



Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

Organización CSA Ltda

INVENTARIO

**SOLICITUD
PATENTE DE INVENCION**

CD

00-10198

21. EXPEDIENTE No.

54. TITULO

PROCESO CONTINUO PARA PREPARAR UN LATEX DE POLIURETANO

51. CLASIFICACION INTERNACIONAL

008 J 3/02

71. SOLICITANTE

THE DOW CHEMICAL COMPANY

DOMICILIO

EMILIO FERRERO

Código No. 1092

74. APODERADO

22. SANTAFE DE BOGOTA, D.C.

00 02 15

82
7864



00 10198

TRAMITE: 02 EVENTO: 01 ACTUACION: 01

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO
Radicacion : 00010198 00000000
Fecha (AMD): 2000-02-15 16:31:12
Tramite : 002 PATENTES D 1 REGISTRO/ 411 PRESENTAC
Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

Folios: 72

DATOS DEL SOLICITANTE

(71) Nombres y Apellidos o Razón Social

THE DOW CHEMICAL COMPANY

No. de Identificación

Representante Legal (Persona Jurídica)

País de Domicilio

Estados Unidos de América

Departamento o Estado

Michigan 48640

Dirección

2030 Dow Center, Abbot Road,

Ciudad

Midland

(74) DATOS DEL APODERADO

Nombre

EMILIO FERRERO

Dirección y Domicilio

Carrera 4 No. 72-35 Piso 4o.,

Ciudad

BOGOTA, COLOMBIA

DATOS DEL INVENTOR

(72) Nombre del Inventor (es)

1- Kenneth W. SKAGGS

2- Paul T. LOUKS

3- Rick L. TABOR

4- Wayne R. WILLKOMM

Identificación

1- 116 Arrow Wood Street, Lake Jackson, Texas 77566,

2- 5843 Thistle Drive, Saginaw, Michigan 48603,

3- 4126 Jetty Terrace Circle, Missouri City, Texas 77459,

Dirección

4- 306 Live Oak Lane, Lake Jackson, Texas 77566,

Estados Unidos de América, respectivamente.

Ciudad

DATOS DE LA PATENTE DE INVENCION

(54) Título de la Invención

**PROCESO CONTINUO PARA PREPARAR UN
LATEX DE POLIURETANO**

PRIORIDAD REIVINDICADA

SI ☒

NO ☐

TIPO DE PRIORIDAD

ANDINA ☐

UNIONISTA ☒

(33) País

Fecha

No. Solicitud

US

16 de Febrero de 1999

09/250,640

Convención de París.

Para Publicar a los

☐ 6 meses

☐ 12 meses

☒ 18 meses a partir de la fecha de la presente solicitud.

Colo: 00286-801-101-2

UB/IMP/134 CACION INTERNACIONAL

COE J 3/02

RESUMEN CON EL OBJETO Y LA FINALIDAD DE LA INVENCION

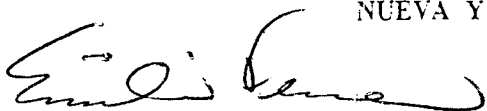
La presente invención se refiere a un látex de poliuretano/urea/tiourea teniendo un polidispersidad de peso molecular estrecha y un tamaño de partícula de sub-micra se puede hacer preparando primero un látex con un alto contenido de sólidos (de entre aproximadamente 65% y 74% de sólidos) de un prepolímero de poliuretano/urea/tiourea, después poniendo en contacto la emulsión con un reactivo de extensión de cadena bajo condiciones tales que se forma el látex de polímero.

ANEXOS DE LA SOLICITUD

Certificado de Existencia y Representación Legal cuando el solicitante sea Persona Jurídica	☒
Los poderes debidamente otorgados, o mención de su protocolización ante la SIC	☒
Recibo de la tasa respectiva <i>por v/n de \$608.000</i>	☒
Recibo de la tasa por concepto de excedente de palabras en la publicación	☐
Si se reivindica prioridad Andina:	
Copia de la primera solicitud	☐
Traducción oficial	☐
Si se reivindica prioridad Unionista:	
Copia certificada de la primera solicitud: <i>Norteamericana No. 09/250.640</i>	☒
Nota: Debe presentarse dentro de los tres (3) meses, contados a partir de la fecha de radicación de la solicitud posterior	
Traducción simple	☒
Capítulo descriptivo	☒
Dibujos, planos necesarios	☐
Capítulo reivindicatorio	☒
Tarjeta archivo propietarios según formato	☒
Tarjeta archivo temático según formato	☒
Extracto para publicación según formato	☒
Arte final 12 x 12 cms Y 6x6 cms	☐
Otros Documentos	☐

SOLICITO LA CONCESION DE LA PATENTE DE INVENCION Y DECLARO QUE LA INVENCION ES
NUEVA Y DE MI PROPIEDAD

FIRMA



NOMBRE EMILIO FERRERO

CC. 438.019 de Usaquén

T.P.No. 31.929

08

PROCESO CONTINUO PARA PREPARAR UN LÁTEX DE
POLIURETANO

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

5

Esta invención se refiere a látex de poliuretano/urea/tiourea preparados a partir de un prepolímero de uretano/urea/tiourea.

Los látex de poliuretano/urea/tiourea generalmente se preparan extendiendo la cadena del producto de reacción de un diisocianato orgánico y un compuesto orgánico que tenga dos átomos de hidrógeno activo tales como glicoles polialquilénicos, glicoles de éter poli(alquilénico-tioéter alquilénico), resinas alquidálicas, poliésteres y amidas de poliéster. El diisocianato es utilizado en un exceso estequiométrico de manera que el producto de reacción, también

10 orgánico y un compuesto orgánico que tenga dos átomos de hidrógeno activo tales como glicoles polialquilénicos, glicoles de éter poli(alquilénico-tioéter alquilénico), resinas alquidálicas, poliésteres y amidas de poliéster. El diisocianato es utilizado en un exceso estequiométrico de manera que el producto de reacción, también

15 denominado como un prepolímero de poliuretano/urea/tiourea, es isocianato terminado. El prepolímero típicamente se prepara en presencia de un solvente. Ejemplos de preparaciones de prepolímero de poliuretano se describen en las patentes de E.U.A. 3,178,310; 3,919,173; 4,442,259; 4,444,976; y 4,742,095, entre otras.

20 La patente de E.U.A. 3,294,724 describe la preparación de un látex de uretano de formación de película a través de la extensión de cadena del prepolímero terminado con isocianato con un compuesto de piperazina. Primero, el prepolímero se prepara haciendo reaccionar un glicol de éter polialquilénico con un diisocianato.

25 Después se forma una emulsión de prepolímero, después de esto un

compuesto de piperazina disuelto en agua fría es agregado a la emulsión con agitación para formar un látex de cadena extendida, estable. Un solvente, tal como tolueno o ciclohexanona, es utilizado ya sea en el paso para formar el prepolímero o en el paso de
5 extensión de cadena.

El contenido de sólidos de un látex de poliuretano típico tiende a estar en la escala de aproximadamente 30 a 40% en peso. Por ejemplo, la patente de E.U.A. 4,742,095 describe la preparación de un látex de poliuretano teniendo un contenido de sólidos tan alto
10 como 41% en peso. Para reducir al mínimo los costos de transporte y los tiempos de secado, es deseable preparar un látex de poliuretano que incrementa al máximo el contenido de sólidos son tener que recurrir a medios de concentración convencionales tales como la evaporación del agua.

Podría ser ventajoso preparar un látex de poliuretano/urea/tiourea en ausencia substancial de cualquier solvente orgánico auxiliar. Además, podría ser ventajoso preparar dicho látex teniendo un alto contenido de sólidos, con un tamaño de partícula controlado, y una distribución de tamaño de partícula estrecho. Finalmente,
20 podría ser deseable preparar un látex de poliuretano a partir de materiales de partida menos costosos tales como diisocianatos aromáticos. Dicho látex puede ser particularmente útil como un respaldo para alfombras.

En un aspecto, la presente invención es un proceso para
25 preparar un látex de poliuretano/urea/tiourea, que comprende los

pasos de: a) sumergir continuamente, en presencia de una cantidad emulsificante y estabilizadora de un agente tensoactivo, una primera corriente conteniendo agua fluyendo a una velocidad r_1 , junto con una segunda corriente conteniendo un prepolímero de poliuretano/urea/tiourea fluyendo a una velocidad r_2 , para formar un prepolímero de látex de poliuretano/urea/tiourea; y b) poner en contacto el prepolímero de látex con un reactivo de extensión de cadena bajo condiciones tales que se forma un látex de poliuretano/urea/tiourea, en donde la relación de $r_2:r_1$ es no menor que 65:35 y menor que una relación requerida para hacer una emulsión de HIPR de agua continua.

El látex de poliuretano/urea/tiourea de la presente invención se puede preparar sumergiendo primero, en presencia de una cantidad estabilizadora de un agente tensoactivo, una primera corriente conteniendo agua y fluyendo a una velocidad r_1 , con una segunda corriente conteniendo un prepolímero de poliuretano/urea/tiourea y fluyendo a una velocidad r_2 , en donde la relación de $r_2:r_1$ es no menor que 65:35, preferiblemente no menor que 70:30, y menor que la relación requerida para hacer una emulsión de HIPR de fase de agua continua (es decir, aproximadamente 74:26), para formar un prepolímero de látex con un alto contenido de sólidos. El prepolímero de látex después se pone en contacto con un reactivo de extensión de cadena bajo condiciones tales que se forma un látex de poliuretano/urea/tiourea.

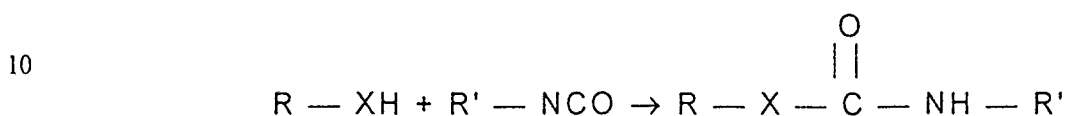
El prepolímero de poliuretano/urea/tiourea puede ser preparado

a través de cualquier método adecuado tales como aquellos bien conocidos en la técnica. El prepolímero preferiblemente se prepara poniendo en contacto un compuesto orgánico de alto peso molecular teniendo por lo menos dos átomos de hidrógeno activo con
5 poliisocianato suficiente y bajo condiciones que aseguran que el prepolímero es terminado con por lo menos dos grupos isocianato. La corriente que contiene el prepolímero también puede contener un pequeño porcentaje, preferiblemente menor que 20% molar, de un prepolímero que es terminado solamente por un grupo isocianato.

10 El poliisocianato de preferencia es un diisocianato orgánico, y puede ser aromático, alifático o cicloalifático, o una combinación de los mismos. Ejemplos representativos de diisocianatos adecuados para la preparación del prepolímero incluyen aquellos descritos en la patente de E.U.A. 3,294,724, columna 1, líneas 55 a 72, y columna 2,
15 líneas 1 a 9, así como la patente de E.U.A. 3,410,817, columna 2, líneas 62 a 72, y columna 3, líneas 1 a 24. Los diisocianatos preferidos incluyen 4,4'-diisocianatodifenilmetano, 2,4'-diisocianatodifenilmetano, diisocianato de isoforona, diisocianato de p-fenileno, diisocianato de 2,6-tolueno, polifenil polimetilen
20 poliisocianato, 1,3-bis(isocianatometil)ciclohexano, 1,4-diisocianatociclohexano, diisocianato de hexametileno, diisocianato de 1,5-naftaleno, diisocianato de 3,3'-dimetil-4-4'-bifenilo, 4,4'-diisocianatohexilmetano, 2,4'-diisocianatodiciclohexilmetano, y diisocianato de 2,4-tolueno, o combinaciones de éstos. Los
25 diisocianatos muy preferidos son 4,4'-diisocianatodiciclohexilmetano,

4,4'-diisocianatodifenilmetano, 2,4'-diisocianatodiciclohexilmetano y 2,4'-diisocianatodifenilmetano. Muy preferidos son 4,4'-diisocianatodifenilmetano y 2,4'-diisocianatodifenilmetano.

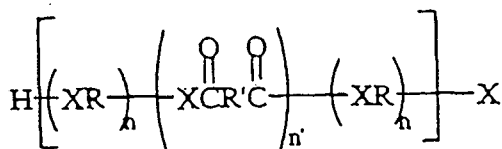
Como se utiliza en la presente, el término "grupo de hidrógeno activo" se refiere a un grupo que reacciona con un grupo isocianato para formar un grupo urea, un grupo tiourea o un grupo uretano como se ilustra por la reacción general:



en donde X es O, S, NH, o N, y R y R' son grupos de conexión, los cuales pueden ser alifáticos, aromáticos o cicloalifáticos, o combinaciones de los mismos. El compuesto orgánico de alto peso molecular con por lo menos dos átomos de hidrógeno activo tiene un peso molecular de no menos de 500 Daltons.

El compuesto orgánico de alto peso molecular que tiene por lo menos dos átomos de hidrógeno activo puede ser un poliol, una poliamida, un politiol o un compuesto conteniendo combinaciones de aminas, tioles y éteres. Preferiblemente, el compuesto orgánico de alto peso molecular que tiene por lo menos dos átomos de hidrógeno activo es un diol, una diamina, un ditiol, un alcohol-amina, un tiol-amina, o un alcohol-tiol, y tiene un peso molecular promedio en peso de no menos de 500. De preferencia, el compuesto orgánico de alto peso molecular que tiene por lo menos dos átomos de hidrógeno

activo es un poliol terminado en amina (comercialmente disponible como poliéter amina Jeffamina™ de Huntsman Corp.) o un éter de glicol polialquilénico o tioéter o poliéster poliol o politiol teniendo la fórmula general:



en donde cada R es independientemente un radical alquileno; R' es un radical alquileno o arileno; cada X es independientemente S u O, preferiblemente O; n es un entero positivo; y n' es un entero no negativo, siempre que n y n' sean suficientemente grandes para que el compuesto tenga un peso molecular promedio en peso de no menos de aproximadamente 500 Daltons, muy preferiblemente no menos de aproximadamente 750 Daltons, y de preferencia no menos de aproximadamente 1000 Daltons. De preferencia, el peso molecular promedio en peso del glicol polialquilénico es no mayor que aproximadamente 20,000 Daltons, de preferencia no mayor que aproximadamente 10,000 Daltons, preferiblemente no mayor que aproximadamente 5000 Daltons, y muy preferiblemente no mayor que aproximadamente 3000 Daltons. Los glicoles de éter polialquilénico y los poliéster polioles son preferidos. Ejemplos representativos de glicoles de éter polialquilénico son glicoles de éter polietilénico, glicoles de éter poli-1,2-propilénico, glicoles de éter politetrametilénico, glicoles de éter poli-1,2-dimetiletilénico, glicol de

éter poli-1,2-butilénico y glicoles de éter polidecametilénico. Los poliéster polioles incluyen adipato de polibutileno y tereftalato de polietileno.

Una pequeña cantidad de un compuesto de bajo peso molecular con por lo menos dos átomos de hidrógeno activo puede ser agregada junto con el compuesto orgánico de alto peso molecular que tiene por lo menos dos átomos de hidrógeno activo para incrementar la resistencia a la tensión del polímero resultante. El peso molecular del compuesto de bajo peso molecular que tiene por lo menos dos átomos de hidrógeno activo está en la escala de aproximadamente 62 Daltons a aproximadamente 400 Daltons, e incluye dioles, ditioles, diaminas, alcohol-aminas, alcohol-tioles y amina-tioles. Los dioles que incluyen glicol dietilénico, glicol etilénico y glicol dipropilénico son preferidos. La cantidad del compuesto orgánico de bajo peso molecular preferiblemente se agrega en una cantidad suficiente para incrementar ventajosamente la resistencia a la tensión del polímero resultante. Muy preferiblemente, la cantidad del compuesto orgánico de bajo peso molecular que tiene por lo menos dos átomos de hidrógeno activo es no menos de 0.5% en peso, muy preferiblemente no menos de 1% en peso basado en el peso de los compuestos totales que tienen átomos de hidrógeno activo; y muy preferiblemente no mayor que 10% en peso, de preferencia no mayor que 5% en peso basado en el peso de los compuestos totales que tienen átomos de hidrógeno activo.

De preferencia, la relación $\text{NCO}:\text{XH}$, en donde X es O u S,

preferiblemente O, es no menor que 1.1:1, muy preferiblemente no menos de 1.2:1 y preferiblemente no mayor que 5:1.

