

Señores

Superintendencia de Industria y Comercio

División de Nuevas Creaciones

E. S. D.

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 04-056935-00006-0000

Fecha: 2009/04/14 14:40:59 Dep. 2020 NUECREACIONES
Ley: 11 PATENTEEYII Ley: 379 FASENACIONALII
Art. 44 FASENACIONALII Folios: 45

Ref: Expediente No. 04-056.935

Solicitud de registro de patente de invención
denominada **"DOSIFICACIÓN CONTINUA DE
INICIADORES EXTREMADAMENTE RÁPIDOS DURANTE
LAS REACCIONES DE POLIMERIZACIÓN"**

Solicitante: Akzo Nobel N.V.

Luz Helena Adarve Gómez, identificada como aparece al pie de mi firma y obrando en mi condición de apoderada sustituta de la sociedad Akzo Nobel N.V., solicitante de la patente en referencia, a continuación doy respuesta al Oficio No. 739, mediante el cual se presenta el Concepto Técnico No. 2607, que fue notificado por fijación en lista el 18 de Enero de 2.008.

1. **Presentación de una descripción modificada que permite una mejor comprensión del objeto de la invención.**

Con el fin de superar las objeciones presentadas por parte del señor Examinador con respecto a la claridad de la descripción de la presente solicitud de patente, enunciadas en el numeral 3.1. Descripción (artículo 28 D. 486) del oficio mencionado anteriormente, en el cual el señor examinador afirma lo siguiente:

- *"La memoria descriptiva señala:*

"iniciador o iniciadores extremadamente rápidos" (Negrita personal)

"más preferiblemente desde 0.02 a 0.050 horas. Se anota que el término a 0.050 horas no comprende el valor 0.050" (Negrita personal).

"es pre-eminentemente adecuado para polimerizar mezclas de monómero de cloruro de vinilo" (Negrita personal).

“el nuevo proceso es un proceso convencional en el cual el monómero de cloruro de vinilo es polimerizado”

Las frases y términos en negrita no confieren claridad ni precisión a la explicación dada de la invención.

- *El capítulo descriptivo, en el folio 121, señala:*

“la vida media es 0.05°C”

“la vida media es 0.05 °C hasta 84°C”

Rectificar las unidades de vida media del iniciador, teniendo en cuenta que deben expresarse en unidades de tiempo.

- *El capítulo descriptivo señala “agentes **anti hediondez**” (Negrita personal)*

Rectificar la traducción del término resaltado con negrilla para determinar el término técnico adecuado que permita comprender la idea que se desea transmitir.

En conclusión, el capítulo descriptivo no cumpliría con el requisito de claridad de acuerdo con el artículo 28 de la Decisión 486.”

Atentamente, me permito manifestar a ese Despacho, que siguiendo las recomendaciones del señor Examinador, y con el fin de dar mayor claridad a la invención de la presente solicitud, **es deseo del solicitante presentar un nuevo capítulo descriptivo corregido**, en el cual se han enmendado y modificado algunas de las expresiones objetadas de los apartes de la descripción citados, con el fin de que el objeto de la invención sea mucho mas claro y fácil de ejecutar por parte de una persona medianamente versada en la materia técnica correspondiente, tal y como lo establece el Artículo 28 de la Decisión 486 de la CAN.

Sin embargo, se desea hacer algunas aclaraciones con el fin de superar dichas objeciones.

- En primer lugar, en cuanto la expresión "iniciadores **extremadamente** rápidos", que se encuentra a lo largo de la descripción, vale la pena llamar la atención del señor Examinador al hecho de que dicho término resulta técnicamente aplicable en el presente caso, toda vez, que cuando una persona medianamente versada en la técnica lee el texto completo de la descripción fácilmente puede entender que dicha expresión se usa para referirse al tipo de iniciadores que pueden ser empleados de acuerdo con el espíritu inventivo del proceso reclamado, esto es, sustancias que a la temperatura de polimerización presentan una vida media de tan solo 0.0001 a 0.05 horas, es decir, que **su utilidad como agentes iniciadores dentro de la reacción de polimerización no dura sino entre 0.36 segundos y 180 segundos, lo que indica que efectivamente son sustancias que deben actuar extremadamente rápido para poder llegar cumplir con su función dentro de la reacción de polimerización.**

- De otra parte, en cuanto al empleo de la expresión "***Se anota que el término a 0.050 horas no comprende el valor 0.050***", es deseo del solicitante clarificar que se ha incluido dicha expresión, con el fin de que la persona medianamente versada que decida llevar a cabo el proceso reivindicado, pueda realizarlo, sin que se presente una interferencia con los intervalos de vida media que se establecen en el documento citado D1, que van desde 1.0 horas hasta 0.050 horas.

Es decir, que el valor 0.050 horas, es el límite inferior de vida media de un iniciador útil para los autores de D1, pero que en el presente caso, sería el valor más alto que pudiera ser empleado para llevar a cabo el novedoso proceso reclamado. Lo que se pretende con dicha limitación adicional, es que la persona que va a llevar a la práctica el proceso reclamado sepa que si bien el proceso de la solicitud colombiana en cuestión funciona incluso con iniciadores con vida media de hasta 0.050 horas a la temperatura de polimerización, dichos iniciadores no se encuentra dentro del alcance de la presente

invención para evitar solapamiento o superposición con los intervalos reivindicados previamente en el documento D1.

Por lo tanto, dicha expresión resulta clara y coherente con lo reclamado en la presente solicitud, toda vez que contribuye a que una persona entienda hasta donde llega el alcance que se desea dar a la presente solicitud.

- Ahora bien, en cuanto a la expresión ***“el nuevo proceso es un proceso convencional en el cual el monómero de cloruro de vinilo es polimerizado”***, me permito manifestar que dicha expresión dentro de todo el contexto de la descripción de la presente solicitud, dicha expresión resulta completamente clara, toda vez que, la expresión completa dice:

“el nuevo proceso es un proceso convencional en el cual el monómero de cloruro de vinilo es polimerizado y en donde iniciadores extremadamente rápidos son dosificados durante la polimerización. Sin embargo, la nueva invención también es adecuada para desarrollar un proceso continuo para la polimerización de cloruro de vinilo.” (ver página 2, líneas 18 a 24 de la descripción enmendada) (Subrayado fuera de texto).

Luego, al leer el aparte completo del cual hace parte la expresión objetada, una persona con conocimientos básicos en la industria y las técnicas de polimerización de cloruro de vinilo, fácilmente estará en capacidad de comprender que dicha expresión se refiere a que el proceso reclamado se trata de un proceso por lotes (batchs), que es la técnica más empleada y por eso se califica como convencional, pero de ninguna manera se puede afirmar que el nuevo proceso reivindicado sea un proceso convencional *per se*, como parece que lo ha interpretado ese Despacho.

Prueba de lo anterior, se encuentra a lo largo de la descripción, específicamente en varios apartes en los que se establece que el espíritu inventivo del proceso reivindicado puede extrapolarse para ser aplicado en procesos de tipo continuo, que son diferentes a los del tipo lotes (batchs) que son los que se hacen convencionalmente.

2. **Presentación de un nuevo capítulo reivindicatorio modificado que permita cumplir con las exigencias del Artículo 30 de la Decisión 486.**

En vista de lo que se afirma en los numerales 3.2. Reivindicaciones (artículo 30 D 486), y 4. **Reivindicaciones relativas a un uso o a un uso distinto** (artículo 14 D 486), del concepto técnico No. 2607, en los cuales se establece que:

“La reivindicación independiente 8 define un copolímero basado en cloruro de vinilo que tiene

El párrafo resaltado en negrita señala el resultado a alcanzar después de la polimerización y secado del copolímero bajo ciertas condiciones de operación. [...] No se aceptan reivindicaciones que caractericen ventajas, efectos o resultados.

[....]

