 30 minutos, tal como, por ejemplo 10, 15 o 20 minutos.

Después de finalizar la polimerización, permanece una cantidad residual de N-vinilpirrolidona a menudo inferior a 10, generalmente, sin embargo, se obtiene más de 50 ppm y raramente hasta 2000 ppm, que debe reducirse adicionalmente debido a las propiedades tóxicas.

20 La reducción de esta cantidad residual tiene lugar entonces en la etapa e) de acuerdo con la invención por medio de la acción de un componente de azufre.

La etapa e) de acuerdo con la invención del tratamiento con componente de azufre tiene lugar después de la polimerización a)/b). La polimerización puede, pero no tiene que, incluir polimerización posterior c). Si está prevista una polimerización posterior, entonces la etapa e) de acuerdo con la invención tiene lugar después de la polimerización posterior c).

25 En el caso de una polimerización en un disolvente orgánico o en una mezcla de disolvente orgánico y agua, puede ser aconsejable intercambiar en primer lugar el disolvente orgánico al menos en parte o por completo por agua (etapa d de acuerdo con la invención) y después llevar a cabo el tratamiento (etapa e).

Si se retira el disolvente orgánico en primer lugar por completo o en parte por medio de destilación térmica, entonces el tratamiento en la etapa e) tiene lugar preferentemente después de una destilación térmica de este tipo.

30 Si está prevista una destilación de vapor de agua, por ejemplo, para el intercambio parcial, completo, casi completo o al menos predominante del disolvente orgánico por agua, entonces el tratamiento e) de acuerdo con la invención tiene lugar preferentemente solo después de esta destilación de vapor de agua.

35 Si está prevista tanto una destilación térmica como una destilación de vapor de agua posterior, entonces el tratamiento de acuerdo con la invención tiene lugar antes o después de la destilación de vapor de agua, preferentemente después de la destilación térmica y de manera especialmente preferente solo después de la destilación de vapor de agua.

En consecuencia, está prevista una purificación por medio de arrastre con gas, destilación térmica y/o destilación de vapor proporcionada (etapa d)), entonces la etapa e) tiene lugar en particular después de esta etapa d).

40 Las soluciones o dispersiones de polímero que van a tratarse por medio de la etapa e) presentan habitualmente un contenido de sólidos del 5 al 80 % en peso, preferentemente del 5 al 60 % en peso. En el caso de dispersiones, el contenido de sólidos es de manera especialmente preferente del 5 al 25 % en peso y en particular del 8 al 15 % en peso. Dichas soluciones o dispersiones pueden usarse como se obtienen directamente a partir de la producción de los polímeros, por ejemplo, en el disolvente de la polimerización o de la polimerización posterior o sus soluciones o dispersiones después de un intercambio de disolvente completo o parcial, por ejemplo mediante destilación térmica o destilación de vapor de agua. En principio, sin embargo, también es posible disolver o dispersar polímeros sólidos y a continuación tratarlos de acuerdo con la invención.

45 El tratamiento de acuerdo con la invención tiene lugar preferentemente en soluciones acuosas o en dispersiones acuosas. Estas soluciones o dispersiones acuosas se obtienen y emplean de manera especialmente preferente directamente de la polimerización (etapa a/b), la polimerización posterior c) opcionalmente aguas abajo de la polimerización o la purificación aguas abajo de la polimerización y dado el caso la polimerización posterior en la etapa d).

El contenido de sólidos de las soluciones y dispersiones que van a tratarse puede reducirse, si se desea, por ejemplo

para un mejor entremezclado, mediante la adición de un disolvente adecuado. La concentración de sólidos puede aumentarse eliminando el disolvente, por ejemplo por destilación térmica.

5 Después de este tratamiento de acuerdo con la invención con componente de azufre en la etapa e), la solución de polímero puede experimentar dado el caso una nueva etapa de purificación d), por ejemplo mediante arrastre, por ejemplo, con vapor de agua, para retirar, por ejemplo, componente de azufre en exceso, en particular dióxido de azufre. Preferentemente, un arrastre de vapor de agua de este tipo se lleva a cabo después de la etapa e).

10 Las formas de realización preferidas 1 a 84 de acuerdo con la invención, por lo tanto, se realizan preferentemente de modo que después del tratamiento con componente de azufre, en particular con dióxido de azufre, se retira el componente de azufre en exceso tal como dióxido de azufre mediante arrastre, en particular con vapor de agua, de la mezcla de reacción.

"En exceso" significa que se retiran cantidades de componente de azufre, preferentemente dióxido de azufre, hasta que se alcanzan las cantidades que permanecen en el polímero descritas en el contexto de esta invención como preferidas. Las cantidades de sales de ácido sulfuroso son las cantidades equimolares al dióxido de azufre.

15 En las formas de realización de acuerdo con la invención, tales como en particular en las formas de realización preferidas 1 a 84, la purificación comienza en la nueva etapa d) después de la etapa e) mediante arrastre, preferentemente con vapor de agua, de manera especialmente preferente inmediatamente después de la adición del componente de azufre o con un retraso temporal de hasta cuatro horas, preferentemente hasta tres horas, de manera especialmente preferente hasta dos horas, de manera muy especialmente preferente hasta una hora y en particular hasta 30 minutos.

20 La duración de este arrastre, en particular con vapor de agua, asciende a de 10 a 150 minutos, preferentemente de 20 a 120 minutos, de manera especialmente preferente de 30 a 90 minutos, por ejemplo 45, 60 o 75 minutos.

25 La duración del arrastre tiene influencia sobre las propiedades olfativas de los polímeros obtenidos: Un olor especialmente bueno es decir, más neutro, se consigue con una duración de aproximadamente 60 minutos. Pero también 30 minutos pueden ser suficientes cuando puede tolerarse un ligero "olor propio" de los polímeros en la aplicación prevista.

Dependiendo del tamaño de preparación, la duración realmente necesaria del arrastre puede variar. Los valores indicados se cumplen para preparaciones tal como se muestra en los ejemplos de hasta varios 100 de kilogramos. El experto en la materia puede determinar fácilmente el tiempo necesario en cada caso por medio de ensayos individuales, partiendo de los ensayos mostrados en el contexto de esta invención y la información proporcionada.

30 Después de llevarse a cabo la etapa e) de acuerdo con la invención y la nueva purificación opcional d), por ejemplo, mediante arrastre después de la etapa e), puede tener lugar como etapa f) la adición de una base para ajustar un valor de pH deseado, que es más alto que durante la etapa e).

35 Bases adecuadas son todas las bases adecuadas para el experto en la materia para el ajuste de soluciones de polímero. Son adecuadas, por ejemplo, todas las aminas secundarias (por ejemplo, las divulgadas en el documento EP 1950230 A1 en el párrafo [0036]), aminas terciarias así como alcanolaminas, dialcanolaminas y trialcanolaminas primarias, secundarias y terciarias, presentando todas las aminas en cada caso preferentemente solo cadenas de alquilo C1 a C6, que puede portar uno o varios grupos alcohol, tal como monoetanolamina, dietanolamina, trietanolamina o trietilamina. Además son adecuados, por ejemplo, amoniaco y sales de amonio básicas, carbonatos básicos tales como carbonato e hidrogenocarbonato de amonio, sodio y potasio, hidróxido de sodio y potasio y sus soluciones acuosas en particular, guanidina y sus derivados y sales tales como carbonato de guanidina.

40

45 Preferentemente se emplean amoniaco, dietanolamina, trietanolamina, trietilamina e hidróxido e (hidrogeno)carbonato de amonio, sodio y potasio. Se prefiere especialmente amoniaco, dietanolamina, trietanolamina, trietilamina y carbonato e hidrogenocarbonato de amonio. Se prefiere muy especialmente amoniaco, trietanolamina y trietilamina. Se prefiere especialmente el uso de amoniaco como base en la etapa f), en particular en las formas de realización 2 a 84, en las que se lleva a cabo la etapa f).

Después de la etapa e) de acuerdo con la invención y después de la adición opcional de una base para ajustar el valor de pH (etapa f), puede tener lugar una purificación de la solución de polímero obtenida por medio de filtración (etapa g).

50 La solución de polímero puede liberarse de ingredientes mediante medios de filtro y los métodos de filtro conocidos por el experto en la materia o estos ingredientes pueden agotarse. Son adecuados métodos de filtro físicos y métodos de filtro químicos. Pueden mencionarse en particular filtros mecánicos tales como filtros de tamiz, filtros de malla y filtros de velo, a través de los que pueden separarse sólidos en función del tamaño de poro medio seleccionado y la

distribución del tamaño de poro. Como filtros químicos pueden mencionarse, en particular, intercambiadores iónicos y adsorbentes, que, por ejemplo, separan iones metálicos o ingredientes orgánicos por complejación y/o reacción con el medio de filtro. Igualmente, son concebibles también filtros físicos tales como la adsorción de ingredientes, por ejemplo, a carbón activado. Además, es concebible el filtrado por medio de membranas de ósmosis, ósmosis inversa, de ultra- y diálisis. De todos estos métodos, se prefieren la filtración a través de filtros mecánicos, la filtración por medio de adsorción y la filtración por medio de filtros de membrana. Se prefiere especialmente la filtración por medio de adsorción y por medio de filtros mecánicos, en particular por medio de filtros mecánicos.

Mediante la purificación, el polímero obtenido de acuerdo con la invención se acondiciona preferentemente de modo que porcentajes en el polímero, que son poco solubles o menos solubles que "poco solubles" (definición de la solubilidad de acuerdo con DAB 10, la farmacopea alemana edición 10, tal como se cita, por ejemplo, en Roempp), se separan del polímero, de modo que su porcentaje es inferior a 500 ppm, preferentemente inferior a 150 ppm, de manera especialmente preferente inferior a 100 ppm, de manera muy especialmente preferente inferior a 70 ppm y en particular inferior a 50 ppm por kg de polímero con respecto al contenido sólido de polímero. Los datos de cantidades se refieren a este respecto a un filtro con un tamaño de poro medio de 5 micrómetros, preferentemente de 2 micrómetros, y una distribución de tamaño de poro estrecha, que corresponde, por ejemplo, a una distribución gaussiana, o preferentemente, es alrededor del 10 por ciento, preferentemente el 20 por ciento, más estrecha que una distribución gaussiana. El porcentaje de porcentajes poco solubles o insolubles se denomina habitualmente "contenido de gel": Por consiguiente, un polímero presentaría por consiguiente un "contenido de gel inferior a 70 ppm", cuando la cantidad de porcentajes separables es inferior a 70 ppm (con respecto a la especificación del ancho de poro y del medio de filtro y las condiciones de filtro).

El experto en la materia conoce métodos de medición adecuados, por ejemplo por el documento EP 1 950 230 A1, a cuya divulgación se hace referencia completa en este caso con respecto al residuo de filtración y su determinación.

Si está previsto un secado h), entonces la etapa e) de acuerdo con la invención tiene lugar preferentemente antes del secado. En cambio, en principio también es posible someter el polvo de polímero disuelto de nuevo o dispersado de nuevo a la etapa e) de acuerdo con la invención. Si el polímero disuelto/disperso de nuevo se somete a la etapa e), entonces las etapas d), f g) y h) adicionales pueden emplearse dado el caso igualmente de nuevo.

En principio, para el secado son adecuados todos los métodos conocidos por el experto en la materia, tales como el secado por pulverización en aire o un gas (tal como secado por pulverización, también por medio de discos de pulverización y las denominadas escobas de boquilla, el secado por pulverización de lecho fluidizado, aglomeración por pulverización y secado de flujo), secado sobre superficies de contacto (tal como secado de tambor, secado de banda y secado con paleta) y secado por medio de vacío, tal como liofilización y concentración por congelación o el secado por medio de radiación, tal como microondas. En principio, todos los secadores de tambor conocidos por el experto en la materia (conocidos en inglés como "drym dryer") pueden usarse para el secado de tambor, por ejemplo, aquellos con uno o tambores principales y de ninguno hasta seis, preferentemente de dos a cinco, por ejemplo, tres o cuatro tambores, de manera especialmente preferente cuatro o cinco, en particular cinco tambores. Estos tambores satélite presentan habitualmente un diámetro claramente menor que el tambor principal. Los tambores satélite sirven, entre otras cosas, como tambor(es) de aplicación y como tambor(es) para comprimir la capa de polímero en el tambor principal. En principio, la disposición de los tambores satélite se puede seleccionar libremente. El experto en la materia conoce disposiciones adecuadas. Adaptaciones adecuadas a las soluciones de polímero que van a secarse son conocidas por el experto en la materia. Disposiciones con habitualmente dos a seis tambores satélite presentan habitualmente tambores satélite situados en la parte superior, es decir, los tambores pequeños se encuentran en la zona superior del tambor principal. "Zona superior" significa que los ejes de los tambores satélite están dispuestos por encima del eje del tambor principal. No obstante, es asimismo concebible que el eje del último tambor, en particular en el caso de tres y más tambores satélite, también pueda estar dispuesto entre el eje del tambor principal y el límite inferior del tambor principal. Los primeros dos a tres, rara vez cuatro cilindros forman a este respecto de uno o tres "pantanos", en los que se dosifica la solución de polímero. Mediante la compresión y/o la aplicación múltiple de solución/dispersión de polímero sobre el mismo sitio del tambor principal en la misma vuelta (es decir, varias capas de solución de polímero una sobre otra), pueden conseguirse mayores densidades del sólido de polímero que puede obtenerse. El experto en la materia conoce el sellado lateral de los pantanos entre tambores satélite y tambor principal, por ejemplo mediante chapas adecuadas, deslizadores, etc.

Se conoce en principio y puede realizarse en el marco de la invención también la disposición de dos tambores principales contrarrotativos, que (pueden) formar un pantano entre los tambores principales. La disposición de tambores satélite puede seguir el mismo patrón que el descrito para las disposiciones con un tambor principal. Sin embargo, habitualmente, los secadores de doble tambor se manejan con menos tambores satélite por tambor principal, de manera habitual generalmente solo de uno a tres, preferentemente uno o dos tambores satélite por tambor principal. Los pantanos se forman por dos tambores satélite, los dos tambores principales y las combinaciones de los mismos. Es concebible, pero rara vez se usa para soluciones de polímeros, la disposición de uno o dos tambores de aplicación (tambores satélite) en la zona inferior de un único tambor principal o la duplicación de esta disposición con dos tambores principales.