El prepolímero de poliuretano puede ser preparado a través de un proceso intermitente o continuo mediante métodos tales como aquellos bien conocidos en la técnica. Por ejemplo, un exceso estequiométrico de un diisocianato y un poliol puede ser introducido en corrientes separadas en un mezclador estático o uno activo, de preferencia en presencia de una cantidad activadora de un catalizador orgánico tal como octoato estanoso, y a una temperatura adecuada para la reacción controlada de los reactivos, típicamente de alrededor de 40°C a aproximadamente 100°C. La reacción se lleva a cabo a un término substancial en un reactor de flujo obturado para formar el prepolímero.

El agente tensoactivo algunas veces es utilizado como un concentrado en agua. En este caso, una corriente conteniendo el agente tensoactivo primero es ventajosamente sumergido en la corriente que contiene el prepolímero para formar una mezcla de prepolímero/agente tensoactivo. Aunque un látex de prepolímero se puede preparar en este paso individual, se prefiere que una corriente conteniendo el prepolímero y el agente tensoactivo sea sumergida con una corriente de agua para diluir el agente tensoactivo y crear el látex de prepolímero.

Cuando el agente tensoactivo es de 3% en peso del agente tensoactivo DeSULF™DBS-60T (el ingrediente activo es dodecylbencensulfonato de trietanolamina, una marca comercial de

DeForest Enterprise, Inc.), la relación preferida de $r_2:r_1$ es de aproximadamente 3.5:1 a aproximadamente 6:1 cuando se utiliza un agente dispersante IKA SD 41 Super Dispax™ (IKA WORKS, Inc.) y de aproximadamente 2:1 a aproximadamente 4:1 cuando se utiliza IKA DR 3-9 P.

Preferiblemente, para preparar la emulsión de HIPR, se utiliza un agente tensoactivo externo, el cual puede ser catiónico, aniónico o no iónico. Las clases adecuadas de agentes tensoactivos incluyen, pero no se restringen a, sulfatos de fenoles etoxilados tales como sal de poli(oxi-1,2-etanodiol) α -sulfo- ω (nonilfenoxi)amonio; sales de ácido graso de metal alcalino tales como oleatos y estearatos de metal alcalino; no iónicos de polioxilalquileno tales como óxido de polietileno, óxido de polipropileno, óxido de polibutileno, y copolímeros de los mismos; alcoxilatos de alcohol; ésteres de ácido graso etoxilado y etoxilatos de alquilfenol; laurilsulfatos de metal alcalino; laurilsulfatos de amina tales como laurilsulfato de trietanolamina; agentes tensoactivos de amonio cuaternario; alquilbencensulfonatos de metal alcalino tales como dodecilbencensulfonatos de sodio ramificados y lineales; alquilbencensulfonatos de amina tales como dodecilbencensulfonato de trietanolamina; agentes tensoactivos de fluorocarburo aniónicos y no iónicos tales como ésteres alquílicos fluorados y perfluoroalquil sulfonatos de metal alcalino; agentes tensoactivos de silicio orgánico tal como polidimetilsiloxanos modificados; y jabones de metal alcalino de resinas modificadas. Si el prepolímero es de auto-

emulsificación a través de la inclusión de grupos no iónicos, catiónicos o aniónicos de emulsificación, entonces puede o no puede ser necesario un agente tensoactivo externo.

En general, las concentraciones más altas de agente tensoactivo dan como resultado partículas de diámetro más pequeño, pero las concentraciones de agente tensoactivo que son demasiado altas tienden a afectar dañinamente las propiedades de productos tales como películas preparadas a partir de la emulsión de HIPR. Un experto en la técnica fácilmente puede determinar la concentración de agente tensoactivo apropiada para el uso final particular.

Aunque es posible primero disolver el prepolímero en un solvente para el prepolímero antes de la formación de la emulsión de HIPR, se prefiere preparar la emulsión de HIPR en ausencia substancial de un solvente, muy preferiblemente en ausencia de un solvente. Como se utiliza en la presente, el término "en ausencia substancial de un solvente" significa que un solvente para el prepolímero representa no más de 10% en peso, de preferencia no más de 5% en peso, preferiblemente no más de 1% en peso y muy preferiblemente no más de 0.1% en peso de la emulsión HIPR basado en el peso del prepolímero y el solvente.

La inclusión de un solvente por lo general agrega un gasto innecesario a la fabricación del producto de uso final. Además, la remoción del solvente, cuando es necesario obtener propiedades físicas aceptables del producto, también es un paso costoso así como consumidor de tiempo. De esta manera, un proceso preferido

de la presente invención representa un avance en la técnica de la preparación de látex de uretano.

También es posible, y puede ser deseable en algunos casos, formar un látex de prepolímero que no se prepare diluyendo una emulsión de HIPR, sino que más bien diluyendo un concentrado de látex de prepolímero que tenga una relación de aceite:agua que está fuera del límite inferior teórico de la emulsión de HIPR, y más alta que la relación de aceite:agua del látex de prepolímero subsecuentemente preparado. Sorprendentemente se ha descubierto que cuando se utiliza un agente de dispersión de diámetro grande (>60 mm), la relación preferida de $r_2:r_1$, en donde r_1 y r_2 cada se mide en unidades de masa/unidad de tiempo, es no menor que aproximadamente 2.0:1, preferiblemente no menos de 2.3:1 y muy preferiblemente no menos de 2.5:1, y menos de 4.0:1. dichas relaciones, entonces, podrían incluir concentrados de látex que no son emulsiones de HIPR, ya que las emulsiones de HIPR requieren de una relación de fase de dispersión a fase continua de por lo menos 74:26.

Un polímero de poliuretano/urea/tiourea puede prepararse poniendo en contacto el prepolímero con un reactivo de extensión de cadena, el cual sea un compuesto que contiene grupos funcionales que reaccionan con grupos isocianato para formar grupos uretano, urea o tiourea. Los reactivos de extensión de cadena son bien conocidos en la técnica.

La emulsión de HIPR o el concentrado de látex de prepolímero

preferiblemente se diluye con cantidades suficientes de agua para formar un látex de prepolímero teniendo una relación de fase de dispersión a fase acuosa que es menor que aproximadamente 3:1, de preferencia menor que 2.5:1. Aunque el agua puede ser utilizada
5 como un agente de extensión de cadena, otros agentes de extensión de cadena tales como poliaminas alifáticas, cicloalifáticas, aromáticas y alcohol-aminas, son preferidos para desarrollar el peso molecular. Por lo tanto, se prefiere que el látex de prepolímero esté en contacto con el reactivos de extensión de cadena preferido antes
10 de que se presente la reacción substancial entre el agua y el prepolímero, y puede ser deseable diluir la emulsión de HIPR o concentrado de látex de prepolímero con una solución conteniendo agua y el reactivo de extensión de cadena preferido, o agua y la adición concomitante del reactivo de extensión de cadena preferido.

15 Los reactivos de extensión de cadena muy preferidos son alcohol-monoaminas tales como monoetanolamina y dietanolamina, diaminas incluyendo hidracina, etilenodiamina, propilen-1,2-diamina, propilen-1,3-diamina, tetrametilenodiamina, hexametilenodiamina, 4,4'-dimetilamino-3,3'-dimetildifenilmetano, 4,4'-diaminodifenil-
20 metano, 2,4-diaminotolueno, 2,6-diaminotolueno, aminoetiletanolamina, y piperazina. Son muy preferidas las diaminas solubles en agua. La piperazina es un ejemplo de un agente de extensión de cadena preferido.

El reactivo de extensión de cadena preferiblemente es el
25 reactivo de limitación, ya que es deseable evitar el reactivo de

extensión de cadena residual, particularmente diamina, en el látex final. De esta manera, en un método preferido para preparar el látex de poliuretano/urea/tiourea, una solución acuosa de diamina se pone en contacto con un exceso estequiométrico de un látex del prepolímero (es decir, un exceso estequiométrico de grupos isocianato). Después que la diamina substancial y completamente reacciona, el látex resultante preferiblemente se deja reposar durante un tiempo suficientemente largo de manera que los grupos isocianato restantes reaccionan con el agua. El látex preferido es un látex de poliuretano/urea teniendo un tamaño de partícula promedio en volumen no mayor que aproximadamente 1 micra, muy preferiblemente no mayor que aproximadamente 0.5 micras y muy preferiblemente no mayor que aproximadamente 0.4 micras, con una polidispersidad que de preferencia es no mayor que aproximadamente 2, preferiblemente no mayor que aproximadamente 1.5 y muy preferiblemente no mayor que aproximadamente 1.3.

Se ha descubierto sorprendentemente que el tamaño de partícula promedio en volumen y la polidispersidad de una látex final de poliuretano/urea/tiourea preparado a partir de una emulsión de HIPR de un prepolímero de poliuretano/urea/tiourea a través del proceso de la presente invención generalmente es menor que el tamaño de partícula y la polidispersidad de un látex de poliuretano/urea/tiourea no preparado a partir de una emulsión de HIPR de un prepolímero, para un agente tensoactivo dado, y a una concentración dada de agente tensoactivo.

Además es sorprendente que el látex de poliuretano con un alto contenido de sólidos que sea de por lo menos 45% en peso, de preferencia de al menos 50% en peso, muy preferiblemente de al menos 55% en peso, basado en el peso del látex, pueda ser
5 preparado a través del proceso de la presente invención. Este látex con un alto contenido de sólidos puede ser preparado sin recurrir a la remoción muy costosa de agua de un látex más diluido.

Los látex de poliuretano/urea/tiourea de la presente invención son útiles para aplicaciones para látex con un tamaño de partícula
10 controlado y las distribuciones de tamaño estrechas son especialmente importantes. Dichas aplicaciones incluyen películas, revestimientos para pisos, y adhesivos, especialmente para aplicaciones de respaldo para alfombras.

El siguiente ejemplo es sólo para el propósito de ilustrar y no
15 está destinado a limitar el alcance de esta invención. Todos los porcentajes son en peso a menos que se indique otra cosa.

EJEMPLO - Preparación de un Látex de Poliuretano con un Alto Contenido de Sólidos

20 El prepolímero se preparó combinando el poliol VORANOL™5287 (63.35% en peso, marca registrada de The Dow Chemical Company), ISONATE™50 MDI (33.3% en peso, una marca comercial de The Dow Chemical Company), glicol dietilénico (1.35% en peso) y monol de óxido de polietileno teniendo un peso molecular
25 de 950 (2% en peso).

El prepolímero se alimentó continuamente a una velocidad de 5.94 kg/min a través de un primer brazo equipado a un primer T. El agente tensoactivo DeSULF™DBS60T (una solución 60% acuosa de dodecilbencensulfonato de trietanolamina, una marca comercial de DeForest Enterprises, Inc.) se alimentó a una velocidad de 0.57 kg/min a través de un primer brazo de una segunda T y se sumergió en una corriente de agua fluyendo a una velocidad de 2.1 kg/min a través de un segundo brazo de la segunda T. La corriente de agua/agente tensoactivo después se hizo pasar a través de un segundo brazo de la primera T y se sumergió con el prepolímero. La corriente de agua/agente tensoactivo/prepolímero sumergida después se hizo pasar a través de un mezclador estático y después se alimentó hacia un puerto de entrada de un instrumento de rotor-estator IKA DR 3-9/P DISPAX™REACTOR (una marca comercial de IKA WORKS, Inc.) operando a 2560 ppm.

La relación de las alimentaciones hacia el instrumento de dispersión fueron de 69% en peso de prepolímero, 6.6% en peso de la solución de agente tensoactivo y 24.4% en peso de agua. La relación en peso de las corrientes acuosa a orgánica (incluyendo el agente tensoactivo) fue de 0.371 y la relación de volumen fue de 0.395. La relación de peso:peso se calculó como sigue:

$$\begin{aligned}\text{Orgánico} &= \text{velocidad de alimentación de prepolímero PU} + 0.6 \times \\ &(\text{velocidad de alimentación de la solución de agente tensoactivo}) \\ &= 5.94 + 0.6 \times 0.57 = 6.282\end{aligned}$$

Acuoso = velocidad de alimentación de corriente de agua + 0.4 x
(velocidad de alimentación de solución de agente tensoactivo)

$$= 2.1 + 0.4 \times 0.57 = 2.328$$

$$Ac/Org = 2.328/6.282 = 0.37$$

5

Las relaciones en volumen fueron medidas determinando primero las densidades de las corrientes a las temperaturas apropiadas y convirtiendo los flujos de masa en flujo de volumen.

La extensión de cadena se logró utilizando un mezclador de
10 impulsión LIGHTNIN™33DS-1500 (una marca comercial de
GREY/LIGHNIN) fijado a agitadores en un recipiente de mezclado en
línea. El concentrado de látex del instrumento de dispersión se
alimentó a un primer brazo unido a una tercera T y se sumergió con
10% en peso de una solución de piperazina acuosa alimentada a
15 través de un segundo brazo de la tercera T a la velocidad de 3.54
kg/min (0.8 equivalentes, con base en los grupos isocianato del
prepolímero). La salida de las corrientes combinadas se alimentó
directamente al mezclador en línea operando a 350 rpm. El producto
se recogió en un recipiente de 15000 litros (4000 galones) para dejar
20 que el agua reaccionara con los grupos isocianato restantes. El látex
de poli(uretano/urea) estable, resultante se encontró que tiene un
contenido de sólidos de 53.8% en peso, un tamaño de partícula
promedio en volumen de 0.344 micras, todas las partículas siendo
menores que 1.149 micras, según medido a través de un analizador
25 de partícula Coulter LS 230.

REIVINDICACIONES

1.- Un proceso para preparar un látex de poliuretano/urea/
tiourea con un alto contenido de sólidos que comprende los pasos
5 de:

a) sumergir continuamente, en presencia de una cantidad
emulsificante y estabilizadora de un agente tensoactivo,
una primera corriente conteniendo agua fluyendo a una
velocidad r_1 , junto con una segunda corriente conteniendo
10 un prepolímero de poliuretano/ urea/tiourea fluyendo a
una velocidad r_2 , para formar un prepolímero de látex de
poliuretano/urea/tiourea; y

b) poner en contacto el prepolímero de látex con un reactivo
de extensión de cadena bajo condiciones tales que se
15 forma un látex de poliuretano/urea/tiourea;

en donde la relación de $r_2:r_1$ es no menor que 65:35 y menor que una
relación requerida para hacer una emulsión de HIPR continua en
agua.

2.- El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en donde
20 el prepolímero de poliuretano/urea/tiourea es un prepolímero de
poliuretano o un prepolímero de poliuretano/urea, y en donde el
prepolímero se prepara poniendo en contacto un compuesto orgánico
de alto peso molecular teniendo por lo menos dos átomos de
hidrógeno activo con suficiente poliisocianato y bajo condiciones
25 tales que se asegura que el prepolímero es terminado con por lo

menos dos grupos isocianato.

3.- El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, en donde el prepolímero de poliuretano se prepara poniendo en contacto un exceso estequiométrico de un
5 poliisocianato con un poliol terminado en amina o un éter de glicol polialquilénico o un poliéster poliol, en donde el glicol polialquilénico es un glicol de éter polietilénico, un glicol de éter poli-1,2-propilénico, un glicol de éter politetrametilénico, un glicol de éter polidecametilénico o una combinación de los mismos, y en donde el
10 poliéster poliol es un tereftalato de polietileno o un adipato de polibutileno.

4.- El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde el poliisocianato es 4,4'-diisocianatodifenilmetano, 2,4'-diisocianatodifenilmetano,
15 diisocianato de p-fenileno, diisocianato de 2,6-tolueno, polifenil polimetilen poliisocianato, 1,3-bis(isocianatometil)ciclohexano, 1,4-diisocianatociclohexano, diisocianato de hexametileno, diisocianato de 1,5-naftaleno, diisocianato de 3,3'-dimetil-4-4'-bifenilo, 4,4'-diisocianatohexilmetano, 2,4'-diisocianatodiciclohexilmetano,
20 diisocianato de isoforona o diisocianato de 2,4-tolueno, o combinaciones de éstos.

5.- El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde el agente tensoactivo es un sulfato de un fenol etoxilado, un alquilbencen sulfonato de metal alcalino, un
25 alquilbencen sulfonato de amina, un laurilsulfato de metal alcalino,

un laurilsulfato de amina, un polioxilalquileo, un etoxilato de alquilfenilo, o un agente tensoactivo de amonio cuaternario o una combinación de los mismos, y el diisocianato es 4,4'-diisocianatodidiciclohexilmetano, 2,4'-diisocianatodidiciclohexilmetano o
5 una mezcla de los mismos.

6.- El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde el reactivo de extensión de cadena contiene agua y la segunda corriente contiene un prepolímero de poliuretano/urea/tiourea que se termina sólo con un grupo isocianato.

