



No. 11-130078- -00014-0000

Fecha: 2014-05-02 17:17:54 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 2 PATENTES Eve: 1 REGDEPOSITO
Act. 412 REPOSPRESRECU Folios: 77

Señor Superintendente
Superintendencia de Industria y Comercio
E. S. D.

Trámite 002
Evento 001
Actuación 523

Referencia Expediente No. 11130078
Asunto Solicitud de patente para
**PROCESO DE OBTENCIÓN DE POLIURETANOS A PARTIR DE
ACEITE DE PALMA Y POLIURETANOS OBTENIDOS**
Solicitante **INDUSTRIAL AGRARIA LA PALMA LTDA. (INDUPALMA)**
Fecha de solicitud 3 de octubre de 2011

I. RECURSO VÍA GUBERNATIVA

Yo, Luz Clemencia DE PÁEZ, en mi condición de apoderada de la sociedad **INDUSTRIAL AGRARIA LA PALMA LTDA. (INDUPALMA)**, solicitante de la patente de la referencia, por el presente escrito atentamente manifiesto a usted que debidamente notificada de la Resolución No. **17834** del 19 de marzo de 2014, interpongo en su contra el **RECURSO DE REPOSICIÓN**, para que sea revocada y en consecuencia se conceda el privilegio de patente de invención para "**PROCESOS DE OBTENCIÓN DE POLIURETANOS A PARTIR DE ACEITE DE PALMA Y POLIURETANOS OBTENIDOS**" a favor de **INDUSTRIAL AGRARIA LA PALMA LTDA. (INDUPALMA)**.

II. OPORTUNIDAD DE LA IMPUGNACIÓN

La Resolución No. **17834** del 19 de marzo de 2014, fue notificada el veinticinco (25) de abril de dos mil catorce (2014), por lo que el término para interponer el recurso de reposición vence el cinco (5) de mayo de dos mil catorce (2014). En consecuencia, me encuentro dentro de la oportunidad legal.

"EXCELENCIA LEGAL EN UN MUNDO SIN FRONTERAS"

III. LA DECISIÓN RECURRIDA

3.1 Mediante la Resolución objeto de la presente impugnación, el Superintendente de Industria y Comercio decidió:

3.1.1 Negar el privilegio de patente para la invención **"PROCESOS PARA LA OBTENCIÓN DE UN POLIOL A PARTIR DE ACEITE DE PALMA, POLIOLES OBTENIDOS A PARTIR DE DICHOS PROCESOS, PRODUCTOS DERIVADOS DE DICHO POLIOL Y SU MÉTODO DE PREPARACIÓN"**

3.2 En la parte motiva de la providencia, se mencionaron los siguientes fundamentos:

3.2.1 (...) Que la solicitante mediante escrito radicado bajo el N° 11-130078-00006-0000 del 4 de febrero de 2014, respondió oportunamente el requerimiento formulado y presentó nuevas reivindicaciones 1 a 5 que rempazan las originalmente presentadas, atendiendo de esta manera las observaciones efectuadas en el examen de fondo. Se aceptó el nuevo capítulo reivindicatorio presentado, comoquiera que se ajusta a las prescripciones contenidas en el artículo 34 de la Decisión 486.

3.2.2 (...) Que la solicitante mediante escritos radicados bajo los N° 14-023080-00000-0000, N° 14-023087-00000-0000, N° 14-023094-00000-0000, N° 14-023102-00000-0000 y N° 14-023109-00000-0000 del 4 de febrero de 2014, presentó divisionales de la solicitud originalmente presentada, referenciada con número 11-130078-00000-0000. Las divisiones de la solicitud propuesta proceden como quiera que la solicitud fraccionaria no contiene la misma materia del capítulo reivindicatorio originalmente presentado para la solicitud parental por lo que requiere un nuevo estudio de patentabilidad ya que corresponde a un concepto inventivo diferente al estudiado.

3.2.3 (...)Que las reivindicaciones 1 y 2, no cumplen con el requisito de nivel inventivo y las reivindicaciones 3 a 5 no cumplen con el requisito del artículo 30 de la Decisión 486. Lo anterior, de acuerdo con las siguientes consideraciones (...):

3.2.3.1 Consultadas las fuentes de información con que se cuenta, se encontraron los siguientes documentos que anticipan el objeto de esta solicitud:

Ítem	Documento	Título	Fecha de publicación
D1	US 2009/0209441	"Maleated vegetable oils and derivatives, as self- emulsifying lubricants in metalworking"	20/Agosto/2009
D3	Art.	"Water-borne and air-drying oil-based resins"	2004

(...) Nivel Inventivo.

Según lo dispuesto en el artículo 18 de la Decisión 486: "Se considerará que una invención tiene nivel inventivo, si para una persona del oficio normalmente versada en la materia técnica correspondiente, esa invención no hubiese resultado obvia ni se hubiese derivado de manera evidente del estado de la técnica".

En el presente caso, el proceso reclamado en la solicitud no tienen nivel inventivo, teniendo en cuenta que la reivindicación 1 se refiere a: "Proceso para la obtención de poliuretanos a partir de aceite de palma CARACTERIZADO PORQUE consta de los siguientes pasos..." (Ver página 11 del radicado No 11-130078-00006-0000).

La siguiente tabla presenta la comparación entre las características técnicas esenciales de la solicitud estudiada, mencionadas en la reivindicación 1, y las reveladas en el los (sic) documentos D3 y D1 que representan el estado de la técnica:

Tabla 1

Características técnicas esenciales	D3	D1
Proceso para la obtención de poliuretanos a partir de aceite de palma CARACTERIZADO PORQUE consta de los siguientes pasos	No se menciona	Reacción entre el anhídrido maléico y triglicéridos de origen vegetal que contienen ácidos grasos insaturados, el triglicérido puede ser aceite de palma (Pág. 1, Párr. 10, Pág. 1, Párr. 12, Pág. 2, Párr. 26).
a. Hacer reaccionar aceite de palma con anhídrido maléico a una temperatura entre 170°C y 190°C en una atmosfera inerte, la cual puede ser nitrógeno	Se hace reaccionar aceite de girasol con anhídrido maléico a una temperatura de 200°C y 3 horas bajo una atmósfera de nitrógeno. Para la persona versada en la materia la presencia de la atmosfera de nitrógeno no permite la oxidación del aceite, por lo que el resultado esperado es el mismo si se hiciera a temperatura levemente menores.	La reacción entre el anhídrido maléico y el triglicérido insaturados ocurre entre 175 y 250°C, el triglicérido puede ser aceite de palma (Pág. 1, Párr. 12, Pág. 2, Párr. 18, Pág. 2, Párr. 26).
b. Hacer reaccionar el polirol obtenido con un surfactante y metil etil cetona durante 30 minutos para formar un prepolímero	El polirol se hace reaccionar con MEK (metil etil cetona) y HTPB (hidrox terminal polibutadieno, el cual es un agente un surfactante, propelante) durante 30 minutos a 50°C (Pág. 261, Col. 2, Párr. 6). Para la persona versada en la materia se entiende que existe un paso previo de adición de glicerol para la obtención del polirol, según se menciona en el ejemplo 1 de la presente solicitud (Fl. 23 del radicado 11-1300078-00000-0000).	No se menciona
c. Enfriar el prepolímero obtenido y adicionar toluen diisocianato con agitación mecánica a una temperatura de 70°C durante tres horas.	A 70 °C se adiciona el toluen diisocianato y se agita por tres horas (Pág. 262, Col. 1, Párr. 2).	No se menciona
d. Enfriar hasta 50°C y adicionar metil etil cetoxima hasta bloquear los NCO libres	Se enfria a 50°C y se adiciona metil etil cetoxima MEKO por 2 horas (Pág. 262, Col. 1, Párr. 3).	No se menciona
e. Adicionar trietilamina en un reactor agitado	Se adiciona TEA trietilamina y se agita por 30 min a 50°C (Pág. 262, Col. 1, Párr. 4).	No se menciona
f. Adicionar agua, gota a gota, para formar una emulsión en una cantidad de 50% en peso.	Bajo agitación continua y gota a gota se adiciona agua hasta un 50% en peso (Pág. 262, Col. 1, Párr. 5).	No se menciona

3.2.3.2 (...) Los documentos D3 y D1 se consideran el estado de la técnica más cercano a la invención definida en la reivindicación 1 porque divulgan en el caso de D3 métodos donde se hace reaccionar anhídrido maléico con triglicéridos insaturados de aceite de girasol, y en el caso de D1, el aceite de palma como triglicérido que puede reaccionar con anhídrido maléico.

La diferencia entre la invención, definida en la reivindicación 1 y D3 consiste en que D3 no menciona la producción de poliuretanos a partir del aceite de palma, mientras la diferencia entre la invención, definida en la reivindicación 1 y el método del documento D1 consiste en que en D1 no se menciona la reacción de maleinización seguida de la adición de MEK. No se evidencia algún efecto técnico que logre la diferencia al emplear aceite de palma como materia prima para la producción de poliuretanos porque la solución de la presente solicitud posee las mismas características de un barniz café de poliuretano obtenido en el documento D3.

Por lo tanto, el Problema Técnico Objetivo que pretende resolver esta invención se puede formular así "¿cómo obtener un método que emplee una materia prima alternativa a la revelada en el documento D3?".

Sin embargo, el empleo de aceite de palma como triglicérido para maleinización, ya está divulgado en el documento D1 que se refiere a la obtención de polioles mediante la reacción de triglicéridos insaturados de origen vegetal y anhídrido maléico (Pág. 1, Párr. 10, Pág. 1, Párr. 12, Pág. 2, Párr. 26).

En consecuencia, una persona normalmente versada en la materia incluiría cualquier triglicérido insaturado de origen vegetal de D1 en el procedimiento de la anterioridad D3, esperando con certeza lograr el método, como la de la reivindicación 1 de la solicitud, lo cual es considerado obvio y, por lo tanto, sin altura inventiva.

Puesto que la reivindicación dependiente 2 no menciona características adicionales, se considera que tales reivindicaciones tampoco tienen nivel inventivo.

De la revisión del procedimiento acá adelantado se advierte que si bien en un comienzo se objetó la solicitud de patente más específicamente la reivindicación 1 por falta de nivel inventivo con los documentos D1 y D2, razón está última por lo cual se negó la patente, se menciona que el cambio fue motivado por la respuesta del solicitante en cuanto a que se cambió el método en dicha reivindicación. Esto no quiere necesariamente significar que se ha eliminado o desconocido el derecho de defensa del solicitante o el debido proceso, como quiera que la razón determinante de la variación de la calificación del requisito incumplido fue motivada por la respuesta de la solicitante, y se advierte además en este caso que esta Oficina tuvo en cuenta al negar por nivel inventivo los antecedentes D1 y D3 previamente trasladados en el oficio N° 17788.

Dicho de otra manera, si el solicitante modifica su solicitud, tras la comunicación de un examen de patentabilidad, probablemente el resultado de un nuevo examen puede no ser el mismo, lo que no implica desconocimiento del debido proceso si los documentos base de la negación o decisión final son los mismos de las notificaciones anteriores (artículo 45) y a los cuales ha tenido acceso el solicitante y oportunidad de controvertir.

- 3.2.3.3 (...) En cuanto a las reivindicaciones 3 a 5, incluidas en el escrito radicado bajo el N° 11-130078-00006-0000, no se ajustan a los parámetros establecidos en el artículo 30 anteriormente transcrito, por cuanto no son claras y no presentan alguna característica técnica adicional, debido a que el peso molecular del poliol, su número de hidroxilo, la densidad, el módulo de Young y esfuerzo máximo son resultados a alcanzar que dependen de la composición obtenida por el

procedimiento reivindicado, el cual no posee nivel inventivo. Por otro lado, la reivindicación 3 presenta una falsa dependencia, adicionalmente llama la atención que con un mismo procedimiento se obtengan dos tipos de poliuretanos diferentes y que en ningún momento en el procedimiento de la reivindicación 1 se mencione una separación de los diversos poliuretanos obtenidos.

Por lo anterior, las reivindicaciones 3 a 5 no puede considerarse dentro del presente estudio y, en consecuencia, no hay lugar a reconocer para ella el privilegio de patente solicitado.

Es oportuno aclarar que, si bien se reconoce que en polímeros una pequeña variación del proceso de obtención de estos puede generar un producto completamente diferente tal como lo indica la solicitante en el párrafo 2 del ítem 2.5 en la respuesta al oficio 17788 (Ver pág. 6 el radicado N° 11-130078-00006-0000), esta Oficina encuentra que con solo modificar la materia prima con respecto a lo encontrado en el estado de la técnica no posee nivel inventivo, esto debido a que se pueden obtener espumas con flexibilidad como las mencionadas en D3 (Pág. 267, Col. 2, Párr. 3). Lo anterior está basado en que en la descripción de la presente solicitud (Ver pág. 17 el radicado N° 11-130078-00000-0000) y en la reivindicación dependiente 2, por el método propuesto en la presente solicitud se obtienen polioles como producto intermedio con número de hidroxilo de 50 a 450 mg KOH/g, abarcando así los polioles considerados por la misma solicitante como adecuados para la producción de espumas flexibles, es decir polioles con número de hidroxilo entre 50 a 150 mg KOH/g y mencionado en el párrafo 3 del ítem 2.6 (Ver pág. 7 el radicado N° 11-130078-00006-0000).

En referencia al argumento de la solicitante, según el cual la realización de la presente solicitud emplea catalizadores diferentes al estado de la técnica los cuales son mencionados en el párrafo 4 del ítem 2.5 (Ver pág. 7 el radicado N° 11-130078-00006-0000), esta Oficina encuentra que esos catalizadores no son empleados en la presente solicitud y hacen parte de las solicitudes divisionales.

Asimismo se indica, contrario a lo que afirma la solicitante según el cual los documentos D1, D2 y D3 no afectan el nivel inventivo de la solicitud, que los documentos D1 y D3 presentan características técnicas que no permiten la patentabilidad del método reclamado tal como se aprecia en el análisis por nivel inventivo, es decir que solo el cambio de materia prima en el método mencionado en el documento D3 por aceite de palma no presenta un efecto técnico inesperado.

- 3.2.4 (...) En conclusión, teniendo en cuenta que los argumentos de la solicitante no desvirtúan de manera alguna las objeciones a la patentabilidad ya sustentadas, el Superintendente de Industria y Comercio, RESUELVE:

(...) ARTÍCULO PRIMERO: Denegar la patente de invención a la creación titulada "PROCESOS PARA LA OBTENCIÓN DE UN POLIOL A PARTIR DE ACEITE DE PALMA, POLIOLES OBTENIDOS A PARTIR DE DICHOS PROCESOS, PRODUCTOS DERIVADOS DE DICHO POLIOL Y SU MÉTODO DE PREPARACIÓN".

IV. OBJETO DEL RECURSO

De acuerdo con los argumentos que expongo a continuación, solicito atentamente a su Despacho lo siguiente:

- 4.1 Revocar la Resolución No. **17834** del 19 de marzo de 2014.
- 4.2 Conceder el privilegio de patente de invención para **"PROCESO DE OBTENCIÓN DE POLIURETANOS A PARTIR DE ACEITE DE PALMA Y POLIURETANOS OBTENIDOS"** a favor de **INDUSTRIAL AGRARIA LA PALMA LTDA. (INDUPALMA)**

V. FUNDAMENTOS DEL RECURSO

Respetuosamente me permito disentir de lo expuesto por ese Despacho en la Resolución objeto del presente recurso, ya que el examinador no es la persona media versada en la materia que debía realizar el estudio de la presente solicitud, el estudio de la presente solicitud fue llevado a cabo en contravención de la legislación aplicable y, adicionalmente, la conclusión de que la invención carece de nivel inventivo frente a los documentos D1 y D3 no corresponde a los hechos del caso.

5.1 Documentos que se han tenido en cuenta para la presente argumentación

- 5.1.1 Decisión 486 de la Comunidad Andina de Naciones
- 5.1.2 Dictamen N° 04-2013 de la Secretaría General de la Comunidad Andina
- 5.1.3 PROCESO 173-IP-2013 del Tribunal de Justicia de la Comunidad Andina
- 5.1.4 ASHIDA, Kayenoshi "Polyurethane and related foams: Chemistry and Technology" Third edition. 2007
- 5.1.5 NICHOLSON, John W. "The Chemistry of Polymers", Second Edition, 1997.
- 5.1.6 BUENO FERRER, Carmen. "Bio-compuestos termoplásticos basados en aceites vegetales". Universidad de Alicante. 2012. (El documento se consultó el 29 de abril en http://rua.ua.es/dspace/bitstream/10045/26479/1/Tesis_Bueno%20Ferrer.pdf)
- 5.1.7 Documentos citados en el oficio 17788

5.2 El examinador no es la persona media versada en la materia que debía realizar el estudio de la presente solicitud.

La Decisión 486 establece que:

Artículo 14.- Los Países Miembros otorgarán patentes para las invenciones, sean de producto o de procedimiento, en todos los campos de la tecnología, siempre que sean nuevas, tengan nivel inventivo y sean susceptibles de aplicación industrial.

Artículo 18.- *Se considerará que una invención tiene nivel inventivo, si para una persona del oficio normalmente versada en la materia técnica correspondiente, esa invención no hubiese resultado obvia ni se hubiese derivado de manera evidente del estado de la técnica.*

Artículo 45.- *Si la oficina nacional competente encontrara que la invención no es patentable o que no cumple con alguno de los requisitos establecidos en esta Decisión para la concesión de la patente, lo notificará al solicitante. Este deberá responder a la notificación dentro del plazo de sesenta días contados a partir de la fecha de la notificación. Este plazo podrá ser prorrogado por una sola vez por un período de treinta días adicionales.*

Cuando la oficina nacional competente estimara que ello es necesario para los fines del examen de patentabilidad, podrá notificar al solicitante dos o más veces conforme al párrafo precedente.

De lo anterior, resulta evidente que quien evalúa o debe evaluar una solicitud de patente, especialmente en lo que se refiere a nivel inventivo, debe ser una persona del oficio normalmente versada en la materia correspondiente.

De la misma forma, el dictamen N° 04-2013 avala lo establecido en el **Instructivo para el Examen de Solicitudes de Patente de Invención y Modelo de Utilidad**, donde se indica que la persona del oficio normalmente versada en la materia debe tener los conocimientos medios en el campo de la técnica específico de la invención, aunque no debe ser especializado, ejercer normalmente el oficio, tener las competencias normales y estar al corriente de los conocimientos generales comunes en la técnica (información contenida en monografías, diccionarios, libros de texto, etc.), en la fecha de presentación o de prioridad de la solicitud (...).

En la Resolución 17834 quien realiza el examen definitivo comete errores graves, tanto técnicamente como jurídicamente, como se demostrará a continuación.

Primer error técnico. Afirma el examinador que “el peso molecular del polioli, su número de hidroxilo, la densidad, el módulo de Young y esfuerzo máximo son resultados a alcanzar que dependen de la composición obtenida (...)”.

Al respecto queremos llamar la atención que el objetivo a lograr de acuerdo con el capítulo reivindicatorio estudiado es un **poliuretano** y no un **polioli**. Por consiguiente, no puede considerarse que un resultado a alcanzar sea una característica definida de un **reactivo** cuando lo que se busca alcanzar es un tipo específico del **producto de la reacción, en este caso un poliuretano**. Por tanto las características del polioli son fundamentales para alcanzar el producto deseado (poliuretano) y no pueden tomarse como un resultado a alcanzar.

Una persona versada en la materia conoce que los reactivos deben caracterizarse adecuadamente para establecer y definir el producto final que se desea obtener; para el presente caso el reactivo que permitirá obtener el poliuretano deseado no puede ser cualquier tipo de polioli. Entonces, es necesario definir el polioli que debe ser utilizado en el proceso fisicoquímico que se desea emplear para alcanzar el poliuretano deseado; una persona que entienda del arte nunca pensaría que las características específicas necesarias del polioli sean un resultado a alcanzar. La primera característica que deben tener los polioles para preparar poliuretanos es la presencia de grupos hidroxilo terminales y su cantidad. La funcionalidad de un polioli indica el número de grupos hidroxilo existente en la molécula. Las partes de una molécula que son susceptibles a reaccionar (grupos hidroxilo) se llaman grupos funcionales. El contenido en grupos hidroxilo dentro de un compuesto se llama índice de hidroxilo o índice OH. En el momento de elegir un polioli, aparte de conocer la naturaleza química, es necesario conocer su índice de hidroxilo. (Ver <http://www.calzawebperu.com/PDF/poliuretanos.pdf>). El **Número de Hidroxilo** es definido como el valor cuantitativo de la cantidad de grupos hidroxilos disponibles para la reacción con isocianatos. (Ver Hydroxyl Number. Cap. 3.1.