La tecnología de secado en tambor como tal así como las muchas formas de realización posibles, los distintos tipos y número de aplicaciones, los distintos sensores mecánicos, ópticos, eléctricos y electrónicos conocidos y concebibles, por ejemplo, para la medición y el control de nivel de llenado del "pantano"/de los "pantanos", son bien conocidos por el experto en la materia, por ejemplo, de un folleto de dieciséis páginas "Drum Dryers" del fabricante de máquinas Royal-GMF Gouda ("Goudsche Machinefabriek BV"), Países Bajos, de 1995, en particular los dibujos en el mismo en las páginas 4, 5 y 14, de "Drum Drying", J.Tang, H.Feng, G-Q-Shen en "Encyclopedia of Agricultural, Food and Biological Engineering", 2003, Marcel Dekker, en el Handbook of Industrial Drying, 2007, CRC/Taylor&Francis y otros trabajos estándar en el campo de la Ingeniería Química, Ingeniería de Procesos e Ingeniería Mecánica.

En el marco de esta invención se usan preferentemente secadores de tambor con un tambor de aplicación y cuatro o cinco, de manera especialmente preferente cinco tambores satélite situados por encima y uno o dos, preferentemente dos pantanos, para el secado de soluciones de polímero, preferentemente soluciones acuosas de polímero, de polímeros de vinil-lactama, preferentemente polímeros de vinilpirrolidona, de manera especialmente preferente polivinilpirrolidona, con valores de K de 10 a 150, preferentemente 50 bis 130, de manera especialmente preferente al menos 60, de manera muy especialmente preferente al menos 80, tal como 85, 90, 95, 100, 110 o 120, y de manera especialmente preferente hasta 120 y de manera muy especialmente preferente hasta 100.

Resulta preferente en particular para polímeros con masas molares de hasta aproximadamente 200.000 g/mol de masa molar promedio en peso ("polímeros de bajo peso molecular"), el secado por pulverización rociando en un gas caliente o aire caliente.

Para polímeros de pesos moleculares más altos que aproximadamente 200.000 g/mol de peso molecular promedio en peso ("polímeros de alto peso molecular"), se prefiere el secado sobre superficies de contacto calientes, tales como el secado de tambor.

No obstante, pueden secarse también polímeros con masas molares inferiores a 200.000 g/mol por medio de secado sobre superficies de contacto calientes así como polímeros con masas molares por encima de 200.000 g/mol de masa molar promedio en peso por rociado, por ejemplo por medio de secado por pulverización.

La adaptación de las soluciones o dispersiones de polímero respectivas, por ejemplo mediante adaptación del contenido de sólidos al método de secado que va a usarse es bien conocida por el experto en la materia. Viscosidades de solución demasiado altas causan generalmente problemas al rociar, por lo que los polímeros de mayor peso molecular tienen que ser rociados en soluciones más diluidas, mientras que los polímeros de bajo peso molecular también pueden rociarse en el caso de contenidos de sólidos más altos que los polímeros de alto peso molecular. Igualmente, pueden secarse polímeros de bajo peso molecular con contenidos de sólidos más altos por medio de superficies de contacto, por ejemplo secado de tambor, mientras que contenidos de sólidos demasiado bajos allí, pueden provocar problemas, porque las soluciones de los polímeros de bajo peso molecular sobre la superficie de contacto con frecuencia son demasiado fluidas y no proporcionan capas suficientemente gruesas. A partir de esto resulta, como posible problema, por ejemplo, una densidad demasiado baja (y, por lo tanto, un gran volumen de empaquetamiento por kilogramo de polímero), un rendimiento de espacio-tiempo demasiado bajo y costes demasiado altos para la producción y el envasado.

Una ventaja particular del presente procedimiento es que la polimerización puede llevarse a cabo a altas concentraciones de monómero y, por lo tanto, pueden obtenerse soluciones de polímero con altas concentraciones de sólidos. El procedimiento puede llevarse a cabo preferentemente a concentraciones de monómero de al menos el 30 por ciento en peso, de manera especialmente preferente al menos el 35 por ciento en peso y de manera muy especialmente preferente al menos el 40 por ciento en peso y en particular al menos el 45 por ciento en peso tal como en el caso del 50 o incluso el 55 por ciento en peso, en la producción de polímeros de vinil-lactama, en particular PVP, con valores de K de 10 a 50, preferentemente de 20 a 40 y de manera especialmente preferente de 25 a 35. A este respecto aparecen problemas habituales tales como viscosidades demasiado altas, que dificultan la agitación y, con ello, el entremezclado de la preparación de reacción, no hasta o solo en una medida mucho menor que en los procedimientos conocidos hasta el momento. Naturalmente, la polimerización puede llevarse a cabo también con contenidos de sólidos menores por debajo del 30 por ciento en peso, por ejemplo del 25, 20, 15 o solo el 10 por ciento en peso, siendo las ventajas económicas entonces correspondientemente más bajas debido a concentración más alta.

Cuanto menor es el valor K del polímero que va a producirse, mayor puede seleccionarse la concentración de sólidos. Esta relación es bien conocida por el experto en la materia. Adaptaciones del presente procedimiento de acuerdo con la invención con respecto a los contenidos de sólidos a los valores de K deseados, las puede llevar a cabo el experto en la materia consecuentemente de manera sencilla y sin un paso inventivo. En el caso de valores de K de 25 a 35, en particular en el caso de PVP, son fácilmente realizables, por ejemplo, contenidos de sólidos del 30 al 50, preferentemente del 35 al 45 por ciento en peso con el presente procedimiento, sin comprometer las propiedades de polímeros deseadas o tener que considerar parámetros de proceso desventajosos.

Otra ventaja particular del presente procedimiento es que la polimerización funciona bien con tiempos de reacción

5 cortos, sin que tengas que llevarse a cabo los enfoques por lo demás habituales, tales como concentraciones de iniciador muy altas y/o altas temperaturas. Problemas conocidos provocados por tales medidas, tales como amarilleo, formación de partículas de gel y amplias distribuciones de masa molar (con frecuencia debido a desviaciones de la linealidad de las cadenas poliméricas en polímeros no reticulados, pudiendo provocarse las desviaciones por reacciones secundarias no deseadas, tales como la unión de cadenas poliméricas o por contaminación con monómeros de reticulación), altos porcentajes de componentes secundarios y/o productos de descomposición no deseados tales como contenidos de ácido fórmico, formiato y lactama tales como, por ejemplo, pirrolidona, se evitan con el presente procedimiento. Los tiempos de reacción necesarios en el marco del procedimiento de producción de acuerdo con la invención ascienden, habitualmente, a menos de 6 horas para la polimerización, preferentemente menos de 5 horas, de manera especialmente preferente menos de 4 horas, de manera muy especialmente preferente menos de 3 horas, tal como por ejemplo 2 horas y menos, incluso en el caso de preparaciones de reacción de más de una tonelada.

15 De este modo, por medio del procedimiento de producción de acuerdo con la invención, con altos rendimientos espacio-tiempo, se proporcionan polímeros de muy buena calidad, que presentan, por ejemplo, valores más bajos para el color, olor, viscosidad, turbidez y contenido de gel que los polímeros conocidos hasta el momento. En particular, los polímeros que pueden obtenerse de acuerdo con la invención, en particular polímeros que pueden obtenerse según las formas de realización preferidas 1 a 84, presentan durante el almacenamiento valores más constantes para el color, olor, viscosidad, turbidez y contenido de gel que los polímeros conocidos hasta el momento. En particular, el color y el olor son especialmente bajos en comparación con polímeros del estado de la técnica.

20 Además, el presente procedimiento puede llevarse a cabo a distintas presiones. La polimerización puede realizarse bajo presión negativa, presión normal (presión ambiente) tal como también bajo sobrepresión. En principio, son posibles todos los intervalos de presión, estando dada la limitación esencialmente por la viabilidad técnica o los costes necesarios para ello.

25 La sobrepresión está habitualmente limitada por la resistencia a la presión de los reactores para llevar a cabo la reacción o los costes de dichos reactores resistentes a la alta presión.

30 La presión negativa está habitualmente limitada por la temperatura a la que después puede polimerizarse aún, dado que al reducir la presión el disolvente, por ejemplo, agua, comienza a hervir ya a temperaturas más bajas y, por lo tanto, los iniciadores tienen que seleccionarse de modo que presenten tiempos de descomposición correspondientemente bajos, para formar aún suficientemente radicales a las bajas temperaturas de polimerización. Iniciadores con tiempos de descomposición bajos de este tipo son en cambio problemáticos en términos de seguridad debido a su inestabilidad durante el almacenamiento y, por lo tanto, por regla general, no son deseables.

35 Tal como conoce el experto en la materia, en el caso de una polimerización bajo presión, debido a limitaciones relacionadas con la técnica de seguridad en el diseño de reactores de presión para polimerizaciones por radicales de monómeros olefinicamente insaturados tales como vinil-lactamas, por ejemplo, vinilpirrolidona, el contenido de sólidos de los monómeros y, por lo tanto, el contenido de sólidos de los polímeros en disolución en el reactor también depende del nivel de presión máxima del recipiente de reactor: cuanto más altas son las presiones permitidas, mayores contenidos de sólidos son teóricamente posibles. Por consiguiente, la elección del contenido de sólidos y de la presión inevitablemente también requiere la elección de un recipiente de reactor adecuado.

40 Como es conocido por el experto en la materia, en el caso de una polimerización a presión ambiente (es decir, en un "sistema abierto", en el que el espacio de reacción no está cerrado por la atmósfera sino únicamente está separado de la atmósfera por superposición de gases o una válvula, que regula la presión en el recipiente de reacción a la presión ambiente) el contenido de sólidos de los monómeros en el reactor que puede llevarse a cabo en un procedimiento de polimerización y, por lo tanto, el contenido de sólidos de polímero alcanzable, depende de la capacidad de enfriamiento del sistema de enfriamiento con el que está equipado el reactor: En el caso de la polimerización en el sistema abierto, el sistema de enfriamiento tiene que poder garantizar la seguridad del sistema, es decir, tiene que poder "interceptar", por ejemplo, ebullición fuerte repentina debido al alto calor de polimerización repentino. El diseño del sistema de enfriamiento, junto con la viscosidad de la solución de polímero que puede obtenerse, limita por consiguiente el nivel del contenido de sólidos posible como máximo en polimerizaciones en sistemas abiertos.

50 De estos Las limitaciones que resultan esencialmente de consideraciones prácticas dan como resultado un rango de presión de 30.000 Pascales a 5 millones de Pascales como un rango técnicamente sensible para polimerizaciones.

55 Por consiguiente, el presente procedimiento tiene lugar preferentemente en un intervalo de presión desde 30.000 pascales hasta 5 millones de pascales, de manera especialmente preferente de 80.000 a 2 millones de pascales, de manera especialmente preferente de 90.000 a 1,5 millones de pascales, de manera muy especialmente preferente no más de 1 millón de pascales y en particular no más de 800.000 pascales, tal como, por ejemplo, 600.000, 400.000 o 200.000 pascales. Lo más preferido es la polimerización a presión ambiente en un sistema abierto tal como se describe

anteriormente.

Sorprendentemente, se obtuvieron resultados especialmente ventajosos con respecto a la coloración cuando se polimeriza a presión ambiente. Los polímeros obtenidos presentan, a este respecto, el amarilleo más bajo, son casi incoloros o incoloros y, en particular, son completamente incoloros también a concentraciones del 30 al 45 por ciento en peso en solución acuosa. Las especificaciones de color en el caso de contenidos de polímero en solución acuosa tienen lugar tal como se indica en cada caso. Los contenidos de sólidos se refieren a los valores sin dilución, es decir, tal como se obtienen a partir de polimerización ("tal cual"), a menos que se indique una concentración de sólidos determinada. Las especificaciones de color determinadas con el ojo de un experto capacitado están correlacionadas con la medición del índice colorimétrico Hazen:

"inoloro" = Hazen inferior a 20; "casi inoloro": Hazen de 20 a 30; "mínimamente amarillento" = Hazen superior a 30 e inferior a 40; "amarillento" = Hazen 40 e inferior a 60; "amarillo" = Hazen 60 y superior.

Estas especificaciones de color correlacionan los valores de medición según Hazen con la impresión de color expresada en palabras, que el ojo humano detecta cuando mira a través de una solución acuosa de los polímeros con un espesor de capa de la solución de 5 centímetros (en un recipiente de vidrio inoloro). Cabe señalar a este respecto que ligeras turbideces, que no tienen que ser visibles para el ojo humano, porque, por ejemplo, existen turbideces coloidales de partículas en el intervalo submicrométrico (entonces una "solución" en realidad se denominaría correctamente "suspensión") - falsean el resultado de medición en que se miden valores de Hazen esencialmente más altos, que corresponden a una coloración amarilla o incluso marrón masiva, la solución para el ojo humano sigue siendo, no obstante, incolora o casi incolora.

Dado que el color es el parámetro relevante para el ojo humano cuando se usan tales polímeros, por lo tanto, en el marco de esta invención, la especificación de color en palabras es un parámetro relevante. Los valores de medición sirven como apoyo. Desviaciones individuales del índice colorimétrico Hazen hacia arriba, aunque el color para el ojo humano es esencialmente menor de lo que correspondería al valor de Hazen, son indicios de turbideces generalmente no visibles para los humanos.

Sin embargo, una ventaja particular del presente procedimiento es que tanto el color para el ojo humano como los valores de Hazen medidos son por regla general muy bajos. Esto significa que tanto la coloración como la turbidez debidas a sólidos distribuidos coloidalmente (tales como partículas de gel) en las formas de realización A1, A2 y 1 a 84 de acuerdo con la invención y en particular en las formas de realización preferidas y más preferidas son particularmente pequeñas.

Si, por el contrario, se polimeriza con sobrepresión, entonces, con el presente procedimiento, son posibles contenidos de sólidos de hasta el 60 por ciento en peso, preferentemente hasta el 55 por ciento en peso y de manera especialmente preferente hasta el 50 por ciento en peso a presiones de preferentemente hasta 1,6 millones de pascales, de manera especialmente preferente de hasta 1 millón de pascales, y lo más preferentemente de hasta 800.000 pascales.

Sin embargo, cuanto mayor es la presión, más fuerte es la coloración del polímero, por lo que el presente procedimiento se lleva a cabo de la manera más preferente a presión ambiente.

En función de la cantidad y el tipo de base añadida en la etapa b), varía el pH, que se mide al principio y al final de la polimerización.