10 7.- El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde el reactivo de extensión de cadena contiene monoetanolamina, dietanolamina, hidracina, aminoetiletanolamina, etilenodiamina, propilen-1,2-diamina, propilen-1,3-diamina, tetrametilenodiamina, hexametilenodiamina, 4,4'-
15 dimetilamino-3,3'-dimetildifenilmetano, 4,4'-diamino-difenilmetano, 2,4-diaminotolueno, 2,6-diaminotolueno o piperazina o una combinación de los mismos.

8.- El proceso de acuerdo con la reivindicación 7, en donde el reactivo de extensión de cadena es una solución acuosa de
20 piperazina.

9.- Un proceso para preparar un látex de poliuretano/urea/tiourea que comprende los pasos de:

a) sumergir continuamente, en presencia de una cantidad emulsificante y estabilizadora de un agente tensoactivo,
25 una primera corriente conteniendo agua fluyendo a una

velocidad r_1 , junto con una segunda corriente conteniendo un prepolímero de poliuretano/urea/tiourea fluyendo a una velocidad r_2 , para formar un prepolímero de látex de poliuretano/urea/tiourea; y

- 5 b) poner en contacto el prepolímero de látex con un reactivo de extensión de cadena bajo condiciones tales que se forma un látex de poliuretano/urea/tiourea;

en donde la relación de $r_2:r_1$ es no menor que 65:35 y menor que una relación requerida para hacer una emulsión de HIPR continua en
10 agua, y en donde el prepolímero se prepara a partir de un diisocianato, y en donde el látex de poliuretano/urea/tiourea resultante tiene un tamaño de partícula promedio en volumen de menos de 1 micra.

10.- El proceso de acuerdo con la reivindicación 9, en donde
15 la relación de $r_2:r_1$ es no menor que 70:30.

RESUMEN

Un látex de poliuretano/urea/tiourea teniendo un polidispersidad de peso molecular estrecha y un tamaño de partícula de sub-micra se puede hacer preparando primero un látex con un alto contenido de sólidos (de entre aproximadamente 65% y 74% de sólidos) de un prepolímero de poliuretano/urea/tiourea, después poniendo en contacto la emulsión con un reactivo de extensión de cadena bajo condiciones tales que se forma el látex de polímero.

CAVELIER

ABOGADOS
EDIFICIO 8331
CARRERA 4ª N° 72-35
BOGOTÁ, COLOMBIA

GENERAL
REPRESENTACION Y PODER

Yo (nosotros), abajo firmado(s)

THE DOW CHEMICAL COMPANY

domiciliado(s) en 2030 Dow Center,
Abbott Road, Midland, Michigan 48640,
ESTADOS UNIDOS DE AMERICA

por el presente nombramos a GERMAN CAVELIER, tpa. 832; GONZALO PERDOMO, tpa. 831; ERNESTO CAVELIER, tpa. 11519; y EMILIO FERRERO, tpa. 31929; domiciliados en la Carrera 4ª N° 72-35, Bogotá, Colombia, en obediencia a lo dispuesto en el parágrafo 1º del Artículo 543 del Código de Comercio, el primero como principal y los demás como suplentes, en su orden, como nuestros representantes en todos los asuntos de propiedad industrial con facultad para recibir notificaciones y nombrar apoderados judiciales o extrajudiciales. El primer representante suplente reemplazará al principal en caso de ausencia o impedimento temporal o definitivo de aquél. La misma regla se aplicará cuando el segundo representante suplente haya de reemplazar al primero, o el tercero al segundo. En tales casos, el representante principal, o el primero, o segundo suplente, en su caso, o ambos, declararán su intención de no ejercer la representación mediante declaración autenticada por Notario Público en Colombia, o por Notario u otro Funcionario Público, o Cónsul de Colombia, en el extranjero; y si se tratare de impedimento, con el certificado respectivo. Si alguno de los nombrados faltare definitivamente, el siguiente tomará su lugar. Cuando cesare la ausencia o impedimento del representante principal, o de su primero o segundo suplente, en su caso, podrán ejercer la representación, en su orden, uno u otros según el caso, asumiéndola por el solo hecho de ejercerla, cesando en ese momento el ejercicio de la representación por el primero, segundo o tercer suplente en su caso.

- Además, y bajo las mismas reglas, conferimos poder a los abogados arriba nombrados, para obtener la protección de mi (nuestra) propiedad industrial y contra la competencia desleal, a cuyo efecto autorizo(amos) a los dichos apoderados para que me(nos) representen ante cualesquiera entidades o personas, ejerzan o no jurisdicción, especialmente ante las del orden administrativo, contencioso-administrativo y judicial, en todo lo concerniente a los siguientes asuntos: a) Obtención de patentes de invención, modelos y dibujos industriales;

su renovación, traspaso, cambio de nombre o domicilio, cancelación voluntaria; y el registro de licencias de uso de esos derechos; b) Las acciones de oposición, cancelación, nulidad, medidas cautelares, concesión de licencias y en general los juicios civiles, penales, administrativos o contencioso-administrativos relacionados con estos derechos; acciones y juicios que promovamos o se nos promuevan. Y para que en todos los asuntos arriba determinados, puedan sustituir este mandato, transigir, desistir, cancelar, recibir, renunciar, y ratificar los actos hechos por agentes oficiosos.

Dado y firmado hoy 5 de septiembre de 1986

en Midland, Michigan 48640, EE.UU.

By:

RICHARD G. WATSON, General Patent Counsel, THE DOW CHEMICAL COMPANY, on behalf of A Resolution of the Board of Directors dated February 28, 1978

(Notary should execute on other side)
(Consular legalization necessary).

For patents, utility designs, in COLOMBIA

Para patentes, modelos y dibujos industriales,

GENERAL
REPRESENTATION AND
POWER OF ATTORNEY

I (we), the undersigned

THE DOW CHEMICAL COMPANY

of 2030 Dow Center, Abbott Road,
Midland, Michigan 48640,
UNITED STATES OF AMERICA

in due compliance with the terms of paragraph 1st. of Article 543 of the Commercial Code, do hereby appoint GERMAN CAVELIER, tpa. 832; GONZALO PERDOMO, tpa. 831; ERNESTO CAVELIER, tpa. 11519; and EMILIO FERRERO, tpa. 31929; domiciled at Carrera 4ª N° 72-35, Bogotá, Colombia, the first as principal and the others as alternates, in the order of their appointment, as our representatives for all industrial property matters with faculty to receive notifications and to appoint attorneys in and out of Court. The first alternate shall replace the principal in case of this absence or of temporal or definitive impediment. The same rule will apply when the second alternate representative is to replace the first one, or when the third is to replace the second. In such cases, the principal representative, or the first or second alternates in their turn, or both of them, shall state their intention not to act as representatives through a declaration given before a Notary Public in Colombia, or before a Notary or another Public Official or a Colombian Consul abroad; and in case of impediment, the appropriate certificate shall suffice. If any of the appointees were to be definitely absent, the following alternate shall take his place. When the absence or impediment of the principal representative, or of the first or second alternate in their turn ceases, the representation can be taken again in their sequence, by the principal, the first or second alternate depending on case, and the mere fact of its exercise will suffice. The exercise of the representation by the first, second or third alternates in their turn shall end at such time. In addition, we grant a Power of Attorney in favor of the above-named attorneys-at-law so that they may obtain the protection of my (our) industrial property and against the unfair competition, for which purpose (we) authorize the said attorneys to represent me (us) before any authorities or persons, with or without jurisdiction, specially those administrative, administrative contentious and judicial, in all matters concerning the following: a) Obtainment of patents, models and designs;

its renewal, assignment, change of name or domicile, voluntary cancellation and the registration of licenses of use of the above rights; b) Actions of opposition, cancellation, nullity, infringement, granting of licenses; and in general the civil, penal, and administrative suits relating to those rights; actions and suits instituted by me (us) against me (us). And that in all the above matters they may substitute this Power of Attorney, compromise, desist, cancel, receive, resign, and ratify acts done by representatives without a power of attorney.

Given and signed this 5th day of September 1986

in Midland, Michigan 48640, U.S.A.

THE DOW CHEMICAL COMPANY

COPIA
SUGUSTA. HAGO CONSTAR QUE ESTA COPIA FOTOSTATICA COINCIDE CON EL ORIGINAL QUE HE TENIDO A LA VISTA

08 FEB 2000

MANUEL BOTERO MEJIA
NOTARIO

CERTIFICADO NOTARIAL (SOCIEDAD)

Hoy, 5 de septiembre de 1986

compareció(eron) ante mí

RICHARD G. WATERMAN

a quien(es) conozco personalmente y que firma(n) este documento en representación de la Sociedad/Compañía denominada

THE DOW CHEMICAL COMPANY

Certifico:

1. Que he visto los siguientes documentos: *

Artículos de Constitución fechados junio 10 de 1947

Resolución de la Junta Directiva fechada febrero 9 de 1978

2. Que dichos documentos prueban lo siguiente:

2.1. Que THE DOW CHEMICAL COMPANY es una Sociedad/Compañía legalmente constituida y existente de acuerdo con las leyes de 1... Estado de DELAWARE, EE.UU.

2.2. Que el domicilio de dicha Sociedad/Compañía es Midland, Michigan 48640, EE.UU.

2.3. Que el objeto u objetos para los cuales se otorga el presente poder están comprendidos dentro del objeto social de la mencionada Sociedad/Compañía.

2.4. Que el Sr. RICHARD G. WATERMAN, Asesor General de Patentes, THE DOW CHEMICAL COMPANY, como apoderado

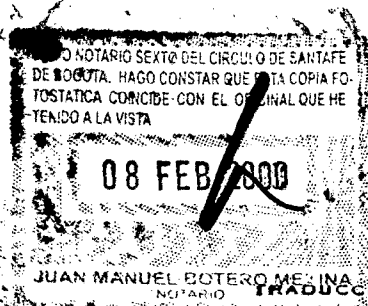
está(n) autorizado(s) para otorgar el presente Poder.

Ciudad Midland, Michigan 48640

Estado ESTADOS UNIDOS DE AMERICA

Hoy, 5 de septiembre

de 19 86



Notario Público — Notary Public

JANET E. HOY

Notary Public

Midland County, Michigan

My Commission Expires April 7, 1990

TRADUCCION OFICIAL No. 083/87
ALICIA GROOT
INTERPRETE OFICIAL
RESOLUCION No. 2195, AER/L 17, 1989
DEL MINISTERIO DE JUSTICIA.

Los documentos deben identificarse con fecha y origen.

NOTARIAL CERTIFICATE (CORPORATION)

On this 5th day of Sept 1986

appeared before me

RICHARD G. WATERMAN

who(m) I know personally and who(m) signed this document as representative(s) of the Corporation/Company named THE DOW CHEMICAL COMPANY

I Certify:

1. That I have seen the following documents *:

Articles of Incorporation dated June 10, 1947

A Resolution of the Board of Directors dated February 9, 1978

2. That the above documents duly prove the following:

2.1. That THE DOW CHEMICAL COMPANY

is a Corporation/Company legally constituted and in existence in accordance with the laws of the State of DELAWARE, U.S.A.

2.2. That the domicile of said Corporation/Company is Midland, Michigan 48640, U.S.A.

2.3. That the purpose of purposes for which the present Power of Attorney is granted are comprised within the corporation purposes set forth in the charter of the mentioned Corporation/Company.

2.4. That Mr. RICHARD G. WATERMAN, General Patent Counsel, THE DOW CHEMICAL COMPANY as Attorney-in-fact is(are) authorized to grant the present Power of Attorney.

City Midland, Michigan 48640,

State UNITED STATES OF AMERICA

This 5th day of Sept 1986

Janet E. Hoy

JANET E. HOY

Notary Public

Midland County, Michigan

My Commission Expires April 7, 1990

* Documents must be identified with date and origin.



STATE OF MICHIGAN,

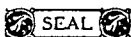
COUNTY OF MIDLAND

SS.

I, JEFFREY P. PORTER

Clerk of said County and Clerk of the Circuit Court for said County, the same being a Court of Record having a Seal:

Do Hereby Certify, That JANET E. HOY, COMM. EXP. 4-7-90, whose name is subscribed to the certificate of the proof or acknowledgment of the annexed instrument, was at the time of taking such proof or acknowledgment a NOTARY PUBLIC in and for said County, residing in said County, duly commissioned and sworn and duly authorized to take and certify the same, as well as to take and certify the proof and acknowledgment of deeds and other instruments in writing to be recorded in said State; and that I am well acquainted with the handwriting of said officer, and verily believe that the signature to the said certificate of proof or acknowledgment is genuine.



In Testimony Whereof, I have hereunto set my hand and affixed the seal of said County and Court, at MIDLAND, MICHIGAN this 10 day of September 19 86

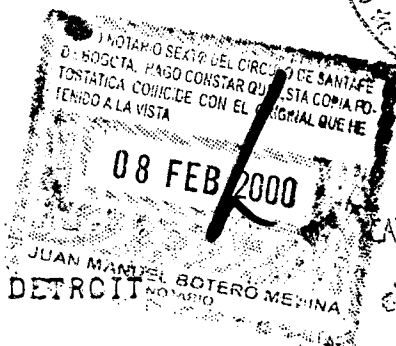
TRADUCCION OFICIAL No. 083/87

AUCIA GROOT
INTERPRETE OFICIAL

RESOLUCION No. 2195, ABRIL 17, 1969
DEL MINISTERIO DE JUSTICIA.

JEFFREY P. PORTER

by Thomas H. Cornell Clerk.
THOMAS H. CORNELL Deputy Clerk.



CONSULADO DE COLOMBIA EN DETROIT

No. 1362

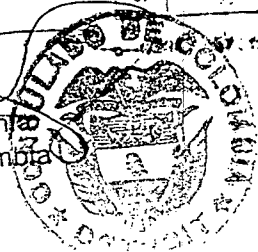
Detroit, 16 de SEPTIEMBRE de 19 86

El suscrito Cónsul de Colombia, CERTIFICA:
Que el señor THOMAS H. CORNELL que autoriza el presente documento ejercía legalmente, en la fecha allí expresada, las funciones de DEPT. CLERK DEL CONDADO DE MIDLAND, ESTADO MICHIGAN y que la firma y sello que en el documento aparecen como suyos son los que usa y acostumbra en sus actos oficiales.
El Cónsul no asume responsabilidad alguna por el contenido del documento.



TRADUCCION OFICIAL No. 083/87
AUCIA GROOT
INTERPRETE OFICIAL
RESOLUCION No. 2195, ABRIL 17, 1969
DEL MINISTERIO DE JUSTICIA.

Roberto Castro Polanco
Vice Consul De Colombia



NOTARIO SEXTO DEL CIRCULO DE SANTAFÉ DE BOGOTÁ. HAGO CONSTAR QUE ESTA COPIA FOTOSTÁTICA COINCIDE CON EL ORIGINAL QUE HE TENIDO A LA VISTA

08 FEB 2000

JUAN MANTILLA

MINISTERIO DE RELACIONES EXTERIORES

LEGALIZACIONES

Bogotá 16 JUL 1986 No. 159577

HACE CONSTAR

que el señor Alberto Castro

cuya firma aparece al pie del presente documento, desempeña en esa fecha las funciones allí indicadas.

[Handwritten signature]

PERIA FLORES

SECRETARÍA DE ESTADO

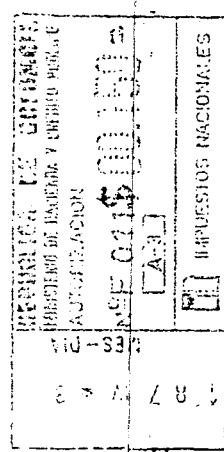
TRADUCCIÓN OFICIAL No. 083/87

ALICIA GROOT

INTERPRETE OFICIAL

RESOLUCION No. 2195, ABRIL 17, 1987

DEL MINISTERIO DE JUSTICIA.



TRADUCCION OFICIAL No. 083/87 de un documento escrito en Inglés, el cual para su identificación se sella con el sello del traductor lo mismo que la presente. ----- Autenticaciones que se hallan a continuación de un documento de Representación General y Poder, escrito en Inglés y en Español, otorgado por THE DOW CHEMICAL COMPANY a los doctores GERMAN CAVELIER, GONZALO PERDOMO, ERNESTO CAVELIER y EMILIO FERRERO.

Dado y firmado el día 5 de septiembre de 1986 en Midland, Michigan 48640, Estados Unidos de América.

THE DOW CHEMICAL COMPANY

Por: (firmado) R. G. Waterman

RICHARD G. WATERMAN, Asesor Legal General de Patentes, THE DOW CHEMICAL COMPANY por y a nombre de una Resolución de la Junta Directiva fechada el 9 de febrero de 1978.