En la reivindicación 9 se define “el uso del copolímero de cloruro de vinilo de acuerdo con la reivindicación 7 en un proceso de conformación que involucra el calentamiento del copolímero hasta arriba de su temperatura de fusión”

Es importante resaltar que la legislación colombiana no permite la protección de usos, por lo tanto la reivindicación en cuestión debe eliminarse del capítulo reivindicatorio.”.

Con relación a estas objeciones, me permito manifestar a ese Despacho, que **es deseo del solicitante** modificar el capítulo reivindicatorio que se encuentra actualmente bajo estudio, con el fin de **desistir de las actuales reivindicaciones 8 y 9**, y de que sea mucho más claro el proceso de polimerización reivindicado. Por lo tanto, se han realizado las siguientes modificaciones:

- Se ha modificado la redacción de las nuevas reivindicaciones, para colocarlas en el formato de preámbulo y parte caracterizante, separadas por la expresión “**caracterizado porque**”.

- En la nueva reivindicación 1, también se ha modificado la redacción de la misma para diferenciarla aún mas de los procesos conocidos, y se ha incluido al final de la misma, la expresión: *"en donde la temperatura de polimerización esta por encima de la temperatura a la cual la vida media del al menos un iniciador orgánico es 0.050 horas."*, con el fin de diferenciar aún más el proceso reivindicado, de los procesos conocidos en el estado del arte, toda vez que al incluir dicha condición del proceso se distingue claramente de los procesos ya conocidos.

Dicha modificación encuentra el debido sustento en la página 5, líneas 24 a 26 de la descripción enmendada.

- Finalmente, el sustento requerido para las demás reivindicaciones del nuevo capítulo reivindicatorio, se encuentra en el mismo capítulo originalmente presentado, toda vez, que tan solo se ha desistido de algunas reivindicaciones, sin llegar a modificar el alcance original de la materia objeto reclamada.

En consecuencia, atentamente me permito manifestar a ese Despacho que las modificaciones realizadas tanto en la descripción como en el nuevo capítulo reivindicatorio, **no amplían** de ninguna manera el alcance de la invención. Por el contrario, dichas modificaciones son una limitación adicional al alcance de la invención, que tienen como finalidad propiciar un mejor entendimiento y puesta en marcha del novedoso proceso reclamado en el nuevo capítulo reivindicatorio presentado.

3. En cuanto a las objeciones de Novedad

Con el fin de superar las objeciones presentadas por parte del señor Examinador respecto al nivel inventivo de la presente invención, consignadas en el numeral 6.1. **Novedad** (artículo 16 D 486) del citado **Oficio No. 739**, se ha realizado un análisis más detallado de la presente solicitud, así como también de las enseñanzas del documento citado como referencias. Por lo cual, a continuación me permito exponer los hechos y

argumentos que demuestran la novedad que reviste el proceso de obtención de resinas de PVC, reivindicado en la presente solicitud.

3.1. Referencia citada

De la simple lectura del concepto técnico No. 2607, es posible determinar que el señor Examinador cita el documento **WO 00/17245 (D1)** para desvirtuar la novedad de la presente invención.

El documento **WO 00/17245 (D1)**, revela un proceso de polimerización de cloruro de vinilo usando uno o más peróxidos orgánicos que requiere esencialmente: (i) dosificar al menos parte del peróxido(s) a la mezclas de polimerización a la temperatura de polimerización, y (ii) usando peróxido(s) que tienen una vida media a la temperatura de polimerización de 0.05 – 1.0 horas. (Página 3, línea 30 a página 4, línea 2 del documento D1).

En este punto, vale la pena llamar la atención al hecho de que si bien es cierto que el documento citado por el señor Examinador se desarrollan en el mismo campo industrial de la presente invención, como es el campo de los procesos para la fabricación de resinas a partir de cloruro de vinilo. Sin embargo, también resulta evidente que las enseñanzas de este documento NO son suficientes para desvirtuar la novedad del proceso objeto de la presente invención, toda vez que el proceso revelado en D1, presenta características técnicas fundamentales diferentes a las del proceso ahora reivindicado, que no se hubieran podido derivar de las enseñanzas del documento D1, como me permito exponerlo a continuación.

3.2. Argumentos que realzan la Novedad de la presente solicitud

De la lectura del concepto técnico es claro que el señor Examinador intenta desvirtuar la novedad del proceso de la presente invención citando las enseñanzas del documento **D1**, para lo cual afirma: *"El procedimiento establecido en D1, también contempla trabajar a temperaturas de reacción o polimerización en donde los tiempos de vida media de los iniciadores están por debajo de 0.05 horas (folio 226, líneas 12-24)"*.

Sin embargo, dicho documento no resulta relevante para desvirtuar la novedad de la presente solicitud, toda vez que el proceso revelado en el documento **D1**, enseña el empleo de iniciadores con una vida media a la temperatura de polimerización de **1.0 hora hasta un mínimo de 0.050 horas** (ver resumen de D1), mientras el proceso ahora reclamado incluye como iniciadores peróxidos con tiempos de vida media inferiores a **0.050 horas, más específicamente desde 0.050 hasta 0.0001 horas, a la temperatura de polimerización los cuales no son enseñados en D1**, lo anterior, claramente muestra que nada dentro del documento D1, puede sugerir o enseñar a la persona versada en la técnica la existencia de un proceso que emplee iniciadores con exactamente las mismas características técnicas de los iniciadores del proceso ahora reivindicado, antes de la fecha de presentación de la presente invención.

En efecto, al fijarse detenidamente en lo que revela el documento D1, se encuentra que el proceso de dicho documento esta limitado a iniciadores con **tiempos de vida media que NO son inferiores a 0.050 horas**, toda vez que los autores de D1, enseñan que: *"el proceso de acuerdo a la invención requiere que esencialmente todos los peróxidos sean usados a una temperatura de polimerización a la cual la vida media del peróxido es desde 0.05 horas a 1.0 horas"* (ver página 3, línea 30 a página 4, línea 2 del documento D1).

Además, de lo que se establece en forma específica en D1, también se puede notar que en todos los ejemplos presentados en el documento D1, es usado un iniciador con un tiempo de vida media a la temperatura de polimerización en el rango de 0.05 horas a 1.0 horas, y específicamente, en ninguno de dichos ejemplos es usado un iniciador que tenga una vida media de menos de 0.1 horas a la temperatura de polimerización.

En vista de lo anterior, es completamente claro que el proceso de D1, si presenta diferencias técnicas relevantes, con respecto al proceso de la presente invención, toda vez, que de acuerdo al alcance dado por la nueva reivindicación 1 presentada, la cual no se aleja del alcance original de la invención, el proceso ahora reclamado incluye *"al menos un iniciador orgánico con una vida media de desde 0.0001 horas a 0.050 horas a la*

temperatura de polimerización [...] en donde dicha temperatura de polimerización esta por encima de la temperatura a la cual la vida media del al menos un iniciador orgánico es 0.050 horas".

Así las cosas, al llevar a cabo una revisión detenida de lo revelado tanto en el documento D1, como en la presente invención, se encuentra que **NO hay enseñanzas en D1 que sugieran o enseñen específicamente un proceso de polimerización en el cual se emplee un iniciador con una vida media menor a 0.050 horas, y mucho menos de una vida media tan extremadamente rápida como de 0.0001 horas a la temperatura de polimerización.**

En efecto, para una persona versada en la síntesis de polímeros, especialmente, en la obtención de resinas de PVC de diferentes pesos moleculares (valores K), es claro que el empleo de peróxidos con vida media de entre 0.0001 y 0.050 horas, como agentes iniciadores, implica mecanismos de reacción completamente diferentes a los que se podrían llegar a presentar si se decidiera recurrir o implementar un proceso con iniciadores con vidas medias de entre 1.0 y 0.050 horas (como los revelados en D1). Dicha persona, a partir de sus conocimientos técnicos fácilmente podría llegar a establecer que tanto la cinética, como la termodinámica de las reacciones de polimerización cambiaría en forma drástica cuando se emplean unos u otros iniciadores. Por lo tanto, para una persona versada en la materia resultarían claras las diferencias técnicas entre las enseñanzas del documento citado D1, y el proceso de la presente invención.