En función de la cantidad añadida y del tipo de base y el iniciador empleado, el valor de pH cae en el transcurso de la reacción y puede ascender a valores de hasta aproximadamente 4. Esta reducción se observa en particular en el caso del uso de peróxido de hidrógeno como iniciador. El final del tiempo de polimerización es ya, por lo tanto, dado que a partir de valores de pH por debajo de 5,5 comienza una hidrólisis ácida de las vinil-lactamas, una hidrólisis de monómeros residuales iniciada. Si al final del tiempo de polimerización el valor de pH se encuentra asimismo también por encima de 5,5 o, preferentemente, 6, para descartar una hidrólisis ácida hacia el final, y con ello poder comenzar de manera dirigida la hidrólisis ácida, si se desea, entonces la cantidad de base se aumentará. Por medio de ensayos individuales, el experto en la materia puede determinar fácilmente las cantidades de base adecuadas en función de la base empleada.

La polimerización en la etapa a)/b) se lleva a cabo preferentemente de acuerdo con la invención a valores de pH en el intervalo de 5 a 11, preferentemente al menos 5,5, de manera especialmente preferente al menos 6, de manera muy especialmente preferente al menos 6,5, tal como por ejemplo 7, 7,5, 8, 8,5, 9 o 9,5, para evitar una hidrólisis de la N-vinilpirrolidona. El valor de pH al comienzo de la polimerización asciende de manera especialmente preferente al menos a 8, de manera muy especialmente preferente al menos 9 y en particular al menos 9,5 tal como 10, 10,5 u 11. Mediante el ajuste de un valor de pH inicial alto, el valor de pH no cae tanto en el transcurso de la polimerización, en particular con peróxido de hidrógeno como iniciador. Adicionalmente, mediante la elección de la cantidad y el tipo de base puede controlarse la caída del valor de pH. De acuerdo con la invención, preferentemente, en particular en las

formas de realización 1 a 84 de acuerdo con la invención, la polimerización tiene lugar a valores de pH iniciales altos de al menos 9, preferentemente al menos 10 tal como, por ejemplo, 10,5 u 11, y tales bases y cantidades de bases que el valor de pH final de la polimerización no caiga por debajo de pH 5,5, preferentemente no por debajo de pH 6.

5 Los ajustes correspondientes son directamente accesibles para el experto en la materia a través de ensayos individuales partiendo de los ejemplos mostrados.

10 Preferentemente, por lo tanto, las soluciones de los componentes individuales se ajustan antes del comienzo de la polimerización de acuerdo con la etapa b) con una base (como bases se seleccionan las mismas sustancias que para la etapa f)), preferentemente solución acuosa de hidróxido de sodio, hidrogenocarbonato de sodio, solución acuosa de amoníaco o también hidrogenocarbonato o carbonato de amonio a este valor de pH mediante adición única o mediante una breve adición tal como se describe anteriormente. Durante la polimerización no tiene lugar ninguna adición de bases adicionales. Como alternativa y menos preferentemente, el valor de pH del medio de reacción se mantiene, mediante adición de una base de este tipo, preferentemente carbonato o hidrogenocarbonato de sodio, solución acuosa de amoníaco, hidrogenocarbonato de amonio o carbonato de amonio, de manera especialmente preferente hidrogenocarbonato o carbonato de amonio, durante la polimerización en el intervalo de 5 a 10. El mantenimiento del valor de pH durante la polimerización puede tener lugar mediante adición apropiada de cantidades respectivas, por ejemplo, simplemente probándolo en uno o dos ensayos, de base o mediante determinación múltiple continua o repetida del valor de pH durante la reacción y luego adición correspondiente de base para ajustar nuevamente el valor de pH deseado. Ambas formas de realización proporcionan un resultado igual en el marco de las desviaciones de medición.

20 En la adición única de base es ventajoso el control simplificado de la reacción así como la omisión de la determinación continua del pH y, con ello, la omisión también de la adición controlada de base. Con ello se elimina la monitorización de dos parámetros de proceso, lo que corresponde un ahorro de costes y minimiza las fuentes de error.

25 En una forma de realización preferida, tiene lugar la adición de la base, de manera especialmente preferente hidrogenocarbonato de amonio, al comienzo de la polimerización en la etapa a)/b). Esto significa que la base se añade ya al comienzo de la reacción de polimerización, preferentemente como una dosis única, que se añade lo más rápidamente posible a la premezcla en el recipiente de reacción o como una alimentación que se dosifica durante un corto periodo de tiempo en relación con la duración de polimerización total, de algunos minutos a como máximo 60 minutos, preferentemente como máximo 45 minutos, de manera especialmente preferente como máximo 30 minutos, tal como, por ejemplo 10, 15 o 20 minutos. Durante la duración de la polimerización no tiene lugar preferentemente ninguna adición adicional de base. De manera especialmente preferente, en el marco de la presente invención, en particular en las formas de realización preferidas 1 a 84, la realización es tal que en la etapa b) el valor de pH se ajusta al comienzo mediante adición de base y no tiene lugar una dosificación adicional de base durante la polimerización. A este respecto se prefiere especialmente en cada caso el uso de hidrogenocarbonato de amonio como base en la etapa b).

35 Los contenidos de monómero residual bajos habitualmente deseados de menos de 100 ppm pueden conseguirse de acuerdo con publicaciones del estado de la técnica y de acuerdo con conocimientos técnicos generales mediante una polimerización posterior opcional, en la que se añade de nuevo iniciador adicional, preferentemente el mismo que el empleado también para la polimerización: La adición de iniciadores adicionales puede llevarse a cabo a su vez como una dosis única, como dosificación o como dosis múltiple o dosificación múltiple o combinaciones de las mismas. Habitualmente bastan la dosificación/adición de dos, preferentemente solo una porción adicional/porciones adicionales de iniciador, para reducir los monómeros residuales, en particular en el caso de vinil-lactamas tales como vinilpirrolidona, hasta valores de como máximo 200 ppm, preferentemente como máximo 100 ppm, de manera especialmente preferente como máximo 50 ppm, tal como, por ejemplo, menos de 10 ppm, con respecto al contenido de sólidos de polímero. No obstante, por regla general, no se espera la duración necesaria para alcanzar monómeros residuales bajos de este tipo para la polimerización posterior, dado que el tiempo de ocupación del reactor es demasiado caro. Por lo tanto, en el estado de la técnica, una polimerización posterior de este tipo se lleva a cabo por regla general durante menos tiempo de lo que es realmente necesario. Entonces, la reducción aún necesaria de los monómeros residuales se lleva a cabo de acuerdo con las publicaciones del estado de la técnica, mediante otras etapas de proceso, por ejemplo la hidrólisis ácida de los monómeros.

50 Sorprendentemente, cuando el presente procedimiento se lleva a cabo sin adición de iniciador adicional y, con ello, sin una polimerización posterior (etapa c), resultan contenidos residuales de monómeros, en particular en el caso de vinil-lactamas tales como vinilpirrolidona, que son tan bajos que puede prescindirse de una polimerización posterior, dado que los valores ya son tan bajos sin una polimerización posterior de este tipo (etapa c)) que la reducción residual por la etapa e) de acuerdo con la invención, se reduce la adición de componente de azufre a valores de este tipo de como máximo 100 ppm, preferentemente como máximo 50 ppm, de manera especialmente preferente como máximo 10 ppm, de manera muy especialmente preferente como máximo 5 ppm y en particular como máximo 1 ppm con respecto al contenido de sólidos de polímero.

Por consiguiente, esta omisión de la adición adicional de iniciador y, con ello, la omisión de la etapa c) es ventajosa

en particular dado que resultó que la adición de iniciador adicional también conduce a una profundización del color o incluso a una coloración de los polímeros. Además, puede reducirse el tiempo de proceso necesario y, con ello, la duración de la ocupación del reactor, lo que significa una reducción de costes adicional.

5 Por lo tanto, se prefiere especialmente en el marco de esta invención la realización con solo una adición de iniciador al comienzo de la reacción de polimerización en la etapa a) y la omisión de la etapa c): De las formas de realización 1 a 84 de acuerdo con la invención, se prefieren por lo tanto las formas de realización que se llevan a cabo sin la posterior adición de iniciador adicional y, con ello, sin la etapa c).

10 Por lo tanto, era obvio destruir el contenido de vinilpirrolidona residual restante, sin bien bajo pero no obstante indeseado, en lugar de por la adición de iniciador mediante un tratamiento con ácido de acuerdo con las publicaciones del estado de la técnica. Habitualmente, la solución de polímero se ajusta habitualmente con un ácido inorgánico u orgánico a un valor de pH inferior a 4. De este modo, se hidroliza la vinilpirrolidona en medio acuoso en acetaldehído y pirrolidona, tal como se describe, por ejemplo, en Kirk-Othmer (sección "N-Vinylamide polymers" en "Encyclopedia of Polymer Science and Technology", 2005, John Wiley & Sons, Inc).

15 Mediante este tratamiento con ácido ya no se reproduce ácido fórmico. El acetaldehído generado puede eliminarse posteriormente mediante una corriente de gas, por ejemplo, nitrógeno, separación por destilación parcial o arrastre de vapor de agua. En cambio, este procedimiento tiene la desventaja de que cuando se usan diversos ácidos inorgánicos y orgánicos usados habitualmente en el estado de la técnica tales como ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido clorhídrico, ácido fórmico, ácido láctico aparece una indeseable decoloración amarillo profundo de la solución.

20 Mediante el empleo de acuerdo con la invención de componente de azufre en la etapa e), preferentemente dióxido de azufre como solución acuosa, esta decoloración ya no se observa durante la hidrólisis: Se obtiene una solución o dispersión de polímero casi incolora o incolora. La solución o dispersión de polímero obtenida permanece a este respecto sin cambios o casi sin cambios de color durante varios meses, también a una temperatura de almacenamiento de temperatura ambiente (25 °C) o 40 °C o incluso mayor, así como también a mayores contenidos de humedad superiores o combinaciones de estas temperaturas y estos valores de humedad. También pudo observarse una  
25 estabilidad algo mayor en presencia de oxígeno del aire, por lo que las decoloraciones y otros deterioros provocados por el oxígeno, por ejemplo, en la viscosidad de las soluciones de polímero, cuyo olor y claridad son significativamente más bajos. Igualmente se consiguen mejores propiedades de aplicación y una mayor estabilidad de estas propiedades, por ejemplo en geles para el cabello y formulaciones cosméticas para el cabello.

30 El ácido sulfuroso (dióxido de azufre como solución acuosa) nunca se ha considerado hasta el momento en el estado de la técnica como ácido para la hidrólisis ácida. El único uso conocido es la adición de ácido sulfuroso para la estabilización. Esta adición tiene lugar de acuerdo con el documento DE 10 2005 00 5974 tal como se cita al principio pero a valores de pH neutro, al menos, sin embargo, a valores de pH por encima de 6 y, por lo tanto, fuera de los intervalos de valores de pH en los que puede observarse una hidrólisis de monómeros de vinil-lactama, en particular  
35 vinilpirrolidona. La adición de dióxido de azufre o sulfitos de acuerdo con el documento GB 836.831 para reducir/prevenir el amarilleo cuando se calientan soluciones de polímero tampoco es una descripción previa de la etapa e) de acuerdo con la invención, dado que allí los compuestos de azufre se añaden a los polímeros terminados en una relación de cantidades fija al polímero. De esta manera, con aquellos ensayos no hay una caída del valor de pH por debajo de 5,5 y, por lo tanto, no se consigue una hidrólisis ácida. Más bien, las cantidades empleadas allí provocan que una solución acuosa de PVP con un valor de pH de 8 solo ligeramente a un valor de pH de 7,7. El valor  
40 de pH ácido no se alcanza únicamente mediante la adición de un compuesto de azufre en las cantidades allí divulgadas: En el documento GB 836.831, tal como se describe allí como el núcleo de la invención, el compuesto de azufre solo sirve como estabilizador cuando se calienta, pero no como ácido para la hidrólisis ácida.

45 Por consiguiente, se desconocía el uso de dióxido de azufre en solución acuosa como ácido para la hidrólisis. El descubrimiento de las propiedades inesperadas resultantes del uso hasta ahora desconocido de dióxido de azufre como ácido para una hidrólisis ácida de este tipo es el mérito de la presente invención.

50 Por lo tanto, el procedimiento de la presente invención y, en particular, las formas de realización preferidas 1 a 84 se llevan a cabo de manera que, después de un tiempo de polimerización posterior (sin adición de iniciador), de 10 minutos a 4 horas, preferentemente de 30 a 60 minutos, y la purificación opcional, pero preferentemente realizada sin embargo en la etapa d) por medio de arrastre de vapor de agua, la solución de polímero de acuerdo con la invención en la etapa e) se ajusta con componente de azufre en solución acuosa, preferentemente dióxido de azufre en agua, a un valor de pH inferior a 4 y se agita a entre 40 y 150 °C, preferentemente 50 y 90 °C. De esta manera, los monómeros residuales se reducen hasta que se encuentran, como máximo, en 100 ppm, preferentemente como máximo 50 ppm, de manera especialmente preferente como máximo 10 ppm, de manera muy especialmente preferente como máximo 5 ppm y en particular como máximo 1 ppm con respecto al contenido de sólidos de polímero. Los polímeros obtenidos  
55 presentan un color extraordinariamente bajo y son casi incoloros o incoloros y por regla general presentan propiedades ventajosas adicionales tal como se describe en el marco de esta invención.

Esto se consigue de acuerdo con la invención mediante tratamiento con componente de azufre, pero sin contaminar el polímero con otras sustancias tales como enzimas, metales pesados, metales o antioxidantes, tal como se propone en el estado de la técnica. El único ingrediente adicional es dióxido de azufre, su sal sulfito o sus productos secundarios oxidativos, sulfato e hidrogenosulfato. Mediante el uso preferido de dióxido de azufre en lugar de sulfitos tampoco se incorporan iones metálicos tales como sodio, potasio, magnesio o calcio. De esta manera tampoco se aumenta el contenido de cenizas de los polímeros o al menos no tanto, como si se incorporaran sales metálicas.