Al dorso, escrito en Inglés y en Español, Certificado Notarial (Sociedad) referente a la firma de Richard G. Waterman, en representación de THE DOW CHEMICAL COMPANY.

Otorgado en la Ciudad de Midland, Michigan 48640, Estados Unidos de América, el día 5 de septiembre

(firmado) Janet E. Hoy

JANET E. HOY

Notaria Pública

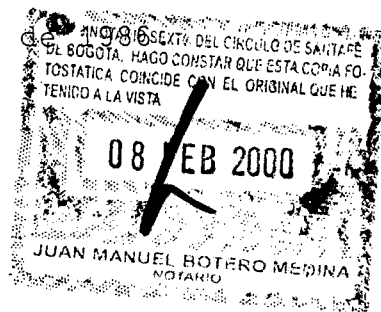
Condado de Midland, Michigan

Mi Comisión vence el 7 de abril de 1990.

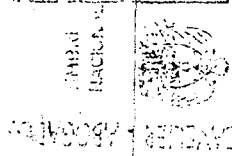
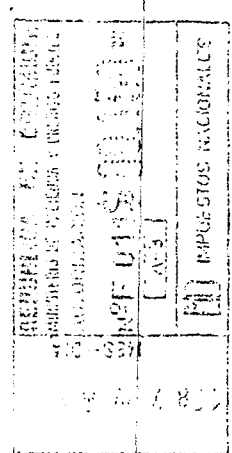
Hay un sello en relieve que dice: JANET E. HOY - NOTARIA PUBLICA - Condado de Midland, Michigan.

Anexo hay un certificado que dice:

Certificado del Escribano sobre la autoridad del Notario Público.



ESTADO DE MICHIGAN)
) SS.
CONDADO DE MIDLAND)



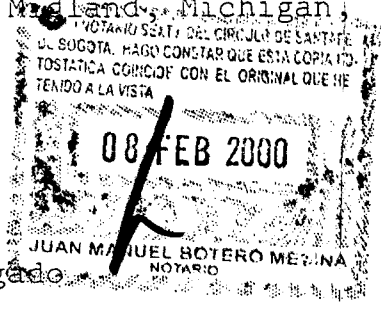
Yo, JEFFREY P. PORTER, Escribano de dicho Condado y Escribano de la Corte del Circuito para dicho Condado, siendo la misma una Corte de Registro que tiene un Sello; POR MEDIO DEL PRESENTE CERTIFICO, que JANET E. HOY, Su Comisión vence el 4-7-90, cuyo nombre está suscrito en el certificado de la prueba o reconocimiento del instrumento adjunto, era en el momento de recibir dicha prueba o reconocimiento, NOTARIA PUBLICA en dicho Condado y para el mismo, domiciliada en dicho Condado, debidamente comisionada y juramentada y debidamente autorizada para recibir y certificar el mismo, así como para recibir y certificar la prueba y reconocimiento de escrituras y demás instrumentos escritos que deban registrarse en dicho Estado; y que estoy suficientemente familiarizado con la letra de dicha funcionaria, y verdaderamente creo que la firma en dicho certificado de prueba o reconocimiento es auténtica.

EN TESTIMONIO DE LO CUAL, he firmado el presente y puesto el sello de dicho Condado y Corte, en Midland, Michigan, el día 10 de septiembre de 1986.

JEFFREY P. PORTER - Escribano

Por: (firmado) Thomas H. Cornell

Thomas H. Cornell - Escribano Delegado



Sello: Hay un sello en relieve, que dice: CORTE DEL CIRCUITO DEL CONDADO DE MIDLAND, MICHIGAN.

En español, legalizaciones de la firma de Thomas H. Cornell, hasta por el Ministerio de Relaciones Exteriores de la República de Colombia, bajo el Número 159577, de fecha 16 de octubre de 1986.

ESTADO DE LA UNIÓN	RECEIVED
ESTADO DE LA UNIÓN	RECEIVED
ESTADO DE LA UNIÓN	RECEIVED
ESTADO DE LA UNIÓN	RECEIVED
ESTADO DE LA UNIÓN	RECEIVED
ESTADO DE LA UNIÓN	RECEIVED
ESTADO DE LA UNIÓN	RECEIVED
ESTADO DE LA UNIÓN	RECEIVED
ESTADO DE LA UNIÓN	RECEIVED
ESTADO DE LA UNIÓN	RECEIVED

Adherida y debidamente anulada, estampilla del Servicio Exterior de Colombia por un valor de Cinco pesos (\$5.00). Pagado el Impuesto de Timbre, por máquina registradora, por un valor de Veinte pesos (\$20.00).

ES TRADUCCION FIEL Y COMPLETA del documento en referencia.
Bogotá, Abril 3 de 1987.
AG/o.

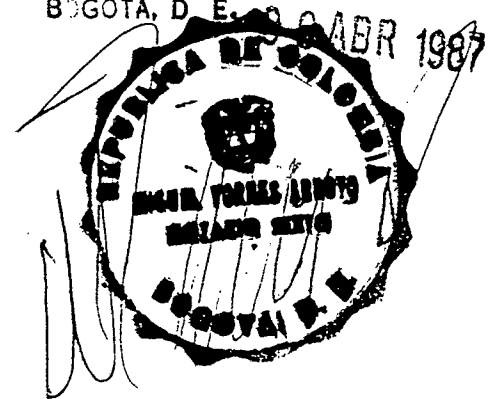
Alicia Groot

TRADUCCION OFICIAL No. 083/87
ALICIA GROOT
INTERPRETE OFICIAL
RESOLUCION No. 2193, ABRIL 17, 1969
DEL MINISTERIO DE JUSTICIA.

COMO NOTARIO SEXTO DE BOGOTA
HAGO CONSTAR QUE LA FIRMA
QUE AUTORIZA ESTE DOCUMENTO
Y QUE DICE:

Alicia Groot

ES AUTENTICA
BOGOTA, D. E. 3 ABR 1987



NO SE ASUME
RESPONSABILIDAD DEL TEXTO
97 JUL 21 PM 11:35
JEFE DE LEGALIZACIONES
SANTAFE DE BOGOTA D.C.

MINISTERIO DE RELACIONES
EXTERIORES
206139
CUYA FIRMA APARECE EN EL
DOCUMENTO DESEMPEÑA
LAS FUNCIONES INDICADAS

NOTARIO SEXTO DEL CIRCULO DE SANTAFE
DE BOGOTA, HAGO CONSTAR QUE ESTA COPIA FO-
TOSTATICA COINCIDE CON EL ORIGINAL QUE HE
TENIDO A LA VISTA
08 FEB 2000
JUAN MANUEL BOTERO MEYNA
NOTARIO

CAVELIER

ABOGADOS

EDIFICIO SISKI

CARRERA 49, No. 72-35

BOGOTA 8, COLOMBIA

TELEFAX: (57) (1) 2358850
TELEX: 45479 CAVE CO.
(23)7407375 CAVE UC

CORREO ELECTRONICO MUNDIAL: CAVE

TELEFONO (57) (1) 2120100

CABLES: CAVELEYES

Señor Jefe de la
DIVISION DE NUEVAS CREACIONES
Superintendencia de Industria y Comercio
E. S. D.

Poderdante: THE DOW CHEMICAL COMPANY

Poder conferido el: 05-09-86

Yo, GERMAN CAVELIER, obrando en mi calidad de apoderado principal del poderdante arriba mencionado atentamente manifiesto a Usted que sustituyo el poder conferido en el doctor EMILIO FERRERO, Abogado con Tarjeta Profesional No. 31.929, con todas las facultades que me fueron conferidas.

Hago la anterior sustitución conforme al artículo 66 del Código de Procedimiento Civil ya que los otros sustitutos faltan en este momento.

Señor Jefe,

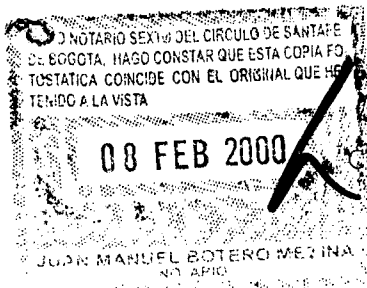
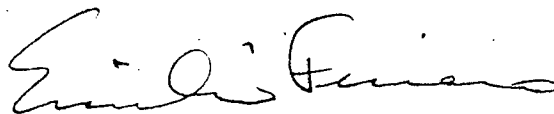


GERMAN CAVELIER

T.P.A. No. 832

C.C. No. 2.877.924 de Bogotá

Acepto:



EMILIO FERRERO

T.P.A. No. 31.929

C.C. No. 438.019 de Usaquén

2e-780-2

Se retiraron los folios 29 y 30
correspondientes a los folios
de archivo.

40ME

NOTARIA SEXTA DE BOGOTA
RECONOCIMIENTO Y PRESENTACION PERSONAL

SANTAFE DE BOGOTA, D. C.

30 AGO. 1993

ANTE MI, CIGA DUQUE DE OSPINA

NOTARIA SEXTA DEL CIRCUO DE BOGOTA,

conoció(a) personalmente

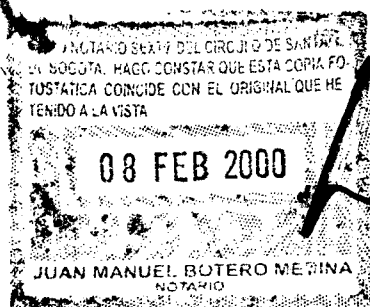
quien(es) exhibi(eron) la(s) C.C.

y la(s) libreta(s) Militar(es)

domiciliado(s) en Bogota, y declaré(aron) que la(s) firma(s) que
aparece(n) en el presente documento es(son) la(s) suya(s) y que
el contenido del mismo es cierto.

En constancia se firma esta diligencia y se imprime huella dactilar.

[Signature]



[Signature]





THE UNITED STATES OF AMERICA

TO ALL TO WHOM THESE PRESENTS SHALL COME:

UNITED STATES DEPARTMENT OF COMMERCE

United States Patent and Trademark Office

January 28, 2000

THIS IS TO CERTIFY THAT ANNEXED HERETO IS A TRUE COPY FROM THE RECORDS OF THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE OF THOSE PAPERS OF THE BELOW IDENTIFIED PATENT APPLICATION THAT MET THE REQUIREMENTS TO BE GRANTED A FILING DATE UNDER 35 USC 111.

APPLICATION NUMBER: 09/250,640

FILING DATE: February 16, 1999



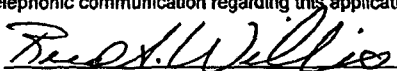
By Authority of the
COMMISSIONER OF PATENTS AND TRADEMARKS

L. Edelen

L. EDELEN
Certifying Officer

02/16/99

53
30

UTILITY PATENT APPLICATION TRANSMITTAL		Attorney Docket No. 44346	Total Pages
First Named Inventor or Application Identifier			
Skaggs, et al.			
Express Mail Label No. EL089080529US			
CONTINUOUS PROCESS FOR PREPARING A POLYURETHANE LATEX			
APPLICATION ELEMENTS See MPEP chapter 600 concerning utility patent application contents.		ADDRESS TO: Assistant Commissioner for Patents Box Patent Application Washington, DC 20231	
1. ☒ Fee Transmittal Form (Submit an original, and a duplicate for fee processing) 2. ☒ Specification [Total Pages 15] (preferred arrangement set forth below) - Descriptive title of the Invention - Cross References to Related Applications - Statement Regarding Fed sponsored R & D - Reference to Microfiche Appendix - Background of the Invention - Brief Summary of the Invention - Brief Description of the Drawings (if filed) - Detailed Description - Claim(s) - Abstract of the Disclosure 3. ☐ Drawing(s) (35 USC 113) [Total Sheets _____] 4. ☒ Declaration and Power of Attorney [Total Pages 1] a. ☒ Newly executed (original or copy) b. ☐ Copy from a prior application (37 CFR 1.63(d)) (for continuation/divisional with Box 18 completed) [Note Box 5 below] i. ☐ DELETION OF INVENTOR(S) Signed statement attached deleting inventor(s) named in the prior application, see 37 CFR 1.63(d)(2) and 1.33(b). 5. ☐ Incorporation By Reference The entire disclosure of the prior application identified in Box 18 is considered as being part of the disclosure of the accompanying application and is hereby incorporated by reference therein.		6. ☐ Microfiche Computer Program (Appendix) 7. ☐ Nucleotide and/or Amino Acid Sequence Submission (if applicable, all necessary) a. ☐ Computer Readable Copy b. ☐ Paper Copy (identical to computer copy) c. ☐ Statement verifying identity of above copies	
ACCOMPANYING APPLICATION PARTS			
8. ☐ Assignment Papers (cover sheet & document(s)) 9. ☐ English Translation Document (if applicable) 10. ☐ Information Disclosure Statement (IDS)/PTO-1449 ☐ Copies of IDS Citations 11. ☐ Preliminary Amendment 12. ☒ Return Receipt Postcard (MPEP 503) (Should be specifically itemized) 13. ☐ Certified Copy of Priority Document(s) (if foreign priority is claimed) 14. ☐ Associate Power of Attorney 15. ☐ Sealed envelope containing confidential information, which Applicants may request to be expunged from the application file. 16. ☒ Authorization for payment of fees and Petition for Extensions of Time. 17. ☐ Other: _____			
18. If a CONTINUING APPLICATION, check appropriate box and supply the requisite information: Amend the specification by inserting before the first line, the sentence: "This application is a ☐ Continuation ☐ Divisional ☐ Continuation-in-part (CIP) of prior application No: _____/_____."			
19. CORRESPONDENCE ADDRESS			
☐ Customer Number or Bar Code Label or ☒ Correspondence address below (Insert Customer No. or Attach bar code label here)			
NAME	Stephen S. Grace		
ADDRESS	P. O. Box 1967		
CITY	Midland	STATE MI	ZIP CODE 48641-1967
Please direct any telephonic communication regarding this application to the undersigned Attorney/Agent for Applicants:  Reid S. Willis Reg. No.: 39,429 Phone No.: (517) 636-5497 Fax No.: (517) 638-9785			

02/16/99
jc542 U.S. PTO

Assistant Commissioner for Patents
Washington, D. C. 20231

Attorney's Case No. : 44346

Application of : Kenneth W. Skaggs, Paul T. Louks, Rick L. Tabor,
Wayne R. Willkomm

For: CONTINUOUS PROCESS FOR PREPARING A POLYURETHANE LATEX

No. of Drawing Sheets: 0

EXPRESS MAIL MAILING LABEL NO EL089080529US
DATE OF DEPOSIT February 16, 1999

Sir:

Enclosed for filing is the above-identified application. Please charge the estimated fee to our Deposit Account No. 04-1512. An original and 2 copies of this sheet are enclosed.

A. Basic Filing Fee	<u>\$760.00</u>
Total Number of Claims	<u>11</u>
Less (Basic Fee)	<u>20</u>
B. Extra Claims	<u>0</u> x \$ 18.00 = \$ <u>0</u>
Total Number Independent Claims	<u>2</u>
Less (Basic Fee)	<u>3</u>
C. Extra Independent Claims	<u>0</u> x \$ 78.00 = \$ <u>0</u>
D. Multiple Dependent Claims Presented	+ \$260.00 = \$ <u>0</u>
TOTAL FILING FEE (A+B+C+D) =	<u>\$760.00</u>

If this estimate is incorrect, please charge or credit our account accordingly.

Respectfully submitted,

Reid S. Willis

Reid S. Willis

Registration No.: 39,429

Phone: (517) 636-5497

THE DOW CHEMICAL COMPANY
Patent Department
P.O. Box 1967
Midland, MI 48641-1967
Date: February 16, 1999

jc551 U.S. PTO
09/250640
02/16/99

CONTINUOUS PROCESS FOR PREPARING A POLYURETHANE LATEX

Background of the Invention

This invention relates to polyurethane/urea/thiourea latexes prepared from a urethane/urea/thiourea prepolymer.

5 Polyurethane/urea/thiourea latexes are generally prepared by chain extending the reaction product of an organic diisocyanate and an organic compound having two active hydrogen atoms such as polyalkylene ether glycols, poly(alkylene ether-alkylene thioether) glycols, alkyd resins, polyesters and polyester amides. The diisocyanate is used in stoichiometric excess so that the reaction product, also referred to as a
10 polyurethane/urea/thiourea prepolymer, is isocyanate terminated. The prepolymer is typically prepared in the presence of a solvent. Examples of polyurethane prepolymer preparations are described in U.S. Patents 3,178,310; 3,919,173; 4,442,259; 4,444,976; and 4,742,095, *inter alia*.