En vista de las diferencias técnicas mencionadas anteriormente, es claro que una persona medianamente versada en la materia no encontraría ninguna indicación dentro de las enseñanzas del documento D1 que le permitiera anticipar las características técnicas del proceso reclamado, específicamente, el hecho de que este proceso pueda ser realizado empleando un peróxido extremadamente rápido con una vida media de 0.0001 a 0.050 horas a la temperatura de polimerización, toda vez que es bien conocido en el estado del arte que cuando dichos iniciadores son empleados en procesos de polimerización, hay que tener mucho cuidado con su manejo y transporte; y adicionalmente, debido a su naturaleza un

poco inestable, se podría esperar que los monómeros no polimericen en forma eficiente debido a su gran tendencia a generar reacciones colaterales que disminuyen la efectividad y el rendimiento de las polimerizaciones (ver página 1, líneas 19-23 de la descripción).

Dichos inconvenientes, por el empleo de los iniciadores extremadamente rápidos, se supera mediante la implementación del novedoso proceso enseñado en la presente invención, el cual a pesar de hacer uso de iniciadores extremadamente rápidos que no son comunes en la industria, permite obtener mejores rendimientos que con los procesos convencionales que no usan estos iniciadores.

En consecuencia, resulta evidente que a partir de las diferencias técnicas existentes entre el proceso reclamado y lo conocido en el estado del arte, el proceso de la presente solicitud cumple con los requisitos de patentabilidad exigidos sobre las enseñanzas del documento citado por el señor Examinador, por lo que la materia objeto de las nuevas reivindicaciones 1 a 6, de la presente invención resulta completamente NOVEDOSA e INVENTIVA sobre las enseñanzas de D1.

3.3. Argumentos adicionales que demuestran la patentabilidad de la presente solicitud.

Además, de las diferencias técnicas que se han mencionado anteriormente para demostrar que el proceso revelado en D1, es diferente al proceso de la solicitud colombiana bajo estudio, me permito llamar la atención de ese Despacho al hecho de que existen otros indicios que muestran la patentabilidad de la materia objeto reivindicada.

En este punto, es claro para un ingeniero químico con conocimientos en la obtención de resinas de PVC de diferentes grados (o pesos moleculares), que la vida media de los peróxidos orgánicos empleados como iniciadores es dependiente de la temperatura. Sin embargo, también es conocido que la temperatura de polimerización NO es una variable del proceso, debido a que de acuerdo a la calidad de la resina de PVC que se desea obtener, se

debe fijar la temperatura de polimerización, y así lo establece claramente la enciclopedia del PVC al afirmar: *"la temperatura de polimerización es determinada por el peso molecular a ser producido"* (ver página 79, líneas 12-13, de la copia anexa de la enciclopedia del PVC).

En vista de lo anterior, resulta evidente que en la optimización de un proceso de polimerización la temperatura no puede ser una variable, sino que se debe considerar como un parámetro fijo, para cada grado específico de PVC. Por lo tanto, si tenemos en cuenta estas premisas, podemos ver claramente que una persona medianamente versada en la materia no encontraría dentro de las enseñanzas de D1, los elementos que le permitieran establecer en forma *a priori*, que al implementar un proceso en el cual fuera posible emplear iniciadores orgánicos cuya vida media sea inferior a 0.050 horas, específicamente de 0.0001 horas a 0.050 horas **a la temperatura de polimerización, o inclusive al incrementar la temperatura o al emplear otro peróxido a la temperatura de polimerización**, podría resultar un proceso con características mejoradas, incluso frente al proceso de D1, que no emplea iniciadores del tipo extremadamente rápidos a la temperatura de polimerización.

4. CONCLUSION

Las aclaraciones presentadas, así como las modificaciones realizadas en la descripción y en el capítulo reivindicatorio ahora presentado, permiten superar completamente las objeciones a la claridad de la solicitud consignadas en los numerales 3.1 y 3.2 del citado concepto técnico No. 2607, y por lo tanto la presente solicitud ahora esta de acuerdo con los requerimientos de los artículos 28 y 30 de la Decisión 486.

De otra parte, los argumentos expuestos al lo largo del presente escrito, ponen de manifiesto de una manera clara y contundente, que el proceso reivindicado en la presente invención es completamente novedoso e inventivo sobre las enseñanzas del documento D1, en vista de las diferencias técnicas existentes entre dichos procesos, y de que nada dentro de las enseñanzas de D1 muestra o permite anticipar la existencia de un

proceso específico, en el cual por medio de la dosificación de peróxidos con tiempos de vida media inferiores a 0.050 horas, específicamente de 0.0001 horas a 0.050 horas a la temperatura de polimerización, se logra un proceso mejorado, con características técnicas diferenciables que permiten obtener mayores rendimientos con mejores condiciones de reacción frente a procesos convencionales que hacen parte del estado del arte mas cercano, como lo es el proceso de D1.

Por lo tanto, me permito solicitar a ese Despacho, se sirva llevar nuevamente a cabo el estudio de patentabilidad de la presente solicitud a la luz de las modificaciones y de los argumentos aquí presentados, para conceder el privilegio de patente solicitado para el proceso de polimerización de monómeros de cloruro de vinilo reivindicado.

5. Anexos

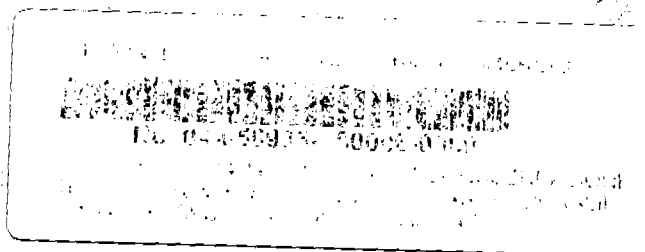
- Recibo oficial de caja No. 08-28,430 del 8 de Abril de 2.008, correspondiente al pago de las tasas por las modificaciones realizadas.
- Nuevas páginas 1 a 21, que corresponden al nuevo capítulo descriptivo corregido, así como también al nuevo capítulo reivindicatorio modificado, tal y como se describió anteriormente.
- Copia de la portada y de las páginas 69, 70, 71, 72, 73 y 79 del libro "Encyclopedia of PVC" ., Volumen 1., Editado por Marcel Dekker. INC.
- Memorial de sustitución de Poder, del Dr. Darío Cárdenas Navas a favor de la suscrita, debidamente autenticado ante Notario Público, con sello de presentación personal y reconocimiento del contenido.

Atentamente,



Luz Helena Adarve Gómez
C.C. 41.575.435 de Bogotá
T. P. 14.884 del Consejo Superior de la Judicatura

ESTA CERTIFICACION DE EXCEDENTE DE PAGO SOLO PODRA SER UTILIZADA
COMO PARTE DE LA CANCELACION DE UNA TARIFA VIGENTE Y NO PODRA SER
SUSTITUIDA POR NINGUN RECIBO.



SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 00 - 28,430
FECHA : ABRIL 8 DE 2008

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
CARDENAS Y CARDENAS P.I. CONSIGNACION		BANCO DE BOGOTA	062754387	1074765	08/04/2008	2,217,000.00

***** CONCEPTO *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-03	CAMBIO DE MODALIDAD Y MODIFICA	
		12 MARCAS Y LEHAS COMERCIALES	103,000.00
		TOTAL	103,000.00

SON: CIENTO TRES MIL PESOS

ABOGADOS

RESPONSABLE :

14
246

DOSIFICACIÓN CONTINUA DE INICIADORES
EXTREMADAMENTE RÁPIDOS DURANTE LAS REACCIONES DE
POLIMERIZACIÓN

La presente invención se relaciona con un proceso para polimerizar o copolimerizar monómeros de cloruro de vinilo en donde uno o más iniciadores orgánicos son dosificados a la mezcla de polimerización a la temperatura de reacción durante dicha polimerización.