<http://books.google.com.co/books?id=TnUGLC604XgC&pg=PA32&lpg=PA32&dq=Hydroxyl+number+%2B+polyurethane&source=bl&ots=jFITQP7GcV&sig=U0k4mxgQQgcnpig3nx4VVSzGhI&hl=es&>

[sa=X&ei=M1VVU5nXA5LnsASkpILgCA&ved=0CFMQ6AEwBA#v=onepage&q=Hydroxyl%20number%20%2B%20polyurethane&f=false](#) Pág. 32).

Queremos citar uno de los documentos relacionados por el examinador en el Oficio 17788 para demostrar que el argumento esgrimido en la Resolución de Negación carece de cualquier sustento técnico y no es una afirmación propia de una persona versada en la materia. Zhang relaciona que **se debe entender la naturaleza del polioli para encontrar la espuma de poliuretano deseada:** (*...An initial attempt to understand natural oil polyols showed that flexible foams could be synthesized from castor oil, a naturally occurring polyol, but not from soybean oil-derived polyol (SBOP), which produced a rigid foam. Characterization results indicated that both foams were phase-mixed and the glass transition temperature (Tg) was the predominant factor that determines the rigidity of the foam. The high Tg of SBOP foam was attributed to the low number of covalent bond between crosslinkers*). Zhang, haciendo una recopilación de lo que debe conocer un técnico medio, enseña que el nombre poliuretano se debe a los enlaces "uretano" que son formados por la reacción de un isocianato con un hidroxilo; en consecuencia la cantidad de hidroxilos es fundamental para determinar el poliuretano final. *"...Polyurethane is named after the urethane bond formed via the reaction of isocyanate with hydroxyl. In flexible foam formation, the hydroxyl-isocyanate reaction is also known as the gelling reaction. In addition to the gelling reaction, the blowing reaction that produces gas is also involved in flexible foam synthesis. The blowing reaction occurs between water and isocyanate..."*. Además enseña que se debe controlar con mucho detalle la cinética de la reacción y **donde los reactantes, el isocianato y el polioli, deben mirarse con mucho cuidado por la gran cantidad de estructuras químicas y variantes estructurales que se pueden lograr:** *"...The process to make flexible foam requires precise kinetic control over these two competing reactions. If the blowing reaction is much faster than the gelling reaction, a foam will likely to collapse early on. If the gelling reaction is faster than the blowing reaction, then a formed polymer network will likely entrap the gas and suppress bubble formation. Therefore, it is an intricate, and yet, critical step before manufacturing to find a kinetic balance point for the foaming process.*

*Industrially, catalysts have always been used to provide kinetic leverages [5-7]. **The main reactants used in flexible foams, polyol and diisocyanate, deserve quite some attention because of the wide variety of these materials and their effects on foam properties***".

Aún más, Zhang indica que hay pocas opciones en los diisocianatos en comparación a las variaciones que se tienen con los polioles: "*Diisocyanates, compared to polyol, has fewer options(...)* polyols come in a much wider range of varieties based on chemical structure, molecular weight, and functionality". **Queremos resaltar que la variedad de los polioles es muy alta y sus características tienen un profundo impacto en las propiedades viscoelásticas de la espuma de poliuretano buscada. "(...)polyols come in a much wider range of varieties based on chemical structure, molecular weight, and functionality. The type of polyol used in a formulation has a profound impact on foam's visco-elastic properties(...)"**.

Y aún más, Zhang indica que la funcionalidad, esto es el Número de Hidroxilo en la cadena, es extremadamente importante para encontrar el poliuretano deseado: "***The third important variation between polyols is functionality. Functionality of a polyol simply implies the number of functional groups, in the case of polyol: hydroxyls, per molecule. Unlike molecular weight, functionality of a polyol cannot be controlled during polymerization but rather through initiator selection...***"

Por lo anterior, es claro que el Número de Hidroxilo de un poliol no se trata de un resultado a alcanzar, sino que es una característica demasiado importante para definir un reactivo específico para lograr un producto final muy definido y bien establecido.

Una segunda característica del poliol es su peso molecular. Tan importante es el peso molecular del poliol, que no se emplea un poliol de cualquier peso molecular, se emplea normalmente un oligómero. En química, un oligómero, como lo sabe una persona versada

en la materia, consiste en un número finito de monómeros (del griego ολιγος, que significa poco o pocos), en contraste con un polímero que, por lo menos en principio, consiste en un número ilimitado de monómeros. En la bibliografía citada por el examinador, así como en todos los libros o documentos que relacionen procesos de fabricación de poliuretanos, el peso molecular de los polioles resulta fundamental para la obtención del poliuretano deseado. Evidentemente un técnico medio nunca cuestionaría las características de un reactivo para la obtención de un polímero, tal y como sí lo hace el examinador. **El texto de Zhang indica que los polioles deben tener pesos moleculares específicos para poder lograr los productos deseados** "...polyols can also vary in molecular weight: from just a couple hundred up to slightly over six thousand grams per mole. For use in flexible foams, a polyol needs to have a molecular weight of 3000 g/mol or higher. Targeted molecular weight is achieved via a close monitoring of the monomer conversion and a tight control over the initiator to-monomer ratio". Por consiguiente, no puede aceptarse que alguien pueda afirmar que el peso molecular de un reactivo sea un resultado a alcanzar cuando es una variable de alta importancia para conseguir un objetivo establecido.

Las características del reactivo, en este caso los polioles, son absolutamente importantes para una persona que conozca del arte en el momento de diseñar un polímero. Queremos traer otro documento de la misma bibliografía citada por el examinador en el Oficio 17788. P. C. MAZO et al., indica las características, especialmente el Número de Hidroxilo, que debe tener un aceite de ricino en el proceso de maleinización para reacciones específicas de polimerización, por ejemplo poliuretanos. "...***Because of its hydroxyl functionality, the oil is suitable for use in isocyanate reactions to make polyurethanes elastomers (Quipeng et al., 1990), polyurethane millable (Yeganeh and Mehdizadeh, 2004), adhesives and coatings (Trevino and Trumbo, 2002; Somani et al., 2003), interpenetrating polymer network from castor oil-based polyurethane (Xie and Guo, 2002) and some semi-rigid polyurethane foams that have potential uses in thermal insulation were produced when castor oil/polyether mixture was reacted with toluene diisocyanate (Ogunniyi et al., 1996). Maleinization reaction has been used to make***

*chemical modification of vegetable oils through Diels-Alder (conjugated dienes), esterification (alcohols) and "ene" reactions (compounds with allylic hydrogens) with maleic anhydride...". **"Maleinization reaction is an esterification reaction obtained from maleic anhydride and the secondary hydroxyl group of castor oil. In our autocatalytic system, this reaction follows a first-order kinetics with respect to the anhydride concentration. At temperatures below 100°C are not observed dimers or trimers formed by condensation. The mathematical model predicts the concentration of active species during the reaction and the decrease in anhydride."*** (Resaltado nuestro). Por favor noten que para poder establecer el modelo se deben considerar dos características muy importantes: el número de hidroxilo y el oligómero (dímero o trímero).

De lo anterior, es claro que el examinador no es la persona media versada en la materia que debía realizar el examen de patentabilidad de la solicitud.

Segundo error técnico. Indica el examinador que "...esta oficina encuentra que con solo modificar la materia prima con respecto a lo encontrado en el estado de la técnica no posee nivel inventivo, esto debido a que se pueden obtener espumas con flexibilidad como las mencionadas en D3 (pág. 267, col.2, párra.3)..."

Las cadenas de poliuretano se forman por la reacción de grupos isocianato con grupos hidroxilo. Los polioles, empleados como reactivos para la formación de polioles, son compuestos oligoméricos o poliméricos con al menos dos grupos hidroxilo. Dentro de los polioles se encuentran polioles de poliéter, polioles de poliéster, poliolefinas con terminaciones hidroxilo y aceites vegetales que contienen hidroxilo (ver "Polyurethane and related foams: Chemistry and Technology" Third edition, página 18). Como se ha dicho, los grupos uretano son el producto de la reacción de un compuesto con grupo hidroxilo y un grupo isocianato; normalmente los grupos hidroxilo de los prepolímeros también actúan como sitios para el entrecruzamiento ("The Chemistry of Polymers", Second Edition, página 72) y dichos prepolímeros pueden ser ramificados también.

Como ya se ha dicho, Zhang relaciona que **se debe entender la naturaleza del poliol para encontrar la espuma de poliuretano deseada** y que se debe controlar con mucho detalle la cinética de la reacción y **donde los reactantes, el isocianato y el poliol, deben mirarse con mucho cuidado por la gran cantidad de estructuras químicas y variantes estructurales que se pueden lograr.** *"...The main reactants used in flexible foams, polyol and diisocyanate, deserve quite some attention because of the wide variety of these materials and their effects on foam properties".* Aún más, Zhang indica que **la variedad de los polioles es muy alta y sus características tienen un profundo impacto en las propiedades viscoelásticas de la espuma de poliuretano buscada.***"(...)polyols come in a much wider range of varieties based on chemical structure, molecular weight, and functionality. The type of polyol used in a formulation has a profound impact on foam's visco-elastic properties(...)"*. Y aún más, Zhang indica que la funcionalidad, esto es el Número de Hidroxilo en la cadena, es extremadamente importante para encontrar el poliuretano deseado: *"The third important variation between polyols is functionality. Functionality of a polyol simply implies the number of functional groups, in the case of polyol: hydroxyls, per molecule. Unlike molecular weight, functionality of a polyol cannot be controlled during polymerization but rather through initiator selection..."*

Por consiguiente, es absolutamente injustificado que alguien asuma que reemplazar una materia prima por otra en la fabricación de un polímero no posee ninguna altura inventiva, toda vez que pequeñas variaciones en el Número de Hidroxilo conllevan profundas transformaciones en el producto final. Aún más, los aceites son tan diferentes unos de otros que en el estado del arte se emplean sólo unos pocos polímeros en la fabricación de poliuretanos porque **no cualquier aceite sirve y las diferencias entre los aceites son profundas.**

Como lo señala el documento "Bio-compuestos termoplásticos basados en aceites vegetales" (http://rua.ua.es/dspace/bitstream/10045/26479/1/Tesis_Bueno%20Ferrer.pdf), los

aceites y grasas vegetales forman parte de una gran familia de compuestos químicos denominados lípidos y donde los aceites vegetales están formados principalmente por triglicéridos, moléculas compuestas por tres ácidos grasos unidos a un glicerol. Los ácidos grasos constituyen el 94 – 96% del peso total de una molécula de triglicéridos en un aceite vegetal y el número de carbonos en la cadena puede oscilar entre 14 y 22, existiendo normalmente entre 0 y 3 dobles enlaces por ácido graso. Bueno Ferrer señala que de la amplia gama de aceites vegetales “los aceites de colza, girasol, linaza, ricino y soja son los más utilizados en la síntesis de polímeros a través de su modificación química...” (Página 16). Uno de los principales parámetros que afectan a las propiedades de los ácidos grasos, y en consecuencia a los aceites, es el grado de insaturación. Los dobles enlaces pueden variar tanto en número como en posición dentro de la cadena carbonada.

La mayoría de los triglicéridos provenientes de aceites vegetales contienen ácidos grasos insaturados que son susceptibles de ser oxidados; cuanto mayor es el nivel de insaturación, más susceptible a la oxidación será el aceite; el grado de oxidación depende la estructura original de cada triglicérido. El aceite de ricino es un caso particular en la formación de polioles, dado que por su elevado contenido de ácido ricinoléico se puede emplear sin modificación en la fabricación de poliuretanos (ídem pág. 55).

Reiteramos lo dicho por Zhang donde se indica que **se debe entender la naturaleza del polioliol para encontrar la espuma de poliuretano deseada:** (*...An initial attempt to understand natural oil polyols showed that flexible foams could be synthesized from castor oil, a naturally occurring polyol, but not from soybean oil-derived polyol (SBOP), which produced a rigid foam. Characterization results indicated that both foams were phase-mixed and the glass transition temperature (T_g) was the predominant factor that determines the rigidity of the foam. The high T_g of SBOP foam was attributed to the low number of covalent bond between crosslinkers*).

El Examinador no puede afirmar que un cambio en la materia prima representa algo obvio, toda vez que las propiedades de un aceite a otro varían en una proporción muy alta. El siguiente cuadro extraído de Bueno Ferrer ilustra las características totalmente diferentes del aceite de palma en relación a otro tipo de aceites:

18 | Bio-compuestos termoplásticos basados en aceites vegetales

Tabla 2.1. Contenido en ácidos grasos presentes en distintos aceites vegetales (expresado en g ácido graso/100 g aceite).

Ácido graso	C:DE ^a	Algodón	Colza	Girasol	Linaza	Maíz	Oliva	Palma	Ricino	Soja
Mirístico	14:0	0,7	0,1	0,0	0,0	0,1	0,0	1,0	0,0	0,1
Miristoleico	14:1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Palmitico	16:0	21,6	4,1	6,1	5,5	10,9	13,7	44,4	1,5	11,0
Palmitoleico	16:1	0,6	0,3	0,0	0,0	0,2	1,2	0,2	0,0	0,1
Estearico	18:0	2,6	1,8	3,9	3,5	2,0	2,5	4,1	0,5	4,0
Oleico	18:1	18,6	60,9	42,6	19,1	25,4	71,1	39,3	5,0	23,4
Linoleico	18:2	54,4	21,0	46,4	15,3	59,6	10,0	10,0	4,0	53,2
Linolénico	18:3	0,7	8,8	1,0	56,6	1,2	0,6	0,4	0,5	7,8
Ricinoleico	18:1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	87,5	0,0
Araquídico	20:0	0,3	0,7	0,0	0,0	0,4	0,9	0,3	0,0	0,3
Gadoleico	20:1	0,0	1,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Eicosadienoico	20:2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Behénico	22:1	0,2	0,3	0,0	0,0	0,1	0,0	0,1	0,0	0,1
Erúxico	22:1	0,0	0,7	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Lignocérico	24:0	0,0	0,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
DE/triglicérido		3,9	3,9	4,7	6,6	4,5	2,8	1,8	2,7	4,6
Índice de yodo (I)		104-117	91-108	110-143	168-204	107-120	84-86	44-58	82-88	117-143

a Nomenclatura de los ácidos grasos: C, número de átomos de carbono; DE, número de dobles enlaces C = C

Por consiguiente, el examinador no puede hacer una afirmación que no resulta cierta para una persona versada en la materia. Quien trabaje en el arte de los aceites sabe que de ninguna forma puede establecerse que un aceite se pueda cambiar por otro y se obtendrá el mismo resultado, toda vez que un aceite no es equivalente a otro; este trabajador conoce que cada aceite tiene sus particularidades y que la aplicación de cada uno dependerá de su composición y los objetivos a lograr.

En conclusión, la persona versada en la materia no efectuaría una afirmación como la hecha en la Resolución 17834.

Tercer error técnico. Indica el examinador que "...llama la atención que con un mismo procedimiento se obtengan dos tipos de poliuretanos diferentes y que en ningún momento en el procedimiento de la reivindicación 1 se mencione una separación de los

diversos poliuretanos obtenidos...". Al respecto queremos citar lo dicho por **Instructivo para el Examen de Solicitudes de Patente de Invención y Modelo de Utilidad** emitido por la Superintendencia de industria y Comercio:

- Una reivindicación independiente es la que contiene todas las características esenciales de la invención y es autosuficiente (Pág. 37)
- Si bien la reivindicación independiente debe especificar todas las características esenciales necesarias para definir la invención, no es necesario que mencione las características que estén implícitas. (Ibídem)

Un técnico que conozca del arte sabe qué modificar en un proceso de polimerización para obtener el polímero deseado. Por favor noten que cualquier documento sobre polimerización señala todas las variables inmersas en el proceso y genera modelos donde los cambios de dichas variables permiten obtener uno u otro producto. Por dar un ejemplo, P. C. MAZO, ya citado, tiene un modelo sobre cómo al modificar las variables se obtienen productos diferentes. Por lo mismo, esas son características que están implícitas en un proceso de polimerización y una persona medianamente versada en la materia conoce. Por consiguiente, y tal y como lo dice el instructivo emitido por la Superintendencia, **no es necesario que mencione las características que estén implícitas.**

Otro ejemplo es el relacionado por Zhang citado donde indica como el experto en el arte controla los productos finales basados en las cinéticas de las reacciones y principalmente en los reactantes. ***"...Polyurethane is named after the urethane bond formed via the reaction of isocyanate with hydroxyl. In flexible foam formation, the hydroxyl-isocyanate reaction is also known as the gelling reaction. In addition to the gelling reaction, the blowing reaction that produces gas is also involved in flexible foam synthesis. The blowing reaction occurs between water and isocyanate... The process to make flexible foam requires precise kinetic control over these two competing reactions. If the blowing reaction is much faster than***

the gelling reaction, a foam will likely to collapse early on. If the gelling reaction is faster than the blowing reaction, then a formed polymer network will likely entrap the gas and suppress bubble formation. Therefore, it is an intricate, and yet, critical step before manufacturing to find a kinetic balance point for the foaming process".

En consecuencia, lo establecido por el examinador va en contravía de lo que conoce un técnico medio versado en la materia.

Errores jurídicos. El examinador malinterpreta en varias ocasiones lo que dice la legislación y jurisprudencia vigente; aún más, en ocasiones coloca en la legislación elementos que no están contemplados allí. Estos errores, que se analizarán en el siguiente numeral, indican que la persona no contó con la preparación adecuada para desarrollar su papel como examinador técnico de patentes.

5.3 La Resolución contraviene la legislación y jurisprudencia vigente

5.3.1 Sobre la extralimitación de funciones y el incorrecto entendimiento relacionado con los Resultados a Alcanzar.

En primer lugar queremos llamar la atención sobre lo ya dicho en relación a que, en la presente solicitud, no puede considerarse que un resultado a alcanzar sea una característica definida de un **reactivo** cuando lo que se busca alcanzar es un tipo específico del **producto de la reacción, en este caso un poliuretano**. Por tanto las características del poliol son fundamentales para alcanzar el producto deseado (poliuretano) y no pueden tomarse como un resultado a alcanzar.

En segundo lugar queremos citar el **Instructivo para el Examen de Solicitudes de Patente de Invención y Modelo de Utilidad** emitido por la Superintendencia de

industria y Comercio para demostrar el mal entendimiento que tiene el examinador en relación a como evaluar los resultados a alcanzar:

- Una reivindicación independiente es la que contiene todas las características esenciales de la invención y es autosuficiente (Pág. 37)
- El examinador debe tener en cuenta que la dependencia está dada porque todas las características esenciales de la reivindicación independiente están presentes en la reivindicación dependiente. Las características esenciales son el conjunto de elementos que soluciona el problema técnico. En consecuencia, una reivindicación dependiente es la que contiene todas las características de la reivindicación de la cual depende y además: i) hace referencia a ésta; y ii) adiciona una o más características que limitan el objeto a proteger. (Ibídem)
- Las reivindicaciones dependientes pueden referirse a características particulares de algún elemento de la reivindicación independiente bien sea que se encuentre en el preámbulo o en la parte caracterizadora de dicha reivindicación independiente. (Ibídem)
- El resultado a alcanzar no es una característica técnica de la invención. Puede aparecer en la reivindicación, pero siempre acompañando las características técnicas que definen la invención. (Pág. 41).

Queremos llamar la atención que una reivindicación dependiente puede hacer referencia al preámbulo o a la parte caracterizadora de la reivindicación independiente. Ahora bien, el Instructivo señala que "...las reivindicaciones deben definir la invención por sus características técnicas esenciales, estructurales... El resultado a alcanzar no es una característica técnica de la invención. Puede aparecer en la reivindicación, pero siempre acompañando las características técnicas que definen la invención...". Por consiguiente:

- En la Resolución 17834 se ha reconocido que la reivindicación independiente posee características técnicas esenciales.
- **Todas las características esenciales de la reivindicación independiente están presentes en la reivindicación dependiente,** tal y como lo señala el Instructivo de la Superintendencia.

- **Un resultado a alcanzar** (que como ya se demostró está incorrectamente evaluado) **puede aparecer acompañando las características técnicas de la invención**
- **Si hubiese existido** (que como ya se ha dicho no existió) **un resultado a alcanzar, el examinador debió haber evaluado dichas reivindicaciones y nunca objetarlas.**

Por lo anterior, y de acuerdo a la Jurisprudencia vigente, es evidente que el Examinador técnico se extralimitó en sus funciones al no considerar las reivindicaciones 3 a 5, pues así existiera un resultado a alcanzar (el cual también fue incorrectamente evaluado por el examinador y no resulta cierto como ya se ha dicho) debió haberse estudiado y no negarse a evaluar dichas reivindicaciones.

En consecuencia, el examen es inválido pues va en contravía de lo establecido en la legislación y jurisprudencia vigente.