U.S. Patent 3,294,724 discloses the preparation of a film-forming urethane latex
15 by chain extending the isocyanate-terminated prepolymer with a piperazine compound. First, the prepolymer is prepared by reacting a polyalkylene ether glycol with a diisocyanate. A prepolymer emulsion is then formed, whereupon a piperazine compound dissolved in cold water is added to the emulsion with stirring to form a stable chain-extended latex. A solvent such as toluene or cyclohexanone is used either in the step to
20 form the prepolymer or in the chain extension step.

The solids content of a typical polyurethane latex tends to be in the range of about 30 to 40 weight percent. For example, U.S. Patent 4,742,095 describes the preparation of a polyurethane latex having a solids content of as high as 41 weight percent. To
25 minimize transport costs and drying times, it is desirable to prepare a polyurethane latex that maximizes solids content without having to resort to additional concentration means such as evaporation of water.

It would be advantageous to prepare a polyurethane/urea/thiourea latex in the substantial absence of any ancillary organic solvents. It would be further advantageous to prepare such a latex having a high solids content, with controlled particle size, and a narrow particle size distribution. Finally, it would be desirable to prepare a polyurethane latex from less expensive raw materials such as aromatic diisocyanates. Such a latex would be particularly useful as a carpet backing.

Summary of the Invention

In one aspect, the present invention is a process for preparing a polyurethane/urea/thiourea latex comprising the steps of: a) continuously merging in the presence of an emulsifying and stabilizing amount of a surfactant a first stream containing water flowing at a rate r_1 , together with a second stream containing a polyurethane/urea/thiourea prepolymer flowing at a rate r_2 , to form a polyurethane/urea/thiourea latex prepolymer; and b) contacting the latex prepolymer with a chain-extending reagent under such conditions to form a polyurethane/urea/thiourea latex, wherein the ratio of $r_2:r_1$ is not less than 65:35 and less than a ratio required to make a water-continuous HIPR emulsion.

Detailed Description of the Invention

The polyurethane/urea/thiourea latex of the present invention can be prepared by first merging, in the presence of a stabilizing amount of a surfactant, a first stream containing water and flowing at a rate r_1 , with a second stream containing a polyurethane/urea/thiourea prepolymer and flowing at a rate r_2 , wherein the ratio of $r_2:r_1$ is not less than 65:35, preferably not less than 70:30, and less than the ratio required to make a water-continuous phase HIPR emulsion (i.e., about 74:26), to form a high solids content latex prepolymer. The latex prepolymer is then contacted with a chain-extending reagent under such conditions to form a polyurethane/urea/thiourea latex.

The polyurethane/urea/thiourea prepolymer can be prepared by any suitable method such as those well known in the art. The prepolymer is preferably prepared by contacting a high molecular weight organic compound having at least two active

34
27

hydrogen atoms with sufficient polyisocyanate, and under such conditions to ensure that the prepolymer is terminated with at least two isocyanate groups. The stream containing the prepolymer may also contain a small percentage, preferably less than 20 mole percent, of a prepolymer that is terminated by only one isocyanate group.

5 The polyisocyanate is preferably an organic diisocyanate, and may be aromatic, aliphatic, or cycloaliphatic, or a combination thereof. Representative examples of diisocyanates suitable for the preparation of the prepolymer include those disclosed in U.S. Patent 3,294,724, column 1, lines 55 to 72, and column 2, lines 1 to 9, incorporated herein by reference, as well as U.S. Patent 3,410,817, column 2, lines 62 to 72, and
10 column 3, lines 1 to 24, also incorporated herein by reference. Preferred diisocyanates include 4,4'-diisocyanatodiphenylmethane, 2,4'-diisocyanatodiphenylmethane, isophorone diisocyanate, *p*-phenylene diisocyanate, 2,6-toluene diisocyanate, polyphenyl polymethylene polyisocyanate, 1,3-bis(isocyanatomethyl)cyclohexane,
1,4-diisocyanatocyclohexane, hexamethylene diisocyanate, 1,5-naphthalene diisocyanate,
15 3,3'-dimethyl-4,4'-biphenyl diisocyanate, 4,4'-diisocyanatodicyclohexylmethane, 2,4'-diisocyanatodicyclohexylmethane, and 2,4-toluene diisocyanate, or combinations thereof. More preferred diisocyanates are 4,4'-diisocyanatodicyclohexylmethane, 4,4'-diisocyanatodiphenylmethane, 2,4'-diisocyanatodicyclohexylmethane, and 2,4'-diisocyanatodiphenylmethane. Most preferred is 4,4'-diisocyanatodiphenylmethane and
20 2,4'-diisocyanatodiphenylmethane.

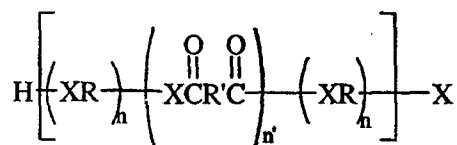
As used herein, the term "active hydrogen group" refers to a group that reacts with an isocyanate group to form a urea group, a thiourea group, or a urethane group as illustrated by the general reaction:



25 where X is O, S, NH, or N, and R and R' are connecting groups which may be aliphatic, aromatic, or cycloaliphatic, or combinations thereof. The high molecular weight organic

compound with at least two active hydrogen atoms has a molecular weight of not less than 500 Daltons.

The high molecular weight organic compound having at least two active hydrogen atoms may be a polyol, a polyamine, a polythiol, or a compound containing combinations of amines, thiols, and ethers. Preferably, the high molecular weight organic compound having at least two active hydrogen atoms is a diol, a diamine, a dithiol, an alcohol-amine, a thiol-amine, or an alcohol-thiol, and has a weight average molecular weight of not less than 500. Preferably, the high molecular weight organic compound having at least two active hydrogen atoms is an amine-terminated polyol (commercially available as Jeffamine™ polyether amines from Huntsman Corp.) or a polyalkylene glycol ether or thioether or polyester polyol or polythiol having the general formula:



where each R is independently an alkylene radical; R' is an alkylene or an arylene radical; each X is independently S or O, preferably O; n is a positive integer; and n' is a non-negative integer, with the proviso that n and n' are sufficiently large that the compound has a weight average molecular weight of not less than about 500 Daltons, more preferably not less than about 750 Daltons, and most preferably not less than about 1000 Daltons. Preferably, the weight average molecular weight of the polyalkylene glycol is not greater than about 20,000 Daltons, more preferably not greater than about 10,000 Daltons, more preferably not greater than about 5000 Daltons, and most preferably not greater than about 3000 Daltons. The polyalkylene ether glycols and polyester polyols are preferred. Representative examples of polyalkylene ether glycols are polyethylene ether glycols, poly-1,2-propylene ether glycols, polytetramethylene ether glycols, poly-1,2-dimethylethylene ether glycols, poly-1,2-butylene ether glycol, and polydecamethylene ether glycols. Preferred polyester polyols include polybutylene adipate and polyethylene terephthalate.

A small amount of a low molecular compound with at least two active hydrogen atoms may be added along with the high molecular weight organic compound having at least two active hydrogen atoms to increase the tensile strength of the resulting polymer.

The molecular weight of the low molecular compound having at least two active

5 hydrogen atoms is in the range of from about 62 Daltons to about 400 Daltons, and

includes diols, dithiols, diamines, alcohol amines, alcohol thiols, and amine thiols. Diols including diethylene glycol, ethylene glycol, and dipropylene glycol are preferred. The

amount of low molecular weight organic compound is preferably added in a sufficient amount to advantageously increase the tensile strength of the resulting polymer. More

10 preferably, the amount of low molecular organic compound having at least two active

hydrogen atoms is not less than 0.5 weight percent, most preferably not less than 1 weight percent based on the weight of the total compounds having active hydrogen atoms; and

more preferably not greater than 10 weight percent, most preferably not greater than

5 weight percent based on the weight of the total compounds having active hydrogen

15 atoms.

Preferably, the NCO:XH ratio, where X is O or S, preferably O, is not less than 1.1:1, more preferably not less than 1.2:1, and preferably not greater than 5:1.

The polyurethane prepolymer can be prepared by a batch, or a continuous process

by methods such as those well known in the art. For example, a stoichiometric excess of

20 a diisocyanate and a polyol can be introduced in separate streams into a static or an active

mixer, preferably in the presence of an activating amount of an organotin catalyst such as stannous octoate, and at a temperature suitable for controlled reaction of the reagents,

typically from about 40°C to about 100°C. The reaction is carried to substantial

completion in a plug flow reactor to form the prepolymer.

25 The surfactant is sometimes used as a concentrate in water. In this case, a stream

containing the surfactant is advantageously first merged with the stream containing the

prepolymer to form a prepolymer/surfactant mixture. Although a prepolymer latex can be

prepared in this single step, it is preferred that a stream containing the prepolymer and the

37
40

surfactant be merged with a water stream to dilute the surfactant and to create the prepolymer latex.

When the surfactant is 3 percent by weight DeSULF™ DBS-60T surfactant (active ingredient is triethanolamine dodecylbenzene sulfonate, a trademark of DeForest Enterprise, Inc.) the preferred $r_2:r_1$ is from about 3.5:1 to about 6:1 when an IKA SD 41 Super Dispax™ disperser (IKA WORKS, Inc.) and about 2:1 to about 4:1 when an IKA DR 3-9 P is used.

An external surfactant, which may be cationic, anionic, or nonionic, is preferably used to prepare the HIPR emulsion. Suitable classes of surfactants include, but are not restricted to, sulfates of ethoxylated phenols such as poly(oxy-1,2-ethanediyl)α-sulfo-ω(nonylphenoxy) ammonium salt; alkali metal fatty acid salts such as alkali metal oleates and stearates; polyoxyalkylene nonionics such as polyethylene oxide, polypropylene oxide, polybutylene oxide, and copolymers thereof; alcohol alkoxylates; ethoxylated fatty acid esters and alkylphenol ethoxylates; alkali metal lauryl sulfates; amine lauryl sulfates such as triethanolamine lauryl sulfate; quaternary ammonium surfactants; alkali metal alkylbenzene sulfonates such as branched and linear sodium dodecylbenzene sulfonates; amine alkyl benzene sulfonates such as triethanolamine dodecylbenzene sulfonate; anionic and nonionic fluorocarbon surfactants such as fluorinated alkyl esters and alkali metal perfluoroalkyl sulfonates; organosilicon surfactants such as modified polydimethylsiloxanes; and alkali metal soaps of modified resins. If the prepolymer is self-emulsifying by inclusion of emulsifying nonionic, cationic, or anionic groups, then an external surfactant may or may not be necessary.

Generally, higher surfactant concentrations result in smaller diameter particles, but surfactant concentrations that are too high tend to deleteriously affect the properties of products such as films prepared from the HIPR emulsion. A person of ordinary skill in the art can readily determine the appropriate surfactant concentration for the particular end use.

Although it is possible to first dissolve the prepolymer in a solvent for the prepolymer prior to forming the HIPR emulsion, it is preferred to prepare the HIPR emulsion in the substantial absence of a solvent, more preferably in the absence of a solvent. As used herein, the term "in the substantial absence of a solvent" means that a solvent for the prepolymer represents not more than 10 weight percent, preferably not more than 5 weight percent, more preferably not more than 1 weight percent, and most preferably not more than 0.1 weight percent of the HIPR emulsion based on the weight of the prepolymer and the solvent.

The inclusion of a solvent often adds an unnecessary expense to the manufacture of the end-use product. Moreover, solvent removal, when necessary to obtain acceptable physical properties of the product, is also an expensive as well as a time-consuming step. Thus, a preferred process of the present invention represents an advance in the art of the preparation of urethane latexes.

It is also possible, and may be desirable in some instances, to form a prepolymer latex that is not prepared by diluting an HIPR emulsion, but rather by diluting a prepolymer latex concentrate that has an oil:water ratio that is outside the theoretical lower limit of the HIPR emulsion, and higher than the ratio of oil:water ratio of the subsequently prepared prepolymer latex. It has surprisingly been discovered that when a large diameter disperser (>60 mm) is used, the preferred ratio $r_2:r_1$, wherein r_1 and r_2 are each measured in units of mass/unit time, is not less than about 2.0:1, more preferably not less than 2.3:1, and most preferably not less than 2.5:1, and less than 4.0:1. Such ratios, then, would include latex concentrates that are not HIPR emulsions since the HIPR emulsions require a disperse phase to continuous phase ratio of at least 74:26.

A polyurethane/urea/thiourea polymer can be prepared by contacting the prepolymer with a chain-extending reagent, which is a compound that contains functional groups that react with isocyanate groups to form urethane, urea, or thiourea groups. Chain-extending reagents are well known in the art.

The HIPR emulsion or prepolymer latex concentrate is preferably diluted with sufficient amounts of water to form a prepolymer latex having a disperse phase to aqueous phase ratio that is less than about 3:1, more preferably less than 2.5:1. Although water can be used as a chain-extending agent, other chain-extending agents such as aliphatic, cycloaliphatic, aromatic polyamines, and alcohol amines, are preferred for building of molecular weight. Therefore, it is preferred that the prepolymer latex be contacted with the preferred chain-extending reagent before substantial reaction takes place between water and the prepolymer, and it may be desirable to dilute the HIPR emulsion or prepolymer latex concentrate with a solution containing water and the preferred chain-extending reagent, or water and concomitant addition of the preferred chain-extending reagent.

More preferred chain-extending reagents are alcohol monoamines such as monoethanol amine and diethanol amine, and diamines including hydrazine, ethylene diamine, propylene-1,2-diamine, propylene-1,3-diamine, tetramethylenediamine, hexamethylenediamine, 4,4'-dimethylamino-3,3'-dimethyldiphenylmethane, 4,4'-diamino-diphenylmethane, 2,4-diaminotoluene, 2,6-diaminotoluene, aminoethylethanolamine, and piperazine. Water-soluble diamines are most preferred. Piperazine is an example of a most preferred chain-extending agent.

The chain-extending reagent is preferably the limiting reagent because it is desirable to avoid residual chain-extending reagent, particularly diamine, in the final latex. Thus, in a preferred method of preparing the polyurethane/urea/thiourea latex, an aqueous solution of a diamine is contacted with a stoichiometric excess of a latex of the prepolymer (that is, a stoichiometric excess of isocyanate groups). After the diamine is substantially completely reacted, the resultant latex is preferably allowed to stand for a sufficiently long time so that the remaining isocyanate groups react with the water. The preferred latex is a polyurethane/urea latex having a volume average particle size of not greater than about 1 micron, more preferably not greater than about 0.5 micron, and most preferably not greater than about 0.4 micron, with a polydispersity that is preferably not

greater than about 2, more preferably not greater than about 1.5, and most preferably not greater than about 1.3.

It has been surprisingly discovered that the volume average particle size and polydispersity of a final polyurethane/urea/thiourea latex prepared from an HIPR emulsion of a polyurethane/urea/thiourea prepolymer by the process of the present invention is generally less than the particle size and polydispersity of a polyurethane/urea/thiourea latex not prepared from an HIPR emulsion of a polyurethane/urea/thiourea prepolymer, for a given surfactant, and at a given concentration of the surfactant.

It is further surprising that a polyurethane latex with high solids content that is at least 45 percent by weight, preferably at least 50 percent by weight, more preferably at least 55 percent by weight, based on the weight of the latex, can be prepared by the process of the present invention. This high solids latex can be prepared without resorting to costly removal of water from a more dilute latex.

The polyurethane/urea/thiourea latexes of the present invention are useful for applications for latexes with controlled particle size and narrow size distributions are especially important. Such applications include films, floor coatings, and adhesives, especially for carpet-backing applications.

The following example is for illustrative purposes only and is not intended to limit the scope of this invention. All percentages are in weight percent unless otherwise stated.

Example -- Preparation of a High Solids Content Polyurethane Latex

The prepolymer was prepared by combining VORANOL™ 5287 polyol (63.35 percent by weight, a trademark of The Dow Chemical Company), ISONATE™ 50 MDI (33.3 percent by weight, a trademark of The Dow Chemical Company), diethylene glycol (1.35 percent by weight) and polyethylene oxide monol having a molecular weight of 950 (2 percent by weight).

The prepolymer was fed continuously at a rate of 5.94 kg/min through a first arm fitted to a first T. DeSULF™ DBS60T surfactant (a 60 percent aqueous solution of triethanolamine dodecylbenzene sulfonate, a trademark of DeForest Enterprises, Inc.) was fed at a rate of 0.57 kg/min through a first arm of a second T and merged with a water stream flowing at a rate of 2.1 kg/min through a second arm of the second T. The water/surfactant stream was then passed through a second arm of the first T and merged with the prepolymer. The merged water/surfactant/prepolymer stream was then passed through a static mixer and then fed to the input port of an IKA DR 3-9/P DISPAX™ REACTOR rotor stator instrument (a trademark of IKA WORKS, Inc.) operating at 2560 rpm.