Tales procesos son conocidos de la WO 00/17245, en donde los iniciadores son dosificados a un reactor de polimerización a temperaturas en donde los iniciadores tienen una vida media de desde 0,05 a 1,0 horas. Se anota que el límite inferior de este rango (que presenta los iniciadores más reactivos) refleja la opinión habitual de la persona experta en el campo de que uno no puede utilizar un iniciador demasiado reactivo por razones de seguridad y eficiencia. Más específicamente, hasta ahora siempre se ha esperado que los iniciadores con una vida media de 0,05 horas o menos a temperaturas convencionales de polimerización (especialmente para los iniciadores a ser utilizados a temperaturas desde 35°C a 84°C) podrían no ser

manejados y transportados de manera segura en razón de la inestabilidad inherente de los productos. Adicionalmente, estos así llamados "iniciadores extremadamente rápidos" no se esperaba que polimerizarán eficientemente los monómeros, en razón a que se esperaba que ellos dieran todos los tipos de reacciones colaterales, tales como hidrólisis, carboxi inversión (por ejemplo, en donde un peróxiéster es convertido al carbonato correspondiente, o un diacilperóxido al anhídrido correspondiente), y otros tipos de reacciones de rearreglo (en jaula) conduciendo a una eficiencia de iniciación inaceptablemente baja. De hecho, una evaluación del desempeño de los iniciadores extremadamente rápidos en los procesos más convencionales, en donde todo el peróxido es dosificado de una vez, mostró que ellos tenían una baja eficiencia.

La presente invención se relaciona con un nuevo proceso en donde iniciadores extremadamente rápidos son dosificados a un reactor durante una reacción de polimerización. Preferiblemente, dicha polimerización es conducida a temperaturas desde 35°C a 84°C. Preferiblemente, el nuevo proceso es un proceso convencional en el cual monómero de cloruro de vinilo es polimerizado y en donde iniciadores extremadamente rápidos son dosificados durante la polimerización. Sin embargo, la nueva invención también es

adecuada para desarrollar un proceso continuo para la polimerización de cloruro de vinilo. El proceso de acuerdo con la invención dio una eficiencia de iniciador inesperadamente alta y permitió aún mejor control del calor de la polimerización que se estaba desarrollando, permitiendo un rendimiento de espacio-tiempo de reactor óptimo, y aún inferiores niveles de iniciador residual en la resina después de la polimerización, comparado con los procesos y productos de la WO 00/17245. De acuerdo con esto, se obtuvo una resina con propiedades de estabilidad al calor mejoradas y niveles de ojo de pez bajos, mientras el tiempo de polimerización pudo ser acortado.

Los nuevos procesos se caracterizan por que se utilizan iniciadores orgánicos extremadamente rápidos en el proceso de polimerización, cuyos iniciadores tienen una vida media de 0,0001 hora a 0,050 horas a la temperatura de polimerización, más preferiblemente desde 0,001 a 0,050 horas, más preferiblemente desde 0,002 a 0,050 horas. Se anota que el término "a 0,050 horas" no comprende el valor 0,050. La dosificación de tal iniciador permite el control mejorado del índice de polimerización, índices de polimerización altos, conducen a un incremento del rendimiento de espacio-tiempo de los reactores de polimerización, y dan como resultado que los procesos

produzcan un polímero con muy bajos niveles residuales de iniciador.

El proceso de acuerdo con la invención es excelentemente adecuado para polimerizar mezclas de monómero que comprenden monómero de cloruro de vinilo (VCM). Preferiblemente, el proceso de acuerdo con la invención involucra la polimerización de mezclas de monómero que comprenden al menos 50% en peso (% p/p) de VCM, con base en el peso de todo el monómero. Los co-monómeros que se pueden utilizar son del tipo convencional e incluyen cloruro de vinilideno, acetato de vinilo, etileno, propileno, acrilonitrilo, estireno, y (met)acrilatos. Más preferiblemente, al menos 80% p/p de los monómeros que están siendo polimerizados se hacen de VCM, mientras que en los procesos más preferidos el monómero consiste esencialmente de VCM. Como es conocido en la técnica, la temperatura de polimerización de tales procesos en gran proporción determina el peso molecular de la resina resultante.

En el proceso de acuerdo con la invención, uno o más iniciadores se pueden utilizar adicionalmente, en tanto que al menos un iniciador extremadamente rápido es dosificado durante parte del proceso de polimerización. Preferiblemente, todo el iniciador utilizado en el

proceso tiene una vida media de a lo máximo 10% del tiempo de polimerización a la temperatura de polimerización (o temperatura promedio de polimerización), de tal forma que la resina obtenida mediante este proceso está esencialmente libre de iniciador residual. Preferiblemente, el iniciador es un peróxido orgánico. En otra modalidad preferida, todos los iniciadores utilizados en el proceso de polimerización son extremadamente rápidos.

Los ejemplos preferidos de los procesos de acuerdo con la invención son procesos donde uno o más de los siguientes iniciadores son utilizados:

- Peróxido de hexanoilo pivaloilo, con una vida media de menos de 0,05 horas a temperaturas mayores de 38°C,
- 1,1,3,3-tetrametilbutilperóxi metoxi acetato, con una vida media de menos de 0,05 horas a temperaturas mayores de 59°C,
- 2,2-bis (2,2-dimetilpropanoilperoxi)-4-metil pentano con una vida media de menos de 0,05h a temperaturas mayores de 61°C,
- peróxido de diisobutanoilo, con una vida media de menos de 0,05 horas a temperaturas mayores de 64°C,
- bis(tert-butilperóxi) oxalato, con una vida media de menos

- de 0,05 horas a temperaturas mayores de 67°C,
- 2-(2,2-dimetilpropanoilperoxi)-2-(2-etilhexanoilperoxi)-4-metil pentano, con una vida media de menos de 0,05 horas a temperaturas mayores de 69°C,
- α -cumil peroxineodecanoato (Trigonox® 99), con una vida media de menos de 0,05 horas a temperaturas mayores de 81°C,
- 2,4,4-trimetilpentil-2-peroxineodecanoato, con una vida media de menos de 0,05 horas a temperaturas mayores de 83°C,

Mientras ellos son dosificados a una mezcla de reacción de polimerización en o por encima de la temperatura mencionada en la cual la vida media es 0,05 horas, más preferiblemente, a una temperatura desde la temperatura mencionada en la cual la vida media es 0,05 horas hasta los 84°C.

Otros iniciadores también se pueden utilizar. Para propósitos de selección, los iniciadores se pueden clasificar con base en sus vidas medias como se determinó mediante los estudios de descomposición térmica convencional en monoclorobenceno, como es bien conocido en la técnica (ver por ejemplo el documento "Initiators for high polymers" con código 10737, obtenible de Akzo Nobel), y de acuerdo con los principios establecidos anteriormente.

Sin embargo, el valor que es decisivo para la vida media del iniciador es como se presentó en dicho documento o, si no lo es, la vida media como se midió en un sistema de modelo bien mezclado siendo igual a la receta de polimerización en la cual el iniciador debe ser utilizado, pero en donde el monómero es reemplazado por 1-clorobutano.