5.3.2 Sobre la extralimitación de funciones al no admitir las reivindicaciones 3 a 5

El proceso 157-IP-2005 establece que

"...La oficina [de patentes] en referencia podrá juzgar que la invención no es patentable por no cumplir los requisitos sustanciales aplicables, o por encontrarse incurso en una prohibición de patentamiento, y así lo notificará al solicitante, quien deberá responder dentro del lapso de los sesenta días siguientes a la notificación, lapso prorrogable por treinta días más. De no haber respuesta oportuna, o de subsistir los impedimentos para la concesión de la patente, la oficina nacional la denegará (artículo 45)... Agotado el procedimiento relativo al examen de patentabilidad, la oficina examinará el fondo de la solicitud y otorgará o no el título de la patente. Se trata de un examen de carácter obligatorio para verificar si la invención cumple o no los requisitos sustanciales de patentabilidad, y si se encuentra incurso o no en una de sus prohibiciones. De resultar favorable el examen definitivo, la oficina competente otorgará la patente de invención; si

fuere parcialmente desfavorable, otorgará el título de patente para las reivindicaciones que hubiesen sido aceptadas; y, de resultar desfavorable el examen, denegará el título (artículo 48)”

El examinador de forma arbitraria establece que las reivindicaciones 3 a 5 no pueden considerarse. Las facultades otorgadas a la oficina por la legislación en virtud de los Artículos 45 y 48 están relacionadas con los requisitos sustanciales de patentabilidad (esto es novedad, nivel inventivo y aplicación industrial) y con las prohibiciones de patentabilidad. Por ende, el examinador se ha tomado atribuciones que no le corresponden y de forma arbitraria ha negado las reivindicaciones mencionadas con argumentos que no corresponden a elementos que deben ser tomados en consideración para negar una solicitud en un examen de fondo.

En consecuencia, la Resolución va en contravía con lo establecido en la legislación vigente.

5.3.3 Sobre nuevos argumentos esgrimidos en la Resolución 17834 y que no fueron trasladados debidamente al solicitante

Queremos llamar la atención que la Resolución 17834 relaciona argumentos que no fueron relacionados en el oficio 17788. El mismo examinador lo reconoce cuando plantea que:

“...De la revisión del procedimiento acá adelantado se advierte que si bien en un comienzo se objetó la solicitud de patente más específicamente la reivindicación 1 por falta de nivel inventivo con los documentos D1 y D2, razón está última por lo cual se negó la patente, se menciona que el cambio fue motivado por la respuesta del solicitante en cuanto a que se cambió el método en dicha reivindicación (...)

Dicho de otra manera, si el solicitante modifica su solicitud, tras la comunicación de un examen de patentabilidad, probablemente el resultado de un nuevo examen puede no ser el mismo, lo que no implica desconocimiento del debido proceso

si los documentos base de la negación o decisión final son los mismos de las notificaciones anteriores (artículo 45) y a los cuales ha tenido acceso el solicitante y oportunidad de controvertir... (Resaltado nuestro)

En primer lugar en los argumentos esgrimidos por el examinador en la Resolución se hace hincapié que existe un cambio en los argumentos y que lo esbozado en dicha Resolución es diferente a lo contemplado en el oficio 17788. Esto es cierto.

En segundo lugar las explicaciones sobre el porqué no hubo un nuevo traslado de las nuevas argumentaciones de la Resolución 17834 no tienen ningún sustento jurídico. Se trata de apreciaciones personales que fácilmente se desvirtúan, de acuerdo a lo contemplado en la legislación y jurisprudencia vigentes. Como ejemplo se cita lo dicho por el Tribunal Andino en la Interpretación Prejudicial 173-IP-2013:

(...) el Tribunal, en reciente jurisprudencia se ha referido a la aplicación del artículo 45, dicho criterio deberá ser tomado en armonía con las previsiones anteriormente indicadas: "La Oficina Nacional Competente, conforme al primer párrafo del artículo 45, deberá notificar al peticionario que la solicitud no es patentable o que no cumple con alguno de los requisitos establecidos en la mencionada Decisión 486 para la concesión de la patente, lo anterior, **en consecuencia de un principio básico de publicidad de sus actuaciones y a efectos de otorgar al solicitante la posibilidad de que contradiga dichas argumentaciones o que satisfaga los requerimientos para la concesión de la patente.**

El segundo párrafo del artículo 45 es claro al indicar que **"Cuando la oficina nacional competente estimara que ello es necesario para los fines del examen de patentabilidad, podrá notificar al solicitante dos o más veces conforme al párrafo precedente"**. Lo cual indica que se puede trasladar al peticionario el criterio de la Oficina Nacional Competente, las veces que sean necesarias, -respecto de que la invención no es patentable o que no cumple con alguno de los requisitos

establecidos en la mencionada Decisión 486-, para que el peticionario se pronuncie al respecto.”¹.

En el presente caso el solicitante no tuvo la oportunidad de **contradecir las nuevas argumentaciones relacionadas en la Resolución 17834**. Por favor noten que el examinador señala que los argumentos no son iguales básicamente porque se trata de reivindicaciones totalmente diferentes; entonces, confirma el examinador en su discurso, se trata de objeciones nuevas y sin embargo no le da la oportunidad al solicitante de controvertir las mismas. Queremos llamar la atención que la jurisprudencia es clara en establecer que son los **argumentos los que deben tenerse en cuenta** en el momento de ser trasladados al solicitante y **no los documentos citados**. Luego resulta inaceptable que el examinador afirme que a pesar de que los argumentos son diferentes los documentos corresponden a documentos ya citados; lo que se tiene en cuenta no es si los documentos son iguales sino las argumentaciones son las mismas, algo que evidentemente no es así. Por ende, si el examinador relaciona argumentos nuevos tomando combinaciones de documentos relacionados antes, ha violado el derecho del solicitante a controvertir las argumentaciones o satisfacer requerimientos no pedidos antes.

Por lo anterior se ha violado el derecho al debido proceso y la Resolución viola el derecho de mi apoderada a defenderse.

5.3.4 Sobre el incorrecto entendimiento del examinador sobre el método Problema-solución

La interpretación 173-IP-2013 relaciona como se debe efectuar el análisis de nivel inventivo:

¹ Procesos 33-IP-2013, patente de invención: “COMPOSICIONES DE ÁCIDO BIFOSFÓNICO Y SUS SALES” y 104-IP-2013, patente de invención: “COMPOSICIONES FARMACÉUTICAS PARA EL TRATAMIENTO DE ASMA”.

10.2 Método para la evaluación del nivel inventivo

10.2.1 Análisis problema-solución

Para determinar si el objeto de la reivindicación resulta obvio o se deriva de manera evidente del estado de la técnica se recurre, siempre que sea posible, al método problema-solución.

Para ello deben cumplirse las siguientes etapas:

- identificación del estado de la técnica más cercano;*
- identificación de las características técnicas de la invención que son diferentes con respecto a la anterioridad; y*
- definición del problema técnico a solucionar sobre la base del estado de la técnica más cercano.*

La pregunta es ¿qué problema resuelven las diferencias técnicas entre la invención y el estado de la técnica más cercano?

Dichas diferencias, en términos de características técnicas, entre la invención y el estado de la técnica más cercano representan la solución al problema técnico en cuestión.

Se debe definir el problema sin incluir elementos de la solución, porque entonces la solución sería evidente.

El problema técnico no siempre será el indicado en la solicitud y a veces tiene que ser replanteado en función de los resultados de la búsqueda. El estado de la técnica más cercano puede ser diferente del conocido por el solicitante y del cual él partió.

Evaluar, partiendo del estado de la técnica más cercano Y del problema técnico, si la invención reivindicada resulta obvia para la persona versada en la materia."

(1) Queremos llamar la atención que para llevar a cabo el método problema solución se debe escoger **UN DOCUMENTO que represente el estado de la técnica más cercano**. Por eso se habla de ***identificación del estado de la técnica más cercano***.

Para corroborar esto, nos remitimos al Instructivo emitido por la Superintendencia:

"- Identificar el estado de la técnica cercano a la invención reivindicada

El estado de la técnica cercano es un documento que se encuentra en el mismo campo técnico que la invención o trata de solucionar el mismo

problema o uno semejante. Suele ser el que tiene más características en común con la invención o presenta leves modificaciones de estructura e indica la misma función, propósito.

En caso de que haya varios documentos relacionados, el estado de la técnica cercano ES EL DOCUMENTO que menciona una función, propósito, problema a resolver ó actividad semejante al de la invención.”(Resaltado nuestro)

El Examinador señala que: "(...) Los documentos D3 y D1 se consideran el estado de la técnica más cercano a la invención definida en la reivindicación 1". Por consiguiente, el examinador realiza todo el examen de nivel inventivo de forma equivocada, pues toma varios documentos y realiza sobre ellos pasos mezclados que no corresponden a lo dictado por la jurisprudencia y la técnica usual.

El examinador debió tomar **el documento más cercano**; si hubieran existido varias posibilidades el examinador debió escoger uno sólo, tal y como lo dicta la jurisprudencia, donde ***el estado de la técnica cercano es el documento que menciona una función, propósito, problema a resolver ó actividad semejante al de la invención.***

Como esto no fue lo que realizó el examinador, el examen resulta inválido.

(2) El paso siguiente a la identificación **del estado de la técnica más cercano** corresponde a la *identificación de las características técnicas de la invención que son diferentes con respecto a la anterioridad*. Reiteramos que la jurisprudencia refiere a la anterioridad y nunca a las anterioridades. Por favor noten que el examinador refiere que "La diferencia entre la invención, definida en la reivindicación 1 y D3 consiste en que D3 no menciona la producción de poliuretanos a partir del aceite de palma, mientras la diferencia entre la invención, definida en la reivindicación 1 y el método del documento D1 consiste en que en D1 no se menciona la reacción de maleinización seguida de la adición de MEK."

Por favor nótese que, en primer lugar, comienzan a observarse los problemas de emplear dos documentos como el estado de la técnica más cercano debido a que no hay una secuencia lógica y coherente de análisis pues se tergiversa totalmente la metodología de estudio por el método problema-solución y, segundo, quedan mal definidas las diferencias. Por favor nótese que ninguno de los documentos busca obtener un poliuretano a partir de aceite de palma. Ni siquiera los documentos son complementarios; persiguen objetivos y metodología totalmente diferentes.

Si se toma el documento D3 como el más cercano, se tienen las siguientes diferencias, teniendo en cuenta el cuadro hecho por el examinador de patentes:

- El documento D3 no relaciona ninguna metodología para la producción de poliuretanos
- En la presente solicitud se trabaja aceite de palma y en la anterioridad aceite de girasol
- Las condiciones de temperatura del proceso, aunque cercanas son diferentes.
- En la reacción de poliol y MEK el examinador presupone (algo que está prohibido en esta etapa) que la persona versada en la materia entiende que hay un paso previo de adición de glicerol para la obtención de poliol.
- En el paso d, la presente solicitud relaciona una etapa de enfriamiento y adición de MEKO hasta bloquear los NCO libres. En el antecedente se adiciona por MEKO por dos horas y no hasta bloquear los NCO libres.

Como se observa **el examinador no estableció todas las diferencias entre el estado del arte cercano y la solicitud de patente.** En consecuencia no aplicó el método para hacer análisis de nivel inventivo.

Queremos llamar la atención que el documento D1 no puede considerarse como el estado de la técnica cercano toda vez que es totalmente diferente a lo relacionado en la presente solicitud. Por favor nótese que:

- Lo único en común entre D1 y la presente solicitud es que existe una reacción general de maleinización.
- D1 no relaciona la producción de ningún poliuretano
- Las condiciones de proceso en la maleinización son más particulares en la presente solicitud que en la anterioridad.
- Son procesos totalmente diferentes.

En consecuencia, el examen fue mal elaborado y con profundos errores que lo invalidan totalmente.

(3) la siguiente parte del método relaciona *la definición del problema técnico a solucionar sobre la base del estado de la técnica más cercano. La pregunta es ¿qué problema resuelven las diferencias técnicas entre la invención y el estado de la técnica más cercano?* Por favor recuerdese que *Dichas diferencias, en términos de características técnicas, entre la invención y el estado de la técnica más cercano representan la solución al problema técnico en cuestión.*

El examinador plantea que el problema objetivo es ¿cómo obtener un método que emplee una materia prima alternativa a la revelada en el documento D3?

Por favor nótese que el examinador nunca tiene en cuenta las diferencias listadas antes, algo fundamental para la elaboración del problema objetivo.

La pregunta debió formularse más o menos así:

¿Cómo modificar un método que permita obtener poliuretanos a partir de aceite de palma, que maneje condiciones de temperatura en la maleinización más estrechas que las de D3, y donde la adición de MEKO bloquee totalmente los NCO libres?

Esto no lo hizo el examinador por lo que su examen resulta inválido.

(4) Queremos llamar la atención que la jurisprudencia dicta que *se debe definir el problema sin incluir elementos de la solución, porque entonces la solución sería evidente.* Por favor nótese que el examinador hace la pregunta ¿cómo obtener un método que

emplee una materia prima alternativa a la revelada en el documento D3?, donde define el problema incluyendo los elementos de la solución. En efecto la respuesta a la pregunta hecha por el examinador es una *materia prima alternativa*. Por consiguiente, el examinador ha aplicado incorrectamente el método problema-solución pues incluye la respuesta dentro de la pregunta.

Como se ha demostrado el examen fue incorrectamente efectuado y en consecuencia es inválido.

5.4 La presente solicitud sí tiene nivel inventivo.

Cómo se ha dicho si se toma el documento D3 como el documento más cercano del estado del arte, se tienen las siguientes diferencias, teniendo en cuenta el cuadro hecho por el examinador de patentes:

- El documento D3 no relaciona ninguna metodología para la producción de poliuretanos
- En la presente solicitud se trabaja aceite de palma y en la anterioridad aceite de girasol
- Las condiciones de temperatura del proceso, aunque cercanas son diferentes.
- En la reacción de poliol y MEK el examinador presupone (algo que está prohibido en esta etapa) que la persona versada en la materia entiende que hay un paso previo de adición de glicerol para la obtención de poliol.
- En el paso d, la presente solicitud relaciona una etapa de enfriamiento y adición de MEKO hasta bloquear los NCO libres. En el antecedente se adiciona por MEKO por dos horas y no hasta bloquear los NCO libres.

También, se ha indicado que el problema técnico a resolver sería ¿Cómo modificar un método que permita obtener poliuretanos a partir de aceite de palma, que maneje condiciones de temperatura en la maleinización más estrechas que las de D3 y donde la adición de MEKO bloquee totalmente los NCO libres?

Por favor noten que en este caso D1 no puede responder a esta pregunta ya que:

- D1 no relaciona métodos de obtención de poliuretanos que sugieran el empleo de aceite de palma.
- D1 no maneja condiciones de temperatura en la maleinización más estrechas que las de D3
- D1 no relaciona que la adición de MEKO bloquee totalmente los NCO libres

Por consiguiente, la presente solicitud posee la altura inventiva necesaria para que se conceda el privilegio solicitado pues D1 no responde al problema técnico planteado en el método problema solución.

Queremos llamar la atención en otros puntos:

- Como se ha indicado en líneas anteriores, las propiedades del aceite de girasol son totalmente diferentes a las del aceite de palma. Tan es así que los antecedentes señalados por la oficina y los adicionales expuestos en este memorial NO sugieren que el aceite de palma pueda ser empleado en procesos de polimerización en la obtención de poliuretanos. Aún menos, ningún documento señala que se pueda reemplazar aceite de girasol por aceite de palma en cualquier proceso para obtener el mismo resultado.
- Los conocedores del arte entienden que si bien muchos de los aceites poseen algunas propiedades comunes, el manejo de cada tipo de aceite es muy diferente el uno del otro. El indicar que un aceite de un tipo pueda reemplazar otro aceite de otro tipo demuestra desconocimiento del arte e impericia en el mismo.
- El gran avance en este desarrollo es el permitir que un aceite muy común que no ha podido emplearse en la elaboración de un polímero específico, como lo es el poliuretano, ahora tenga la posibilidad de emplearse a pesar de sus dificultades de composición

Por todo lo anterior, la presente solicitud tiene el nivel inventivo para que se le conceda el privilegio solicitado.

VI. PETICIÓN

Por todo lo anterior, solicito a ese Despacho lo siguiente:

6.1 Que al considerar las razones precedentes **se revoque** la decisión contenida en la Resolución No. **17834** del 19 de marzo de 2014, en cuanto resuelve negar el privilegio de patente de invención.

6.2 Que se otorgue el privilegio de patente de invención para "**PROCESOS DE OBTENCIÓN DE POLIURETANOS A PARTIR DE ACEITE DE PALMA Y POLIURETANOS OBTENIDOS**" a favor de **INDUSTRIAL AGRARIA LA PALMA LTDA. (INDUPALMA)**.

VII. ANEXOS

Documentos:

- Polyurethane and Related Foams
- The Chemistry of Polymers
- Bio-compuestos termoplásticos basados en aceites vegetales.

VIII. NOMBRE Y DIRECCIÓN

El nombre y la dirección del solicitante recurrente son los siguientes:

INDUSTRIAL AGRARIA LA PALMA LTDA. (INDUPALMA)

Calle 67 No. 7-94

Piso 8

Bogotá, Colombia

IX. NOTIFICACIONES

Atentamente manifiesto a usted que recibiré notificaciones en la Secretaria de su Despacho o en mi oficina de abogada situada en la Carrera 4ª. No. 72-35, piso 4º, de esta ciudad de Bogotá, D.C.

Señor Superintendente,


LUZ CLEMENCIA DE PÁEZ

C.C. 35.456.344 de Usaquén

T.P.A. No. 23.555

5
COLO-18331-0801-001-8
RBL\RBL\ID-264214\WPC18331
No. M-2014-264214\RBL

Polyurethane and Related Foams

Chemistry and Technology

Kaneyoshi Ashida



Taylor & Francis

Taylor & Francis Group

Boca Raton London New York

CRC is an imprint of the Taylor & Francis Group,
an informa business

CRC Press
Taylor & Francis Group
6000 Broken Sound Parkway NW, Suite 300
Boca Raton, FL 33487-2742

© 2007 by Taylor & Francis Group, LLC
CRC Press is an imprint of Taylor & Francis Group, an Informa business

No claim to original U.S. Government works
Printed in the United States of America on acid-free paper
10 9 8 7 6 5 4 3 2 1

International Standard Book Number-10: 1-58716-159-1 (Hardcover)
International Standard Book Number-13: 978-1-58716-159-9 (Hardcover)

This book contains information obtained from authentic and highly regarded sources. Reprinted material is quoted with permission, and sources are indicated. A wide variety of references are listed. Reasonable efforts have been made to publish reliable data and information, but the author and the publisher cannot assume responsibility for the validity of all materials or for the consequences of their use.

No part of this book may be reprinted, reproduced, transmitted, or utilized in any form by any electronic, mechanical, or other means, now known or hereafter invented, including photocopying, microfilming, and recording, or in any information storage or retrieval system, without written permission from the publishers.

For permission to photocopy or use material electronically from this work, please access www.copyright.com (<http://www.copyright.com/>) or contact the Copyright Clearance Center, Inc. (CCC) 222 Rosewood Drive, Danvers, MA 01923, 978-750-8400. CCC is a not-for-profit organization that provides licenses and registration for a variety of users. For organizations that have been granted a photocopy license by the CCC, a separate system of payment has been arranged.

Trademark Notice: Product or corporate names may be trademarks or registered trademarks, and are used only for identification and explanation without intent to infringe.

Library of Congress Cataloging-in-Publication Data

Ashida, K. (Kaneyoshi)
Polyurethane and related foams : chemistry and technology / Kaneyoshi
Ashida.
p. cm.
Includes bibliographical references and index.
ISBN 1-58716-159-1 (acid-free paper)
1. Plastic foams. 2. Polyurethanes. I. Title.