The ratio of the feeds into the dispersing instrument were 69 weight percent prepolymer, 6.6 weight percent surfactant solution, and 24.4 weight percent water. The weight ratio of the aqueous to organic streams (including surfactant) was 0.371, and the volume ratio was 0.395. Weight:weight ratio was calculated as follows:

$$\text{Organic} = \text{PU prepolymer feed rate} + 0.6 \times (\text{surfactant solution feed rate})$$

$$= 5.94 + 0.6 \times 0.57 = 6.282$$

$$\text{Aqueous} = \text{Water stream feed rate} + 0.4 \times (\text{surfactant solution feed rate})$$

$$= 2.1 + 0.4 \times 0.57 = 2.328$$

$$\text{Aq/Org} = 2.328/6.282 = 0.37$$

Volume ratios were measured by first determining the densities of the streams at the appropriate temperatures and converting the mass flows to volume flows.

Chain extension was accomplished using a LIGHTNIN™ 33DS-1500 mixer drive (a trademark of GREEY/LIGHNIN) fitted to agitators in an in-line mixing vessel. The latex concentrate from the dispersing instrument was fed into a first arm attached to a third T and merged with a 10 weight percent aqueous piperazine solution fed through a second arm of the third T at the rate of 3.54 kg/min (0.8 equivalents, based on the isocyanate groups of the prepolymer). The output of the combined streams was fed directly into the in-line blender

42
45

-11-

operating at 350 rpm. The product was collected in a 4000-gallon (15000-liter) vessel to allow water to react with remaining isocyanate groups. The resulting stable poly(urethane/urea) latex was found to have a solids content of 53.8 percent by weight, a volume average particle size of 0.344 micron, with all particles being less than 1.149

5 microns, as measured by a Coulter LS 230 particle analyzer.

66T-44 0406250

44346

-11-

WHAT IS CLAIMED IS:

1. A process for preparing a high solids content polyurethane/urea/thiourea latex comprising the steps of:

- a) continuously merging in the presence of an emulsifying and stabilizing amount of a surfactant a first stream containing water flowing at a rate r_1 , together with a second stream containing a polyurethane/urea/thiourea prepolymer flowing at a rate r_2 , to form a polyurethane/urea/thiourea latex prepolymer; and
- b) contacting the latex prepolymer with a chain-extending reagent under such conditions to form a polyurethane/urea/thiourea latex;

wherein the ratio of $r_2:r_1$ is not less than 65:35 and less than a ratio required to make a water-continuous HIPR emulsion.

2. The process of Claim 1 wherein the polyurethane/urea/thiourea prepolymer is a polyurethane prepolymer or a polyurethane/urea prepolymer and wherein the prepolymer is prepared by contacting a high molecular weight organic compound having at least two active hydrogen atoms with sufficient polyisocyanate, and under such conditions to ensure that the prepolymer is terminated with at least two isocyanate groups.

3. The process of Claim 2 wherein the polyurethane prepolymer is prepared by contacting a stoichiometric excess of a polyisocyanate with an amine-terminated polyol or a polyalkylene glycol ether or a polyester polyol, wherein the polyalkylene glycol is a polyethylene ether glycol, a poly-1,2-propylene ether glycol, a polytetramethylene ether glycol, a poly-1,2-dimethylethylene ether glycol, a poly-1,2-butylene ether glycol, or a polydecamethylene ether glycol, or a combination thereof, and wherein the polyester polyol is a polyethylene terephthalate or a polybutylene adipate.

4. The process of Claim 3 wherein the polyisocyanate is 4,4'-diisocyanatodiphenylmethane, 2,4'-diisocyanatodiphenylmethane, *p*-phenylene

diisocyanate, 2,6-toluene diisocyanate, polyphenyl polymethylene polyisocyanate, 1,3-bis(isocyanatomethyl)cyclohexane, 1,4-diisocyanatocyclohexane, hexamethylene diisocyanate, 1,5-naphthalene diisocyanate, 3,3'-dimethyl-4,4'-biphenyl diisocyanate, 4,4'-diisocyanatodicyclohexylmethane, 2,4'-diisocyanatodicyclohexylmethane, isophorone diisocyanate, or 2,4-toluene diisocyanate, or a combination thereof.

5. The process of Claim 4 wherein the surfactant is a sulfate of an ethoxylated phenol, an alkali metal alkylbenzene sulfonate, an amine alkylbenzene sulfonate, an alkali metal lauryl sulfate, an amine lauryl sulfate, a polyoxyalkylene, an alkylphenol ethoxylate, or a quaternary ammonium surfactant, or a combination thereof, and the diisocyanate is 4,4'-diisocyanatodicyclohexylmethane, 2,4'-diisocyanatodicyclohexylmethane, or a mixture thereof.

6. The process of Claim 1 wherein the chain-extending reagent contains water and the second stream contains a polyurethane/urea/thiourea prepolymer that is terminated with only one isocyanate group.

7. The process of Claim 6 wherein the chain-extending reagent contains monoethanol amine, diethanol amine, hydrazine, aminoethylethanolamine, ethylene diamine, propylene-1,2-diamine, propylene-1,3-diamine, tetramethylenediamine, hexamethylenediamine, 4,4'-dimethylamino-3,3'-dimethyldiphenylmethane, 4,4'-diaminodiphenylmethane, 2,4-diaminotoluene, 2,6-diaminotoluene, or piperazine, or a combination thereof.

8. The process of Claim 7 wherein the chain-extending reagent is an aqueous solution of piperazine.

9. A process for preparing a high solids content polyurethane/urea/thiourea latex comprising the steps of:

a) continuously merging in the presence of an emulsifying and stabilizing amount of a surfactant a first stream containing water flowing at a rate r_1 , together with a second stream containing a polyurethane/urea/thiourea

prepolymer flowing at a rate r_2 , to form a polyurethane/urea/thiourea latex prepolymer; and

b) contacting the latex prepolymer with a chain-extending reagent under such conditions to form a polyurethane/urea/thiourea latex;

wherein the ratio of $r_2:r_1$ is not less than 65:35 and less than a ratio required to make a water-continuous HIPR emulsion, and wherein the prepolymer is prepared from an aromatic diisocyanate.

10. The process of Claim 9 wherein the resultant polyurethane/urea/thiourea latex has a volume average particle size of less than 1 micron.

11. The process of Claim 9 wherein the ratio of $r_2:r_1$ is not less than 70:30.

49
46

ABSTRACT OF THE DISCLOSURE

A polyurethane/urea/thiourea latex having a narrow molecular weight polydispersity and sub-micron particle size can be prepared by first preparing a high solids (between about 65% and 74% solids) latex of a polyurethane/urea/thiourea prepolymer, then contacting the emulsion with a chain-extending reagent under such conditions to form the polymer latex.

66 9 7 2 3 6 4 9 3 0 0 0 0 0 0

USA/PCT

(a) My residence and Citizenship are as stated below my name. My P.O. (mailing) address is the same as my residence unless otherwise stated.

(b) I verily believe I am/we are the original, first and sole/joint inventor(s) of the subject matter which is embraced by and for which a patent is sought on the invention entitled: **CONTINUOUS PROCESS FOR PREPARING A POLYURETHANE LATEX**

(c) I hereby state that I have reviewed and understand the contents of the above identified specification, including the claims, as amended by any amendment referred to above.

(d) I acknowledge my duty under 37 CFR 1.56 to disclose to the U.S. Patent and Trademark Office all information known to me to be material to patentability as defined in 37 CFR 1.56(b). If this application is a continuation-in-part application, I acknowledge the duty to disclose all information known to me to be material to patentability as defined in 37 CFR 1.56(b) which became available between the filing date of the prior US application from which priority is claimed in part (f) below, and the national or PCT international filing date of this application.

(e) I hereby claim foreign priority benefits under Title 35, United States Code § 119 of any foreign application(s) for patent or inventor's certificate listed below and have also identified below any foreign application for patent or inventor's certificate having a filing date before that of the application on which priority is claimed:

PRIORITY CLAIMED

☐ YES ☐ NO

Application Serial No.	Filing Date	Status (Patented, Pending, Abandoned)
------------------------	-------------	---------------------------------------

(1) Reid S. Willis	(TEL. (517) 636-5497)	Reg. No. 39,429
(2) Glenn H. Korfhage		Reg. No. 27,204
(3) Stephen S. Grace		Reg. No. 24,834

I hereby declare that all statements made herein of my own knowledge are true and that all statements made on information and belief are believed to be true; and further that these statements were made with the knowledge that willful false statements and the like so made are punishable by fine or imprisonment, or both under Title 18, United States Code § 1001 and that such willful false statements may jeopardize the validity of the application or any patent issued thereon.

At: Midland, Michigan 48674 U.S.A.
this 15th day of FEBRUARY 19 99

Signature: Paul T. Louks
Full Name: Paul T. Louks
Residence: 5843 Thistle Drive
Saginaw, Michigan 48603
Country: United States of America
Citizenship: United States of America
P. O. Address: Same As Residence

At: Freeport, Texas 77541, U.S.A.
this 5th day of February 19 99

Signature: Wayne R Willkomm
 Full Name: Wayne R. Willkomm
 Residence: 306 Live Oak Lane
 Lake Jackson, Texas 77566
 Country: United States of America
 Citizenship: United States of America
 P. O. Address: Same As Residence

(☐) Additional names and signatures are attached.

81
48

TRADUCCION: Se traduce la carátula y las reivindicaciones anexas a una copia de la solicitud de patente estadounidense N° 09/250,640, escrita en inglés Para el invento denominado: PROCESO CONTINUO PARA PREPARAR UN LATEX DE POLIURETANO.

LOS ESTADOS UNIDOS DE AMERICA
A TODOS AQUELLOS A QUIENES LA PRESENTE CONCIERNE
DEPARTAMENTO DE COMERCIO DE LOS ESTADOS UNIDOS

Oficina de Patentes y Marcas de los Estados Unidos

28 de Enero de 2000

LA PRESENTE ES PARA CERTIFICAR QUE LA ANEXA A ESTA ES UNA COPIA FIEL DE LOS REGISTROS DE LA OFICINA DE PATENTES Y MARCAS DE LOS ESTADOS UNIDOS DE LOS DOCUMENTOS DE LA SOLICITUD DE PATENTE IDENTIFICADA MAS ADELANTE QUE SATISFACEN LOS REQUISITOS PARA QUE SE OTORQUE UNA FECHA DE PRIORIDAD BAJO 35 USC 111.

SOLICITUD NUMERO: 09/250,640

FECHA DE PRESENTACION: 16 de Febrero de 1999

Por la Autoridad del
COMISIONADO DE PATENTES Y MARCAS

(RUBRICA)

L. EDELEN

Funcionario Certificador.

SELLO EN RELIEVE

49

PROCESO CONTINUO PARA PREPARAR UN LÁTEX DE
POLIURETANO

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

5

Esta invención se refiere a látex de poliuretano/urea/tiourea preparados a partir de un prepolímero de uretano/urea/tiourea.

Los látex de poliuretano/urea/tiourea generalmente se preparan extendiendo la cadena del producto de reacción de un diisocianato orgánico y un compuesto orgánico que tenga dos átomos de hidrógeno activo tales como glicoles polialquilénicos, glicoles de éter poli(alquilénico-tioéter alquilénico), resinas alquidálicas, poliésteres y amidas de poliéster. El diisocianato es utilizado en un exceso estequiométrico de manera que el producto de reacción, también
10 denominado como un prepolímero de poliuretano/urea/tiourea, es isocianato terminado. El prepolímero típicamente se prepara en presencia de un solvente. Ejemplos de preparaciones de prepolímero de poliuretano se describen en las patentes de E.U.A. 3,178,310; 3,919,173; 4,442,259; 4,444,976; y 4,742,095, entre otras.

20 La patente de E.U.A. 3,294,724 describe la preparación de un látex de uretano de formación de película a través de la extensión de cadena del prepolímero terminado con isocianato con un compuesto de piperazina. Primero, el prepolímero se prepara haciendo reaccionar un glicol de éter polialquilénico con un diisocianato.
25 Después se forma una emulsión de prepolímero, después de esto un

compuesto de piperazina disuelto en agua fría es agregado a la emulsión con agitación para formar un látex de cadena extendida, estable. Un solvente, tal como tolueno o ciclohexanona, es utilizado ya sea en el paso para formar el prepolímero o en el paso de
5 extensión de cadena.

El contenido de sólidos de un látex de poliuretano típico tiende a estar en la escala de aproximadamente 30 a 40% en peso. Por ejemplo, la patente de E.U.A. 4,742,095 describe la preparación de un látex de poliuretano teniendo un contenido de sólidos tan alto
10 como 41% en peso. Para reducir al mínimo los costos de transporte y los tiempos de secado, es deseable preparar un látex de poliuretano que incrementa al máximo el contenido de sólidos son tener que recurrir a medios de concentración convencionales tales como la evaporación del agua.

15 Podría ser ventajoso preparar un látex de poliuretano/urea/tiourea en ausencia substancial de cualquier solvente orgánico auxiliar. Además, podría ser ventajoso preparar dicho látex teniendo un alto contenido de sólidos, con un tamaño de partícula controlado, y una distribución de tamaño de partícula estrecho. Finalmente,
20 podría ser deseable preparar un látex de poliuretano a partir de materiales de partida menos costosos tales como diisocianatos aromáticos. Dicho látex puede ser particularmente útil como un respaldo para alfombras.

En un aspecto, la presente invención es un proceso para
25 preparar un látex de poliuretano/urea/tiourea, que comprende los

pasos de: a) sumergir continuamente, en presencia de una cantidad emulsificante y estabilizadora de un agente tensoactivo, una primera corriente conteniendo agua fluyendo a una velocidad r_1 , junto con una segunda corriente conteniendo un prepolímero de poliuretano/urea/tiourea fluyendo a una velocidad r_2 , para formar un prepolímero de látex de poliuretano/urea/tiourea; y b) poner en contacto el prepolímero de látex con un reactivo de extensión de cadena bajo condiciones tales que se forma un látex de poliuretano/urea/tiourea, en donde la relación de $r_2:r_1$ es no menor que 65:35 y menor que una relación requerida para hacer una emulsión de HIPR de agua continua.

El látex de poliuretano/urea/tiourea de la presente invención se puede preparar sumergiendo primero, en presencia de una cantidad estabilizadora de un agente tensoactivo, una primera corriente conteniendo agua y fluyendo a una velocidad r_1 , con una segunda corriente conteniendo un prepolímero de poliuretano/urea/tiourea y fluyendo a una velocidad r_2 , en donde la relación de $r_2:r_1$ es no menor que 65:35, preferiblemente no menor que 70:30, y menor que la relación requerida para hacer una emulsión de HIPR de fase de agua continua (es decir, aproximadamente 74:26), para formar un prepolímero de látex con un alto contenido de sólidos. El prepolímero de látex después se pone en contacto con un reactivo de extensión de cadena bajo condiciones tales que se forma un látex de poliuretano/urea/tiourea.

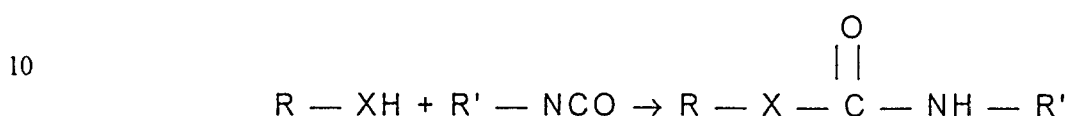
El prepolímero de poliuretano/urea/tiourea puede ser preparado

a través de cualquier método adecuado tales como aquellos bien conocidos en la técnica. El prepolímero preferiblemente se prepara poniendo en contacto un compuesto orgánico de alto peso molecular teniendo por lo menos dos átomos de hidrógeno activo con
5 poliisocianato suficiente y bajo condiciones que aseguran que el prepolímero es terminado con por lo menos dos grupos isocianato. La corriente que contiene el prepolímero también puede contener un pequeño porcentaje, preferiblemente menor que 20% molar, de un prepolímero que es terminado solamente por un grupo isocianato.