Sí así se desea, un peróxido convencional con una vida media desde 0,05 a 5 horas, preferiblemente desde 0,05 a 3 horas, más preferiblemente desde 0,05 a 2 horas, a la temperatura de polimerización se puede utilizar en conjunto con los iniciadores extremadamente rápidos de acuerdo con la invención, pero ésta es menos preferida. Sí un iniciador convencional se utiliza, es ventajoso seleccionarlo de tal forma que al final de la polimerización, el nivel residual está a un nivel aceptablemente bajo. Típicamente, esto significa que se utiliza un iniciador convencional, este será preferiblemente introducido dentro de la mezcla de reacción antes o justo después de la etapa de calentamiento, en donde la conversión, o el grado de polimerización, está por debajo de 80, preferiblemente por debajo de 50, más preferiblemente por debajo de 30, aún más preferiblemente por debajo de 10, y mucho más preferiblemente por debajo del 2% de todos los monómeros utilizados en el proceso.

Es adicionalmente preferido que las dos etapas estén presentes en el proceso. En una primer etapa con una duración de hasta 60 minutos, preferiblemente hasta de 45 minutos, y más preferiblemente hasta de 35 minutos, y con una duración mínima de un minuto, preferiblemente de 5 minutos, más preferiblemente de 10 minutos, desde 10 a 60% p/p, preferiblemente desde 10 a 40% p/p, de todo el iniciador es dosificado, de tal forma que la capacidad de enfriamiento deseada, preferiblemente la máxima, más preferiblemente la capacidad de enfriamiento máxima que es aceptable desde el punto de vista de seguridad, es alcanzado al final de la etapa de dosificación. Luego, en una segunda etapa, el iniciador restante es dosificado (agregado durante el tiempo) para controlar la polimerización de tal manera que la capacidad de enfriamiento deseada, preferiblemente la máxima disponible, más preferiblemente la capacidad de enfriamiento máxima que es aceptable desde el punto de vista de seguridad, es igualada. Preferiblemente, al menos parte de dicha segunda etapa involucra dosificar el iniciador cuando la conversión del monómero es mayor del 40% p/p, más preferiblemente mayor de 60% p/p.

En este proceso se puede preferir utilizar iniciadores extremadamente rápidos y/o uno o más iniciadores convencionales durante la etapa de polimerización en donde

el contenido del reactor se calienta hasta la temperatura de polimerización deseada, el así llamado proceso de arranque en frío, en razón a que tal uso puede incrementar el rendimiento de espacio-tiempo de los reactores.

Puede ser benéfico introducir hasta el 4% p/p, más preferiblemente hasta el 2% p/p, mucho más preferiblemente hasta el 1% p/p, de todo el iniciador extremadamente rápido inmediatamente después de la formación de la mezcla de reacción, con el fin de arrancar el proceso de polimerización. Este procedimiento es particularmente preferido si una cierta cantidad de "inhibidor de polimerización (un radical que atrapa especies) está presente en la mezcla de reacción. Si tal absorbedor de radical está presente, por ejemplo por que este es introducido con el monómero en donde es típicamente utilizado como un estabilizador, el iniciador inicialmente dosificado reaccionará con dicho absorbedor, evitando así un arranque retrasado de la reacción de polimerización.

El iniciador puede ser un sistema de iniciación redox. En tal caso el agente reductor, el agente oxidante, o ambos se pueden dosificar de acuerdo con la invención. Para tales sistemas redox, la vida media del sistema redox es la vida media como se midió cuando todos los componentes del

sistema están presentes. Sin embargo, en vista del hecho de que los sistemas redox típicamente contienen metales pesados y/o agentes reductores no deseados, los iniciadores de la presente invención preferiblemente no son tales sistemas de iniciación redox.

La cantidad del iniciador a ser utilizado en un proceso de acuerdo con la invención está dentro del rango de polimerización. Típicamente, se utiliza desde 0,01 a 2% p/p del iniciador, preferiblemente 0,01-1% p/p, más preferiblemente 0,01-0,5% p/p, con base en el peso del o los monómeros a ser polimerizados.

El iniciador es dosificado al reactor en la forma pura o, preferiblemente en la forma de una solución de dispersión diluida (tal como una suspensión o emulsión). Se pueden utilizar uno o más solventes adecuados para diluir el iniciador. Preferiblemente, tales solventes son fácilmente removidos durante las etapas en las cuales el polímero es trabajado después del proceso de polimerización, como con los alcoholes, o ellos son de tal naturaleza que es aceptable dejarlos como un residuo en el polímero final, como es el caso para los solventes que son plastificadores deseados para la resina final. Adicionalmente, puede ser ventajoso, pero no se requiere necesariamente, que tales

solventes no afecten adversamente la estabilidad térmica del iniciador disuelto allí, como se puede verificar al analizar la temperatura de vida del iniciador en dicho solvente. Un ejemplo de tal solvente es isododecano. Si se dosifica la dispersión del iniciador, entonces ésta puede ser una dispersión de o el iniciador mismo o una solución del iniciador, preferiblemente en dichos solventes adecuados. Preferiblemente la dispersión es una dispersión acuosa. Preferiblemente, el iniciador se dosifica en una concentración de 0,1 a 60% p/p, más preferiblemente 0,5 a 25% p/p, y más preferiblemente 2 a 15% p/p. Las soluciones o dispersiones de iniciador más diluidas aseguran la rápida mezcla del iniciador y la mezcla de polimerización, que conduce a un uso más eficiente del iniciador, que es crucial para los iniciadores extremadamente rápidos que son utilizados.

Se debe entender que la palabra "dosificación" se utiliza para describir la etapa de agregar peróxido a la mezcla de reacción de polimerización a las condiciones de polimerización. La dosificación se puede hacer intermitentemente durante la polimerización durante un periodo de tiempo en donde preferiblemente al menos el 20%, preferiblemente al menos el 40%, más preferiblemente al menos el 60% de todo el monómero utilizado en el proceso se

25 257

polimeriza, significando que al menos 2 porciones del iniciador son agregadas a la mezcla de reacción, o pueden ser continuas, significando que para un cierto periodo de tiempo el iniciador es agregado combinación de estas técnicas. Ejemplos de una combinación de tales técnicas incluye, por ejemplo, un proceso en donde el iniciador es primero agregado continuamente, luego la adición es detenida, y luego de nuevo esta se agrega continuamente. Si se selecciona una operación intermitente, existen al menos 2, preferiblemente al menos 4, más preferiblemente al menos 10, y más preferiblemente al menos 20 momentos en la temperatura de polimerización en la cual se dosifica el iniciador.

Más preferiblemente el peróxido se dosifica continuamente y/o intermitentemente desde el arranque de la reacción de polimerización, preferiblemente después de al menos 5%, más preferiblemente al menos 10%, aún más preferiblemente al menos 20%, mucho más preferiblemente al menos 30%, de el o los monómeros que ya habían sido polimerizados y en donde durante el periodo de dosificación al menos 2, preferiblemente al menos 5, más preferiblemente al menos 10%, más preferiblemente al menos 20%, más preferiblemente al menos 30% y mucho más preferiblemente al menos 50% de todos los monómeros utilizados en el proceso son

polimerizados.

Preferiblemente, la dosificación se puede efectuar a en cualquier punto de entrada adecuado al reactor. Si se agrega agua en el curso del proceso de polimerización, por ejemplo para compensar el encogimiento del contenido del reactor debido a la reacción de polimerización, puede ser ventajoso utilizar la línea a través de la cual el agua es dosificada para dosificar también el iniciador. Se anota que si la formación del iniciador es suficientemente rápida, uno puede dosificar las materias primas para dicho iniciador en recipientes de entubado o mantenimiento, desde el cual el iniciador es entonces alimentado hacia dentro la mezcla de polimerización. Alternativamente, pero menos deseado, existe el proceso en donde la materia prima es agregada a la mezcla de polimerización. En todos los casos puede ser benéfico agregar equipo de agitación y/o intercambiadores de calor a las líneas de alimentación con el fin de optimizar la eficiencia.