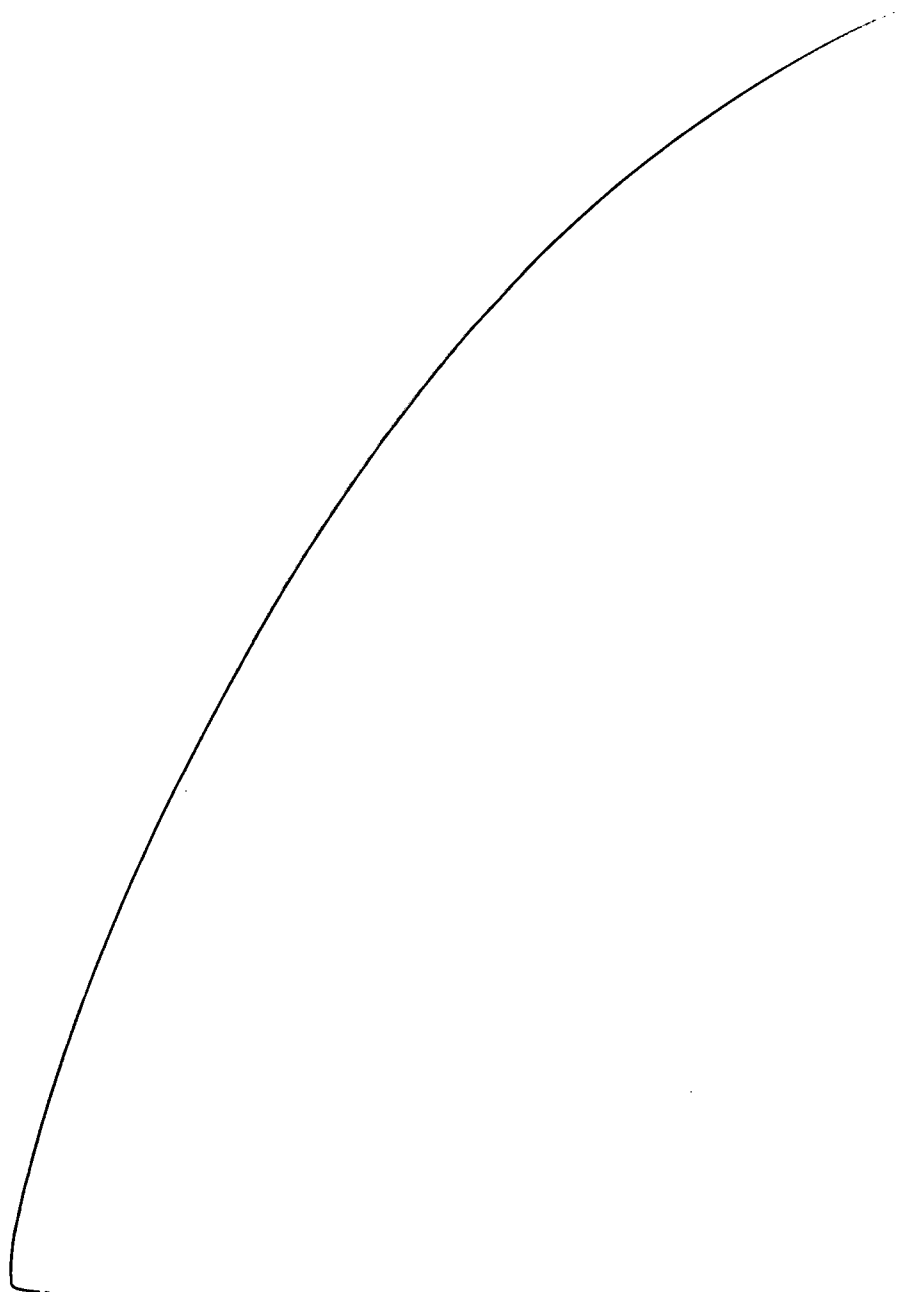
TP1183.F6A74 2006
668.4'93--dc22

2006040589

Visit the Taylor & Francis Web site at
<http://www.taylorandfrancis.com>

and the CRC Press Web site at
<http://www.crcpress.com>

A.2	Testing Methods of Foams	143
A.2.1	Flexible Urethane Foams: Physical Properties	143
A.2.2	Flexible Foams: Flammability	144
A.2.3	Microcellular Foams	144
A.2.4	Rigid Urethane Foams: Physical Properties	144
A.2.5	Rigid Foams: Flammability	145
A.2.6	Rigid Foams: Electrical Properties	145
A.3	Unit Conversion.....	146
	Index.....	147

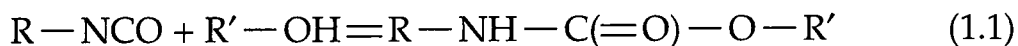


chapter one

Introduction

Polymeric materials consisting of solid phase and gas phase are called plastic foams, foamed plastics, cellular plastics, or polymeric foams and are classified into two categories: thermoplastic foams and thermosetting foams.

Polyurethanes, also referred to as urethanes, are characterized by the urethane linkage: —NH—C(=O)—O— . The linkage is formed by the reaction of organic isocyanate groups with hydroxyl groups as shown by the model reaction in Equation 1.1, although other groups, such as ether, ester, biuret, allophanate, amide, and others may be present in the polymer molecule.



Polyurethanes are sometimes referred to as PUR, and polyurethane foams are referred to as PUR foams.

Polyurethane and other isocyanate-based polymeric foams are prepared by the reaction of addition, condensation, and/or cyclotrimerization. The literature regarding isocyanate reactions and resulting foams is listed following Table 1.1. It covers all kinds of polyisocyanate-based foams that appear in the literature.

The history of technological developments in isocyanate-based foams is described in Chapter 2, which is an overview of about 60 years of history. Chapter 3, "Fundamentals," covers isocyanate chemistry, raw materials, manufacturing, formulations, analyses, and testing. The information provided in this chapter is fundamental to every chapter. Chapter 4, "Polyurethane Foams," is the most highlighted chapter because the polyurethane foam industry is the biggest segment of the polyisocyanate-based foam industry. This chapter and the following chapter include preparation, processing, and applications. Chapter 5 describes polyisocyanurate foams, which are growing rapidly in importance worldwide to meet stricter fire safety regulations. Urethane-modified foams are representative of the different polyisocyanurate foams. Other types of modified foams using higher temperature-resistant linkages than urethane linkage, such as imide and carbodiimide linkages, are also discussed.

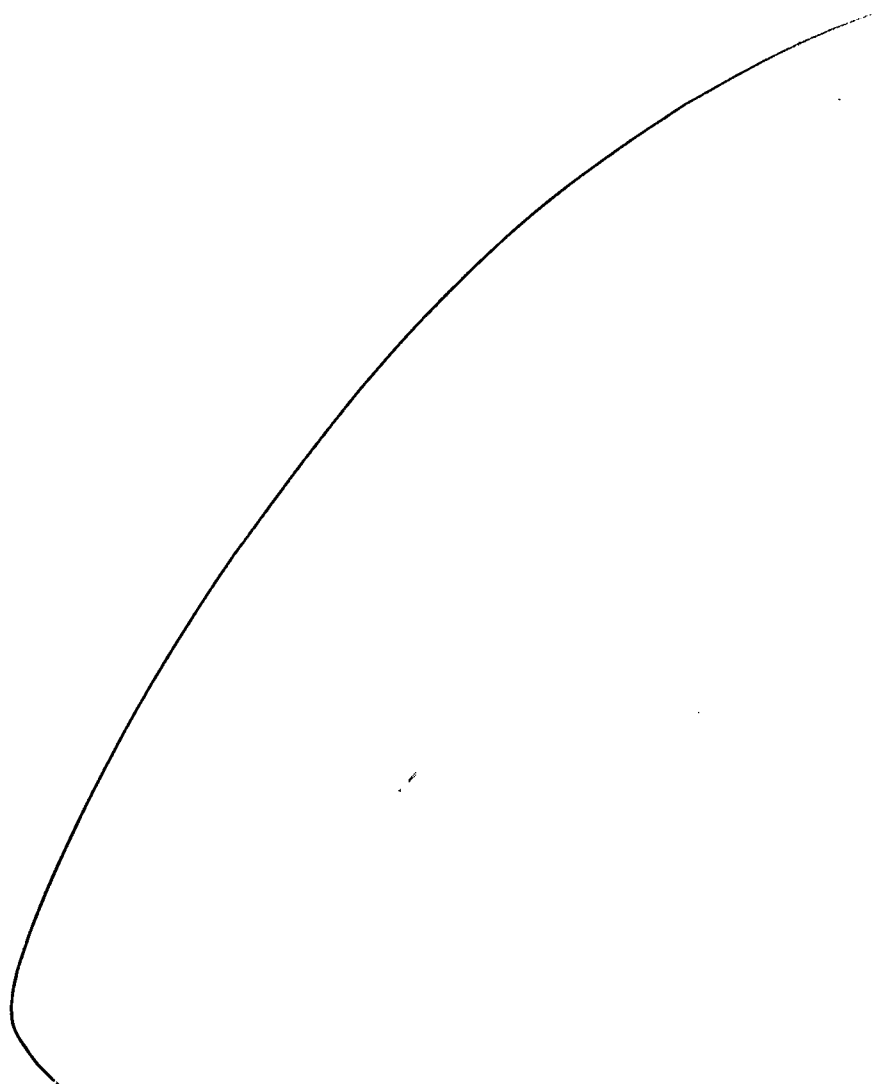
Table 1.1 Classification of Isocyanate-Based Foams

Foam	Reaction	Foam Property
Polyurethane	Polyaddition	Flexible and rigid
Polyisocyanurate	Polycyclotrimerization	Rigid
Polyamide	Polycondensation	Flexible and rigid
Polyimide	Polycondensation	Semi-rigid and rigid
Polyurea	Polyaddition	Flexible and rigid
Polycarbodiimide	Polycondensation	Semi-rigid
Polyoxazolidone	Ring-opening polyaddition	Rigid and semi-rigid

References

1. DeBell, J.M., *German Plastic Practice*, 1946.
2. Ferrigno, T.H., *Rigid Plastic Foams*, 2nd ed., Reinhold Publishing Corp., 1967.
3. Saunders, J.H. and Frisch, K.C., *Polyurethanes, Chemistry and Technology*, Vol. 1 and 2, Interscience Publishers, 1962.
4. Vieweg, R. and Hoechtlen, A., *Polyurethanes*, Carl Hanser Verlag, Munchen, 1966.
5. Phyllips, L.N. and Parker, D.B., *Polyurethanes*, London, Iliffe Books, 1964.
6. Dombrow, B.A., *Polyurethanes*, Reinhold Publishing, 1965.
7. Buist, J.M. and Gudgeon, H., *Advances in Polyurethane Technology*, Maclaren and Sons, London, 1968.
8. Bruins, P.F., *Polyurethane Technology*, Interscience, 1969.
9. Benning, C.J., *Plastic Foams*, Vol. 1 and 2, Wiley-Interscience, 1969.
10. Frisch, K.C. and Saunders, J.H., *Plastic Foams*, Vol. 1 and 2, Marcel Decker, 1972.
11. Bayer, O., *Das Diisocyanate-Polyadditionverfahren*, Carl Hanser Verlag, Munchen, 1963.
12. Frisch, K.C. and Reegan, S.L., Eds., *Advances in Urethane Science and Technology*, Vol. 1–7, Technomic Publishing, 1971–1979.
13. Frisch, K.C. and Klempner, D., Eds., *Advances in Urethane Science and Technology*, Technomic Publishing, Westport, CT, Vol. 8–12, 1981–1993.
14. Stewart, S.A., *A Glossary of Urethane Industry Terms*, Martin Sweets, 1971.
15. Landrock, A.R., *Polyurethane Foams, Technology, Properties and Applications*, Plastic Technology Evaluation Center, Dover, NJ, 1969.
16. Frisch, K.C. and Hernandez, A., Eds., *International Progress in Urethanes*, Vol. 1, Technomic Publishing, 1975.
17. Ashida, K., and Frisch, K.C., Eds., *International Progress in Urethanes*, Vol. 2–6, Technomic Publishing, 1980–1993.
18. Minecke, E.A. and Clark, R.C., *Mechanical Properties of Polymeric Foams*, Technomic Publishing, 1973.
19. Oertel, G. *Polyurethane Handbook*, Hanser Publishers, Munich, 1985.
20. Richter, R. and Ulrich, H., *The Chemistry of Cyanates and Their Thio Derivatives*, John Wiley and Sons, 1977, pp. 610– 818.
21. Saunders, J.H. and Slocombe, R.J., *Chem. Rev.*, 43, 1948, 203.
22. Arnold, K.G., Nelson, J.A., et al., *Chem. Rev.*, 57, 47, 1959.
23. Ozaki, S., *Chem. Rev.*, 72(5), 457, 1972.
24. Bayer, O., *Angew. Chem.*, 59, 254, 1947; Bayer, O., *Angew. Chem.*, 62, 57, 523, 1950.

25. Herrington, R. and Hock, K., Eds., *The Flexible Polyurethane Foam Handbook*, Dow Chemical Company, Form No. 109-613-84, 1984.
26. Ulrich, H., *J. Polym. Sci.: Macromolecular Rev.*, 11, 93, 1976; *The Chemistry of Cyanates and Their Thio Derivatives*, John Wiley and Sons, p. 619; Urethane polymers, in *Encyclopedia of Chemical Technology*, 3rd ed., Vol. 23, John Wiley and Sons, New York, 1982, p. 576; *Chemistry and Technology of Isocyanate*, John Wiley and Sons, England, 1996.
27. Woods, G., *The ICI Polyurethanes Book*, ICI Polyurethanes and John Wiley & Sons, 1990.
28. Ashida, K., Polyisocyanurate foams, in *Handbook of Polymeric Foams and Foam Technology*, Klemperer, D. and Sendjareic, V., Eds., Hanser Publications, 2004, pp. 141, 188.
29. Ashida, K., Thermosetting foams, in *Handbook of Plastic Foams*, Landrock, A.H. Ed., Noyes Publications, 1995, pp. 11–183.
30. Kresta, J.E. and Eldred, E.W., Eds., *60 Years of Polyurethanes*, Technomic Publishing, 1998.
31. Sayigh, A.A.A. and Ulrich, H., et al. Diisocyanates, *Condensation Polymers*, John Wiley and Sons, Chap. 5.
32. Richter, R. and Ulrich, H., Syntheses and preparative applications of isocyanates, *The Chemistry of Functional Groups Part 2*, Patai, S., Ed., John Wiley and Sons, 1977, Chap. 17.
33. Szycher, M., *Szycher's Handbook of Polyurethanes*, CRC Press, Boca Raton, FL, 1999.



chapter two

Historical Developments of Polyurethane and Polyisocyanurate Foams

2.1 Introduction

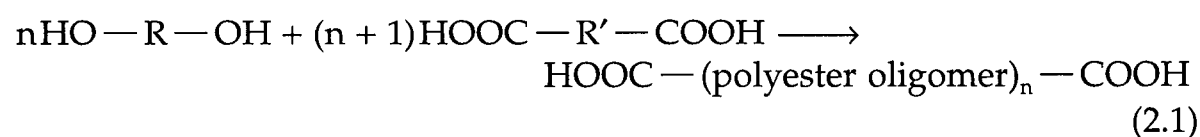
The debut of Nylon 66, invented by W. Carothers of E.I. DuPont de Nemours & Co. in the mid-1930s, was a big stimulus to chemists for pioneering synthetic polymers. Since then, many exploratory studies in polymer synthesis have been carried out worldwide. For example, polyurethanes were first investigated by Otto Bayer and his collaborators at I.G. Farbenindustrie A.G. in Germany [1] and independently by T. Hoshino and Y. Iwakura of the Tokyo Institute of Technology in Japan [2], as well as a research group at E.I. DuPont de Nemours Co. in the United States [3].

Similarly, polyureas were synthesized by the reaction of diisocyanate with aliphatic diamines by the above-mentioned three research groups.

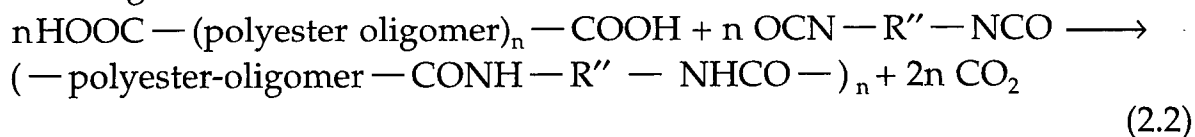
2.2 Isocyanate-Based Foams

The first invention of isocyanate-based polymeric foams was a polyamide foam, not a polyurethane foam. The polyamide foam was prepared by the two-step process in which the first step was preparation of carboxyl-terminated polyester-oligomer and the second step was a foaming reaction of the oligomer with a diisocyanate, for example, toluene diisocyanate (TDI). This method was invented by Hoechtlen and Dorste in 1941 [4]. Model reactions are shown in Equations 2.1 and 2.2.

Carboxyl-terminated polyester oligomer:



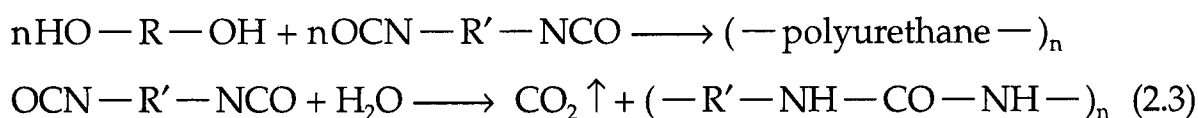
Foaming Reaction:



2.3 Polyurethane (PUR) Foams

The first patent of a flexible polyurethane foam preparation was given to Zaunbrecher and Barth in 1942 [5]. The one-step process is composed of simultaneous reactions of polyurethane formation and gas generation by admixing an organic TDI, a hydroxyl-terminated aliphatic polyester, and water in the presence of a catalyst. Polyurethane chains were formed by the reaction of isocyanate groups with hydroxyl groups. Carbon dioxide gas was formed by the reaction of diisocyanate groups with water. Model reactions of this process are shown in Equation 2.3.

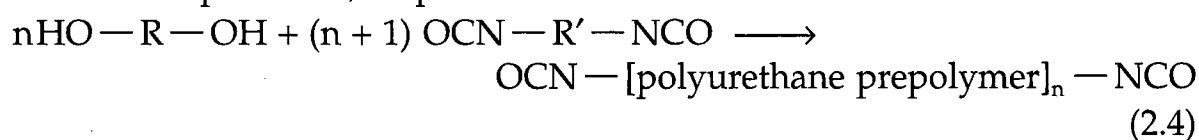
One-Step Process:



where R is polyester chain and R' is isocyanate residue.

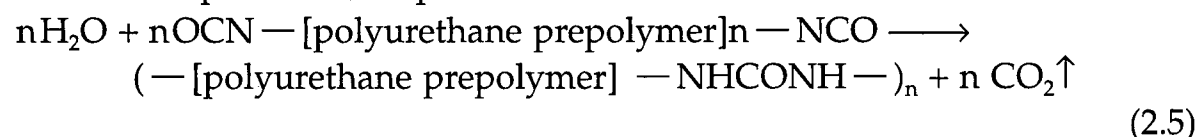
The one-step process was highly exothermic because of a primary OH-isocyanate reaction. Therefore, scorching or fire resulted in some cases, such as in foam block production. To avoid the exothermic reaction, the one-step process was switched to the two-step process as shown in Equations 2.4 and 2.5.

Two-Step Process, Step 1:



where R is polyester chain and R' is isocyanate residue.

Two-Step Process, Step 2:



An important development in polyols was the appearance of polyether polyols. Since then, polyether polyols have become major polyols in the polyurethane foam industry. In the early stage, polyether polyols were prepared by the single use of propylene oxide as monomer; accordingly, terminal groups were secondary OH groups. Therefore, the reactivity of polyether polyols was significantly slower than that of polyester polyol, and slower reactions lead to collapsed foams in one-step flexible foam preparation.

In the early years, polyether polyol-based flexible foams were prepared by the two-step process; the first step was the preparation of isocyanate-terminated urethane prepolymers, and the second step was the reaction of NCO-terminated prepolymers with water. The prepolymer process exhibited stable foam rise. Polyether-prepolymer-based foams were first proposed by Hill et al. of E.I. DuPont de Nemours in 1951 [3].

The prepolymer process was then replaced by the one-step process using 1,4-diazabicyclo [2,2,2] octane (or DABCO) [6] as a unique catalyst along with silicone surfactants. The debut of these raw materials led to considerable growth to the urethane foam industry.

DABCO accelerates the reaction of secondary OH groups with NCO groups. That is, it accelerates chain growth and carbon dioxide evolution in proper balance of the reactions. Therefore, the time-consuming preparation of prepolymers was eliminated. However, owing to the relatively high cost of DABCO, other catalyst combinations have been developed so that the combination catalyst consists of a tertiary amine and a tin catalyst.

Silicone surfactants composed of polysiloxane-polyoxyalkylene block copolymers have also been developed. These surfactants are effective in promoting foaming stability, and in the rigid foams the insulation property of resultant foams is increased.

In view of the foaming process developments, the process changes are as follows:

Polyester/polyurethane one step $\longrightarrow$ Polyester/polyurethane two step
 $\longrightarrow$ Polyether/polyurethane two step
 $\longrightarrow$ Polyether/polyurethane one step

In addition to polypropylene ether polyols, advanced polyether polyols such as polymer polyols (or graft copolyols) and PHD polyols have been developed.

2.4 *Physical Blowing Agents*

The debut of the physical blowing agent CFC-11 (chlorofluorocarbon-11) opened a new era of urethane and related foams. This blowing agent invented by Frost of General Tire Corp. [7] would have been an ideal blowing agent if not for environmental problems such as ozone depletion potential (ODP). The CFC-based ODP theory was proposed by Molina and Rowland, (Nobel Prize winners in Chemistry in 1995) [8].