El contenido de cenizas se determina según la determinación del contenido de cenizas conocido por el experto en la materia como el "contenido de cenizas de sulfato". El contenido de cenizas asciende preferentemente a como máximo el 0,05 por ciento en peso, de manera especialmente preferente como máximo el 0,02 por ciento en peso, de manera especialmente preferente como máximo el 0,01 por ciento en peso y de manera muy especialmente preferente como máximo el 0,005 por ciento en peso, tal como por ejemplo solo el 0,002 por ciento en peso, el 0,001 por ciento en peso o menos. Tales contenidos de cenizas bajos de como máximo el 0,02 por ciento en peso e inferiores se obtienen en particular cuando como base en la etapa b) y/o en la etapa f) se emplea(n) una sustancia/sustancias que no contribuyen al contenido de cenizas y/o puede(n) eliminarse fácilmente sin residuos o casi sin residuos mediante operaciones de proceso simples tales como destilación, arrastre o desgasificación a una temperatura más alta o aplicando un vacío. El dato del contenido de cenizas se refiere a este respecto a la masa total del polímero que puede obtenerse de acuerdo con la invención, con respecto al contenido de sólidos del polímero. Por lo tanto, se prefieren especialmente como base en la etapa b) y la etapa f) amoníaco, hidrogenocarbonato de amonio y carbonato de amonio. Se prefiere muy especialmente para la etapa b) hidrogenocarbonato de amonio y carbonato de amonio, en particular hidrogenocarbonato de amonio. Se prefiere muy especialmente para la etapa f) amoníaco.

Una ventaja particular del presente procedimiento y las formas de realización 1 a 84 divulgadas en este caso y los polímeros que pueden obtenerse a partir de los mismos es el valor de pH más alto de las soluciones de polímero, por lo que para el ajuste de valores de pH más altos tal como, por ejemplo, para la neutralización, son necesarias cantidades menores de bases. Por esto, es en particular ventajoso, dado que formulaciones, tales como formulaciones cosméticas para el cabello, por ejemplo geles para el cabello, tienen que mezclarse con menos base. De esta manera se reduce la carga de sal de tales formulaciones. Por un lado, esto ahorra costes y abre una mayor flexibilidad de las formulaciones debido a la menor cantidad de ingredientes y cantidades.

Además, se observó en el contexto de la presente invención que los geles para el cabello, en particular geles para el cabello claros, que contienen espesantes de tipo carbómero, que contienen los polímeros obtenibles de acuerdo con la invención, presentan una mayor estabilidad de gel.

Incluso después del arrastre, las cantidades residuales de componente de azufre habitualmente permanecen en la solución de polímero, que pueden reducirse adicionalmente mediante un tratamiento posterior opcional con peróxidos, tal como la adición de peróxido de hidrógeno.

En cambio, es en particular ventajoso para la estabilidad del color y, por lo tanto, es una forma de realización preferida, en particular también de las formas de realización 1 a 84, si permanecen en el polímero ciertas cantidades de dióxido de azufre o sulfito, que ascienden al menos a 10 ppm, preferentemente al menos 100 ppm, de manera especialmente preferente al menos 200 ppm y de manera muy especialmente preferente al menos 500 ppm, tal como en particular 1000 ppm, con respecto al contenido de polímero sólido, tal como 300, 400, 600, 700, 800, 900, 1100, 1200, 1300, 1400, 1500 o incluso 1750 ppm.

Además, es ventajoso si la cantidad de dióxido de azufre o sulfito no supera un valor de 5000 ppm, preferentemente de 3000, de manera especialmente preferente de 2000.

Los datos de cantidades siempre se refieren a este respecto a "dióxido de azufre", en el caso de sulfitos a equivalentes de dióxido de azufre (es decir, calculado como "dióxido de azufre").

Los polímeros obtenibles de acuerdo con la invención se caracterizan como sigue:

Los polímeros son incoloros, casi incoloros o mínimamente amarillentos. Este es en particular el caso de los homopolímeros de PVP con valores de K de 20 a 40. Esta ligera coloración ("casi incolora") o cualidad incolora ("incolora") está en particular presente incluso a las concentraciones de sólidos poliméricos de 20 a 60 por ciento en peso en agua que son habitualmente comerciales en estos valores de K.

El color se indica a este respecto como el índice colorimétrico HAZEN (también conocido como el índice colorimétrico platino-cobalto y se describe en la norma DIN ISO 6271-1). Los datos sobre el color por medio de determinación mediante un ojo entrenado y su correlación con los valores de color Hazen ya se han proporcionado anteriormente.

Es importante determinar el color con el ojo entrenado. El valor del índice colorimétrico Hazen es únicamente un dato complementario. Si este valor del índice colorimétrico Hazen también es bajo, en consecuencia también la solución es clara sin o, con valores del índice colorimétrico Hazen mínimamente elevados pero con el ojo de cierta cualidad

incolora, casi sin turbidez.

5 Los polímeros obtenibles de acuerdo con la invención son por lo tanto mínimamente amarillentos, casi incoloros o incoloros, preferentemente casi incoloros o incoloros y de manera especialmente preferente incoloros, determinado en cada caso con el ojo entrenado de un experto en la materia, determinado en soluciones acuosas de polímero con un espesor de capa de 5 centímetros, preferentemente a altas concentraciones de sólidos poliméricos, tal como se obtienen los polímeros a partir de la polimerización y el tratamiento, es decir, en particular, en el caso de altos contenidos de sólidos preferidos tal como se especificó previamente, y en particular en las formas de realización preferidas 1 a 84.

10 Por consiguiente, los valores del índice colorimétrico Hazen presentan los valores directamente correlacionados con estos datos de color, como se especificó anteriormente.

15 Los polímeros obtenibles de acuerdo con la invención, en particular, obtenibles por medio de las formas de realización 1 a 84, presentan además una estabilidad del color incluso cuando se almacenan bajo las condiciones de almacenamiento y embalajes para almacenamiento y transporte tal como se especifica en el marco de esta invención. Esta estabilidad se caracteriza por que los datos de color también cambian durante el almacenamiento, a temperatura ambiente, así como a temperaturas elevadas de 40 °C o incluso 50 °C en los embalajes mencionados, no se observa deterioro del color o casi nada cuando se almacena durante un periodo de tiempo de 4 semanas, preferentemente 8 semanas, de manera especialmente preferente 3 meses, de manera muy especialmente preferente 5 meses y en particular 1 año o incluso de 2 a 3 años.

20 "Casi ningún" deterioro significa que el valor varía en menos del 20 por ciento, preferentemente menos del 10 por ciento y de manera especialmente preferente menos del 5 % del valor inicial. En particular, no aparece ningún deterioro del color relevante para la aplicación respectiva.

25 Los polímeros en solución, en particular en solución acuosa, dan como resultado una solución clara sin turbidez. La turbidez medible es a este respecto muy baja, preferentemente por debajo de 3, preferentemente por debajo de 2,5, de manera especialmente preferente por debajo de 2, de manera muy especialmente preferente por debajo de 1,5 y en particular por debajo de 1, tal como 0,9, 0,8, 0,7, 0,6, 0,5 o incluso 0,4, 0,3, 0,2, 0,1 y menos, determinado como valor FTU según la norma DIN ISO 15715 en una solución de polímero acuosa, al 10 por ciento en peso.

30 Los polímeros obtenibles de acuerdo con la invención, en particular, obtenibles por medio de las formas de realización 1 a 84, presentan además una estabilidad de la turbidez color incluso cuando se almacenan bajo las condiciones de almacenamiento y embalajes para almacenamiento y transporte tal como se especifica en el marco de esta invención. Esta estabilidad se caracteriza por que la turbidez también cambia durante el almacenamiento, a temperatura ambiente, así como a temperaturas elevadas de 40 °C o incluso 50 °C en los embalajes mencionados, no se observa deterioro de la turbidez o casi nada cuando se almacena durante un periodo de tiempo de 4 semanas, preferentemente 8 semanas, de manera especialmente preferente 3 meses, de manera muy especialmente preferente 5 meses y en particular 1 año o incluso de 2 a 3 años.

35 Los polímeros muestran solo poca o ninguna variación de la viscosidad relevante desde el punto de vista de la técnica de aplicación, preferentemente tampoco relevante para la medición, de una solución acuosa cuando se almacena a temperatura ambiente (25 °C) o, preferentemente, ni siquiera cuando se almacena a una temperatura elevada de hasta 40 °C, preferentemente hasta 50 °C.

40 Los polímeros obtenibles según el presente procedimiento muestran viscosidades de sus soluciones acuosas, que son inferiores en comparación con polímeros obtenidos con procedimientos de acuerdo con el estado de la técnica. "Inferior" significa a este respecto que las viscosidades son de hasta 5 por ciento, preferentemente más del 5 por ciento, de manera especialmente preferente más del 7 por ciento y de manera especialmente preferente más del 10 por ciento muestran viscosidades más bajas que polímeros según el estado de la técnica en condiciones de medición por lo demás idénticas.

45 Los polímeros obtenibles según el presente procedimiento muestran una estabilidad de la viscosidad durante el almacenamiento, en donde la viscosidad de la solución acuosa después de un tiempo de almacenamiento de al menos 3 meses, preferentemente al menos 6 meses, de manera especialmente preferente al menos 9 meses, de manera muy especialmente preferente al menos 12 meses, y en particular de al menos 2 años, presenta una variación de la viscosidad de no más del 15 %, preferentemente no más del 10 por ciento, de manera especialmente preferente no más del 5 %, de manera muy especialmente preferente no más del 3 por ciento y en particular no más del 2 por ciento del valor inicial, tal como no más del 1 por ciento, por ejemplo, y no cambia en absoluto dentro del marco de la precisión del valor de medición. El método de medición para esto no es esencial, si siempre se usan las condiciones de medición idénticas para las comparaciones.

La viscosidad de una solución acuosa se determina, por ejemplo, por medio de viscosímetros Brookfield. El contenido

- de sólidos y los husillos que van a usarse varían en función de la masa molar de los polímeros que van a examinarse. La medición y los husillos adecuados y las concentraciones en peso de los polímeros en función del peso molecular promedio en peso son conocidos como tal para el experto en la materia y se publican y referencian en numerosas publicaciones y folletos de productos, por ejemplo los de BASF sobre polivinilpirrolidonas para aplicaciones técnicas (marca comercial "Luvitec®"). Sin embargo, para evaluar la estabilidad de la viscosidad solo es importante que para mediciones comparativas se usen siempre las mismas condiciones de medición. Entonces, el tipo de medición no es esencial para la comparación de dos resultados de medición en dos polímeros diferentes o muestras de polímeros almacenados/envejecidos de manera diferente.
- El almacenamiento tiene lugar en cada caso preferentemente en contenedores cerrados. Se manera especialmente preferente, contenedores cerrados son estancos a los gases o casi estancos a los gases y, además, también son preferentemente estancos o casi estancos con respecto al paso de agua.
- La permeabilidad a los gases se indica a este respecto con respecto a un gas de referencia seleccionado, tal como oxígeno.
- De acuerdo con los métodos de determinación ASTM D3985, DIN 53380/3, los embalajes para almacenar los polímeros presentan una permeabilidad al oxígeno inferior a 0,5, preferentemente inferior a 0,45 y de manera especialmente preferente de  $0,4 \text{ cm}^3/(\text{m}^2 \times \text{d} \times \text{bar})$  y a  $23 \text{ }^\circ\text{C}$  y baja humedad relativa del aire del 50 %.
- La norma ASTM D3985, que se usa para determinar las propiedades de barrera de las estructuras multicapa, describe la tasa de permeabilidad al oxígeno constante de EVOH y se determina por medio de coulómetro en láminas (probetas).
- Según la norma ASTM F1249, la permeabilidad al vapor de agua de los embalajes para almacenar los polímeros es inferior a 0,5, preferentemente inferior a 0,4 y de manera especialmente preferente  $0,3 \text{ g/cm}^2\text{xd}$  y menor a una temperatura de  $23 \text{ }^\circ\text{C}$  y 85 % de humedad relativa del aire.
- Según un método de determinación alternativo, la permeación de vapor de agua según la norma DIN EN 12086 clima B es inferior a 0,5, preferentemente inferior a 0,4 y de manera especialmente preferente inferior o igual a  $0,35 \text{ g/m}^2\text{xd}$ .
- Estos valores para la permeabilidad a los gases y la permeabilidad al vapor de agua se cumplen para bolsas de lámina, sacos de lámina o contenedores, con los que la solución de polímero, dispersión polimérica o el sólido de polímero entran en contacto directo. Materiales de embalaje adecuados de este tipo se conocen por el documento WO 2010/052088 A1.
- Por lo tanto, los polímeros de acuerdo con la invención obtenibles según el presente procedimiento de acuerdo con la invención se envasan preferentemente en moldes de envasado que se fabricaron a partir de láminas multicapa, con el uso de un procedimiento de embalaje, correspondiendo las películas multicapa, los moldes de embalaje y los procedimientos de embalaje a los del documento WO 2010/052088 A1.
- Los polímeros obtenibles según el presente procedimiento muestran un olor bajo o casi inexistente, denominado "olor propio típico". Si el olor propio es mínimo, entonces el olor se denomina "neutro". Olores a "enmohecido" que son conocidos y están muy extendidos en PVP y polímeros de vinil-lactama, no se producen en los presentes polímeros. Más bien, el olor propio de bajo a muy bajo / olor neutro prácticamente no varía cuando se almacena, a temperaturas elevadas de  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  o incluso  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  durante periodos de tiempo de al menos 3, 6, 9, 12 o más meses o incluso 2 años. En particular, no se produce ningún deterioro en el olor. La evaluación del olor y la comprensión de términos tales como "olor neutro", "olor propio" "olor propio típico" y los "olores enmohecidos" son conocidos por el experto en la materia.
- Los polímeros obtenibles por el presente procedimiento muestran preferentemente al menos en dos, de manera especialmente preferente en tres, de manera muy especialmente preferente en cuatro y en particular en las cinco propiedades seleccionadas de color, olor, contenido de gel, viscosidad y turbidez, las propiedades de acuerdo con la invención indicadas anteriormente y, preferentemente, también las combinaciones de los respectivos valores preferidos para estas propiedades.
- Se emplea preferentemente el polímero obtenible de acuerdo con la invención, preferentemente polivinilpirrolidona con valores de K entre 20 y 35, preferentemente en solución acuosa con concentraciones de sólidos poliméricos entre 15 y 60 por ciento en peso, preferentemente producida en solución acuosa, preferentemente por medio de peróxido de hidrógeno como iniciador, además preferentemente con (hidrogeno)carbonato de amonio, de manera especialmente preferente hidrogenocarbonato de amonio, como base antes/durante la polimerización, y además preferentemente con amoníaco como base para elevar el pH después de la polimerización, en preparaciones cosméticas y farmacéuticas, por ejemplo como desinfectante estable al almacenamiento en complejo con yodo, como aglutinante, como texturizador así como otros campos de aplicación farmacéuticamente habituales y conocidos y como

ingrediente en preparaciones cosméticas para el cabello, tal como un agente de fijación en geles para el cabello, en particular aquellos con tipos de carbómero como espesantes.