10 El poliisocianato de preferencia es un diisocianato orgánico, y puede ser aromático, alifático o cicloalifático, o una combinación de los mismos. Ejemplos representativos de diisocianatos adecuados para la preparación del prepolímero incluyen aquellos descritos en la patente de E.U.A. 3,294,724, columna 1, líneas 55 a 72, y columna 2,
15 líneas 1 a 9, así como la patente de E.U.A. 3,410,817, columna 2, líneas 62 a 72, y columna 3, líneas 1 a 24. Los diisocianatos preferidos incluyen 4,4'-diisocianatodifenilmetano, 2,4'-diisocianatodifenilmetano, diisocianato de isoforona, diisocianato de p-fenileno, diisocianato de 2,6-tolueno, polifenil polimetilen
20 poliisocianato, 1,3-bis(isocianatometil)ciclohexano, 1,4-diisocianatociclohexano, diisocianato de hexametileno, diisocianato de 1,5-naftaleno, diisocianato de 3,3'-dimetil-4-4'-bifenilo, 4,4'-diisocianatohexilmetano, 2,4'-diisocianatodiciclohexilmetano, y diisocianato de 2,4-tolueno, o combinaciones de éstos. Los
25 diisocianatos muy preferidos son 4,4'-diisocianatodiciclohexilmetano,

4,4'-diisocianatodifenilmetano, 2,4'-diisocianatodidiciclohexilmetano y 2,4'-diisocianatodifenilmetano. Muy preferidos son 4,4'-diisocianatodifenilmetano y 2,4'-diisocianatodifenilmetano.

Como se utiliza en la presente, el término "grupo de hidrógeno activo" se refiere a un grupo que reacciona con un grupo isocianato para formar un grupo urea, un grupo tiourea o un grupo uretano como se ilustra por la reacción general:

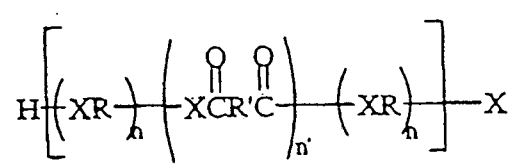


en donde X es O, S, NH, o N, y R y R' son grupos de conexión, los cuales pueden ser alifáticos, aromáticos o cicloalifáticos, o combinaciones de los mismos. El compuesto orgánico de alto peso molecular con por lo menos dos átomos de hidrógeno activo tiene un peso molecular de no menos de 500 Daltons.

El compuesto orgánico de alto peso molecular que tiene por lo menos dos átomos de hidrógeno activo puede ser un poliol, una poliamida, un politiol o un compuesto conteniendo combinaciones de aminas, tioles y éteres. Preferiblemente, el compuesto orgánico de alto peso molecular que tiene por lo menos dos átomos de hidrógeno activo es un diol, una diamina, un ditiol, un alcohol-amina, un tiol-amina, o un alcohol-tiol, y tiene un peso molecular promedio en peso de no menos de 500. De preferencia, el compuesto orgánico de alto peso molecular que tiene por lo menos dos átomos de hidrógeno

activo es un poliol terminado en amina (comercialmente disponible como poliéter amina Jeffamina™ de Huntsman Corp.) o un éter de glicol polialquilénico o tioéter o poliéster poliol o politiol teniendo la fórmula general:

5



en donde cada R es independientemente un radical alquileno; R' es un radical alquileno o arileno; cada X es independientemente S u O, preferiblemente O; n es un entero positivo; y n' es un entero no negativo, siempre que n y n' sean suficientemente grandes para que el compuesto tenga un peso molecular promedio en peso de no menos de aproximadamente 500 Daltons, muy preferiblemente no menos de aproximadamente 750 Daltons, y de preferencia no menos de aproximadamente 1000 Daltons. De preferencia, el peso molecular promedio en peso del glicol polialquilénico es no mayor que aproximadamente 20,000 Daltons, de preferencia no mayor que aproximadamente 10,000 Daltons, preferiblemente no mayor que aproximadamente 5000 Daltons, y muy preferiblemente no mayor que aproximadamente 3000 Daltons. Los glicoles de éter polialquilénico y los poliéster polioles son preferidos. Ejemplos representativos de glicoles de éter polialquilénico son glicoles de éter polietilénico, glicoles de éter poli-1,2-propilénico, glicoles de éter politetrametilénico, glicoles de éter poli-1,2-dimetiletilénico, glicol de

éter poli-1,2-butilénico y glicoles de éter polidecametilénico. Los poliéster polioles incluyen adipato de polibutileno y tereftalato de polietileno.

Una pequeña cantidad de un compuesto de bajo peso molecular con por lo menos dos átomos de hidrógeno activo puede ser agregada junto con el compuesto orgánico de alto peso molecular que tiene por lo menos dos átomos de hidrógeno activo para incrementar la resistencia a la tensión del polímero resultante. El peso molecular del compuesto de bajo peso molecular que tiene por lo menos dos átomos de hidrógeno activo está en la escala de aproximadamente 62 Daltons a aproximadamente 400 Daltons, e incluye dioles, ditioles, diaminas, alcohol-aminas, alcohol-tioles y amina-tioles. Los dioles que incluyen glicol dietilénico, glicol etilénico y glicol dipropilénico son preferidos. La cantidad del compuesto orgánico de bajo peso molecular preferiblemente se agrega en una cantidad suficiente para incrementar ventajosamente la resistencia a la tensión del polímero resultante. Muy preferiblemente, la cantidad del compuesto orgánico de bajo peso molecular que tiene por lo menos dos átomos de hidrógeno activo es no menos de 0.5% en peso, muy preferiblemente no menos de 1% en peso basado en el peso de los compuestos totales que tienen átomos de hidrógeno activo; y muy preferiblemente no mayor que 10% en peso, de preferencia no mayor que 5% en peso basado en el peso de los compuestos totales que tienen átomos de hidrógeno activo.

De preferencia, la relación $NCO:XH$, en donde X es O u S,

preferiblemente O, es no menor que 1.1:1, muy preferiblemente no menos de 1.2:1 y preferiblemente no mayor que 5:1.

El prepolímero de poliuretano puede ser preparado a través de un proceso intermitente o continuo mediante métodos tales como aquellos bien conocidos en la técnica. Por ejemplo, un exceso estequiométrico de un diisocianato y un poliol puede ser introducido en corrientes separadas en un mezclador estático o uno activo, de preferencia en presencia de una cantidad activadora de un catalizador orgánico tal como octoato estanoso, y a una temperatura adecuada para la reacción controlada de los reactivos, típicamente de alrededor de 40°C a aproximadamente 100°C. La reacción se lleva a cabo a un término substancial en un reactor de flujo obturado para formar el prepolímero.

El agente tensoactivo algunas veces es utilizado como un concentrado en agua. En este caso, una corriente conteniendo el agente tensoactivo primero es ventajosamente sumergido en la corriente que contiene el prepolímero para formar una mezcla de prepolímero/agente tensoactivo. Aunque un látex de prepolímero se puede preparar en este paso individual, se prefiere que una corriente conteniendo el prepolímero y el agente tensoactivo sea sumergida con una corriente de agua para diluir el agente tensoactivo y crear el látex de prepolímero.

Cuando el agente tensoactivo es de 3% en peso del agente tensoactivo DeSULF™DBS-60T (el ingrediente activo es dodecilmencensulfonato de trietanolamina, una marca comercial de

DeForest Enterprise, Inc.), la relación preferida de $r_2:r_1$ es de aproximadamente 3.5:1 a aproximadamente 6:1 cuando se utiliza un agente dispersante IKA SD 41 Super Dispax™ (IKA WORKS, Inc.) y de aproximadamente 2:1 a aproximadamente 4:1 cuando se utiliza
5 IKA DR 3-9 P.

Preferiblemente, para preparar la emulsión de HIPR, se utiliza un agente tensoactivo externo, el cual puede ser catiónico, aniónico o no iónico. Las clases adecuadas de agentes tensoactivos incluyen, pero no se restringen a, sulfatos de fenoles etoxilados tales como
10 sal de poli(oxi-1,2-etanodiol) α -sulfo- ω (nonilfenoxi)amonio; sales de ácido graso de metal alcalino tales como oleatos y estearatos de metal alcalino; no iónicos de polioxialquileno tales como óxido de polietileno, óxido de polipropileno, óxido de polibutileno, y copolímeros de los mismos; alcoxilatos de alcohol; ésteres de ácido
15 graso etoxilado y etoxilatos de alquilfenol; laurilsulfatos de metal alcalino; laurilsulfatos de amina tales como laurilsulfato de trietanolamina; agentes tensoactivos de amonio cuaternario; alquilbencensulfonatos de metal alcalino tales como dodecilbencensulfonatos de sodio ramificados y lineales;
20 alquilbencensulfonatos de amina tales como dodecilbencensulfonato de trietanolamina; agentes tensoactivos de fluorocarburo aniónicos y no iónicos tales como ésteres alquílicos fluorados y perfluoroalquil sulfonatos de metal alcalino; agentes tensoactivos de silicio orgánico tal como polidimetilsiloxanos modificados; y jabones de metal
25 alcalino de resinas modificadas. Si el prepolímero es de auto-

emulsificación a través de la inclusión de grupos no iónicos, catiónicos o aniónicos de emulsificación, entonces puede o no puede ser necesario un agente tensoactivo externo.

En general, las concentraciones más altas de agente tensoactivo dan como resultado partículas de diámetro más pequeño, pero las concentraciones de agente tensoactivo que son demasiado altas tienden a afectar dañinamente las propiedades de productos tales como películas preparadas a partir de la emulsión de HIPR. Un experto en la técnica fácilmente puede determinar la concentración de agente tensoactivo apropiada para el uso final particular.

Aunque es posible primero disolver el prepolímero en un solvente para el prepolímero antes de la formación de la emulsión de HIPR, se prefiere preparar la emulsión de HIPR en ausencia substancial de un solvente, muy preferiblemente en ausencia de un solvente. Como se utiliza en la presente, el término "en ausencia substancial de un solvente" significa que un solvente para el prepolímero representa no más de 10% en peso, de preferencia no más de 5% en peso, preferiblemente no más de 1% en peso y muy preferiblemente no más de 0.1% en peso de la emulsión HIPR basado en el peso del prepolímero y el solvente.

La inclusión de un solvente por lo general agrega un gasto innecesario a la fabricación del producto de uso final. Además, la remoción del solvente, cuando es necesario obtener propiedades físicas aceptables del producto, también es un paso costoso así como consumidor de tiempo. De esta manera, un proceso preferido

de la presente invención representa un avance en la técnica de la preparación de látex de uretano.

También es posible, y puede ser deseable en algunos casos, formar un látex de prepolímero que no se prepare diluyendo una emulsión de HIPR, sino que más bien diluyendo un concentrado de látex de prepolímero que tenga una relación de aceite:agua que está fuera del límite inferior teórico de la emulsión de HIPR, y más alta que la relación de aceite:agua del látex de prepolímero subsecuentemente preparado. Sorprendentemente se ha descubierto que cuando se utiliza un agente de dispersión de diámetro grande (>60 mm), la relación preferida de $r_2:r_1$, en donde r_1 y r_2 cada se mide en unidades de masa/unidad de tiempo, es no menor que aproximadamente 2.0:1, preferiblemente no menos de 2.3:1 y muy preferiblemente no menos de 2.5:1, y menos de 4.0:1. dichas relaciones, entonces, podrían incluir concentrados de látex que no son emulsiones de HIPR, ya que las emulsiones de HIPR requieren de una relación de fase de dispersión a fase continua de por lo menos 74:26.

Un polímero de poliuretano/urea/tiourea puede prepararse poniendo en contacto el prepolímero con un reactivo de extensión de cadena, el cual sea un compuesto que contiene grupos funcionales que reaccionan con grupos isocianato para formar grupos uretano, urea o tiourea. Los reactivos de extensión de cadena son bien conocidos en la técnica.

La emulsión de HIPR o el concentrado de látex de prepolímero

preferiblemente se diluye con cantidades suficientes de agua para formar un látex de prepolímero teniendo una relación de fase de dispersión a fase acuosa que es menor que aproximadamente 3:1, de preferencia menor que 2.5:1. Aunque el agua puede ser utilizada
5 como un agente de extensión de cadena, otros agentes de extensión de cadena tales como poliaminas alifáticas, cicloalifáticas, aromáticas y alcohol-aminas, son preferidos para desarrollar el peso molecular. Por lo tanto, se prefiere que el látex de prepolímero esté en contacto con el reactivos de extensión de cadena preferido antes
10 de que se presente la reacción substancial entre el agua y el prepolímero, y puede ser deseable diluir la emulsión de HIPR o concentrado de látex de prepolímero con una solución conteniendo agua y el reactivo de extensión de cadena preferido, o agua y la adición concomitante del reactivo de extensión de cadena preferido.

15 Los reactivos de extensión de cadena muy preferidos son alcohol-monoaminas tales como monoetanolamina y dietanolamina, diaminas incluyendo hidracina, etilenodiamina, propilen-1,2-diamina, propilen-1,3-diamina, tetrametilenodiamina, hexametilenodiamina, 4,4'-dimetilamino-3,3'-dimetildifenilmetano, 4,4'-diaminodifenil-
20 metano, 2,4-diaminotolueno, 2,6-diaminotolueno, aminoetiletanolamina, y piperazina. Son muy preferidas las diaminas solubles en agua. La piperazina es un ejemplo de un agente de extensión de cadena preferido.

El reactivo de extensión de cadena preferiblemente es el
25 reactivo de limitación, ya que es deseable evitar el reactivo de

extensión de cadena residual, particularmente diamina, en el látex final. De esta manera, en un método preferido para preparar el látex de poliuretano/urea/tiourea, una solución acuosa de diamina se pone en contacto con un exceso estequiométrico de un látex del
5 prepolímero (es decir, un exceso estequiométrico de grupos isocianato). Después que la diamina substancial y completamente reacciona, el látex resultante preferiblemente se deja reposar durante un tiempo suficientemente largo de manera que los grupos isocianato restantes reaccionan con el agua. El látex preferido es un
10 látex de poliuretano/urea teniendo un tamaño de partícula promedio en volumen no mayor que aproximadamente 1 micra, muy preferiblemente no mayor que aproximadamente 0.5 micras y muy preferiblemente no mayor que aproximadamente 0.4 micras, con una polidispersidad que de preferencia es no mayor que
15 aproximadamente 2, preferiblemente no mayor que aproximadamente 1.5 y muy preferiblemente no mayor que aproximadamente 1.3.

Se ha descubierto sorprendentemente que el tamaño de partícula promedio en volumen y la polidispersidad de una látex final de poliuretano/urea/tiourea preparado a partir de una emulsión de
20 HIPR de un prepolímero de poliuretano/urea/tiourea a través del proceso de la presente invención generalmente es menor que el tamaño de partícula y la polidispersidad de un látex de poliuretano/urea/tiourea no preparado a partir de una emulsión de HIPR de un prepolímero, para un agente tensoactivo dado, y a una
25 concentración dada de agente tensoactivo.

Además es sorprendente que el látex de poliuretano con un alto contenido de sólidos que sea de por lo menos 45% en peso, de preferencia de al menos 50% en peso, muy preferiblemente de al menos 55% en peso, basado en el peso del látex, pueda ser
5 preparado a través del proceso de la presente invención. Este látex con un alto contenido de sólidos puede ser preparado sin recurrir a la remoción muy costosa de agua de un látex más diluido.

Los látex de poliuretano/urea/tiourea de la presente invención son útiles para aplicaciones para látex con un tamaño de partícula
10 controlado y las distribuciones de tamaño estrechas son especialmente importantes. Dichas aplicaciones incluyen películas, revestimientos para pisos, y adhesivos, especialmente para aplicaciones de respaldo para alfombras.

El siguiente ejemplo es sólo para el propósito de ilustrar y no
15 está destinado a limitar el alcance de esta invención. Todos los porcentajes son en peso a menos que se indique otra cosa.

EJEMPLO - Preparación de un Látex de Poliuretano con un Alto Contenido de Sólidos

20 El prepolímero se preparó combinando el poliol VORANOL™5287 (63.35% en peso, marca registrada de The Dow Chemical Company), ISONATE™50 MDI (33.3% en peso, una marca comercial de The Dow Chemical Company), glicol dietilénico (1.35% en peso) y monol de óxido de polietileno teniendo un peso molecular
25 de 950 (2% en peso).

El prepolímero se alimentó continuamente a una velocidad de 5.94 kg/min a través de un primer brazo equipado a un primer T. El agente tensoactivo DeSULF™DBS60T (una solución 60% acuosa de dodecylbencensulfonato de trietanolamina, una marca comercial de DeForest Enterprises, Inc.) se alimentó a una velocidad de 0.57 kg/min a través de un primer brazo de una segunda T y se sumergió en una corriente de agua fluyendo a una velocidad de 2.1 kg/min a través de un segundo brazo de la segunda T. La corriente de agua/agente tensoactivo después se hizo pasar a través de un segundo brazo de la primera T y se sumergió con el prepolímero. La corriente de agua/agente tensoactivo/prepolímero sumergida después se hizo pasar a través de un mezclador estático y después se alimentó hacia un puerto de entrada de un instrumento de rotor-estator IKA DR 3-9/P DISPAX™REACTOR (una marca comercial de IKA WORKS, Inc.) operando a 2560 ppm.