The advantages of CFC -11 as a physical blowing agent include noncombustibility, appropriate boiling point, good compatibility with urethane ingredients, and nontoxicity. However, owing to the ODP problem, the production and the use of CFCs were banned by the Montreal Protocol in 1987 [9]. Now, CFCs and hydrochlorofluorocarbons (HCFCs) have been completely phased out.

2.5 Third Generation Blowing Agents

The third generation, blowing agents are being investigated extensively. These blowing agents include C₅-hydrocarbons [10], halogen-free azeotropes [11, 12], liquid carbon dioxide, and water.

In addition, global warming potential (GWP) has become a serious problem. The problem initially discussed at the United Nations Framework Convention on Climate Change (UN/FCCC). The Conference of Parties, Third Session (COP 3) was held in Kyoto, Japan, in December 1997. The Kyoto Protocol will definitely regulate the use of blowing agents for foams in the near future.

Other environmental issues, for example, volatile organic compounds (VOCs) and acid rain may also result in regulation of the use of blowing agents.

Because of the significant changes in environmental regulations mentioned above, the isocyanate-based foam industry is facing a turning point. Many raw materials have to be modified to meet new blowing agent standards. Many revised formulation studies are being requested.

2.6 Fire Hazards

Urethane foams, both flexible and rigid, have been reported to create serious fire hazards in production and applications. Rigid urethane foams used as insulants for the iron frame of the 100-story John Hancock Building in Chicago were completely destroyed by fire due to a welding torch in 1967. Owing to this fire hazard, the U.S. government started a research group to provide data for fire protection.

Another example of a serious flexible urethane foam fire was a department store in Manchester, England, in the mid-1970s. The fire resulted in the loss of several lives. The International Isocyanate Institute and the governments of the United Kingdom, Germany, France, Italy, the United States, and Japan performed considerable work in the fire safety of urethane foams in the 1970s.

2.7 Polyisocyanurate (PIR) Foams

Polyisocyanurate foams of specific types are highly flame-retardant and heat-resistant [13] and can meet the increasing requirements of building codes. However, unmodified polyisocyanurate foams are extraordinary friable and therefore cannot be used for practical applications. Polyisocyanurate foams modified by urethane-linkages (trade name: Airlite Foam SNB) were commercialized in 1996 by Nisshinbo Inc. of Tokyo, Japan, using the Ashida patent [14]. The foam is remarkably flame-retardant and stable at high temperatures and is low in friability, so the foam has been used for highly flame retardant applications such as petrochemical plant insulation in Japan in 1996.

Independently, Haggis of I.C.I. in England also studied modified isocyanurate foams and developed a foam that was commercialized with the trade name Hexafoam in 1968 [15]. Similar foams were then commercialized in the United States by the Upjohn Co. in 1969 with the trade name Kode 25 and by Celotex Corp. with the trade name Thermax. Since then, urethane-modified isocyanurate foams have been employed worldwide in the building industry. In recent years, highly flame-retardant isocyanurate foams modified by thermally stable linkages such as amide, imide, and carbodiimide linkages have been reported [16–19]. These foams exhibit higher thermal stability and flame retardation than do urethane-modified polyisocyanurate foams.

2.8 *Frothing Technology*

The conventional foaming profile has a phase change including the liquid state, creamy state, foaming bubbles, and jelled foam. However, frothing technology has no creamy state, its foaming profile is equal to shaving cream. This technology was developed by Knox of DuPont in 1961 [20], and employed two blowing agents with two boiling points (b.p.): CFC-11 (b.p.: 23.8°C) and CFC-12 (b.p.: 29.8°C). Advantages of this technology include low foaming pressure, isotropic cell structure, and better density distribution in panel foams, and is suited for pour-in-place foaming for thin and large panels [21].

2.9 *Phosgene-Free, Isocyanate Production Methods*

Aromatic polyisocyanates, TDI and diphenylmethane diisocyanate (MDI), are key raw materials for urethane and related foams. Their production methods are phosgenation of aromatic amines. The methods remain unchanged from the early years of the polyurethane industry. Some phosgene-free methods have been developed, but commercialization was not attempted.

2.10 *Recycling*

Recycling of polyurethane foams has been a serious global problem. Overviews of chemical recycling of polyurethane and polyisocyanurate foams have been reported in many papers [22, 23]. However, economical problems in foam collection and recycling still have to be solved.

References

1. *PB Report 103 & 373*, Feb. 29, 1952; *PB Report 1122*, Sept. 12, 1945.
2. Hoshino, T. and Iwakura, Y., *Proceedings of Research Conference*, Rikagaku Kenkyusyo, Tokyo, Japan, 1940.
3. Hill, F.B., et al., Japanese Patent 225,890, U.S. Patent 2,726,219, 1955 (to E.I. DuPont de Nemours).

4. Hoechtren, A. and Dorste, W., DRP 913,474, April 20, 1941; Japanese Patent Publication No. Sho-31-7541, 1956 (to I. G. Farbenindustrie A.G.).
5. Zaunbrecher, K. and Barth, H., DRP 936,113, Dec. 15, 1942; Japanese Patent Publication No. Sho-33-8094, 1958 (to I. G. Farbenindustrie A.G.).
6. Farkas, A. Mills, G.A., et al., *Ind. Eng. Chem.*, Vol. 51(10), p. 1299, 1959.
7. Frost, C.B., U.S. Patent 3,072,582, 1963 (to General Tire).
8. Molina, M.J. and Rowland, F.S., *Nature*, Vol. 249, 1974.
9. Montreal Protocol on Substances that Deplete the Ozone Layer. Final Act. United National Environment Program, 1987.
10. Volkert, O., *Proceedings of the Polyurethanes World Congress*, Vancouver, Canada, 1993, p. 29; Heilig, G. and Wiedermann, R.E., *Proceedings of the Polyurethanes World Congress*, Vancouver, Canada, 1993, p. 241.
11. Ashida, K., Morimoto, K., and Yufu, A., *J. Cellular Plastics*, 31, 330, 1995.
12. Ashida, K., U.S., Patent 5,336,696, 1994 (to Nisshinbo Ind. Inc.).
13. Ashida, K., *Urethane Modified Isocyanurate Foams Chemical Structure and Fire Endurance*, in *International Progress in Urethanes*, Vol. 3, Ashida, K. Ed., Technomic Publishing, Westport, CT, p. 88.
14. Ashida, K. and Yagi, T., French Patent 1,511,865, 1966, (to Nisshinbo Ind.).
15. Haggis, G.A., Belgian Patent 680380, 1996 (to I. C. I); Belgian Patent 697,411, 1967.
16. Saiki, K., Sasaki, K., and Ashida, K., *J. Cellular Plastics*, Vol. 30, p. 470, 1994.
17. Goto, J., Sasaki, K., and Ashida, K., *J. Cellular Plastics*, Vol. 31, p. 548, 1995.
18. Zhang, Z. and Ashida, K., *J. Cellular Plastics*, Vol. 33, p. 487, 1997.
19. Ashida, K., Polyisocyanate foams modified by thermally stable linkages, in *Polymeric Foams, Science and Technology*, Khemani, K.C., Ed., ACS Symposium Series 669, American Chemical Society, Washington, DC, 1997, p. 81; Ashida, K., Polyisocyanurate foams, in *Handbook of Polymeric Foams and Foam Technology*, Klemperer, D. and Frisch, K.C., Eds., Hanser Publications, Munich, 2001, p. 95; Ashida, K. Thermosetting foams, in *Handbook of Plastic Foams*, Landrock, A.H., Ed., 1995, p. 11.
20. Knox, R.E., *Chem. Eng. Prog.*, Vol. 57(10), p. 40, 1961.
21. Ashida, K., *Proceedings of 14th Annual Technical Conference of SPI*, Detroit, Michigan, February 24–26, 1970, p. 168.
22. Ulrich, H., *Advances in Urethane Science and Technology*, Volume 5, Frisch, K.C. and Reegan, S.L., Eds., Technomic Publishing, Westport, CT, 1978, p. 49.
23. Kresta, J.E. and Eldred, E.W., Eds., *60 Years of Polyurethanes*, Technomic, Lancaster, PA, 1998.

chapter three

Fundamentals

3.1 Introduction

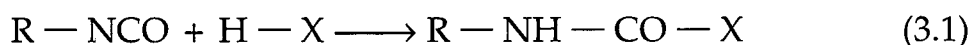
This chapter covers isocyanate chemistry, raw materials, foam preparation technologies, and calculations. These fundamental subjects are the foundation of the following chapters, that is, polyurethane foams (Chapter 4) and polyisocyanurate foams (Chapter 5).

3.2 Isocyanate Chemistry

Detailed reviews of isocyanate chemistry by Saunders and Slocombe [1], Arnold et al. [2], and Ozaki [3] have appeared in *Chemical Reviews*. In addition, Sayigh et al. [4] and Richter and Ulrich [5] described the isocyanate chemistry in detail. Saunders and Frisch described chemistry and technology in polyurethanes [6].

Isocyanate groups have six kinds of reactions: addition, (Equations 3.1 to 3.8), condensation (Equations 3.9 to 3.11), dimerization (Equation 3.12), cyclotrimerization, (Equation 3.13), radical polymerization (Equation 3.14), and thermal dissociation of addition compounds (Equations 3.15 and 3.16).

3.2.1 Addition Reaction



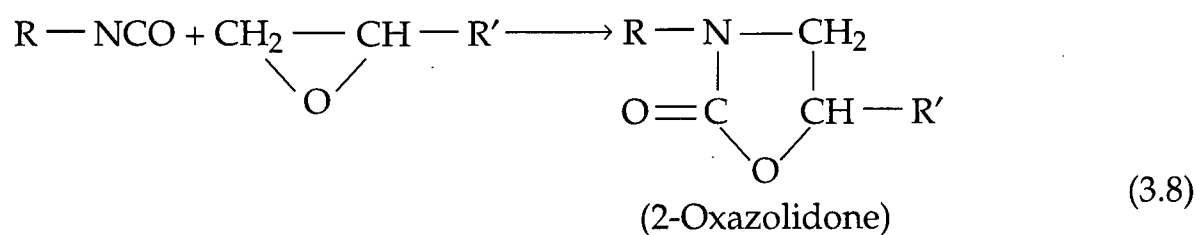
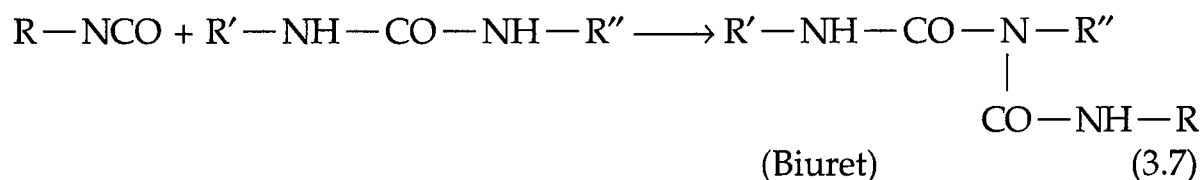
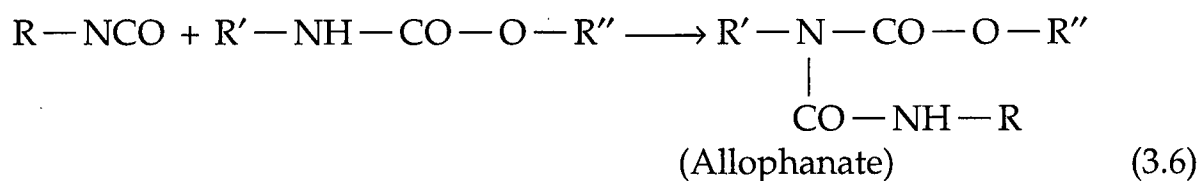
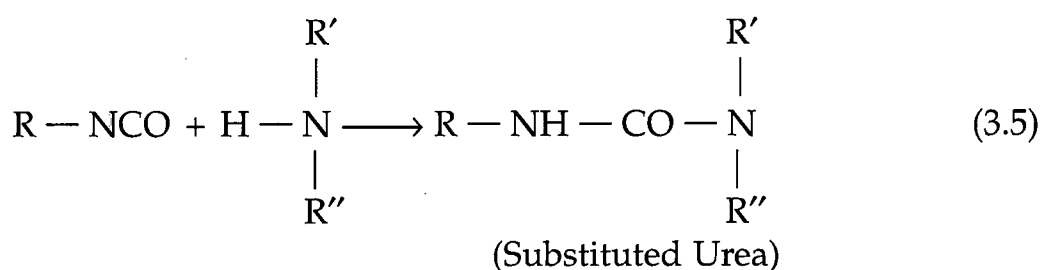
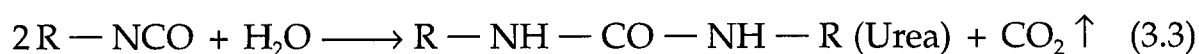
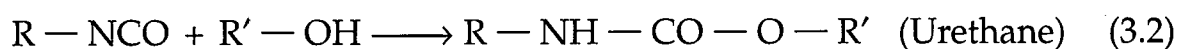
where $H - X$ is a reactive hydrogen-containing compound.

Any active hydrogen compound can react with isocyanate groups to produce addition compounds. These compounds include $N - H$ group-containing compounds, $O - H$ group-containing compounds, $S - H$ -containing compounds, enolizable hydrogen-containing compounds, and so on. Polyurethanes can be prepared by the reactions of polyisocyanate having a

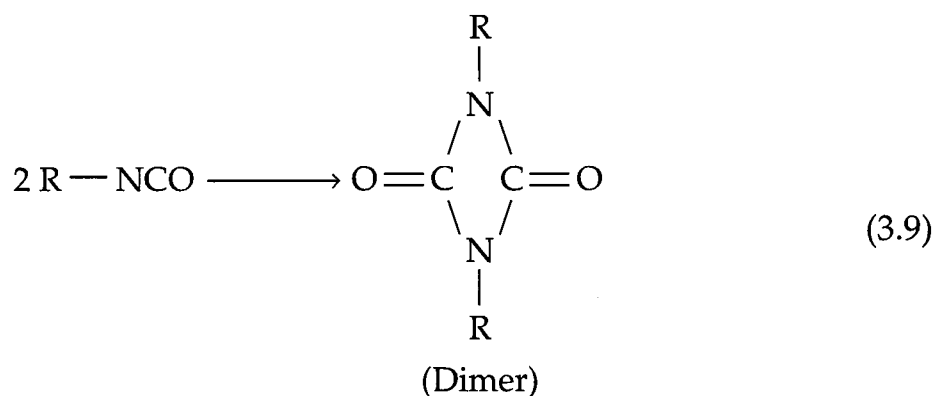
functionality of at least two, and a polyol having a functionality of at least two. Typical active hydrogen compounds and their addition products are shown below:

Active Hydrogen Compound

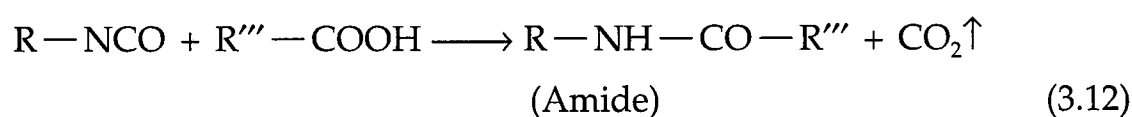
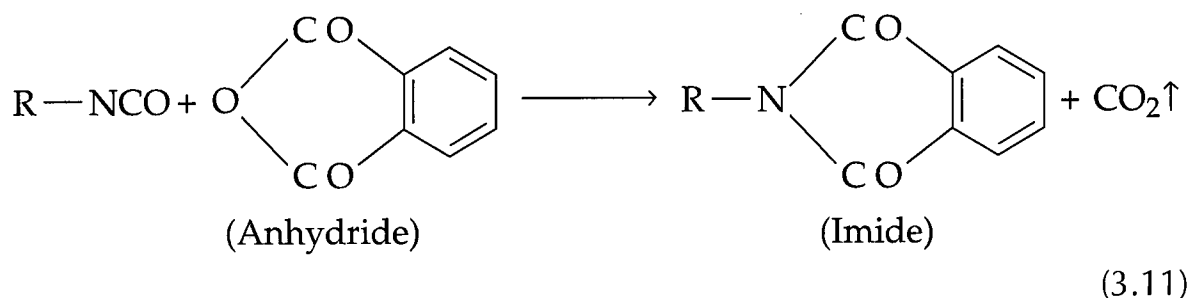
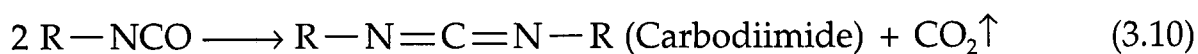
Addition Product



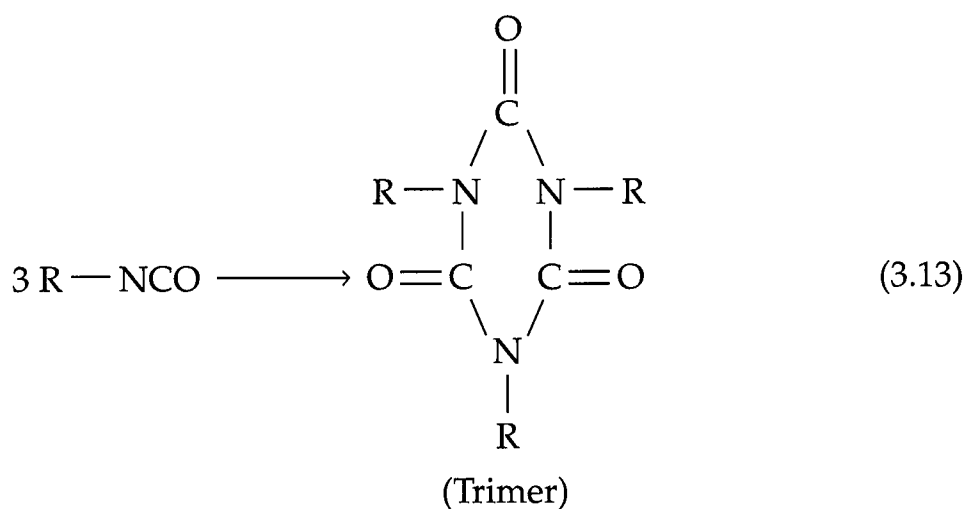
3.2.2 Dimerization



3.2.3 Condensation Reaction

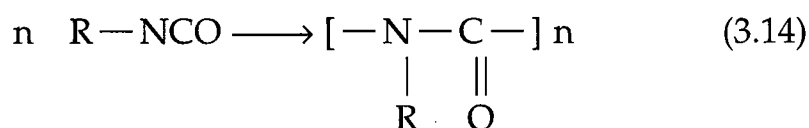


3.2.4 Cyclotrimerization Reaction



3.2.5 Radical Polymerization

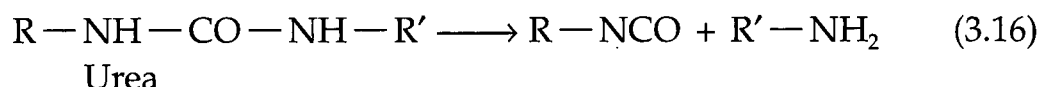
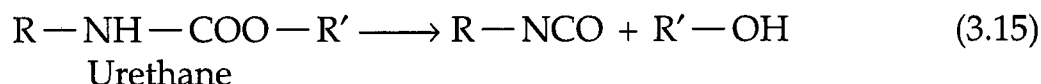
This reaction can occur only at low temperatures.



3.2.6 Thermal Dissociation of Addition Compounds

The urethane linkage thermally dissociates to produce the original compounds, that is, isocyanate and polyol. Likewise, the urea linkage dissociates to isocyanate and amine. Mukaiyama investigated this phenomenon in detail [7].

Model reactions are shown below:



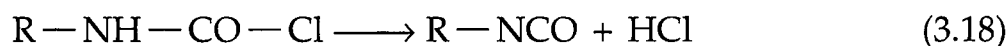
3.3 Raw Materials

The raw materials for making polyurethane and polyisocyanurate foams include polyisocyanates, polyols, blowing agents, catalysts, surfactants, and, optionally, flame retardants, antioxidants, fillers, colorants, and epoxides.

3.3.1 Polyisocyanates

Aliphatic isocyanates were first synthesized by Wurtz in 1849 [8]. Hoffmann [9] first prepared aromatic isocyanates by pyrolysis of symmetric diphenyloxamide in 1950. In 1884 Hentschel [10] reported the phosgenation method of amine and its salts. The method has become the predominant commercial method for the isocyanate production.