El proceso de polimerización se puede conducir como un proceso en masa en donde la mezcla de reacción es predominantemente monómero, o como un proceso de suspensión en donde la mezcla de reacción típicamente es una suspensión de monómero en agua, o como un proceso de

27
259

emulsión o micro-emulsión en donde el monómero es típicamente emulsificado en agua. En estos procesos los aditivos usuales tendrán que ser utilizados. Por ejemplo, si el monómero está presente en la forma de una suspensión en agua, los aditivos usuales como tensoactivo(s), coloide(s), protectores, agente(s) para enmascarar olores, amortiguador(es) de pH, etc., que pueden estar presentes. Dependiendo del tipo de polímero deseado, cada uno de los procesos anteriormente mencionados puede ser preferido. El proceso de acuerdo con la invención es especialmente adecuado para procesos en masa y suspensión.

En razón a que el índice de polimerización se puede controlar muy adecuadamente, el proceso de polimerización se hace más seguro. Más específicamente, cuando la dosificación del iniciador se detiene, el proceso de polimerización detiene casi instantáneamente. Esto significa que donde un índice de proceso convencional está limitado por razones de seguridad (el peróxido está presente y una concentración demasiado alta conducirá a una reacción corrida incontrolable), el presente proceso no es estorbado por tales restricciones de seguridad. De esta manera con el presente proceso se pueden lograr índices de polimerización mucho más rápidos por que se pueden aplicar cargas de peróxido mucho mayores. Es por lo tanto que

28
260

nosotros reivindicamos, en una modalidad preferida, todos los procesos de polimerización convencionales en donde se dosifican peróxidos extremadamente rápidos y en donde al menos 80% de todos los monómeros se polimerizan dentro de un periodo de 2 horas. Preferiblemente, al menos el 85% del monómero se polimeriza dentro de las 2 horas. Más preferiblemente, al menos 85% de todo el monómero es polimerizado en 110 minutos.

El hecho de que tales índices muy altos de polimerización se puedan lograr, abre la posibilidad de polimerizar o copolimerizar cloruro de vinilo de acuerdo con la presente invención de una forma continua, o en una combinación de tandas y formas continuas. La persona experta no tendrá dificultad en convertir la anterior información, como se presenta para operaciones de tandas, en un modo de operación (semi-)continuo. Como un ejemplo, se anota que con el fin de lograr un buen control sobre el índice de polimerización en un reactor del tipo tubo continuo, es necesario agregar el iniciador en varios puntos de adición en el reactor, con el índice de adición teniendo que ser escogido de tal forma que el índice de adición sea adecuado hasta el siguiente punto de adición. De esta manera, en tal caso típicamente una multitud de puntos de control y adición serán necesarios.

29
261

Después de la polimerización, el (co)polímero (o resina) será trabajado como es usual en la técnica. Los polímeros obtenidos mediante una polimerización de suspensión de acuerdo con la invención, por ejemplo, serán sometidos a las etapas de secado y selección usuales. La resina resultante preferiblemente se caracteriza por que ésta contiene menos de 50 ppm del iniciador residual, más preferiblemente menos de 40 ppm, y más preferiblemente menos de 25 ppm del iniciador, inmediatamente después de secar durante 1 hora a 60°C y seleccionar. Se encontró que la resina exhibía excelente estabilidad al calor medida con un horno de ensayo Metrastat® PSD260 de acuerdo con el método ISO 182-2 (1990E). La estabilidad al calor mejorada probó que la resina decoloraba fuertemente cuando se sometía a etapas de procesamiento por fusión, por ejemplo para formar artículos conformados.

EXPERIMENTACIÓN

En un experimento de polimerización de suspensión estándar, un reactor Büchi de acero inoxidable de un litro con temperatura controlada provisto con un desviador, dos agitadores de hoja plana en tres niveles, un transductor de presión, una línea de alimentación de cloruro de vinilo (VCM), y una línea de purga de

30
262

nitrógeno fue cargada con: 425 g de agua desmineralizada, 5 g de solución al 5% de Alcotex® B72 (polivinilacetato/alcohol) en agua desmineralizada, y presurizada a 15 barg utilizando nitrógeno. Sino se observaban chorreaduras, el reactor se evacuaba y presurizado con nitrógeno hasta de 5 barg tres veces, para sacar hacia fuera virtualmente todo el aire. Sino se dosifica todo el iniciador, entonces la cantidad deseada de iniciador se agrega. Luego, el reactor se evacuó y se cargó con 250 g de VCM ex Akzo Nobel Salt & Base, seguido por calentamiento del reactor a la temperatura de polimerización de 68°C en 30-60 minutos. Después de una caída de presión en el reactor, o 4,5 horas de tiempo de reacción, cualquiera que tomará menos tiempo, la polimerización se continua por otra media hora, y entonces el reactor fue enfriado a 20-25°C, evacuado y se libera de virtualmente todo el VCM restante. El polímero fue obtenido después de filtración, lavando, y secando (a 60°C durante 1 hora utilizando un lecho fluidizado).

El o los iniciadores utilizados, la cantidad dosificada, y el procedimiento de dosificación, y los resultados de polimerización son presentados en la tabla 1.

El calor formado durante el proceso de polimerización se

31
263

medió y se enfrió adaptado al calor formado. Entre más calor es generado en cierto tiempo, más difícil será controlar la temperatura de la mezcla de reacción. Un pico de calor bajo junto con un rendimiento de polímero alto es el preferido, debido a que entonces se puede lograr un rendimiento de espacio-tiempo óptimo del reactor. Sin embargo, entonces en un proceso continuo el enfriamiento es más fácil, especialmente tales tipos de reactores permitirían incluso concentraciones de peróxido mayores.

EJEMPLO 1

Después de alcanzar la temperatura de polimerización, 500 ppm de peróxido de diisobutanoilo puro (calculado sobre VCM), utilizado como Trigonox® 187 a una concentración de 1% en isododecano, se dosificó a la mezcla de reacción durante un periodo de 30 minutos. Posteriormente, la velocidad de dosificación se redujo a aproximadamente 300 ppm de peróxido de diisobutanoilo por hora (utilizando la misma solución) durante un periodo de 2,5 horas de tal forma que la capacidad de enfriamiento necesaria para mantener la mezcla de reacción a la temperatura de polimerización se mantuvo constante. Se observó una caída de presión. Los resultados son mencionados en la tabla 1.

32
264

Ejemplo comparativo A

Después de alcanzar la temperatura de polimerización, 1250 ppm de peróxido de diisobutanoilo puro (calculado sobre (VCM), suministrado como Trigonox ® 187 en una solución al 30% en isododecano, se agregó durante 2 minutos.

Después de 5 horas de tiempo de reacción se detuvo la polimerización y se trabajó como se describió en el procedimiento experimental. El rendimiento es mencionado en la tabla 1.

Tabla 1: resultados esperados de polimerización por suspensión de VCM con Trigonox® 187 a 68°C de acuerdo con los procedimientos para dosificación continua y para arranque en caliente.

	Ejemplo 1	Comparación
	Dosificación continua	Arranque en caliente
	500 ppm agregados durante 30 minutos y subsecuentemente 300 ppm/h durante 2, 5 h	Peróxido agregado en 2 minutos al momento de polimerización
Cantidad utilizada de peróxido	1,250 ppm	1,250 ppm
Tiempo de presurización constante	de 2,5 h	Sin caída de presión
Tiempo de polimerización	de 3 h	5h
Rendimiento de PVC	85%	25%

33
265

EJEMPLOS 2 Y 3

El ejemplo 2 fue llevado a cabo de acuerdo con el mismo procedimiento que el ejemplo 1, pero la temperatura se incrementó a 82°C y la concentración de peróxido y dosificación fueron ligeramente alteradas, como se puede ver en la tabla 2. El Trigonox® 187 se dosificó como una emulsión acuosa con una concentración de 1% p/p.