Además, se prefiere el uso del polímero obtenible de acuerdo con la invención para la producción de membranas, en particular para la separación y purificación de sustancias, en particular de líquidos, tales como, por ejemplo, membranas de diálisis y membranas para la purificación de sangre y agua. Membranas de diálisis típicas contienen polisulfonas y/o polietersulfonas y PVP, que se usa, entre otras cosas, para la formación de poros y el control del tamaño de poro.

Además pueden usarse los polímeros, tal como en particular las polivinilpirrolidonas, como aditivos de detergente (por ejemplo, inhibidores de transferencia de color, inhibidores de agrisado) y para numerosas aplicaciones técnicas (fotoprotectores, espesantes, adhesivos, adyuvantes para la coloración de material textil, barras adhesivas, baños de temple de metal, separación de metales nobles, blanqueantes, complejos con antioxidantes, aditivos para hormigón, recubrimiento de poliolefinas/fibras, tintas de impresión, diazotipias, capas eléctricamente conductoras, geles de electrodos, geles adhesivos para la piel, geles de ultrasonido, eliminación de cationes polivalentes, eliminación de polifenoles, complejos de enzimas y proteínas, inhibidores de la mezcla de colores, baterías sólidas, electrolitos sólidos, granulado de pienso de pescado, fijador para aceites de perfume, planchas de impresión flexográfica, floculantes, placas fotográficas, analítica de gases, vendas de escayola, lubricantes, agentes adherentes para colorantes, hidrofiliación de superficies, intercambiadores de iones, inhibidor de isomerización, coloides protectores, tintas, tintas de chorro, pastas de bolígrafo, catalizadores, recubrimiento de catéter, aglutinantes cerámicos, eliminador de incrustaciones, adhesivo para medios de cultivo, formación de complejos con compuestos orgánicos o inorgánicos para aumentar la capacidad de absorción/hidrofobia, complejos con halógeno, complejos con polímeros, conservantes, lentes de contacto, protección contra la corrosión, aditivos de plásticos, adyuvantes de lacas, materiales fotosensibles, litografía, solubilización, filtros de aire, fundición de metales, curado de metales, estabilización de coloides metálicos, complejos metálicos para la absorción reversible de oxígeno, microencapsulación, eliminación de aceite y colorante del agua, recuperación de aceite, adyuvantes de papel, colores para estucado de papel, catalizadores de transferencia de fase, imágenes fotográficas, dispersiones de pigmento, conductor de protones, agentes de purificación de aguas residuales, tratamiento de semillas, recubrimiento de semillas, aditivos para lubricantes, emulsiones de haluro de plata, liberación del suelo, estabilización de peróxidos, fibras sintéticas, obtención de petróleo terciaria, adyuvantes de material textil, separación de mezclas de hidrocarburos, modificadores de la viscosidad, capas resistentes al calor, capas sensibles al calor, resistencias sensibles al calor, películas solubles en agua, filtros de cigarrillos) y, en muchos casos, muestran propiedades positivas en comparación con los polímeros obtenibles hasta el momento, ya sea en la aplicación, el procesamiento y/o la vida útil respectiva de las preparaciones, películas y productos fabricados, la simplificación de la formulación o la compatibilidad en formulaciones y aplicaciones.

Los polímeros obtenibles de acuerdo con la invención, en particular los polímeros obtenibles por medio de formas de realización preferidas 1 a 84 contienen, tal como se desea, solo contenidos muy bajos de ácido fórmico, determinado enzimáticamente tal como se indica como en publicaciones relevantes, tales como farmacopeas, de menos de 2000 ppm, preferentemente inferior a 1500 ppm, de manera especialmente preferente menos de 1200 ppm y de manera muy especialmente preferente menos de 1100 ppm y en particular menos de 1000 ppm tal como 900 ppm, 800 ppm, 700 ppm o aún menos, en cada caso con respecto al 100 por cien en peso de polímero.

Polímero que puede obtenerse según el estado de la técnica, por ejemplo de acuerdo con los Ejemplos 1 a 3 del documento DE 11 2005 00 2719, así como polímeros, que se obtuvieron a partir de variantes del presente procedimiento, pero que se llevó a cabo por medio de ácidos del estado de la técnica en lugar del componente de azufre en la etapa e), muestran, por el contrario, valores mucho más altos para los parámetros relevantes de acuerdo con la invención: contenido de ácido fórmico, viscosidad, color, turbidez, valores de pH, olor, muestran valores claramente diferente, como se muestra y determina en los ejemplos.

Ventajas particulares de los polímeros obtenibles de acuerdo con la invención, en particular en el caso de PVP, que se obtuvo de acuerdo con una de las formas de realización preferidas, son en particular alta estabilidad del color también en geles para el cabello y en particular en geles claro, incoloros, que habitualmente contienen espesantes del tipo carbómero. Prácticamente no pudo establecerse ninguna decoloración en estos geles, incluso cuando se almacenaron a temperatura ambiente o temperaturas más altas.

La estabilidad del gel de tales geles para el cabello también a temperatura elevada es mejor que en los polímeros hasta el momento: Las desviaciones en la viscosidad (habitualmente una disminución de la viscosidad) son significativamente menores y son pequeñas de manera despreciable. Asimismo, la consistencia del gel (es decir, la textura del gel, es decir, si, por ejemplo, se encuentran estructuras en el gel o no) es mejor (es decir, la textura es menor o no hay ninguna textura, es decir, el gel es completamente liso y sin contornos) incluso después de un largo almacenamiento. Las estabilidades observadas de las viscosidades fueron en las mismas condiciones de medición de hasta el 10 por ciento, preferentemente hasta el 20 por ciento, de manera especialmente preferente hasta el 30 por ciento, de manera muy especialmente preferente hasta el 40 por ciento y en particular hasta el 50 por ciento por encima de las de los polímeros hasta el momento.

5 Asimismo se observó que los polímeros, en particular en el caso de PVP, que se obtuvo de acuerdo con una de las formas de realización preferidas, y, por lo tanto, también sus formulaciones tales como geles para el cabello, huelen significativamente mejor que los polímeros hasta el momento: El olor de los polímeros, tal como de los geles para el cabello, es de más fresco y neutro hasta un olor muy débil. El olor propio más fuerte observado hasta el momento o incluso a humedad y enmohecidos a harina de maíz, no se observan con los polímeros de acuerdo con la invención.

Además, el valor de pH de los polímeros que pueden obtenerse, en particular en el caso de PVP, que se obtuvo de acuerdo con una de las formas de realización preferidas, es mayor que en los polímeros hasta el momento, por lo que la cantidad de base necesaria para la neutralización es menor y los polímeros y, por lo tanto, las formulaciones están cargadas con menos aditivos tales como base.

10 Igualmente se estableció que la fijación del cabello en el caso de geles para el cabello, en particular los del tipo carbómero, en el caso de polímeros de acuerdo con la invención, en particular en el caso de PVP, que se obtuvo de acuerdo con una de las formas de realización preferidas 1 a 84 y en particular presenta un valor de K entre 20 y 35, es hasta el 10 por ciento, preferentemente hasta el 20 por ciento, de manera especialmente preferente hasta el 30 por ciento, de manera especialmente preferente hasta el 40 por ciento y, por ejemplo, hasta el 50 por ciento mejor que los  
15 polímeros hasta el momento. Un resultado "mejor" significa que puede conseguirse el mismo efecto de fijación con correspondientemente menos polímero, mediante lo cual se permite un ahorro de costes y mayores libertades en la formulación. Como alternativa, puede conseguirse también un mayor efecto de fijación con la misma cantidad de polímero.

20 Sorprendentemente, los polvos de polímero en particular en el caso de PVP que se polimerizaron por medio de peróxido de hidrógeno y presentan en particular un valor de K entre 20 y 35, formaban menos polvo con fluidez comparable a pesar del secado por medio de secado por pulverización en el mismo secador en las mismas condiciones.

25 La determinación de la capacidad de formación de polvo se llevó a cabo tal como sigue: una botella de vidrio de 250 ml de volumen se llenó 2/3 con polvo de polímero y se cerró. La botella se agitó a mano varias veces en todas las direcciones durante medio minuto, se apartó y entonces se abrió la tapa: Si no se veían nubes de polvo o "humo", que salía de la botella abierta, entonces el polvo de polímero se denominó "sin formación de polvo". Si se formaron franjas mínimas, el polvo se clasificó como "que forma polvo mínimamente". Una formación de polvo correspondientemente más fuerte significan los términos "con apenas formación de polvo", "con formación de polvo ligera", "con formación de polvo" en un orden correspondientemente creciente.

30 Esta capacidad de formar polvo es en particular relevante para el trabajo práctico con tales polvos de polímero, por ejemplo al decantar y formular.

El polímero que puede obtenerse según el procedimiento de acuerdo con la invención, tal como en particular según una de las formas de realización 1 a 84, preferentemente forma poco polvo, de manera especialmente preferente forma mínimamente polvo y de manera muy especialmente preferente no forma polvo.

### 35 Ejemplos

#### Métodos de determinación

40 Los métodos se describen en general con respecto al contenido de sólidos, valor de pH, valor de K, vinilpirrolidona y cenizas de sulfato en la monografía "Povidone" en la USP y la Ph.Eur. El ácido fórmico se menciona en general en la Ph.Eur bajo disolventes residuales (clase 3). El índice colorimétrico HAZEN se denomina alternativamente índice colorimétrico de platino-cobalto y se describe en la norma DIN ISO 6271-1.

Para los presentes ejemplos se emplearon estos métodos de determinación:

contenido de sólidos	30 minutos de secado en un horno de circulación de aire a 140 °C, la pesada diferencial da el contenido de sólidos
valor de pH (al 10 % en agua)	Ph.Eur. 7ª edición, 2.2.3,
valor de K (al 1% (m/V) en agua)	según Fikentscher de acuerdo con la Ph.Eur. 7
FTU (10 % en agua)	según la norma DIN ISO15715
vinilpirrolidona	de acuerdo con Ph.Eu.7
índice colorimétrico Hazen	DIN ISO 6271-1
ácido fórmico	de manera enzimática

#### Ejemplo 1

Se prepararon en primer lugar las siguientes soluciones:

1. Premezcla, que se compone de 1688 g de agua desionizada, 750 g de N-vinilpirrolidona y 5,58 g de agua amoniacal (al 25 %)
2. Alimentación 1, que se compone de 8,81 g de peróxido de hidrógeno (al 50 %)
3. Alimentación 2, que se compone de 0,081 g de solución de cloruro de cobre (al 0,091 %)
4. Alimentación 3, que se compone de 61,5 g de ácido sulfúrico (al 6 %)
5. Alimentación 4, que se compone de 1,9 g de amoníaco (al 25 %)

En un aparato de laboratorio de vidrio con un refrigerador de reflujo y un agitador de media luna, la premezcla se calentó a 75 °C con una corriente de nitrógeno suave y con agitación. Al alcanzarse la temperatura de 75 °C, tuvo lugar la adición de alimentación 1 en menos de 1 minuto e inmediatamente después la adición de alimentación 2. Poco después, se observó un tono térmico de la solución de polímero, que aumentó después de 6 minutos hasta a 100 °C con un ligero reflujo. Después se agitó adicionalmente la solución durante 1 h más a 85 °C. El valor de pH antes de la adición de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> era en primer lugar de 10 y al final de la polimerización era 7,2. A continuación se ajustó la solución de polímero con alimentación 3 a un valor de pH de aproximadamente 3,6 con agitación. La solución se calentó de nuevo a aproximadamente 100 °C y se separó con vapor de agua durante 1 h. A este respecto se obtuvo una cantidad de destilado de 500 g. Después del arrastre con vapor de agua, la solución se enfrió y se neutralizó con alimentación 4.

Se obtuvo una solución de polímero transparente casi incolora 1 con los siguientes parámetros:

CS (30 min, 140 °C):	30,6 % en peso
valor de pH (al 10 % en agua)	6
valor de K (al 1% (m/V) en agua)	29,6
FTU (10 % en agua) según la norma DIN ISO15715	0,75
vinilpirrolidona	< 1 ppm
Hazen tal cual	18
Hazen (solución al 3,5%)	5
Ácido fórmico (solución)	220 ppm
Ácido fórmico (con respecto a polímero)	740 ppm

#### Ejemplo 1a (ejemplo comparativo)

- 20 Se repitió el ensayo del ejemplo 1, pero en lugar de ácido sulfuroso, el valor de pH se ajustó a menos de 4 con ácido clorhídrico.

Se obtuvo una solución de polímero de color claramente amarillo 1a con los siguientes parámetros:

CS (30 min. 140 °C)	30,7 % en peso
valor de pH (al 10 % en agua)	6,1
valor de K (al 1% (m/V) en agua)	29,8
FTU (10 % en agua) según la norma DIN ISO15715	0,73
vinilpirrolidona	< 1 ppm
Hazen tal cual	440
Hazen (solución al 3,5%)	35
Ácido fórmico (solución)	210 ppm
Ácido fórmico (con respecto a polímero)	700 ppm

#### Ejemplo 2

Se prepararon en primer lugar las siguientes soluciones:

1. Premezcla, que se compone de 1294 g de agua desionizada, 1125 g de N-vinilpirrolidona y 8,37 g de agua amoniacal (al 25 %)
2. Alimentación 1, que se compone de 13,2 g de peróxido de hidrógeno (al 50 %)
3. Alimentación 2, que se compone de 0,121 g de solución de cloruro de cobre (al 0,091 %)
4. Alimentación 3, que se compone de 68,1 g de ácido sulfúrico (al 6 %)
5. Alimentación 4, que se compone de 5,4 g de amoníaco (al 25 %)

5 En un aparato de laboratorio de vidrio con un refrigerador de reflujo y un agitador de media luna, la premezcla se calentó a 75 °C con una corriente de nitrógeno suave y con agitación. Al alcanzarse la temperatura de 75 °C, tuvo lugar la adición de alimentación 1 en menos de 1 minuto e inmediatamente después la adición de alimentación 2. Poco después, se observó un tono térmico intenso de la solución de polímero, que aumentó después de 3 minutos hasta 100 °C con reflujo ligero. Después se agitó adicionalmente la solución durante 1 h más a 85 °C. El valor de pH antes de la adición de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> era en primer lugar de 10,6 y al final de la polimerización era 6,2. A continuación se ajustó la solución de polímero con alimentación 3 a un valor de pH de aproximadamente 3,8 con agitación. La solución se calentó de nuevo a aproximadamente 100 °C y se separó con vapor de agua durante 45 min. A este respecto se obtuvo una cantidad de destilado de 200 g. Después del arrastre con vapor de agua, la solución se enfrió y se neutralizó con alimentación 4.