Model reactions are shown below:



Aromatic polyisocyanates have been used for the preparation of isocyanate-based foams. Aliphatic isocyanates were not used because foaming reactions require high reactivity, and aliphatic polyisocyanates react slowly with OH groups. The major polyisocyanates employed are toluene diisocyanate (TDI) and diphenylmethane diisocyanate (MDI) in oligomeric type. Their chemical structures are shown in Tables 3.1. and 3.2.

Table 3.1 Chemical Structure of TDI

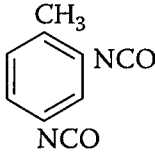
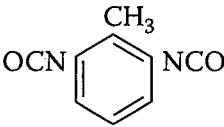
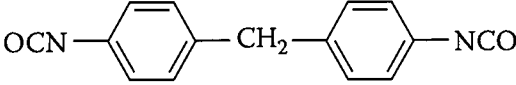
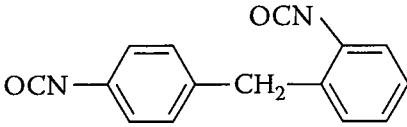
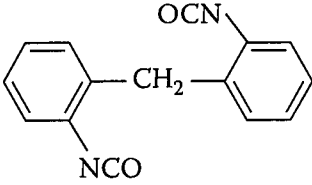
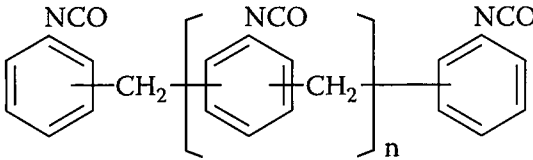
2,4-Isomer	
2,6-Isomer	

Table 3.2 Chemical Structures of MDI

4,4'-Isomer	
2,4'-Isomer	
2,2'-Isomer	
Polymeric MDI (oligomeric MDI), average functionality: 2,2-3,0	
	
	n : 0-3

TDI is manufactured by phosgenation of diaminotoluene, which is obtained by the reduction of nitrotoluene. Commercial products of TDI are mixtures of 2,4- and 2,6-isomers in the weight ratio of 80/20 or 65/35. TDI with a 80/20 isomer ratio is used mainly for flexible foams. Modified TDI and undistilled TDI are mostly used for rigid urethane foams and in part for semirigid foams. TDI is not suited for preparing polyisocyanurate foams.

MDI is obtained by the phosgenation of the condensation product of aniline with formaldehyde. Polymeric and oligomeric MDI is in a liquid form. They are mainly 4,4'-isomer based and have small quantities of the 2,2'-isomer and up to 10% of the 2,4-isomer. Their average functionality is in a range of 2.3 to 3.0.

Pure MDI (or monomeric MDI) is obtained by the distillation of a crude reaction product and is used for elastomers and coatings. Polymeric MDI is used for rigid and semirigid urethane foams, as well as polyisocyanurate foams. Recently, polymeric MDI-based flexible foam technology has been developed. Tables 3.3. and 3.4 show the physical properties of TDI and MDI, respectively.

Table 3.3 Physical Properties of TDI

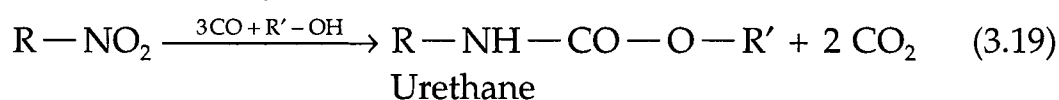
Item	Isomer Ratio (2.4 to 2.6)		
	100	80:20	65:35
Physical state at normal temperature	Liquid		
Color	Colorless to pale yellow		
Viscosity (mPas @ 25°C)	(3–6)	3–6	(3–6)
Purity	> 99.5%		
Specific gravity (g/ml)(@ 25°C)	1.21	1.21	1.21
Boiling point (°C)	251	251	251
Flash point (°C)	135	135	135
Fire point (°C)	142	142	142
Autoignition temp. (°C)	277	277	277
Freezing temp. (°C)	22	< 15	< 8
Vapor density (air = 1)	6.0	6.0	6.0
Vapor pressure (mbar @ 25°C)	0.03	0.03	0.03

Table 3.4 Physical Properties of MDI

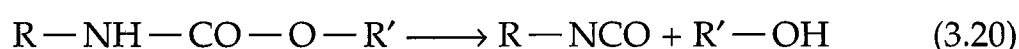
Item	MDI (monomeric)	MDI (polymeric)
Physical state at normal temperature	Solid	Liquid
Viscosity (mPa at 25°C)	—	100–800
Color	White to light yellow	Dark brown (opaque)
Specific gravity (@ 25°C)	1.22 (43°C)	1.23
Boiling point (°C)	171 (1.33 mbar) 200 (6.66 mbar) 230 decomposition	Polymerizes at ~260 with evolution of carbon dioxide
Flash point (°C)	199	Over 200
Fire point (°C)	232	Over 200
Freezing point (°C)	38	Below 10
Vapor density (air = 1)	8.5	8.5
Vapor pressure (mbar @ 25°C)	< 10 ⁻⁵	< 10 ⁻⁵

Phosgene-free methods of producing organic isocyanates have appeared in the literature. One method consists of reductive carbonylation of nitro compounds in the presence of a monoalcohol (monol) to produce a urethane compound, followed by the thermal decomposition of the resulting urethane compound, as shown below:

1. Reductive carbonylation



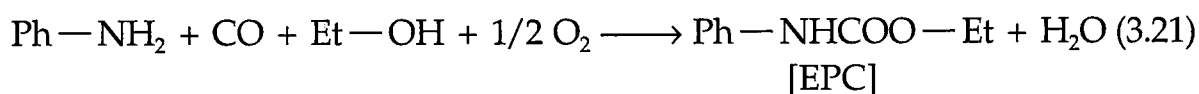
2. Thermal decomposition



This method was developed for producing TDI by ARCO Chemical Corp. [11], Mitsubishi Chemical Corp. [12], Mitsui Toatsu Chemicals, Inc., [13] and Bayer AG [14].

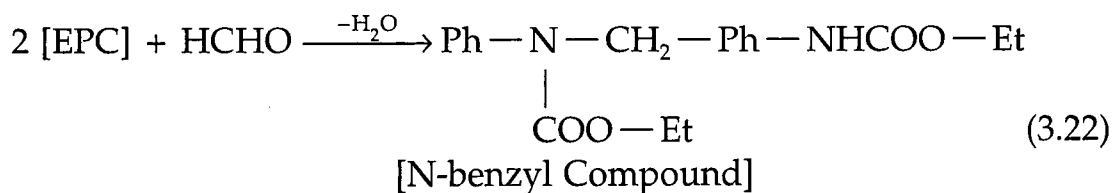
Oxidative carbonylation was developed by Asahi Chemical Industry Co., Ltd. for producing MDI [15]. The process consists of three steps: (1) oxidative carbonylation, (2) condensation, and (3) thermal decomposition of the condensation product as shown below:

1. Oxidative carbonylation

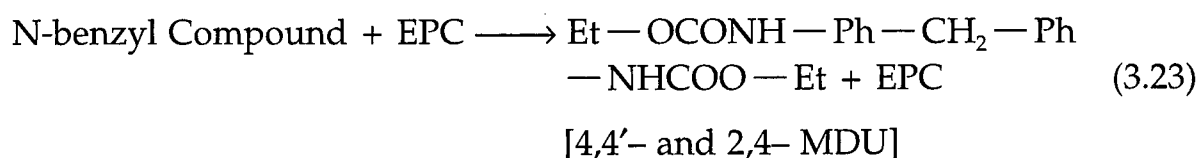


2. Condensation

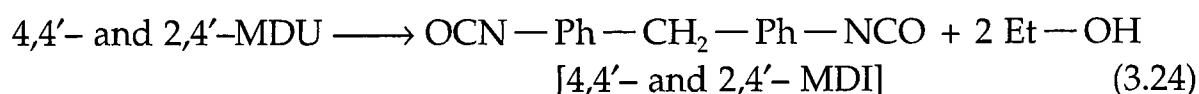
Step 1: Condensation



Step 2: Intermolecular Transfer Reaction

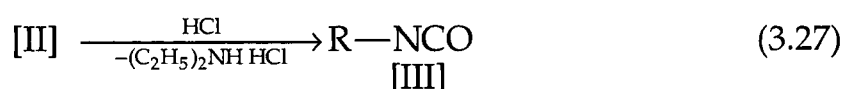
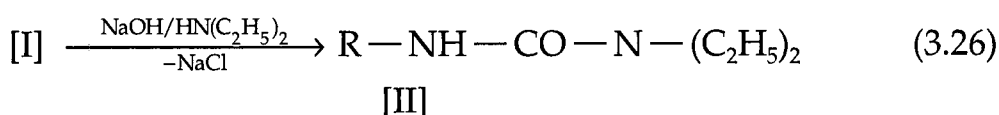
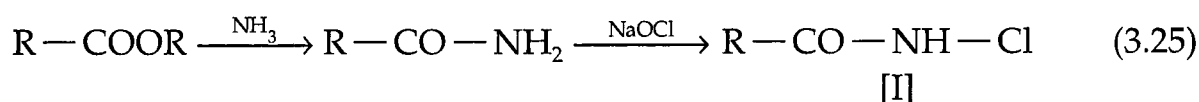


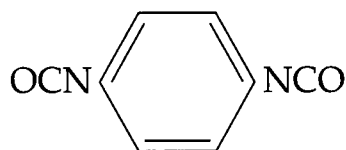
3. Thermal decomposition



where Ph is phenyl or phenylene and Et is ethyl.

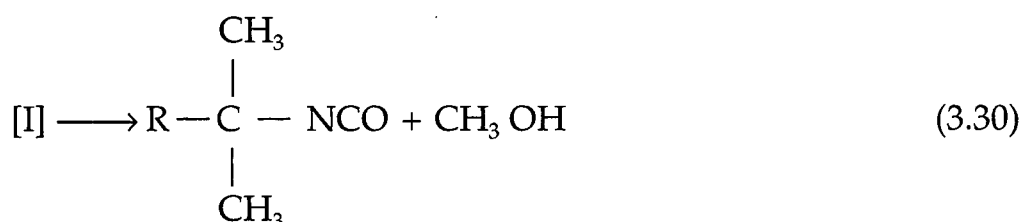
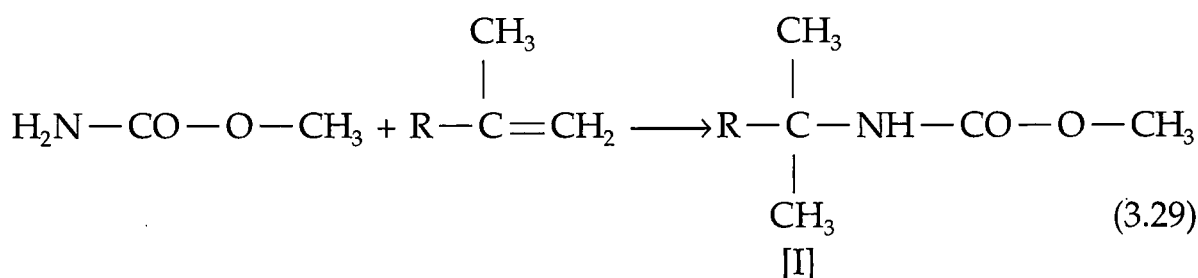
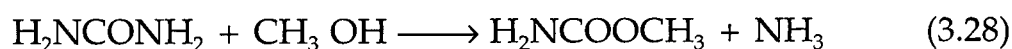
Another phosgen-free method was developed by Akzo Co. to produce p-phenylene diisocyanate [16]. Model reactions are shown below:





Akzo Corporation has developed a phosgen-free method of making benzene-1,4-diisocyanate (PPDI) [17], as shown below.

American Cyanamid Co. has commercialized tetramethyl xylene diisocyanate (TMXDI) in meta and para forms with a phosgen-free method [18]. The synthetic method is shown in Equations 3.28 to 3.30. The NCO groups are produced by the thermal decomposition of urethane groups. Recently, another similar method was disclosed by the same company [19]. The NCO groups are also produced by the thermal decomposition of urethane groups as shown below:



Modified polyisocyanates are prepared by incorporating at least one modifier linkage into monomeric polyisocyanates. Such linkages include urethane, carbodiimide, allophanate, biuret, amide, imide, isocyanurate, 2-Oxazolidone. These modifications give some advantages, for example, lower vapor pressure, increased viscosity for stabilized foaming, and controllable reactivity.

Some examples of modified polyisocyanates include isocyanate-terminated quasi-prepolymers (semi-prepolymers), urethane-modified MDI, carbodiimide-modified MDI, isocyanurate-modified TDI, and isocyanurate-modified isophorone diisocyanate.

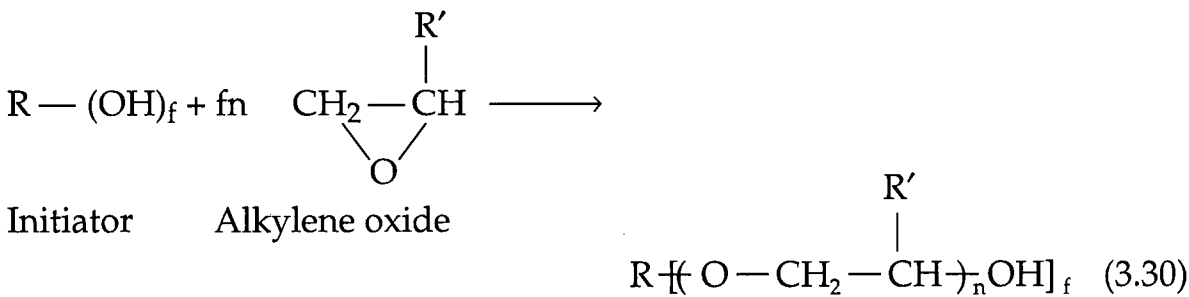
3.3.2 Polyols

The polyols for urethane foams are liquid oligomers or polymeric compounds with at least two hydroxyl groups. Such polyols include polyether polyols, polyester polyols, hydroxyl-terminated polyolefins, and hydroxyl-containing vegetable oils.

3.3.2.1 Conventional Polyether Polyols

Conventional polyether polyols are representative polyols for polyurethane foams. They are classified into four groups: polyoxyalkylene polyols, graft polyols, (polymer polyols), PHD polyols, and polytetramethylene ether glycol (PTMEG).

3.3.2.1.1 *Polyoxyalkylene Polyols.* Polyoxyalkylene polyols are prepared by the anionic polymerization of alkylene oxides, such as ethylene or propylene oxides as shown by Equations 3.21 to 3.23.



where f is functionality of the initiator, R is the initiator, n is the number of moles of alkylene oxide molecules and R' is H or CH₃.

3.3.2.1.1.1 *Initiators for Polyether Polyols.* The initiators are low molecular weight, active hydrogen compounds with 2 to 8 functionality as shown in Table 3.5.

The terminal groups of polyoxypropylene ether polyols mainly consist of secondary hydroxyl groups. The relative reactivity of primary vs. secondary hydroxyl groups with isocyanate groups is about 3:1 [20]. In order to

Table 3.5 Initiators for Polyether Polyols

Functionality 2	Functionality 3
Propylene glycol	Glycerol
Ethylene glycol	Trimethylolpropane
Water	1,2,6-Hexanediol
Methyldiethanolamine	Triethanolamine
	Phosphoric acid
Functionality 4	Functionality 5
Pentaerythritol	Diethylene triamine
Methyl glucoside	
Ethylenediamine	
Toluenediamine	
Functionality 6	Functionality 8
Sorbitol	Sucrose

increase the reactivity of secondary hydroxyl groups with isocyanate groups, the polyoxypropylene ether polyol is capped with ethylene oxide.

The advantages of polyether polyols over polyester polyols are:

1. Various functionality polyols (2 to 8) are available.
2. Equivalent weight can be widely changed.
3. The viscosities are lower than those of polyesters.
4. Production costs are cheaper than those of aliphatic polyesters.
5. Resulting foams are hydrolysis resistant.
6. The functionality and equivalent weight of polyether polyols can be widely varied. This is a big advantage of polyether polyols over polyester polyols and therefore polyether polyols are extensively used for producing various polyurethanes such as flexible, semi-flexible, and rigid foams, elastomers, coatings, adhesives, sealants, and resins.

A disadvantage is lower oxidation resistance than that of polyester foams.

3.3.2.1.1.2 Catalysts for Polyether Polyols. The most widely used catalyst for polyoxyalkylation is potassium hydroxide (KOH). The KOH-catalyzed reaction is accompanied by side reactions; for example, the formation of allyl alcohol is caused by the isomerization of propylene oxide. The allyl alcohol yields vinyl-terminated polyether monols. The presence of monols results in many problems. Hence, the maximum molecular weight of conventional polyether polyols is limited to less than 5000.

Recently, a novel method to produce high-molecular-weight polyols with a trace amount of monols has been disclosed by ARCO Chemical Co. [20–22] and Asahi Glass Co. [23]. The specific catalyst employed for preparing low-monomer and high-molecular polyether polyols are double metal cyanide complex catalysts [22] one example is zinc hexacyano cobaltate complex ($\text{Zn}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \times \text{ZnCl}_2 \cdot y \text{ Glyme} \cdot z \text{ H}_2\text{O}$). This catalyst was discovered in the 1960s by Herald and coworkers at the General Tire and Rubber Co. (now Gen Corp.) [24]. The catalyst can provide polyether polyols with low-monomer and extra high OH-equivalent weights (i.e. 3000). The resulting polyols are used for HR foams [23], elastomers, sealants, films, and coatings.

Imidazole and alkyl imidazole have recently been found to be high-efficiency oxyalkylation catalysts [25]. An advantage of the catalyst is that it does not require any post-treatment after preparation. In contrast, the KOH catalyst needs a careful and critical neutralization process. The most promising application of this catalyst is considered to be the rigid polyol preparation, not the flexible polyol preparation.

3.3.2.1.2 Graft Polyols (Polymer Polyols). Graft polyether polyols (polymer polyols, copolymer polyols) appeared in the mid-1960s [27]. Graft polyols include acrylonitrile-grafted as well as acrylonitrile- and styrene-grafted

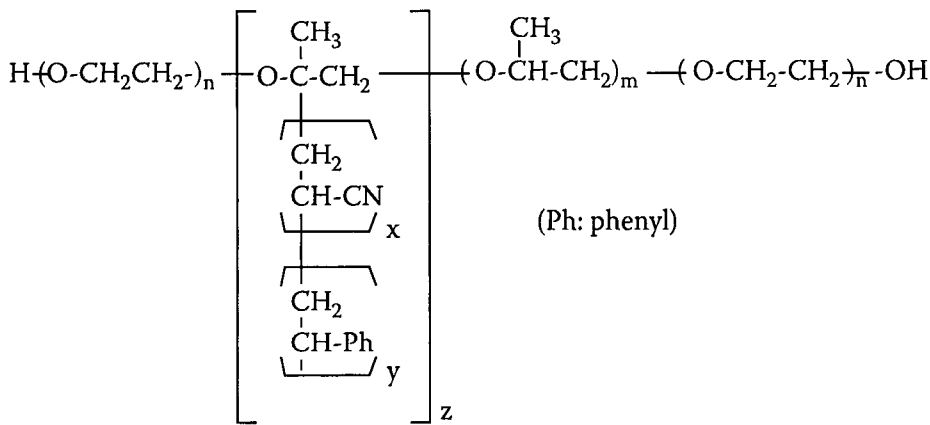
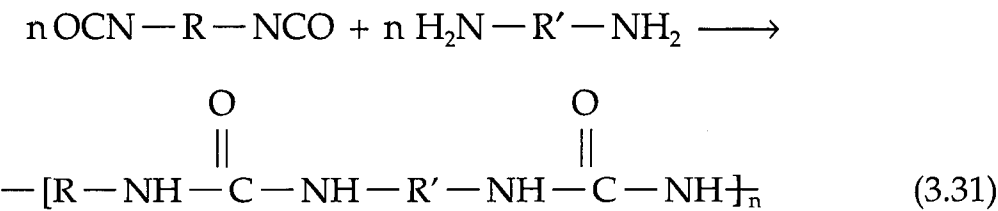


Figure 3.1 Graft Polyols.

polyether polyols. The percent of grafting of the early polyether polyols was about 20 to 21%. However, polyether polyols with a higher percent of grafting, for example, about 30 to 50%, are available now as commercial products [27–32].

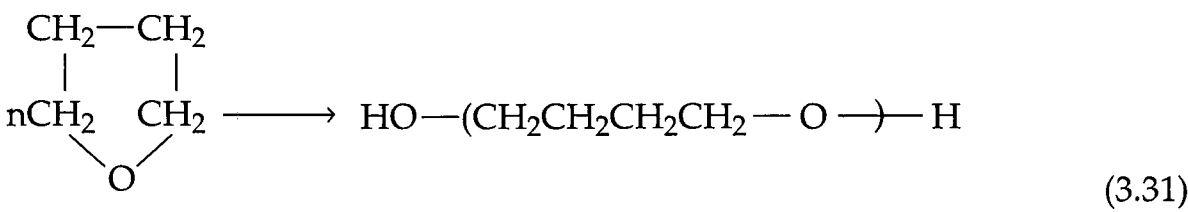
The chemical structure of acrylonitrile-styrene-grafted polyether polyol is shown in Figure 3.1.