En el ejemplo 3 se polimerizo VCM en un reactor de 10 litros a 68°C, en lugar de utilizar la escala 1-1. El índice de partida de VCM/agua fue de 1/1,4. El iniciador se dosificó como una emulsión con una concentración de 1%.

Tabla 2: los resultados de la polimerización por

34
266

suspensión de VCM con Tx 187 de acuerdo con el procedimiento para dosificación continua.

	Ejemplo 2	Ejemplo 3
Temperatura de polimerización	82°C	68°C
T(1/2) iniciador	0,006 h	0,03 h
Escala	1 litro	10 litros
PVA	1,000 ppm Alcotex B72 500 pp B78	415 ppm alcotes B72 100 ppm GH 23 (ex Gosenol) 50 ppm Alcotes 552P
Cantidad utilizada de peróxido	1,185 ppm trigonox 187 en VCM	1,660 ppm Trigonox 187 sobre VCM
Procedimiento de dosificación	200 ppm de peróxido agregado durante 12 minutos y subsecuentemente 985 ppm durante 220 minutos	960 ppm de peróxido agregados durante 12 minutos y subsecuentemente 700 ppm de peróxido durante 50 minutos
índice de polimerización	30%/h	90%/h
Tiempo de presión constante	147 min	50 min
índice de caída de presión	9 bar/h	22 bar/h
Tiempo de polimerización	3h	1,2 h
Rendimiento de PVC	84%	91%

El PVC resultante contuvo menos de 25 ppm de peróxido residual después de secado.

REIVINDICACIONES

1. Proceso para polimerizar a una temperatura de polimerización una mezcla de reacción polimerizante, caracterizado porque comprende monómero de cloruro de vinilo y monómeros adicionales opcionales, utilizando uno o más iniciadores, que incluyen al menos un iniciador orgánico con un tiempo de vida media de desde 0,0001 horas a 0,050 horas a la temperatura de polimerización, con al menos parte de dichos iniciadores siendo dosificados a la mezcla de reacción polimerizante, el proceso comprende adicionar al menos un iniciador orgánico con un tiempo de vida media de desde 0,0001 horas a 0,050 horas a la temperatura de polimerización a la mezcla de reacción polimerizante a dicha temperatura de polimerización, en donde la temperatura de polimerización esta por encima de la temperatura a la cual la vida media del al menos un iniciador orgánico es 0.050 horas.

2. Un proceso de acuerdo a la reivindicación 1, caracterizado porque al menos parte del o los iniciadores se dosifican después de que al menos 40% p/p, preferiblemente al menos 60% p/p, de todo el monómero se ha polimerizado.

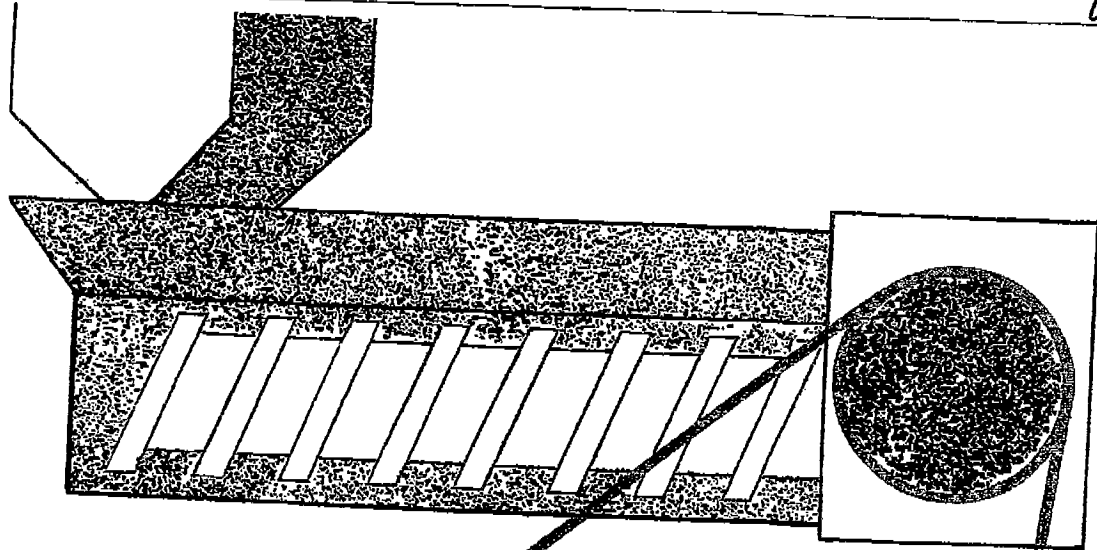
36
268

3. Un proceso de acuerdo a las reivindicaciones 1 - 2, caracterizado porque el o los iniciadores, o parte del o los iniciadores, es o son dosificados, intermitentemente y/o continuamente, y en donde durante un periodo en donde al menos 20% de todo el monómero utilizado en la polimerización, es polimerizado.

4. Un proceso de acuerdo a una cualquiera de las reivindicaciones 1 -3, caracterizado porque el o los iniciadores o parte del o los iniciadores es (son) dosificado(s), intermitentemente y/o continuamente, y en donde durante el periodo de dosificación al menos 2% de todo el monómero utilizado en el proceso, es polimerizado.

5. Un proceso de acuerdo a una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque esencialmente todo el o los iniciadores es (son) seleccionados del grupo que consiste de peróxidos orgánicos.

6. El proceso de la reivindicación 5, caracterizado porque esencialmente todo el iniciador o los iniciadores tienen una vida media de desde 0,0001 horas a 0,050 horas a la temperatura de polimerización.



Encyclopedia of PVC

Volume 1

edited by
Leonard I. Nass

38
270
COPYRIGHT © 1976 by MARCEL DEKKER, INC.

ALL RIGHTS RESERVED

Neither this book nor any part may be reproduced or transmitted in any form or by any means, electronic or mechanical, including photocopying, microfilming, and recording, or by any information storage and retrieval system, without permission in writing from the publisher.

MARCEL DEKKER, INC.

270 Madison Avenue, New York, New York 10016

LIBRARY OF CONGRESS CATALOG CARD NUMBER: 76-3336

ISBN: 0-8247-6165-0

Current Printing (last digit)

10 9 8 7 6 5 4 3 2 1

PRINTED IN THE UNITED STATES OF AMERICA

volume fraction, it can be neglected and only the concentrated phase need be considered.

Previous calculations must be modified to take into consideration that the termination rate has been reduced by a factor $1/F$. If this factor is considered to be applicable to both the bimolecular termination and the termination by disproportionation, the following modified equation can be derived, similar to Eq. (31):

$$\frac{1}{(\overline{DP})_0} = \frac{K_m}{K_p} + \frac{1}{K_p [M]_0} \left\{ K_s [S] + K_i [I] + \left(\frac{fK_d [I]}{F(K_{tc} + K_{td})} \right)^{1/2} (K_{tc} + 2K_{td}) \right\} \quad (40)$$

The F term tends to reduce the value of the equation that is the reciprocal of the DP, and thus it increases the molecular weight. Notice that all terms are constant in this equation, the monomer concentration in the concentrated phase being 5.45 mol/liter at approximately 50°C. Thus, the molecular weight remains constant during the polymerization, except for random fluctuations.

In this development, the concentration of initiation $[I]$ has been assumed to be constant; or at least radicals have been assumed to be produced at a constant rate. If an initiator with a short half-life is used, it may become exhausted before the polymerization is completed, and thus the value of $[I]$ will decrease. This will cause the rate to decrease, but it will also increase the average degree of polymerization. This will introduce only minor variations in the molecular-weight distribution. The constancy of the various factors probably helps to explain the relatively uniform type of molecular-weight distribution generally observed in polyvinyl chloride resins.