10 Se obtuvo una solución de polímero transparente casi incolora 2 con los siguientes parámetros:

CS (30 min. 140 °C)	44,2 % en peso
valor de pH (al 10 % en agua)	7,4
valor de K (al 1% (m/V) en agua)	29,4
FTU (10 % en agua) según la norma DIN ISO15715	0,54
vinilpirrolidona	< 1 ppm
Hazen tal cual	30
Hazen (solución al 3,5%)	5
Ácido fórmico (solución)	365 ppm
Ácido fórmico (con respecto a polímero)	830 ppm

### Ejemplo 2a (ejemplo comparativo)

Se repitió el ensayo del ejemplo 2, pero en lugar de ácido sulfuroso, el valor de pH se ajustó a menos de 4 con ácido sulfúrico.

15 Se obtuvo una solución de polímero de color claramente amarillo 2a con los siguientes parámetros:

CS (30 min. 140 °C)	44,0 % en peso
valor de pH (al 10 % en agua)	7,8
valor de K (al 1% (m/V) en agua)	29,7
FTU (10 % en agua) según la norma DIN ISO15715	0,73
vinilpirrolidona	< 1 ppm
Hazen tal cual	580
Hazen (solución al 3,5%)	37
Ácido fórmico (solución)	460 ppm
Ácido fórmico (con respecto a polímero)	1050 ppm

### Ejemplo 3

Se prepararon en primer lugar las siguientes soluciones:

1. Premezcla, que se compone de 1294 g de agua desionizada, 1125 g de N-vinilpirrolidona y 8,37 g de agua amoniacal (al 25 %)
- 20 2. Alimentación 1, que se compone de 17,8 g de peróxido de hidrógeno (al 50 %)
3. Alimentación 2, que se compone de 0,121 g de solución de cloruro de cobre (al 0,091 %)
4. Alimentación 3, que se compone de 60,4 g de ácido sulfúrico (al 6 %)
5. Alimentación 4, que se compone de 4,8 g de amoniacal (al 25 %)

25 En un aparato de laboratorio de vidrio con un refrigerador de reflujo y un agitador de media luna, la premezcla se calentó a 73 °C con una corriente de nitrógeno suave y con agitación. Al alcanzarse la temperatura de 73 °C, tuvo lugar la adición de alimentación 1 en menos de 1 minuto e inmediatamente después la adición de alimentación 2. Poco después, se observó un tono térmico intenso de la solución de polímero, que aumentó después de 4 minutos hasta 100 °C con reflujo ligero. Después se agitó adicionalmente la solución durante 1 h más a 85 °C. El valor de pH antes de la adición de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> era en primer lugar de 10,8 y al final de la polimerización era 5,0. A continuación se ajustó la solución de polímero con alimentación 3 a un valor de pH de aproximadamente 3,8 con agitación. La solución se calentó de nuevo a aproximadamente 100 °C y se separó con vapor de agua durante 1 h. A este respecto se obtuvo una cantidad de destilado de 200 g. Después del arrastre con vapor de agua, la solución se enfrió y se neutralizó con

alimentación 4.

Se obtuvo una solución de polímero transparente casi incolora 3 con los siguientes parámetros:

CS (30 min. 140 °C)	43,6 % en peso
valor de pH (al 10 % en agua)	6,8
valor de K (al 1% (m/V) en agua)	24,5
FTU (10 % en agua) según la norma DIN ISO15715	0,52
vinilpirrolidona	< 1 ppm
Hazen tal cual	75
Hazen (solución al 3,5%)	6
Ácido fórmico (solución)	445 ppm
Ácido fórmico (con respecto a polímero)	1020 ppm

### Ejemplo 3a (ejemplo comparativo)

5 Se repitió el ensayo del ejemplo 5, pero en lugar de ácido sulfuroso, el valor de pH se ajustó a menos de 4 con ácido sulfúrico.

Se obtuvo una solución de polímero de color claramente amarillento 3a con los siguientes parámetros:

CS (30 min. 140 °C)	43,7 % en peso
valor de pH (al 10 % en agua)	6,8
valor de K (al 1% (m/V) en agua)	24,4
FTU (10 % en agua) según la norma DIN ISO 15715	0,55
vinilpirrolidona	< 1 ppm
Hazen tal cual	620
Hazen (solución al 3,5%)	41
Ácido fórmico (solución)	450 ppm
Ácido fórmico (con respecto a polímero)	1030 ppm

### Ejemplo 4

Se prepararon en primer lugar las siguientes soluciones:

- 10
1. Premezcla, que se compone de 1640 g de agua desionizada, 800 g de N-vinilpirrolidona y 2,7 g de hidrogenocarbonato de amonio
  2. Alimentación 1, que se compone de 9,4 g de peróxido de hidrógeno (al 50 %)
  3. Alimentación 2, que se compone de 0,086 g de solución de cloruro de cobre (al 0,091 %)
  4. Alimentación 3, que se compone de 34,3 g de ácido sulfúrico (al 6 %)
  5. Alimentación 4, que se compone de 1,9 g de amoníaco (al 25 %)

15 En un aparato de laboratorio de vidrio con un refrigerador de reflujo y un agitador de media luna, la premezcla se calentó a 74 °C con una corriente de nitrógeno suave y con agitación. Al alcanzarse la temperatura de 74 °C, tuvo lugar la adición de alimentación 1 en menos de 1 minuto e inmediatamente después la adición de alimentación 2. Poco después, se observó un tono térmico de la solución de polímero, que aumentó después de 10 minutos hasta a 100 °C con un ligero reflujo. Después se agitó adicionalmente la solución durante 1 h más a 85 °C. El valor de pH antes de la adición de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> era en primer lugar de 8,0 y al final de la polimerización era 6,2. A continuación se ajustó la solución de polímero con alimentación 3 a un valor de pH de aproximadamente 3,7 con agitación. La solución se calentó de nuevo a aproximadamente 100 °C y se separó con vapor de agua durante 1 h. A este respecto se obtuvo una cantidad de destilado de 450 g. Después del arrastre con vapor de agua, la solución se enfrió y se neutralizó con alimentación 4.

20

25 Se obtuvo una solución de polímero transparente casi incolora 4 con los siguientes parámetros:

CS (30 min. 140 °C)	31,7 % en peso
valor de pH (al 10 % en agua)	7,7
valor de K (al 1% (m/V) en agua)	28,4
FTU (10 % en agua) según la norma DIN ISO15715	0,49
vinilpirrolidona	< 1 ppm
Hazen tal cual	20
Hazen (solución al 3,5%)	5
Ácido fórmico (solución)	230 ppm
Ácido fórmico (con respecto a polímero)	730 ppm

**Ejemplo 5**

Se prepararon en primer lugar las siguientes soluciones:

1. Premezcla, que se compone de 1688 g de agua desionizada, 750 g de N-vinilpirrolidona y 2,5 g de carbonato de sodio
- 5 2. Alimentación 1, que se compone de 8,8 g de peróxido de hidrógeno (al 50 %)
3. Alimentación 2, que se compone de 0,081 g de solución de cloruro de cobre (al 0,091 %)
4. Alimentación 3, que se compone de 39,9 g de ácido sulfúrico (al 6 %)
5. Alimentación 4, que se compone de 2,2 g de amoniaco (al 25 %)

En un aparato de laboratorio de vidrio con un refrigerador de reflujo y un agitador de media luna, la premezcla se calentó a 73 °C con una corriente de nitrógeno suave y con agitación. Al alcanzarse la temperatura de 73 °C, tuvo lugar la adición de alimentación 1 en menos de 1 minuto e inmediatamente después la adición de alimentación 2. Poco después, se observó un tono térmico de la solución de polímero, que aumentó después de 10 minutos hasta a 100 °C con un ligero reflujo. Después se agitó adicionalmente la solución durante 1 h más a 85 °C. El valor de pH antes de la adición de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> era en primer lugar de 11,2 y al final de la polimerización era 6,8. A continuación se ajustó la solución de polímero con alimentación 3 a un valor de pH de aproximadamente 3,9 con agitación. La solución se calentó de nuevo a aproximadamente 100 °C y se separó con vapor de agua durante 1 h. A este respecto se obtuvo una cantidad de destilado de 260 g. Después del arrastre con vapor de agua, la solución se enfrió y se neutralizó con alimentación 4.

Se obtuvo una solución de polímero transparente casi incolora 5 con los siguientes parámetros:

CS (30 min. 140 °C)	30,0 % en peso
valor de pH (al 10 % en agua)	5,9
valor de K (al 1% (m/V) en agua)	32,2
FTU (10 % en agua) según la norma DIN ISO15715	0,48
vinilpirrolidona	4 ppm
Hazen tal cual	18
Hazen (solución al 3,5%)	5
Ácido fórmico (solución)	210 ppm
Ácido fórmico (con respecto a polímero)	700 ppm

**Ejemplo 6**

Se prepararon en primer lugar las siguientes soluciones:

1. Premezcla, que se compone de 1737 g de agua desionizada, 1000 g de N-vinilpirrolidona y 3,72 g de agua amoniacal (al 25 %)
- 25 2. Alimentación 1, que se compone de 10,6 g de peróxido de hidrógeno (al 50 %)
3. Alimentación 2, que se compone de 0,107 g de solución de cloruro de cobre (al 0,091 %)
4. Alimentación 3, que se compone de 55,6 g de ácido sulfúrico (al 6 %)
5. Alimentación 4, que se compone de 3,5 g de amoniaco (al 25 %)

En un aparato de laboratorio de vidrio con un refrigerador de reflujo y un agitador de media luna, la premezcla se calentó a 50 °C con una corriente de nitrógeno suave y con agitación. Al alcanzarse la temperatura de 50 °C, tuvo lugar la adición de alimentación 1 en menos de 1 minuto e inmediatamente después la adición de alimentación 2. Poco después, se observó un tono térmico de la solución de polímero, que aumentó después de 15 minutos hasta 100 °C con reflujo moderado. Después se agitó adicionalmente la solución durante 1 h más a 80 °C. A continuación se ajustó la solución de polímero con alimentación 3 a un valor de pH de aproximadamente 3,6 con agitación. La solución se calentó de nuevo a aproximadamente 100 °C y se separó con vapor de agua durante 1 h. A este respecto se obtuvo una cantidad de destilado de 400 g. Después del arrastre con vapor de agua, la solución se enfrió y se neutralizó con alimentación 4 y se ajustó con agua a un contenido de sólidos del 30 %.

Se obtuvo una solución de polímero casi incolora 6 con los siguientes parámetros:

CS (30 min. 140 °C)	29,8 % en peso
valor de pH (al 10 % en agua)	8,4
valor de K (al 1% (m/V) en agua)	32,3
FTU (10 % en agua) según la norma DIN ISO15715	0,44
vinilpirrolidona	< 1 ppm
Hazen tal cual	19
Hazen (solución al 3,5%)	6

## ES 2 776 007 T3

Ácido fórmico (solución)	225 ppm
Ácido fórmico (con respecto a polímero)	750 ppm

De manera correspondiente a los datos del documento DE 11 2005 002 719 se produjeron y analizaron los polímeros de los Ejemplos 1, 2 y 3:

	Ejemplos 1 / 2 / 3
Contenido de sólidos	49,1 / 49,1 / 49,2
valor de K	23 / 23,5 / 25,8
HAZEN (tal cual)	180 / 210 / 160
HAZEN (solución al 3,5 %)	12 / 15 / 10
Solución de ácido fórmico	4000/3700/3600 ppm
Ácido fórmico (con respecto a polímero)	8150/7550/7300 ppm

Las soluciones de polímero 1 - 6 de acuerdo con la invención se almacenaron junto con las soluciones de polímero de los ejemplos 1 a 3 preparadas de manera correspondiente a la publicación DE 11 2005 002 719 durante tres meses a 40 °C y se midió el valor de color HAZEN después de 1, 2 y 3 meses en una solución al 3,5 % (Tabla 1)

Tabla 1: Ejemplos 1 a 6, Ejemplos comparativos del documento DE 11 2005 002 719

Índice colorimétrico HAZEN / solución de polímero	Valor inicial	Índice colorimétrico HAZEN después de 1 mes	Índice colorimétrico HAZEN después de 2 meses	Índice colorimétrico HAZEN después de 3 meses	Observación
1	5	5	6	6	1
2	5	6	6	7	1
3	6	5	6	6	1
4	5	6	6	7	1
5	5	5	5	6	1
6	5	5	6	6	1
Ejemplo 1 (DE)	12	15	20	26	2
Ejemplo 2 (DE)	15	17	18	30	2
Ejemplo 3 (DE)	10	15	20	24	2
Observaciones 1: sin cambio de color					
Observaciones 2: decoloración intensa					

Soluciones de polímero acuosas, obtenidas según los ejemplos de acuerdo con la invención 3 y 4 y una solución obtenida según el ejemplo comparativo 3a

olor, claridad y color - con un contenido sólido de polímero tal como se obtiene			
Polímero	tras preparación	tras 4 semanas de almacenamiento a	
		25 °C	40 °C
Solución del ejemplo 3a	claro, amarillo no correcto (color) olor: poco intenso, mínimamente de tipo terpénico, mínimamente dulce, no enmohecido; correcto, juicio general: incorrecto (color)	amarillo, claro no correcto (color) olor: poco intenso, mínimamente de tipo terpénico, correcto, juicio general: incorrecto (color)	intensamente amarillo, claro no correcto (color) olor: poco intenso, mínimamente de tipo terpénico, mínimamente como harina de maíz; aún correcto, juicio general: incorrecto (color)
Solución del ejemplo 3	incolore, casi claro, correcto, olor: poco intenso, fresco, mínimamente de tipo terpénico, mínimamente de levadura seca, mejor que el estándar; correcto, juicio general: correcto	casi claro, incoloro, correcto, olor: poco intenso, mínimamente de tipo levadura seca, mínimamente de tipo terpénico, agradable; correcto, juicio general: correcto	claro, casi incoloro; correcto, olor: poco intenso, mínimamente de tipo terpénico, mínimamente de tipo levadura seca, correcto, juicio general: correcto