3.3.2.1.3 Polyurea dispersion Polyols. Polyurea dispersion (PUD) polyols (or polyharnstoff dispersion [PHD] polyols) were developed by Mobay Corp. [33]. PHD polyol is usually produced by reacting TDI with hydrazine-containing polyether polyols under vigorous stirring, and the products are dispersion of polyureas in polyether polyols.



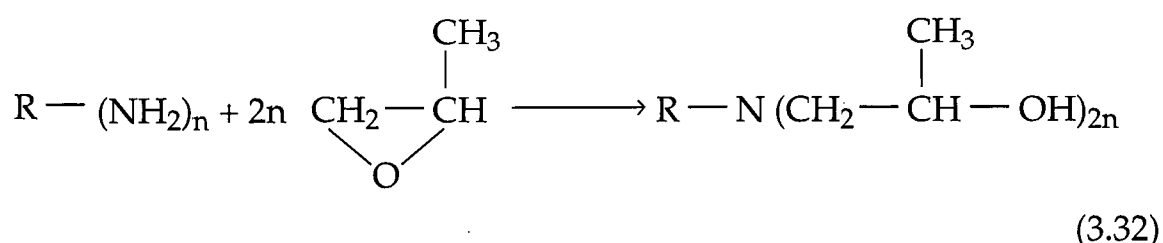
Advantages of the PHD polyol include high-load-bearing foam property. These polyols are preferably used for producing molded flexible foams, high-resilience foams with high-load-bearing properties, and cold-molded flexible foams.

3.3.2.1.4 Polytetramethylene Ether Glycol (PTMEG). Another method of producing polyether polyols is the ring-opening polymerization of cyclic ethers such as tetrahydrofuran (THF) to produce PTMEGs or poly (oxytetramethylene) glycols, as shown below.



An anionic polymerization reaction is used for the polymerization of THF. PTMEG is used for producing thermoplastic polyurethanes (TPUs), elastomers, fibers, and films.

3.3.2.1.5 Amine-based Polyether Polyols. This type of polyol is prepared by the oxypropylation of amines such as ethylene diamine, aniline, and toluenediamine.



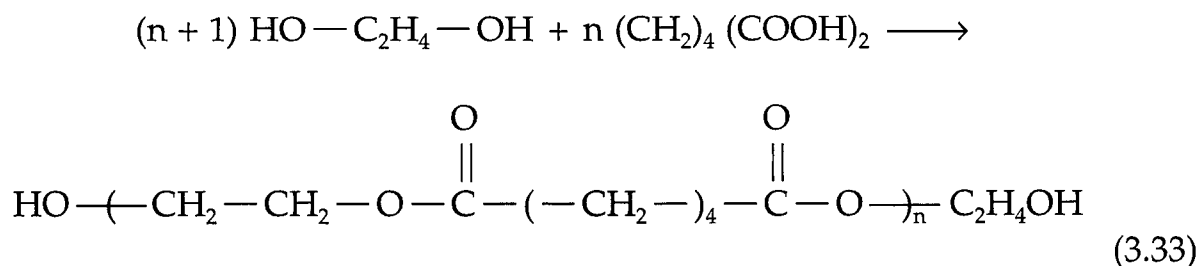
Amine polyols have t-amino groups, so they have better compatibility and catalytic activity to foam ingredients than neutral polyols do.

3.3.2.2 Polyester Polyols

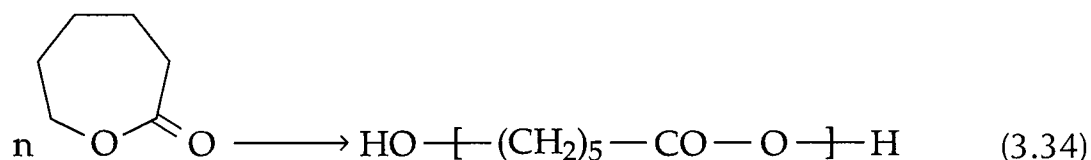
The polyester polyols for urethane and related polymeric foams include aliphatic and aromatic polyesters.

3.3.2.2.1 Aliphatic Polyesters. Aliphatic polyesters are prepared by the polycondensation reaction of dibasic acids such as adipic acid, phthalic acid, and sebacic acid with glycols such as ethylene glycol, propylene glycol, diethylene glycol, 1,4-butanediol, and 1,6-hexanediol. These polyesters have high viscosity and low functionality, for example, 2.0 to 2.1.

Polyethylene adipate is prepared by Equation 3.33.



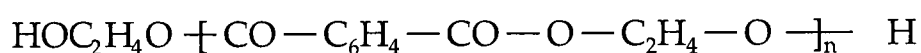
Aliphatic polyesters can also be prepared by the ring opening polymerization of lactones, for example, epsilon-caprolactone, as shown in Equation 3.34.



3.3.2.2.2 Aromatic Polyesters. Aromatic polyesters are prepared by the trans-esterification of recycled polyethylene terephthalate (PET), which includes medical films such as X-ray films and MRI films, and beverage bottles.

The reclaimed polyols are dark-colored liquids with a functionality of 2. This polyol can be used in part for rigid urethane foams and polyisocyanurate foams. Because of low compatibility of reclaimed polyester, blending it with aliphatic polyether polyols is recommended for PUR and PIR foams.

The general formula of the polyester is shown below:

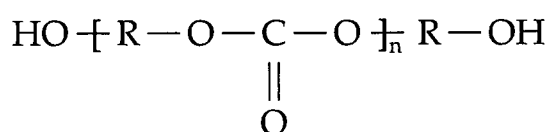


3.3.2.2.3 Caster Oil. Caster oil is a glycerole ester of ricinoleic acid, which contains secondary OH groups. Some attempts were made to prepare semirigid foams, but its commercialization was not reported.

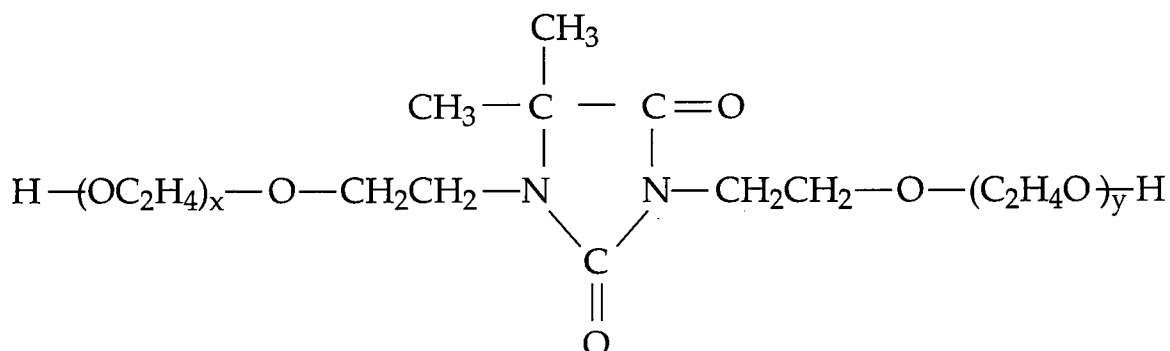
3.3.2.3 Other Types of Polyols

Other types of polyols include polycarbonate polyol (Duracarb, PPG Ind. Inc.), hydantoin-containing polyol (Dantocol DHE, Lonza Inc.), polyolefinic polyol (Poly bd, Atochem Co.), and its hydrogenated polyol, Polytail, (Mitsubishi Kasei Corp.). An application of polyolefinic polyols for foams has been reported [34]. The chemical structures of these polyols are shown below.

Polycarbonate polyols (Duracarb™)

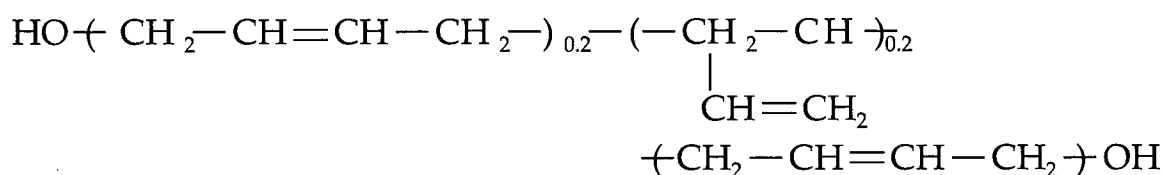


Dimethylhydantoin polyols (Dantocol DHE™)



The hydantoin ring has an $\text{---N---CO---N---CO---}$ linkage that is similar to the urea linkage; and therefore the resulting foams are substantially flame-retardant. The obtained foam showed a high oxygen index, for example, 29 [35].

Polybutadiene polyols (Poly bd™)



3.3.3 Blowing Agents

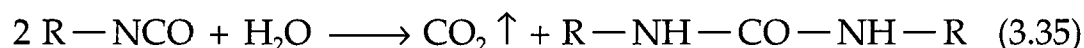
Gas generation is an essential part of plastic foam formation. In preparing polyurethane and polyisocyanurate foams, two kinds of gas generation methods are used: chemical gas generation and physical gas generation, as well as combinations thereof.

Chemical blowing agents are chemical compounds that react with isocyanate groups to generate carbon dioxide gas. A typical chemical blowing agent is water (Zaunbrecher's patent) [36]. Other chemical blowing agents include enolizable organic compounds and boric acid [37].

Physical blowing agents are liquids that have low boiling points and nonreactivity to isocyanate groups; they vaporize by the exotherm of foaming reaction. Physical blowing agents include various fluorine-containing compounds such as C5-hydrocarbons, azeotropes with or without halogen, and liquefied carbon dioxide.

3.3.3.1 Chemical Blowing Agents

The conventional gas generation reaction for flexible urethane foams is the water-isocyanate reaction [36] as shown by the following model reaction:



The foaming reaction is composed of two simultaneous reactions: generation of carbon dioxide gas and formation of substituted ureas. This reaction is complicated. According to Naegeli and coworkers, the reaction mechanism consists of three routes as shown in Figure 3.2 [38]. Shkapenko and coworkers traced the mechanism in detail and confirmed that it was correct [39].

Water has been used as a chemical blowing agent since the beginning of the urethane foam industry for both flexible and rigid foams. In mid-1995, low-density urethane foams, both flexible and rigid, were blown by the co-use of water and a physical blowing agent, CFC-11. However, owing to the ban of use of CFC-11, the use of water alone as a blowing agent for foams is being developed.

The use of water alone has the following disadvantages: (a) Increased use of water results in higher reaction exotherm, which is the cause of scorching or fire. (b) System viscosity is high, so the flowability of foaming systems in the mold becomes worse. (c) In two component-rigid foam systems, mixing ratios become high, so mixing efficiency becomes worse.

RSC Paperbacks

THE CHEMISTRY OF POLYMERS

Second Edition

JOHN W. NICHOLSON

The Dental Institute

King's College

London SE5 9RW



THE ROYAL
SOCIETY OF
CHEMISTRY

Information
Services

ISBN 0-85404-558-9

A catalogue record for this book is available from the British Library

First published 1991

Reprinted 1994

Second Edition © The Royal Society of Chemistry 1997

All rights reserved.

Apart from any fair dealing for the purposes of research or private study, or criticism or review as permitted under the terms of the UK Copyright, Designs and Patents Act, 1988, this publication may not be reproduced, stored or transmitted, in any form or by any means, without the prior permission in writing of The Royal Society of Chemistry, or in the case of reprographic reproduction only in accordance with the terms of the licences issued by the Copyright Licensing Agency in the UK, or in accordance with the terms of the licences issued by the appropriate Reproduction Rights Organization outside the UK. Enquiries concerning reproduction outside the terms stated here should be sent to The Royal Society of Chemistry at the address printed on this page.

Published by The Royal Society of Chemistry, Thomas Graham House,
Science Park, Milton Road, Cambridge CB4 4WF, UK

Typeset by Keytec Typesetting Ltd, Bridport, Dorset

Printed by Athenaeum Press Ltd, Gateshead, Tyne and Wear, UK

but he had invented materials of tremendous commercial importance, including neoprene rubber and the nylons.

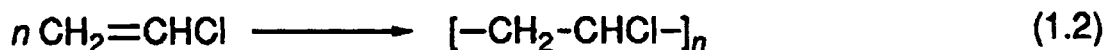
CLASSIFICATION OF POLYMERS

There are a number of methods of classifying polymers. One is to adopt the approach of using their response to thermal treatment and to divide them into thermoplastics and thermosets. Thermoplastics are polymers which melt when heated and resolidify when cooled, while thermosets are those which do not melt when heated but, at sufficiently high temperatures, decompose irreversibly. This system has the benefit that there is a useful chemical distinction between the two groups. Thermoplastics comprise essentially linear or lightly branched polymer molecules, while thermosets are substantially crosslinked materials, consisting of an extensive three-dimensional network of covalent chemical bonding.

Another classification system, first suggested by Carothers in 1929, is based on the nature of the chemical reactions employed in the polymerisation. Here the two major groups are the *condensation* and the *addition* polymers. Condensation polymers are those prepared from monomers where reaction is accompanied by the loss of a small molecule, usually of water, for example polyesters which are formed by the condensation shown in Reaction 1.1.

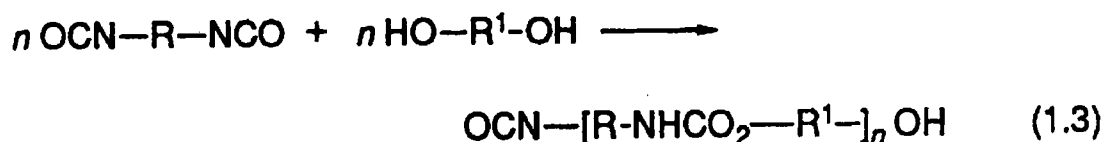


By contrast, addition polymers are those formed by the addition reaction of an unsaturated monomer, such as takes place in the polymerisation of vinyl chloride (Reaction 1.2).



This system was slightly modified by P. J. Flory, who placed the emphasis on the mechanisms of the polymerisation reactions. He reclassified polymerisations as *step* reactions or *chain* reactions corresponding approximately to condensation or addition in Carother's scheme, but not completely. A notable exception occurs with the synthesis of polyurethanes, which are formed by

reaction of isocyanates with hydroxy compounds and follow 'step' kinetics, but without the elimination of a small molecule from the respective units (Reaction 1.3).



In the first of these, the kinetics are such that there is a gradual build up of high relative molar mass material as reaction proceeds, with the highest molar mass molecules not appearing until the very end of the reaction. On the other hand, chain reactions, which occur only at a relatively few activated sites within the reacting medium, occur with rapid build up of a few high relative molar mass molecules while the rest of the monomer remains unreacted. When formed, such macromolecules stay essentially unchanged while the rest of the monomer undergoes conversion. This means that large molecules appear very early in the polymerisation reaction, which is characterised by having both high relative molar mass and monomer molecules present for most of the duration of the reaction.

Step reactions can give molecules having a variety of morphologies from the simple unbranched linear to the heavily crosslinked network. The final structure depends on the number of functional groups in the parent monomers – the greater the proportion with a functionality of greater than two, the more extensive will be the branching until, at sufficient degrees of branching, a highly crosslinked network emerges. Chain reactions, by contrast, give only linear or lightly branched polymers. Thus, in terms of the thermoplastic/thermoset classification, chain reactions give thermoplastics, while step reactions may give either thermoplastics or thermosets.

STRUCTURE AND PROPERTIES OF POLYMERS

Having established the basic principles of classification in polymer chemistry, we will now turn our attention to individual polymers and consider a little about their physical and chemical properties. Most of the examples which follow are of commercial importance, though it is their properties that are emphasised rather than the complete chemistry of their industrial manufacture. In terms of

thermoplastic character to the polymer, PTFE does not show conventional melting behaviour. It does not apparently liquify on heating, nor does it give a melt that will flow. Instead it forms a high-viscosity translucent material which fractures rather than flows when an appropriate force is applied.

Because PTFE cannot be dissolved or melted, there are problems with fabricating articles out of the polymer. These are overcome by using a technique similar to powder metallurgy, in which granular particles are fused under high pressures and temperatures.

The main domestic use for PTFE is on non-stick utensils such as frying pans. Industrially, the polymer is used for gaskets, pump parts, and laboratory equipment.

Polyurethanes

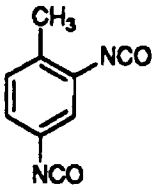
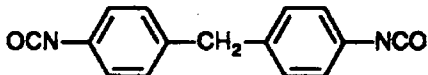
'Urethane' is the name given to the functional group formed from the reaction of an isocyanate group with a hydroxy-group (Reaction 1.12).



Polyurethanes are thermoset polymers formed from di-isocyanates and polyfunctional compounds containing numerous hydroxy-groups. Typically the starting materials are themselves polymeric, but comprise relatively few monomer units in the molecule. Low relative molar mass species of this kind are known generally as *oligomers*. Typical oligomers for the preparation of polyurethanes are polyesters and polyethers. These are usually prepared to include a small proportion of monomeric trifunctional hydroxy compounds, such as trimethylolpropane, in the backbone, so that they contain pendant hydroxyls which act as the sites of crosslinking. A number of different di-isocyanates are used commercially; typical examples are shown in Table 1.2.

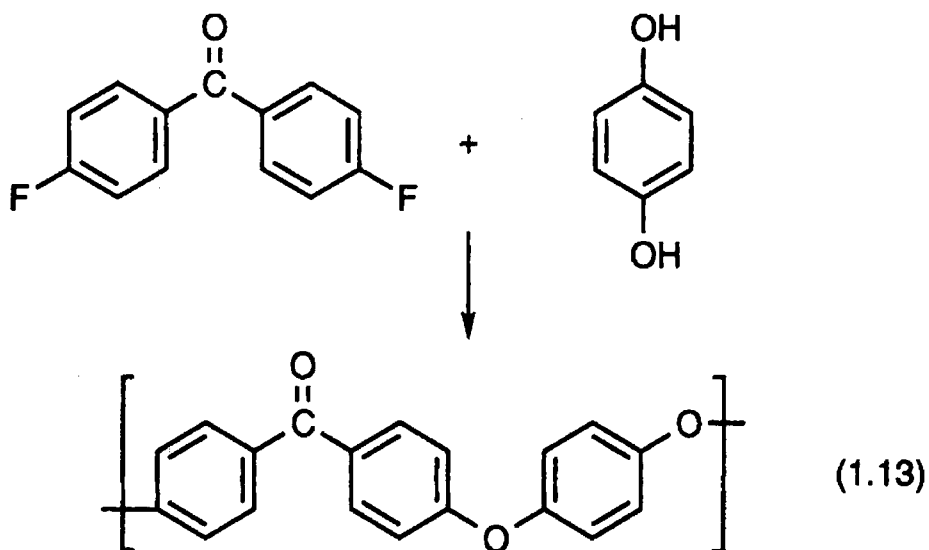
The major use of polyurethanes is as rigid or flexible foams. The rigid polyurethanes have a variety of uses, including insulating material for filling cavity walls of houses. Flexible polyurethanes have been widely used in soft furnishing. They suffer from the considerable disadvantage that they burn easily with a very smokey and toxic flame, which has led to severe problems in accidental domestic fires. The use of these materials for this purpose is now declining.

Table 1.2 *Commercially important di-isocyanates*

Name	Abbreviation	Structure
Tolylene di-isocyanate	TDI	
Hexamethylene di-isocyanate	HMDI	OCN(CH ₂) ₆ NCO
Diphenylmethane 4,4'-di-isocyanate	MDI	

Poly(ether ether ketone)

Poly(ether ether ketone), known as PEEK, is a crystalline high-temperature thermoplastic. It is produced by a step (condensation) process (see Chapter 2) in which 4,4-difluorobenzophenone is reacted with the anion of hydroquinone. This reaction is carried out in a high boiling point polar solvent, such as *N*-cyclohexyl-2-pyrrolidone (1.13).



An indication of the thermal stability of PEEK is given by the fact that it can be used at temperatures of up to 250 °C without loss of physical properties. Its melting temperature is 334 °C. The degree of crystallinity can be reduced by copolymerisation with monomers containing diphenyl units, thus reducing the degree of regularity in the linear array of linked phenyl rings.

When cured, glass-fibre reinforced resins are strong, yet lightweight, with typical properties such as those illustrated in Table 4.1. These materials are prone to attack by alkaline environments because of the susceptibility of the ester groups within them to hydrolysis. Away from alkaline environments they have excellent weathering characteristics and are widely used to construct the hulls of boats, roofing panels, sports car bodies, swimming pool liners, and tanks and storage vessels in chemical plants.