La relación de las alimentaciones hacia el instrumento de dispersión fueron de 69% en peso de prepolímero, 6.6% en peso de la solución de agente tensoactivo y 24.4% en peso de agua. La relación en peso de las corrientes acuosa a orgánica (incluyendo el agente tensoactivo) fue de 0.371 y la relación de volumen fue de 0.395. La relación de peso:peso se calculó como sigue:

$$\begin{aligned} \text{Orgánico} &= \text{velocidad de alimentación de prepolímero PU} + 0.6 \times \\ &(\text{velocidad de alimentación de la solución de agente tensoactivo}) \\ &= 5.94 + 0.6 \times 0.57 = 6.282 \end{aligned}$$

Acuoso = velocidad de alimentación de corriente de agua + 0.4 x
(velocidad de alimentación de solución de agente tensoactivo)

$$= 2.1 + 0.4 \times 0.57 = 2.328$$

$$Ac/Org = 2.328/6.282 = 0.37$$

5

Las relaciones en volumen fueron medidas determinando primero las densidades de las corrientes a las temperaturas apropiadas y convirtiendo los flujos de masa en flujo de volumen.

La extensión de cadena se logró utilizando un mezclador de
10 impulsión LIGHTNIN™33DS-1500 (una marca comercial de
GREY/LIGHTNIN) fijado a agitadores en un recipiente de mezclado en
línea. El concentrado de látex del instrumento de dispersión se
alimentó a un primer brazo unido a una tercera T y se sumergió con
10% en peso de una solución de piperazina acuosa alimentada a
15 través de un segundo brazo de la tercera T a la velocidad de 3.54
kg/min (0.8 equivalentes, con base en los grupos isocianato del
prepolímero). La salida de las corrientes combinadas se alimentó
directamente al mezclador en línea operando a 350 rpm. El producto
se recogió en un recipiente de 15000 litros (4000 galones) para dejar
20 que el agua reaccionara con los grupos isocianato restantes. El látex
de poli(uretano/urea) estable, resultante se encontró que tiene un
contenido de sólidos de 53.8% en peso, un tamaño de partícula
promedio en volumen de 0.344 micras, todas las partículas siendo
menores que 1.149 micras, según medido a través de un analizador
25 de partícula Coulter LS 230.

REIVINDICACIONES

1.- Un proceso para preparar un látex de poliuretano/urea/
tiourea con un alto contenido de sólidos que comprende los pasos
5 de:

- a) sumergir continuamente, en presencia de una cantidad
emulsificante y estabilizadora de un agente tensoactivo,
una primera corriente conteniendo agua fluyendo a una
velocidad r_1 , junto con una segunda corriente conteniendo
10 un prepolímero de poliuretano/ urea/tiourea fluyendo a
una velocidad r_2 , para formar un prepolímero de látex de
poliuretano/urea/tiourea; y
- b) poner en contacto el prepolímero de látex con un reactivo
de extensión de cadena bajo condiciones tales que se
15 forma un látex de poliuretano/urea/tiourea;

en donde la relación de $r_2:r_1$ es no menor que 65:35 y menor que una
relación requerida para hacer una emulsión de HIPR continua en
agua.

2.- El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en donde
20 el prepolímero de poliuretano/urea/tiourea es un prepolímero de
poliuretano o un prepolímero de poliuretano/urea, y en donde el
prepolímero se prepara poniendo en contacto un compuesto orgánico
de alto peso molecular teniendo por lo menos dos átomos de
hidrógeno activo con suficiente poliisocianato y bajo condiciones
25 tales que se asegura que el prepolímero es terminado con por lo

menos dos grupos isocianato.

3.- El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, en donde el prepolímero de poliuretano se prepara poniendo en contacto un exceso estequiométrico de un
5 poliiisocianato con un poliol terminado en amina o un éter de glicol polialquilénico o un poliéster poliol, en donde el glicol polialquilénico es un glicol de éter polietilénico, un glicol de éter poli-1,2-propilénico, un glicol de éter politetrametilénico, un glicol de éter polidecametilénico o una combinación de los mismos, y en donde el
10 poliéster poliol es un tereftalato de polietileno o un adipato de polibutileno.

4.- El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde el poliiisocianato es 4,4'-diisocianatodifenilmetano, 2,4'-diisocianatodifenilmetano,
15 diisocianato de p-fenileno, diisocianato de 2,6-tolueno, polifenilpolimetilen poliiisocianato, 1,3-bis(isocianatometil)ciclohexano, 1,4-diisocianatociclohexano, diisocianato de hexametileno, diisocianato de 1,5-naftaleno, diisocianato de 3,3'-dimetil-4-4'-bifenilo, 4,4'-diisocianatohexilmetano, 2,4'-diisocianatodiciclohexilmetano,
20 diisocianato de isoforona o diisocianato de 2,4-tolueno, o combinaciones de éstos.

5.- El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde el agente tensoactivo es un sulfato de un fenol etoxilado, un alquilbencen sulfonato de metal alcalino, un
25 alquilbencen sulfonato de amina, un laurilsulfato de metal alcalino,

un laurilsulfato de amina, un polioxialquileno, un etoxilato de alquilfenilo, o un agente tensoactivo de amonio cuaternario o una combinación de los mismos, y el diisocianato es 4,4'-diisocianatodidiciclohexilmetano, 2,4'-diisocianatodidiciclohexilmetano o
5 una mezcla de los mismos.

6.- El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde el reactivo de extensión de cadena contiene agua y la segunda corriente contiene un prepolímero de poliuretano/urea/tiourea que se termina sólo con un grupo isocianato.

10 7.- El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde el reactivo de extensión de cadena contiene monoetanolamina, dietanolamina, hidracina, aminoetiletanolamina, etilenodiamina, propilen-1,2-diamina, propilen-1,3-diamina, tetrametilenodiamina, hexametilenodiamina, 4,4'-
15 dimetilamino-3,3'-dimetildifenilmetano, 4,4'-diamino-difenilmetano, 2,4-diaminotolueno, 2,6-diaminotolueno o piperazina o una combinación de los mismos.

8.- El proceso de acuerdo con la reivindicación 7, en donde el reactivo de extensión de cadena es una solución acuosa de
20 piperazina.

9.- Un proceso para preparar un látex de poliuretano/urea/tiourea que comprende los pasos de:

a) sumergir continuamente, en presencia de una cantidad emulsificante y estabilizadora de un agente tensoactivo,
25 una primera corriente conteniendo agua fluyendo a una

velocidad r_1 , junto con una segunda corriente conteniendo un prepolímero de poliuretano/urea/tiourea fluyendo a una velocidad r_2 , para formar un prepolímero de látex de poliuretano/urea/tiourea; y

- 5 b) poner en contacto el prepolímero de látex con un reactivo de extensión de cadena bajo condiciones tales que se forma un látex de poliuretano/urea/tiourea;

en donde la relación de $r_2:r_1$ es no menor que 65:35 y menor que una relación requerida para hacer una emulsión de HIPR continua en
10 agua, y en donde el prepolímero se prepara a partir de un diisocianato aromático.

10. El proceso de la reivindicación 9, en donde el látex de poliuretano/urea/tiourea resultante tiene un tamaño de partícula promedio en volumen de menos de 1 micra.

11. El proceso de acuerdo con la reivindicación 9, en donde la relación de $r_2:r_1$ es no menor que 70:30.



Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO

Radicacion : 00010198 00000000

Folios: 72

Fecha (AMD): 2000-02-15 16:31:12

Tramite : 002 PATENTES D 1 REGISTRO/ 411 PRESENTAC

Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

NIT : 300170000

RECIBO OFICIAL DE CAJA : B,646
FECHA : FEBRERO 7 DE 2000

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUCURMAL	CUENTA	Nº. PAGO	VAL. PAGO
CAVELIER ABOGADO	CONSIGNACION	BANCO POPULAR	BOGOTA	050 00024-9	760403	20,050,000.00

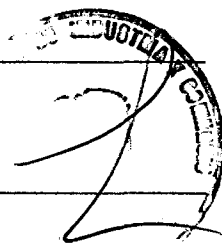
***** CONCEPTOS *****

CANT. CONTABILIZADA	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	5.005.01.01 SOLICITUDES	100,000.00
1	TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE IN	100,000.00
	TOTAL :	\$ 200,000.00

DON: SEISCIENTOS CINCO MIL PESOS

RESPONSABLE :

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE N°.



Cdo 00000-001-1000

Carrera 13 No. 27-00 Pisos 5 y 10
Conmutador: 334 12 21
Fax: 281 31 25
Santa Fe de Bogotá, D.C., Colombia

73
70

SUPERINDUSTRIA Y PATENTES

REQUISITOS MÍNIMOS PARA ADMISIÓN/TRÁMITE

Radicación : 00010198 00000000

Folios: 72

Fecha (AMD): 2000-02-15 16:31:12

Trámite : 002 PATENTES D 1 REGISTRO/ 411 PRESENTAC

Dependencia: 2320 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

Patentes de invención



Modelo de Utilidad



☒ Nombre e identificación del solicitante



☒ Nombre e identificación del inventor



☒ Título o nombre de la invención



☒ Descripción



☒ Reivindicaciones

68



☒ Resumen

22



☒ Comprobante de pago

72



COMPLETA

INCOMPLETA

Diseño Industrial



☐ Nombre e identificación del solicitante

☐ Nombre e identificación del inventor o diseñador

☐ Indicación del género de productos para los cuales debe utilizarse

☐ Representación gráfica

☐ Comprobante de pago

COMPLETA

INCOMPLETA

FIRMA RESPONSABLE.

Fecha

DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

PRIMER EXAMEN DE FORMA

EXPEDIENTE 00-010198

Practicado el examen jurídico de acuerdo con lo establecido en el art. 21 de la Decisión 344 se determinó que esta solicitud de **Patente de Invención**:

- | | | |
|--|-----------------------------|---|
| SI ☒ | NO ☐ | NO APLICABLE ☐ Presentó los poderes necesarios en forma correcta (Decisión 344, art. 14-a). |
| SI ☒ | NO ☐ | NO APLICABLE ☐ Acreditó, en forma correcta, la existencia y representación de la persona jurídica solicitante (art. 14-c de la Decisión 344; literal g) del art. 4 del Decreto 117/94). |
| SI ☒ | NO ☐ | NO APLICABLE ☐ Presentó, en forma correcta el comprobante de pago por la tasa de presentación establecida (art. 13-f de la Decisión 344 y el Decreto 298 del 17 de febrero de 1999). |
| SI ☒ | NO ☐ | EXTEMPORANEAMENTE ☐ Reivindicó prioridad, dentro del plazo y de acuerdo con lo previsto en el Artículo 4 del Convenio de París. |
| SI ☒ | NO ☐ | NO APLICABLE ☐ Presentó copia, certificada su conformidad por la Administración que recibió la solicitud de la cual reivindica prioridad, al momento de radicar la solicitud nacional. |
| SI ☒ | NO ☐ | NO APLICABLE ☐ Presentó la traducción del capítulo reivindicatorio de la solicitud de la cual se reivindica prioridad (Art. 4, D-3 Convenio de París; Concepto: 5 de enero de 1999 S.I.C.). |
| SI ☒ | NO ☐ | CUMPLE LOS REQUISITOS JURIDICOS |

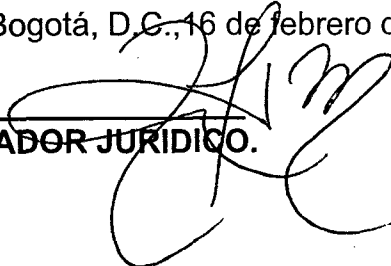
OBSERVACIONES JURIDICAS CONVENIO DE PARIS:

En consecuencia, se conceptúa que esta solicitud:

- | | | |
|-----------------------------|-----------------------------|--|
| SI ☐ | NO ☐ | Se ajusta a los aspectos FORMALES indicados en la Decisión 344 y por tanto, |
| SI ☐ | NO ☐ | Se recomienda PUBLICAR el extracto correspondiente. |

Santafé de Bogotá, D.C., 16 de febrero del 2000.

EXAMINADOR JURIDICO.



DIVISIÓN NUEVAS CREACIONES

Primer EXAMEN DE FORMA

2000-03-03
430

RADICACIÓN N° 00 10198

CONCEPTO TÉCNICO N° 394 CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL DE PATENTES COB 3/02

Practicado el examen de acuerdo a lo establecido en el Art. 21 de la Decisión 344 se determinó que esta solicitud de **Patente de Invención**:

- SI ☒ NO ☐ Contiene la identificación correcta del inventor (Art.8, Art.13-a).
- SI ☒ NO ☐ Contiene la identificación correcta del solicitante (Artículo 13-a).
- SI ☒ NO ☐ Contiene el resumen con el objeto y finalidad de la invención en forma correcta (Art.13-e).
- SI ☒ NO ☐ Contiene el título o nombre de la invención en forma correcta (Art.13-b).
- SI ☐ NO ☒ Contiene la descripción clara y completa de la invención (Art.13-c).
- SI ☐ NO ☐ Contiene los dibujos correctos (Art.14-c junto con el literal d) del Art. 4 del Dto. 117 del 94).
- SI ☒ NO ☐ Contiene las unidades de medida en el sistema exigido (Art.14-c junto con el Decreto 3464 del 26 de diciembre de 1980).
- SI ☒ NO ☐ Contiene una o más reivindicaciones, en forma correcta, que precisen la materia para la cual se solicita la protección mediante la patente (Art.13-d).
- SI ☒ NO ☐ Contiene el extracto de acuerdo con el literal c) del artículo 4 del Dto. 117 /94.
- SI ☐ NO ☐ Contiene el arte final del dibujo característico de acuerdo con el literal c) del artículo 4 y el artículo 27 del Dto. 117 /94.
- SI ☒ NO ☐ Contiene la tarjeta del Archivo Temático [formato P-104] en forma correcta (Art.14-c junto con el literal b) del artículo 4 del Dto. 117 /94).
- SI ☒ NO ☐ Contiene la tarjeta del Archivo de Propietarios [formato P-105] en forma correcta (Art.14-c junto con el literal b) del artículo 4 del Dto. 117 /94).
- SI ☐ NO ☒ CUMPLE LOS REQUISITOS TÉCNICOS

OBSERVACIONES Y OTROS: SI ☒ NO ☐ ver hoja(s) anexa(s)

Santa Fe de Bogotá, D.C.,

EXAMINADOR TÉCNICO

Código 202017

00 03 03

DIVISIÓN DE NUEVAS CREACIONES
PRIMER EXAMEN DE FORMA

CONCEPTO TÉCNICO N° 394

EXPEDIENTE N° 00-10198

IPC: C08J 3/02

Las siguientes son las observaciones que se desprenden del primer examen de forma:

Aclarar la expresión HIPR que aparece a lo largo de toda la solicitud

Examinador Técnico de Patentes

Código 202017

2000-03-09
430

DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

EXPEDIENTE 00-010198

AUTO 0410

DISPONE

ARTICULO PRIMERO: Reconocer personería al doctor EMILIO FERRERO como apoderado del solicitante, en los términos y para los efectos del poder conferido.

ARTICULO SEGUNDO: Conforme lo establece el artículo 22 de la Decisión 344 de la Comisión del Acuerdo de Cartagena, requiérese al solicitante, para que dentro del plazo de treinta (30) días hábiles siguientes a la fecha de notificación del auto, presente respuesta a las observaciones o complemente los antecedentes señalados en el examen de forma.

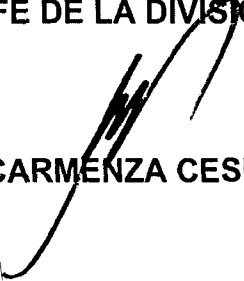
ARTICULO TERCERO: Notificar por estado el presente auto, advirtiéndole que contra el no procede recurso alguno en la vía gubernativa.

NOTIFIQUESE Y CUMPLASE

Dado en Santafé de Bogotá D.C., a los

07 MAR. 2000

EL JEFE DE LA DIVISION DE NUEVAS CREACIONES,


ALIX CARMENZA CESPEDES DE VERGEL

NOTIFICADO POR ESTADO

Santafé de Bogotá D.C., 09 MAR 2000  notificado por anotación en estado de esta misma fecha.

VENCIMIENTO NOTIFICACION ESTADO

SOLICITO PRORROGA TERMINO SI___ NO___

VENCIMIENTO TERMINO PRORROGA