(continuación)

olor, claridad y color - con un contenido sólido de polímero tal como se obtiene			
Polímero	tras preparación	tras 4 semanas de almacenamiento a	
		25 °C	40 °C
Solución del ejemplo 4	incolore, claro; correcto, olor: poco intenso, mínimamente de tipo terpenico, mínimamente de levadura seca, agradable, mejor que el estándar; correcto, juicio general: correcto	claro/casi claro, incolore, correcto, olor: poco intenso, mínimamente de tipo levadura seca, mínimamente de tipo terpenico; correcto, juicio general: correcto	casi incolore, casi claro, correcto - aún correcto (color) olor: poco intenso, mínimamente de tipo levadura seca, mínimamente de tipo terpenico; correcto, juicio general: correcto -aún correcto (color)

Soluciones de polímero acuosas, obtenidas según los ejemplos de acuerdo con la invención 3 y 4 y una solución obtenida según el ejemplo comparativo 3a

olor, Claridad y color - al 5% en peso Contenido de sólidos de polímero			
Polímero	tras preparación	tras 4 semanas de almacenamiento a	
		25 °C	40 °C
Solución del ejemplo 3a	claro, mínimamente amarillento aún correcto, olor: poco intenso, no enmohecido, ligeramente floral, fresco, agradable, correcto, juicio general: aún correcto	mínimamente amarillento, caso extremo claro, correcto, (color) olor: poco intenso, fresco, ligeramente de tipo terpenico, correcto, juicio general: no correcto (color)	ligeramente amarillento-amarillento, claro; no correcto (color) olor: poco intenso, mínimamente de tipo terpenico, mínimamente floral, no enmohecido, sin harina de maíz correcto, juicio general: no correcto (color)
Solución del ejemplo 3	claro, incolore, correcto, olor: poco intenso, mínimamente de levadura seca, agradable, poco intenso/mejor que el estándar, correcto, juicio general: correcto	claro, incolore, correcto, olor: poco intenso, mínimamente floral, de tipo terpenico, fresco; correcto, juicio general: correcto	claro, incolore, correcto, olor: poco intenso, mínimamente de tipo terpenico, no enmohecido, sin harina de maíz, fresco; correcto, juicio general: correcto
Solución del ejemplo 4	claro, incolore; correcto, olor: casi inodoro, olor mínimo a levadura seca, agradable, menos intenso/mejor que el estándar; correcto, juicio general: correcto	claro, incolore; correcto, olor: poco intenso, mínimamente de tipo terpenico, fresco, similar al estándar, correcto, juicio general: correcto	claro, incolore; correcto, olor: poco intenso, mínimamente de tipo terpenico, no enmohecido, sin harina de maíz, correcto, juicio general: correcto

5 Soluciones de polímero acuosas, obtenidas según los ejemplos de acuerdo con la invención 3 y 4 y una solución obtenida según el ejemplo comparativo 3a

Valor de pH - con contenido de sólidos de polímero como se recibió			
Polímero	tras preparación	tras 4 semanas de almacenamiento a	
		25 °C	40 °C
Solución del ejemplo 3a	4,7	4,7	4,6
Solución del ejemplo 3	7,25	7,7	7,3
Solución del ejemplo 4	7,5	7,9	7,75

Geles para el cabello de soluciones poliméricas			
PVP K 30	tras preparación	tras 4 semanas de almacenamiento a	
		25 °C	40 °C
Solución del ejemplo 3a	mínimamente amarillento, ligeramente azulado, gel sólido, no correcto (color) olor: típico carbopol; correcto, juicio general: incorrecto (color)	ligeramente amarillento, mínimamente azulado, gel todavía sólido; no correcto (color) olor: poco intenso, típicamente carbopol; correcto, juicio general: incorrecto (color)	amarillo, mínimamente azulado, gel todavía sólido; no correcto (color), olor: olor más intenso a carbopol; aún correcto, juicio general: incorrecto (color)
Solución del ejemplo 3	incolore, ligeramente azulado, gel sólido; correcto, olor: poco intenso, típicamente carbopol; correcto, juicio general: correcto	absolutamente incolore, ligeramente azulado, gel sólido, correcto, olor: poco intenso, típicamente carbopol; correcto, juicio general: correcto	incolore, mínimamente azulado, gel sólido; correcto, poco intenso, típicamente carbopol; correcto, juicio general: correcto
Solución del ejemplo 4	incolore, ligeramente azulado, gel sólido; correcto, olor: poco intenso, típicamente carbopol; correcto, juicio general: correcto	incolore, mínimamente azulado, gel sólido; correcto, olor: poco intenso, típicamente carbopol; correcto, juicio general: correcto	incolore, ligeramente azulado, gel sólido; correcto, olor: poco intenso, típicamente carbopol; correcto, juicio general: correcto

5 % de contenido de polímero, en Carbopol 980 (0,5 %). Todos los ensayos se producen con la misma formulación de gel de base. Gel de base ajustado con trietilamina a pH 7, conservado con Euxyl K 100.

Geles para el cabello de soluciones poliméricas. Estabilidad durante el almacenamiento

5 % de contenido de polímero, en Carbopol 980 (0,5 %). Todos los ensayos se producen con la misma formulación de gel de base.

Gel de base ajustado con trietilamina a pH 7, conservado con Euxyl K 100.

Polímero	tras preparación			
	Prueba de flexión valor medio [cN]**	Retención de rizos [%]	Viscosidad [mPas]	Valor de pH
Solución del ejemplo 3a	62 (58-67)	37	26700	6,5
Solución del ejemplo 3	87 (81-92)	39	23800	6,65
Solución del ejemplo 4	83 (79-87)	34	25050	6,65

\*\* Datos entre paréntesis: Intervalo de medición de al menos 5 mechones

Polímero	después de 4 semanas			
	Viscosidad [mPas]		Valor de pH	
	TA	40 °C	TA	40 °C
Solución del ejemplo 3a	23100	21650	6,5	6,5
Solución del ejemplo 3	22500	23000	6,6	6,6
Solución del ejemplo 4	24500	24850	6,7	6,6

Soluciones de polímero acuosas, obtenidas según los ejemplos de acuerdo con la invención 3 y 4 y una solución obtenida según el ejemplo comparativo 3a, después del secado para dar el polvo por medio de secado por pulverización al aire.

olor, color, capacidad de formación de polvo, fluidez			
Polímero	tras preparación	tras 4 semanas de almacenamiento a	
		25 °C	40 °C
Polímero del Ejemplo 3a	mínimamente amarillento, polvo cristalino, muy fluido, con formación de polvo; aún correcto, olor: casi inodoro; correcto, juicio general: aún correcto	casi blanco-mínimamente color crema, buena fluidez, mínimamente con formación de polvo; correcto, olor: casi inodoro, mínimamente enmohecido; correcto, juicio general: correcto	color crema-mínimamente amarillento, buena fluidez, con formación de polvo ligera; aún correcto (color) olor: casi inodoro; correcto, juicio general: aún correcto (color)
Polímero del Ejemplo 3	blanco, cristalino, polvo muy fluido, con formación de polvo ligera, correcto; Olor: casi inodoro; correcto, juicio general: correcto	casi blanco, buena fluidez, en comparación con el estándar, apenas con formación de polvo; correcto, olor: poco intenso, mínimamente enmohecido/de tipo harina de maíz, aún correcto, juicio general: correcto	casi blanco-mínimamente color crema, mejor que el estándar, buena fluidez, apenas con formación de polvo, correcto, olor: casi inodoro; correcto, juicio general: correcto
Polímero del Ejemplo 4	blanco, cristalino, polvo muy fluido, con formación de polvo ligera, correcto, olor: casi inodoro; correcto, juicio general: correcto	casi blanco, buena fluidez, en comparación con el estándar, mínimamente con formación de polvo; correcto, olor: poco intenso, apenas enmohecido; correcto, juicio general: correcto	casi blanco-mínimamente color crema, buena fluidez, mínimamente con formación de polvo; correcto, olor: casi inodoro; correcto, juicio general: correcto

Soluciones de polímero acuosas, obtenidas según los ejemplos de acuerdo con la invención 3 y 4 y una solución obtenida según el ejemplo comparativo 3a, después del secado para dar el polvo por medio de secado por pulverización al aire y redissolver el polvo para dar una solución acuosa

olor, Claridad y color - al 5% en peso Contenido de sólidos de polímero			
Polímero	tras preparación	tras 4 semanas de almacenamiento a	
		25 °C	40 °C
Polímero del Ejemplo 3a	mínimamente amarillento (mejor que la solución estándar), claro; aún correcto, olor: casi inodoro, mínimamente de tipo terpénico, fresco, agradable; correcto, juicio general: aún correcto	mínimamente amarillento, caso extremo claro, correcto, (color) olor: poco intenso, mínimamente de tipo terpénico, mínimamente floral; correcto, juicio general: caso extremo-no correcto (color)	mínimamente amarillento, en comparación con el estándar, claro; caso extremo-no correcto (color) olor: poco intenso, mínimamente de tipo terpénico, mínimamente floral; correcto, juicio general: caso extremo-no correcto (color)
Polímero del Ejemplo 3	incoloro, claro; correcto, olor: poco intenso, no enmohecido, mínimamente afrutado, agradable; correcto, juicio general: correcto	incoloro, claro; correcto, olor: poco intenso, mínimamente de tipo terpénico, mínimamente floral, ligeramente dulce; correcto, juicio general: correcto	incoloro, claro; correcto, olor: poco intenso, mínimamente de tipo terpénico, mínimamente floral; correcto, juicio general: correcto
Polímero del Ejemplo 4	incoloro, claro; correcto, olor: casi inodoro, mínimamente de tipo terpénico, fresco, agradable; correcto, juicio general: correcto	incoloro, claro; correcto, olor: casi inodoro; correcto, juicio general: correcto	incoloro, claro; correcto, olor: casi inodoro; correcto, juicio general: correcto

valor de pH al 5 % en peso Contenido de sólidos de polímero			
Polímero	tras preparación	tras 4 semanas de almacenamiento a	
		25 °C	40 °C
Polímero del Ejemplo 3a	3,8	3,7	3,6
Polímero del Ejemplo 3	3,8	3,5	3,45
Polímero del Ejemplo 4	3,45	3,2	3,2

Geles para el cabello de polvos - estabilidad durante el almacenamiento Soluciones acuosas de polímero, obtenidas según los ejemplos de acuerdo con la invención 3 y 4 y una solución obtenida según el ejemplo comparativo 3a, después del secado para dar el polvo por medio de secado por pulverización al aire y redisolver el polvo para dar una solución acuosa.

- 5 5 % de contenido de polímero, en Carbopol 980 (0,5 %). Todos los ensayos se producen con la misma formulación de gel de base. Gel de base ajustado con trietilamina a pH 7, conservado con Euxyl K 100.

Polímero	tras preparación	tras 4 semanas de almacenamiento a	
		25 °C	40 °C
Polímero del Ejemplo 3a	mínimamente amarillento (menos amarillento que el estándar K30L), azulado, gel todavía sólido; aun correcto, poco intenso, típicamente carbopol; correcto, juicio general: aún correcto	mínimamente amarillento, ligeramente azulado, gel que fluye fácilmente; no correcto (viscosidad y color) poco intenso, típicamente carbopol; correcto, juicio general: no correcto (viscosidad, color)	amarillento, ligeramente azulado, gel que fluye fácilmente no correcto (viscosidad y color) olor más intenso a carbopol, aún correcto, juicio general: no correcto (viscosidad, color)
Polímero del Ejemplo 3	incolore, casi claro mínimamente azulado, gel sólido; correcto, poco intenso, típicamente carbopol; correcto, juicio general: correcto (mejor que el estándar en viscosidad y turbidez)	casi incolore/mínimamente amarillento, casi claro, gel sólido; correcto, poco intenso, típicamente carbopol; correcto, juicio general: correcto	casi incolore, mínimamente azulado, gel sólido, correcto; poco intenso, típicamente carbopol; correcto, juicio general: correcto
Polímero del Ejemplo 4	mínimamente amarillento, casi claro/mínimamente azulado, gel todavía sólido; aun correcto, poco intenso, típicamente carbopol; correcto, juicio general: aún correcto (color)	casi incolore/mínimamente amarillento, casi claro/mínimamente azulado, gel sólido; correcto-aún correcto (color) poco intenso, típicamente carbopol; correcto, juicio general: correcto -aún correcto (color)	casi incolore/mínimamente amarillento, casi claro/mínimamente azulado, gel sólido, correcto-aún correcto (color) poco intenso, típicamente carbopol; correcto, juicio general: correcto -aún correcto (color)

Polímero	tras preparación			
	Prueba de flexión valor medio [cN]**	Retención de rizos [%]	Viscosidad [mPas]	Valor de pH
Polímero del Ejemplo 3a	67 (63-71)	33	19100	6,5
Polímero del Ejemplo 3	90 (86-95)	34	25350	6,55
Polímero del Ejemplo 4	91 (88-95)	33	24250	6,5

\*\* Datos entre paréntesis: Intervalo de medición de al menos 5 mechones

Polímero	después de 4 semanas			
	Viscosidad [mPas]		Valor de pH	
	TA	40 °C	TA	40 °C
Polímero del Ejemplo 3a	14850	13800	6,35	6,4
Polímero del Ejemplo 3	24300	25100	6,5	6,5
Polímero del Ejemplo 4	23050	23450	6,3	6,4

- 10 Comparación con el documento DE 10 2005 00 5974 (ejemplo 3 del documento DE 10 2005 00 5974, que divulga este ejemplo en comparación con el documento GB 836.831).

Una solución acuosa al 20 % de polivinilpirrolidona con un valor de K de 30 (medido en una solución acuosa al 1 %

5 en peso) se mezcló a 80 °C con dióxido de azufre al 0,1 % en peso con respecto al polímero (en forma de una solución al 6 % de dióxido de azufre en agua) 10 y la solución se agitó durante una hora. A continuación se enfrió la solución a 40 °C y se secó por pulverización. La polivinilpirrolidona en polvo se soldó a continuación en sacos de lámina compuesta de aluminio, inundándose antes de la soldadura el saco lleno dos veces con nitrógeno y almacenándose y en 15 condiciones diferentes. Además, las muestras también se soldaron con aire y a continuación se almacenaron a 25 °C. El contenido de peróxido se determinó inmediatamente después del tratamiento así como después de tres y seis meses de almacenamiento.