Table 4.1 *Typical properties of hand lay-up glass-mat reinforced polyester resin*

<i>Property</i>	<i>Typical values</i>
Specific gravity	1.4–1.5
Tensile strength/MPa	8–17
Flexural strength/MPa	55–117
Water absorption/%	0.2–0.8

POLYURETHANES

Although the name polyurethane might be taken as implying that these materials contain urethane groups (—NHCOO—) in the backbone of the macromolecule, for those polyurethanes in major commercial use this is not true. For such materials the initial macromolecule tends to be a polyester or polyether; it is the crosslinks that involve the formation of a polyurethane structure.

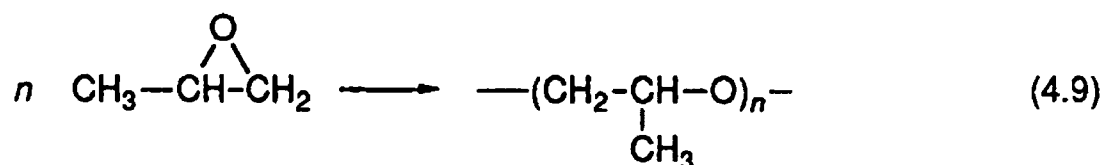
Polyurethanes are widely used in foams, either flexible or rigid, but they are also employed as elastomers, fibers, surface coatings, and adhesives. Their initial exploitation was as fibre-forming materials. In 1937 Otto Bayer at I. G. Farbenindustrie in Germany hit upon the idea of using polyurethanes (with the functional groups along the polymer backbone) as rival molecules to the polyamides recently patented and commercialised in America by Du Pont under the name nylons. Bayer used di-isocyanates and diols to give linear polymers similar to the nylons, but unfortunately for him their properties were inferior to those of the nylons and polyurethanes as fibres never caught on in the way that Bayer had hoped.

As explained in Chapter 1, the urethane group is the product of the reaction of a hydroxy compound with an isocyanate group (Reaction 4.8). This reaction occurs by step kinetics, yet is usually an addition process since no small molecule is lost as the reaction proceeds.

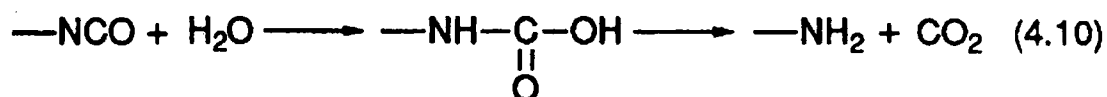


The prepolymers most frequently used for the preparation of polyurethanes are either polyesters or polyethers. The polyesters are usually fully saturated and have relative molar masses in the range 1000–2000; typically such substances are viscous liquids or low melting-point solids. These polyesters are typically terminated by hydroxy-groups which act as the sites for crosslinking. Although usually linear, the polyester prepolymers may also themselves be branched. Indeed, the degree of branching determines to a large degree the properties of the finished polyurethane and this in turn determines the use to which these materials may be put. For instance, polyurethanes derived from linear polyesters may be used as elastomers; lightly branched polyesters give polyurethanes useful as flexible foams, while more heavily branched polyesters are used in polyurethanes designed for application in rigid foams.

The polyether-based polyurethanes are now of greater commercial importance than those based on polyesters. A frequently used polyether is that derived from propene oxide, as illustrated in Reaction 4.9.

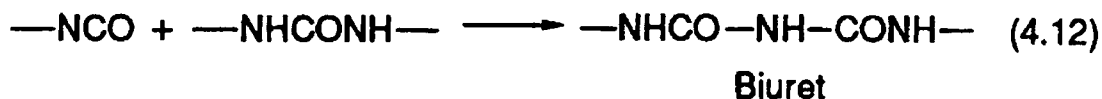
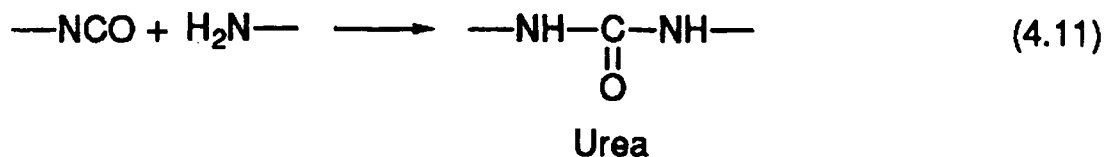


The isocyanate group is reactive, a feature which leads to a large number of possible reactions when crosslinking is carried out. The essential feature of all the processes is that they involve reaction, initially at least, with an active hydrogen atom in the molecules of the co-reactant. For example, isocyanates will react with water, as illustrated in Reaction 4.10, to generate an unstable intermediate, a carbamic acid, which releases carbon dioxide to yield an amine.

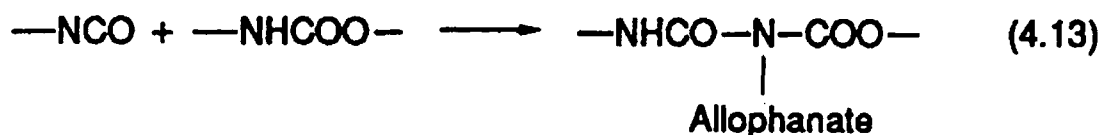


Amines, too, possess active hydrogens in the sense required for reaction with an isocyanate group. Thus the products of Reaction 4.10 react further to yield substituted ureas by the process shown in Reaction 4.11. Reaction can proceed still further, since there are still active hydrogens in the urea produced in Reaction 4.11.

The substance that results from the reaction between an isocyanate and a urea is called a biuret (see Reaction 4.12).



Lastly, of course, the main reaction of interest is the formation of urethane groups by reaction of isocyanate groups and hydroxy-groups of the polyester or polyether. Even these reactions do not exhaust the possibilities available to the highly reactive isocyanate group. It will then go on to react with the urethane links to form a structure known as an allophanate (see Reaction 4.13).

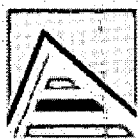


Isocyanates are quite toxic materials and need careful handling. They affect mainly the respiratory tract causing breathing difficulties, sore throats and, in extreme cases, bronchial spasms. Once they have been allowed to react, for example to form foams, they undergo complete conversion and appear to leave no toxic residues.

Polyurethane foams are widely used. Rigid foams, for example, are used in cavity wall insulation in buildings, while flexible foams have, until recently, been used in soft furnishing for domestic use. They continue to be used in car seating. In addition to foams another major use of polyurethanes is in surface coatings. A variety of polyurethane-based polymers, some of considerable complexity, are used for this purpose, but all share the common desirable features of toughness, flexibility, and abrasion resistance.

EPOXY RESINS

Epoxy resins are those materials prepared from polymers containing at least two 1,2-epoxy-groups per molecule, generally at terminal sites of the molecule. The epoxy ring is unstable because of the high degree of strain within it and so readily undergoes



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

UNIVERSIDAD DE ALICANTE

FACULTAD DE CIENCIAS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA, NUTRICIÓN Y BROMATOLOGÍA

**BIO-COMPUESTOS
TERMOPLÁSTICOS BASADOS EN
ACEITES VEGETALES. ESTUDIO
DE SU APLICABILIDAD AL
ENVASADO DE ALIMENTOS**

Memoria presentada por CARMEN BUENO FERRER
para la obtención del título Doctor en Química
(Modalidad de Doctorado Intenacional)

Alicante, junio 2012

costes con los polímeros tradicionales, así como con problemas sociales o incluso éticos por el uso de materias primas que sirven como alimento al ser humano. Por su parte, los aceites vegetales son considerados una de las fuentes biológicas disponibles más baratas y más abundantes [9]. Su uso como plataforma química para la síntesis de polímeros presenta numerosas ventajas, como la biodegradabilidad y una baja toxicidad hacia el ser humano. Sin embargo, es importante tener en cuenta que los aceites vegetales no están exentos de ciertos problemas causados por su no completa inocuidad en lo referente a la salud humana o el medio ambiente, aunque este eventual carácter nocivo se puede ver muy limitado en caso de llevar a cabo una selección correcta de las condiciones de procesado y de uso [10, 11]. En este contexto se están realizando grandes esfuerzos y en la actualidad existe un amplio abanico de métodos químicos para la preparación de polímeros termoestables y termoplásticos basados en aceites vegetales. Esta diversidad de métodos químicos aplicable sobre los aceites vegetales da lugar a una gran variedad de monómeros y polímeros para muy distintas aplicaciones. Los ácidos grasos, unidades que componen mayoritariamente los aceites vegetales, son valiosas sustancias para el diseño de monómeros específicos en la búsqueda de propiedades concretas en los polímeros, además de no requerir de grandes modificaciones químicas previas a su aplicación. Este argumento comporta una importante ventaja, no solo en términos de sostenibilidad sino también en lo que se refiere a viabilidad industrial y competitividad a nivel de costes así como a las propiedades que los propios aceites vegetales proporcionan a los polímeros para distintas aplicaciones [9, 12-14].

2.2. Composición y estructura de los aceites vegetales

Los aceites y grasas vegetales forman parte de una gran familia de compuestos químicos denominada lípidos. Los aceites vegetales están formados, principalmente, por triacilgliceroles o triglicéridos, moléculas compuestas por tres ácidos grasos unidos a un glicerol, tal como se

muestra en la Figura 2.3. Los ácidos grasos constituyen el 94-96 % del peso total de una molécula de triglicérido en un aceite vegetal y el número de carbonos en la cadena puede oscilar entre 14 y 22, pudiendo existir de 0 a 3 dobles enlaces por ácido graso.

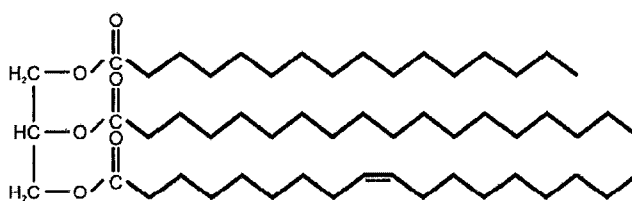


Figura 2.3. Estructura química de una molécula de triglicérido [11].

La estructura química y el contenido de algunos de los ácidos grasos más comunes que componen los aceites vegetales que se comercializan se muestran en la Figura 2.4 y en la Tabla 2.1, respectivamente. Como se puede observar en dicha Figura, existen algunos ácidos grasos menos comunes con otras funcionalidades, como grupos oxo, hidroxilo o epoxi, que se encuentran en aceites vegetales como el de oiticica, de ricino o de vernonia, respectivamente. De la amplia gama de aceites vegetales que se dan en la naturaleza, los aceites de colza, girasol, linaza, ricino y soja son los más utilizados en la síntesis de polímeros a través de su modificación química y son también los más utilizados como aditivos en polímeros de uso común. En este sentido, aunque el perfil de ácidos grasos de cada aceite varía en función de la variedad de la semilla, las condiciones de crecimiento o las estaciones del año, dicho perfil se mantiene relativamente constante dentro de una misma semilla y cada aceite vegetal posee un perfil lipídico característico y diferente del resto, que le confiere unas propiedades físico-químicas específicas [11].

Uno de los principales parámetros que afectan a las propiedades de los ácidos grasos y en consecuencia a las de los aceites que los forman es el grado de insaturación. Los dobles enlaces pueden variar tanto en número como en posición dentro de la cadena carbonada. Un parámetro

importante para caracterizar los aceites vegetales es el índice de yodo, el cual se suele utilizar para medir su grado de insaturación promedio, y que se calcula a partir de la cantidad de yodo (mg) que reacciona con los dobles enlaces por cada 100 g de aceite en condiciones determinadas [15]. Según el valor del índice de yodo (I), los aceites vegetales se pueden clasificar como aceites secantes ($I > 170$), semisecantes ($100 < I < 170$) y no secantes ($I < 100$). En la tabla 2.1 se observa el valor del índice de yodo de los aceites vegetales más utilizados industrialmente [10, 16, 17]. Sin embargo, aunque la principal característica estructural de los aceites vegetales es la presencia de dobles enlaces, éstos no son los únicos sitios reactivos de la molécula de triglicérido. Cabe mencionar, por ejemplo, el grupo éster, el carbono alfa del grupo éster o el carbono alílico.

Tras años de relativo estancamiento, la modificación de compuestos a partir de aceites o ácidos grasos ha experimentado importantes avances en los últimos tiempos, siendo una ruta esencial para la obtención de productos a partir de materias primas renovables. Tradicionalmente, la industria oleoquímica se ha concentrado en la función carboxilo de los ácidos grasos; por ello, los principales compuestos oleoquímicos han sido ácidos grasos libres, ésteres metílicos de ácidos grasos y alcoholes y aminas grasas; siempre con el glicerol como subproducto [18, 19]. No obstante, en la actualidad se están aplicando de forma general otros métodos de síntesis a compuestos grasos para la funcionalización selectiva de la cadena alquílica [8, 20-22]. Entre dichos métodos modernos de síntesis cabe destacar las transformaciones enzimáticas y microbianas, lo cual constituye otra gran rama de la Química que está empezando a desarrollarse [23]. Por todo ello, se puede considerar que existe un gran potencial para el desarrollo de nuevos caminos, más eficientes y respetuosos con el medio ambiente, para el desarrollo de nuevos productos o la búsqueda de nuevas aplicaciones para los ya existentes [12, 24].

Tabla 2.1. Contenido en ácidos grasos presentes en distintos aceites vegetales (expresado en g ácido graso/100 g aceite).

Ácido graso	C:DE ^a	Algodón	Colza	Girasol	Linaza	Maíz	Oliva	Palma	Ricino	Soja
Mirístico	14:0	0,7	0,1	0,0	0,0	0,1	0,0	1,0	0,0	0,1
Miristoleico	14:1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Palmitico	16:0	21,6	4,1	6,1	5,5	10,9	13,7	44,4	1,5	11,0
Palmitoleico	16:1	0,6	0,3	0,0	0,0	0,2	1,2	0,2	0,0	0,1
Esteárico	18:0	2,6	1,8	3,9	3,5	2,0	2,5	4,1	0,5	4,0
Oleico	18:1	18,6	60,9	42,6	19,1	25,4	71,1	39,3	5,0	23,4
Linoleico	18:2	54,4	21,0	46,4	15,3	59,6	10,0	10,0	4,0	53,2
Linolénico	18:3	0,7	8,8	1,0	56,6	1,2	0,6	0,4	0,5	7,8
Ricinoleico	18:1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	87,5	0,0
Araquídico	20:0	0,3	0,7	0,0	0,0	0,4	0,9	0,3	0,0	0,3
Gadoleico	20:1	0,0	1,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Eicosadienoico	20:2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Behénico	22:1	0,2	0,3	0,0	0,0	0,1	0,0	0,1	0,0	0,1
Erúcico	22:1	0,0	0,7	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Lignocérico	24:0	0,0	0,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
DE/triglicérido		3,9	3,9	4,7	6,6	4,5	2,8	1,8	2,7	4,6
Índice de yodo (I)		104-117	91-108	110-143	168-204	107-120	84-86	44-58	82-88	117-143

^a Nomenclatura de los ácidos grasos: C, número de átomos de carbono; DE, número de dobles enlaces C = C

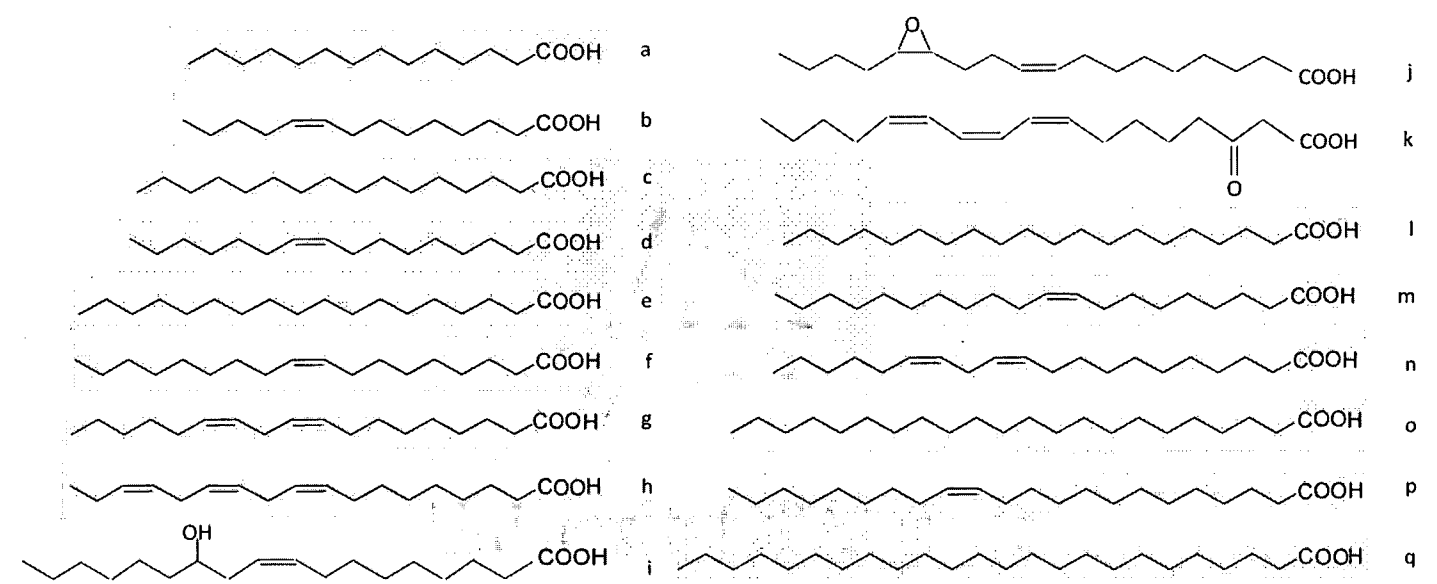


Figura 2.4. Estructura química de algunos ácidos grasos presentes en aceites vegetales: (a) mirístico, (b) miristoleico, (c) palmítico, (d) palmitoleico, (e) esteárico, (f) oleico, (g) linoleico, (h) linolénico, (i) ricinoleico, (j) vernólico, (k) licánico, (l) araquídico, (m) gadoleico, (n) eicosadienoico, (o) behénico, (p) erúcico, y (q) lignocérico.

Poliolios sintetizados a partir de aceite de ricino

El aceite de ricino, por su elevado contenido en ácido ricinoleico, se considera un caso particular en la síntesis de polioliolios ya que este aceite se puede utilizar directamente, sin previa modificación, en la síntesis de poliuretanos [52]. Sin embargo, para la síntesis de TPUs es necesario que el polioliol sea bifuncional (diol), y para ello, se han desarrollado diferentes procesos para modificar el aceite de ricino. Entre los trabajos publicados al respecto cabe destacar el trabajo de Petrović y col. [95], en el que se llevó a cabo la polimerización a través del grupo hidroxilo del aceite de ricino, dando lugar a polioliolios en base poliéster, lineales o ramificados, y de pesos moleculares variables (Figura 2.18). Las “cadenas colgantes” de los ácidos grasos en estos polioliolios permiten obtener polímeros con bajas temperaturas de transición vítrea, lo cual es una característica importante para las posibles aplicaciones de estos TPUs.

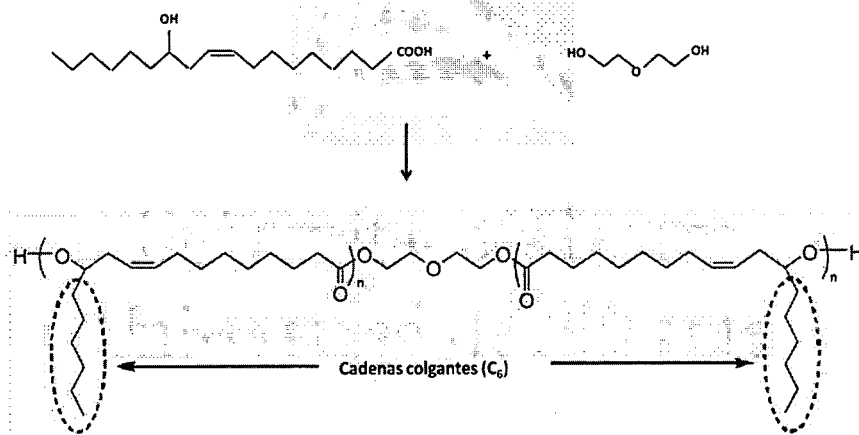


Figura 2.18. Síntesis de dioles a partir de aceite de ricino.

En lo que respecta a la síntesis de diácidos se han identificado las rutas que se presentan a continuación.

Diácidos preparados por escisión de dobles enlaces

La escisión oxidativa mediante ozonólisis de los dobles enlaces de los ácidos grasos insaturados, siguiendo un mecanismo similar al indicado con