Tabla: Ejemplo 3 del documento DE 10 2005 00 5974; Contenido de peróxido en ppm (con respecto al contenido de sólidos de polímero)

	Embalaje bajo		
	aire	Nitrógeno	Nitrógeno
Almacenamiento a	25 °C	a 25 °C / 60 % de HR	a 40 °C / 75 % de HR
nulo	< 1	< 1	< 1
3 meses	339	383	390
6 meses	458	459	354

10 El contenido de peróxido es una medida de la oxidación del polímero. Según el conocimiento especializado bien conocido, se genera una coloración amarilla en PVP a través de la oxidación. Los altos contenidos de peróxido de los ensayos del documento DE 10 2005 00 5974 se correlacionan con altos valores de color. Esto muestra que la adición de dióxido de azufre solo no conduce a buenos valores de color y, en particular, no conduce a una buena estabilidad de almacenamiento.

15 Comparación con el documento GB 836.831

De acuerdo con el documento GB 836,831, se determinaron los valores de pH de soluciones acuosas de PVP con un valor de K de 30: La solución presentaba un contenido de sólidos del 10 por ciento en peso con respecto al polímero sólido. Entonces se ajustó el valor de pH de la solución por medio de trietanolamina a 8,01 y esta solución se mezcló con un 0,5 por ciento en peso dióxido de azufre o hidrogenosulfito de sodio (con respecto a polímero sólido).

20 El valor de pH en el caso del uso de dióxido de azufre ascendió a 7,76, en el caso del uso de hidrogenosulfito de sodio 7,68.

Esto muestra que en los ensayos de acuerdo con el documento GB 836.831 prácticamente no se logra una disminución del valor de pH mediante la adición del componente de azufre. Por lo tanto, mediante la única adición del componente de azufre no se consigue una disminución del valor de pH, al que tendría lugar una hidrólisis ácida.

25

Forma de realización n.º	Basado en la forma de realización n.º	Visión general de las formas de realización de acuerdo con la invención											¿Procedimiento que consiste solo en las etapas a) a h)?				
		Etapas realizadas							Base en la etapa b)	Componente de azufre en la etapa e)							
		a	b	c	d	e	d (1)	f				g		h			
A1		X	o	o	o	X	o	o	o	o	o	o	o	o	o		
A2		X	X	o	o	X	o	X	o	X	o	o	o	o	o	o	
1		X	X	o	X	X	o	X	o	X	o	o	o	o	o	o	
2		X	X	o	X	X	o	X	o	X	o	o	o	o	o	o	
3		X	X	o	X	X	o	X	o	X	o	o	o	o	o	o	
4		X	X	o	X	X	o	X	o	X	o	o	o	o	o	o	
5		X	X	n	X	X	o	X	o	X	o	o	o	o	o	o	
6		X	X	n	X	X	o	X	o	X	o	o	o	o	o	o	
7		X	X	n	X	X	o	X	o	X	o	o	o	o	o	o	
8	1	X	X	o	X	X	o	X	o	X	o	o	o	o	o	o	
9	2	X	X	o	X	X	o	X	o	X	o	o	o	o	o	o	
10	3	X	X	o	X	X	o	X	o	X	o	o	o	o	o	o	
11	4	X	X	o	X	X	o	X	o	X	o	o	o	o	o	o	
12	5	X	X	n	X	X	o	X	o	X	o	o	o	o	o	o	
13	6	X	X	n	X	X	o	X	o	X	o	o	o	o	o	o	
14	7	X	X	n	X	X	o	X	o	X	o	o	o	o	o	o	
15	1	X	X	o	X	X	o	X	o	X	o	o	o	o	o	o	
16	2	X	X	o	X	X	o	X	o	X	o	o	o	o	o	o	
17	3	X	X	o	X	X	o	X	o	X	o	o	o	o	o	o	
18	4	X	X	o	X	X	o	X	o	X	o	o	o	o	o	o	
19	5	X	X	n	X	X	o	X	o	X	o	o	o	o	o	o	
20	6	X	X	n	X	X	o	X	o	X	o	o	o	o	o	o	
21	7	X	X	n	X	X	o	X	o	X	o	o	o	o	o	o	
22	1	X	X	o	X	X	o	X	o	X	o	o	o	o	o	o	
23	2	X	X	o	X	X	o	X	o	X	o	o	o	o	o	o	
24	3	X	X	o	X	X	o	X	o	X	o	o	o	o	o	o	
25	4	X	X	o	X	X	o	X	o	X	o	o	o	o	o	o	
26	5	X	X	n	X	X	o	X	o	X	o	o	o	o	o	o	
27	6	X	X	n	X	X	o	X	o	X	o	o	o	o	o	o	
28	7	X	X	n	X	X	o	X	o	X	o	o	o	o	o	o	
29	8	X	X	o	X	X	o	X	o	X	o	o	o	o	o	o	
30	9	X	X	o	X	X	o	X	o	X	o	o	o	o	o	o	
31	10	X	X	o	X	X	o	X	o	X	o	o	o	o	o	o	
32	11	X	X	o	X	X	o	X	o	X	o	o	o	o	o	o	
		Etapas realizadas															
33	12	X	X	n	X	X	o	X	o	X	o	o	o	o	o	o	
34	13	X	X	n	X	X	o	X	o	X	o	o	o	o	o	o	
35	14	X	X	n	X	X	o	X	o	X	o	o	o	o	o	o	

(continuación)

Forma de realización n.º	Basado en la forma de realización n.º	Etapas realizadas										Base en la etapa b)	Componente de azufre en la etapa e)	¿Procedimiento que consiste solo en las etapas a) a h)?	
		a	b	c	d	e	d (1)	f	g	h					
36	15	X	X	o	X	X	o	o	o	o		NH3	SO2		
37	16	X	X	o	X	X	o	X	o	o		NH3	SO2		
38	17	X	X	o	X	X	o	X	o	o		NH3	SO2		
39	18	X	X	o	X	X	o	o	o	X		NH3	SO2		
40	19	X	X	n	X	X	o	o	o	o		NH3	SO2		
41	20	X	X	n	X	X	o	X	X	X		NH3	SO2		
42	21	X	X	n	X	X	X	X	X	X		NH3	SO2		
43	1	X	X	o	X	X	o	X	o	o		bw	SW	sí	
44	2	X	X	o	X	X	o	X	o	o		bw	SW	sí	
45	3	X	X	o	X	X	o	X	o	o		bw	SW	sí	
46	4	X	X	o	X	X	o	X	o	X		bw	SW	sí	
47	5	X	X	n	X	X	o	X	o	o		bw	SW	sí	
48	6	X	X	n	X	X	o	X	X	X		bw	SW	sí	
49	7	X	X	n	X	X	X	X	X	X		bw	SW	sí	
50	8	X	X	o	X	X	o	X	o	o		AHC	SW	sí	
51	9	X	X	o	X	X	o	X	o	o		AHC	SW	sí	
52	10	X	X	o	X	X	o	X	o	o		AHC	SW	sí	
53	11	X	X	o	X	X	o	X	o	X		AHC	SW	sí	
54	12	X	X	n	X	X	o	X	o	o		AHC	SW	sí	
55	13	X	X	n	X	X	o	X	X	X		AHC	SW	sí	
56	14	X	X	n	X	X	X	X	X	X		AHC	SW	sí	
57	15	X	X	o	X	X	o	X	o	o		NH3	SW	sí	
58	16	X	X	o	X	X	o	X	o	o		NH3	SW	sí	
59	17	X	X	o	X	X	o	X	o	o		NH3	SW	sí	
60	18	X	X	o	X	X	o	X	o	X		NH3	SW	sí	
61	19	X	X	n	X	X	o	X	o	o		NH3	SW	sí	
62	20	X	X	n	X	X	o	X	o	X		NH3	SW	sí	
63	21	X	X	n	X	X	X	X	X	X		NH3	SW	sí	
64	22	X	X	o	X	X	o	X	o	o		bw	SO2	sí	
65	23	X	X	o	X	X	o	X	o	o		bw	SO2	sí	
66	24	X	X	o	X	X	o	X	o	o		bw	SO2	sí	
67	25	X	X	o	X	X	o	X	o	X		bw	SO2	sí	
Etapas realizadas															
68	26	X	X	n	X	X	X	X	o	o		bw	SO2	sí	
69	27	X	X	n	X	X	o	X	X	X		bw	SO2	sí	
70	28	X	X	n	X	X	X	X	X	X		bw	SO2	sí	
71	29	X	X	o	X	X	o	X	o	o		AHC	SO2	sí	
72	30	X	X	X	X	X	X	X	o	o		AHC	SO2	sí	

(continuación)

Forma de realización n.º	Basado en la forma de realización n.º	Etapas realizadas										Base en la etapa b)	Componente de azufre en la etapa e)	¿Procedimiento que consiste solo en las etapas a) a h)?	
		a	b	c	d	e	d (1))	f	g	h					
73		X	X	0	X	X	0	0	X	0	X	0	AHC	SO2	si
74		X	X	0	X	X	0	0	0	0	0	X	AHC	SO2	si
75		X	X	n	X	X	0	0	0	0	0	0	AHC	SO2	si
76		X	X	n	X	X	0	0	X	0	X	X	AHC	SO2	si
77		X	X	n	X	X	0	0	X	0	X	X	AHC	SO2	si
78		X	X	0	X	X	0	0	0	0	0	0	NH3	SO2	si
79		X	X	0	X	X	0	0	X	0	0	0	NH3	SO2	si
80		X	X	0	X	0	X	0	0	0	0	0	NH3	SO2	si
81		X	X	0	X	0	X	0	0	0	0	X	NH3	SO2	si
82		X	X	n	X	X	0	0	0	0	0	0	NH3	SO2	si
83		X	X	n	X	X	0	0	X	0	X	X	NH3	SO2	si
84		X	X	n	X	X	0	0	X	0	X	X	NH3	SO2	si

x = se lleva a cabo  
 n = no se lleva a cabo  
 0 = opcionalmente  
 AHC = hidrogenocarbonato de amonio  
 NH3 = amoniaco  
 SO2 = dióxido de azufre  
 bw = base seleccionable libremente en el contexto de la divulgación  
 sw = componente de azufre seleccionable libremente en el contexto de la divulgación

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la producción de un polímero de vinil-lactama con valores de K de 10 a 150, que comprende las siguientes etapas de procedimiento a) a h), con
  - 5 a) polimerización de una o varias N-vinil-lactamas y opcionalmente monómeros adicionales por medio de polimerización por radicales libres con un iniciador formador de radicales en un líquido acuoso, en el que el procedimiento de polimerización se lleva a cabo como procedimiento discontinuo, como procedimiento semidiscontinuo o como procedimiento continuo, en el que el contenido de iniciador asciende a del 0,01 al 10 por ciento en peso con respecto a la cantidad de monómeros,
  - 10 b) uso de al menos una base para mantener el valor de pH durante la polimerización en un intervalo de 5 a 11;
  - 10 c) polimerización posterior opcional, pudiendo añadirse iniciador adicional;
  - d) purificación opcional por medio de arrastre con gas, destilación térmica y/o destilación de vapor de agua;
  - 15 e) tratamiento del polímero de vinil-lactama con un componente de azufre, estando seleccionado el componente de azufre del grupo que consiste en ácido sulfuroso, dióxido de azufre y una o varias sales del ácido sulfuroso, en donde el valor de pH de una fase que contiene agua, con la que entra en contacto el polímero durante el tratamiento con el componente de azufre, presenta un valor inferior a 5, y mantener en contacto el polímero con la fase que contiene agua que contiene el componente de azufre a este valor de pH durante un periodo de tiempo entre 10 minutos y 5 horas y a continuación repetición opcional de la etapa d);
  - 15 f) adición opcional de al menos una base para el ajuste de un valor de pH deseado en el intervalo de 4 a 9;
  - 20 g) purificación opcional por medio de filtración;
  - h) secado opcional para dar un polvo fluido.
2. Procedimiento según la reivindicación 1 o en el que en la etapa f) se emplea una base seleccionada del grupo que consiste en amoniaco, (hidrogeno)carbonato de amonio, trietilamina o trietanolamina.
3. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 2, en el que en la etapa g) se usa un filtro mecánico.
4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, en el que en la etapa h) se usa un procedimiento de secado por pulverización o un procedimiento de secado por superficie de contacto y se obtiene un polvo de polímero seco.
- 25 5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, en el que no se realiza ninguna polimerización posterior (etapa c)).
6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, en el que en la etapa f) se emplea una base seleccionada del grupo que consiste en amoniaco, (hidrogeno)carbonato de amonio, trietilamina o trietanolamina, en la etapa g) se usa un filtro mecánico y en la etapa h) se usa un procedimiento de secado por pulverización o un procedimiento de secado por superficie de contacto.
- 30 7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, en el que no se lleva a cabo ninguna polimerización posterior (etapa c)), en la etapa f) se emplea una base seleccionada del grupo que consiste en amoniaco, (hidrogeno)carbonato de amonio, trietilamina o trietanolamina, en la etapa g) se usa un filtro mecánico y en la etapa h) se usa un procedimiento de secado por pulverización o un procedimiento de secado por superficie de contacto, y tras la etapa e) se lleva a cabo una etapa de purificación adicional d).
- 35 8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, en el que como base en la etapa b) se usa hidrogenocarbonato de amonio, carbonato de amonio o amoniaco.
9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, en el que como componente de azufre en la etapa e) se usa dióxido de azufre en solución acuosa.
- 40 10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, en el que el procedimiento se compone solo de las etapas a) a h) inclusive la repetición opcional de la etapa d) tras la etapa e) y no están incluidas etapas adicionales.
11. Polímero de vinil-lactama que puede obtenerse según un procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 10, en el que polímero es casi incoloro también a del 30 al 45 por ciento en peso de polímero en solución acuosa, presenta un contenido de monómero residual de como máximo 100 ppm, el contenido de ácido fórmico asciende a menos de 2000 ppm y el "contenido de cenizas de sulfato" asciende a lo sumo al 0,05 por ciento en peso, dando una solución acuosa clara sin turbidez, las soluciones acuosas no presentan ninguna variación de la viscosidad relevante desde el punto de vista de la técnica de medición durante el almacenamiento a temperatura ambiente (25 °C) y uno olor ligero o casi inexistente, denominado "olor propio típico" y apenas forman polvo.
- 45 12. Uso de un polímero de vinil-lactama según la reivindicación 11 en preparaciones cosméticas o farmacéuticas, preparaciones de principios activos agrícolas, preparaciones en el sector de los productos alimenticios, productos
- 50

alimenticios para animales, complemento alimenticio o complemento alimenticio para animales así como para aplicaciones técnicas tales como técnica médica.

13. Membrana para la purificación de líquidos, en particular membrana de diálisis, que contiene un polímero de vinil-lactama según la reivindicación 11.

5 14. Gel para el cabello que contiene polímero de vinil-lactama según la reivindicación 11.