In bulk polymerizations, solvent is not used, but chain transfer agents may be included in the formulation. Generally, chain transfer agents have a larger chain transfer rate constant than solvents do. Such additives will function to reduce the molecular weight. In bulk or suspension polymerizations of vinyl chloride made at constant temperatures where solvent is not used, the molecular weight shows little dependence on initiator concentration, rate of polymerization, or extent of polymerization. Reference to Eq. (40) for degree of polymerization shows that only K_m/K_p does not involve monomer concentration or initiator level, thus providing an upper limit to the degree of polymerization. The value of K_i generally is small; and if chain transfer agents are absent, the only factor left that can reduce the DP or the molecular weight is termination by disproportionation. When a system produces molecular weights only slightly dependent on the level of initiator and rate, one is forced to consider the factor K_p/K_m as a controlling factor. Since K_p/K_m depends on temperature, the molecular weight can be controlled simply by temperature.

Mayo Smith [25] has presented data showing a linear relation between relative viscosity and temperature. Relative viscosity, in this case, means the viscosity of a 1% polymer solution divided by the viscosity of the solvent, where the solvent is cyclohexanone and the measuring temperature is 25°C. From many diverse correlations, this can be related to the number-average molecular weight. The relation between the temperature and the relative viscosity and the number-average molecular weight is shown in Figures 8 and 9. From the number-average

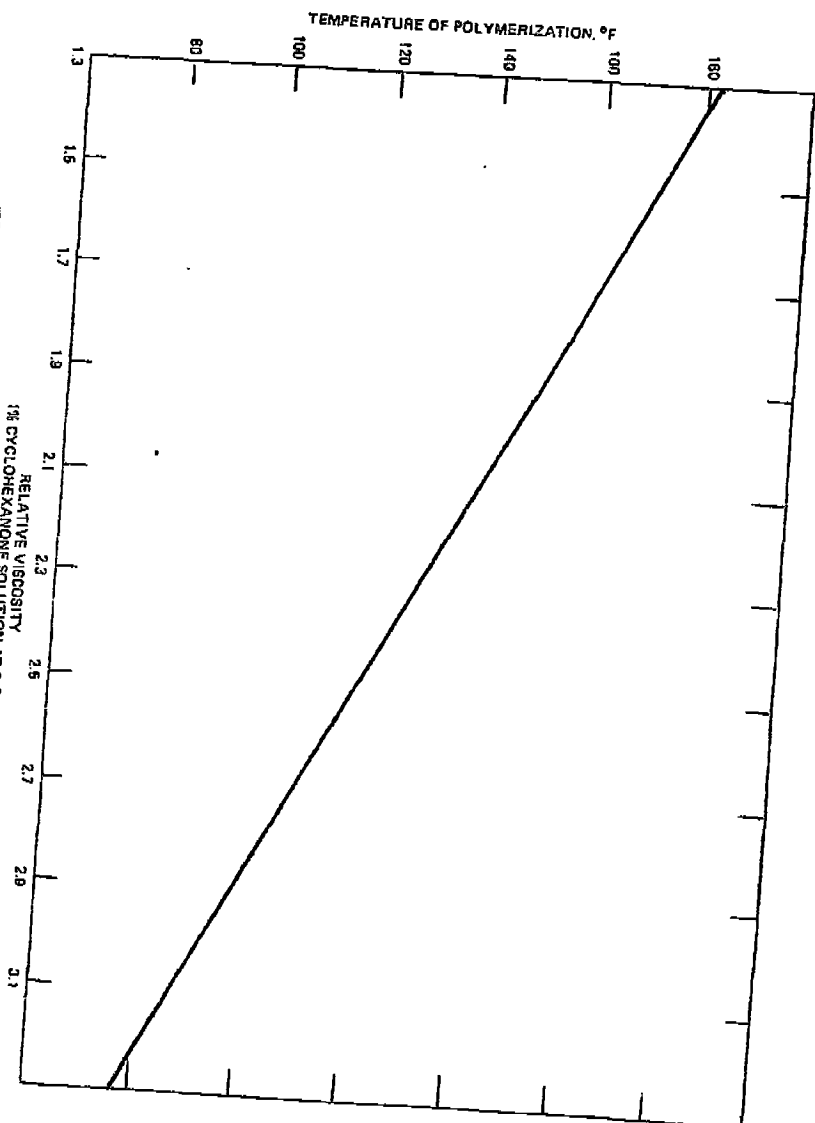


FIG. 7. These data can be expressed by the following linear equations:
 Rel. visco. $\approx 3.082 - 0.01893(T^{\circ} - 80)$ for Fahrenheit values;
 Rel. visco. $\approx 3.062 - 0.03407(T^{\circ} - 32.23)$ for Centigrade values.

JOHNSON

252 84

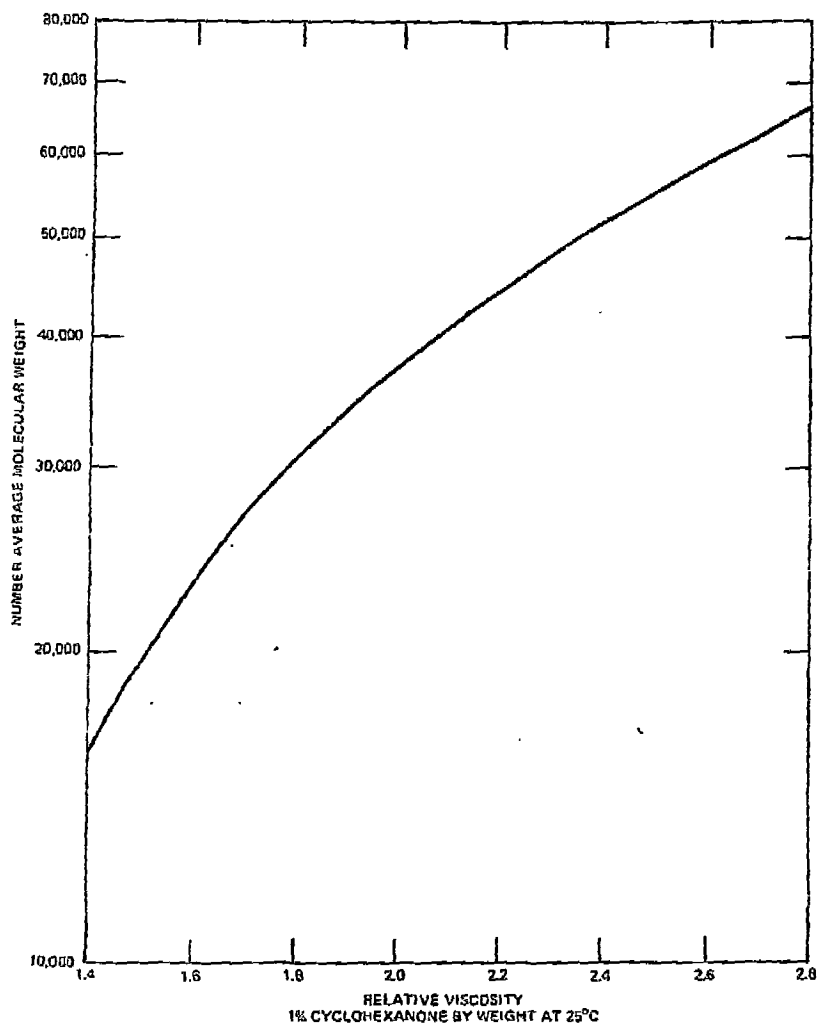


FIG. 8. Relation between relative viscosity (1% in cyclohexanone solution at 25°C) and number average molecular weight.

molecular weight, the degree of polymerization can be calculated; and from this, the value of K_p/K_m can be obtained. A plot of $\log K_p/K_m$ against the reciprocal absolute temperature in degrees Kelvin is shown in Figure 10. The fact that this curve deviates from a straight line indicates that the activation energy difference

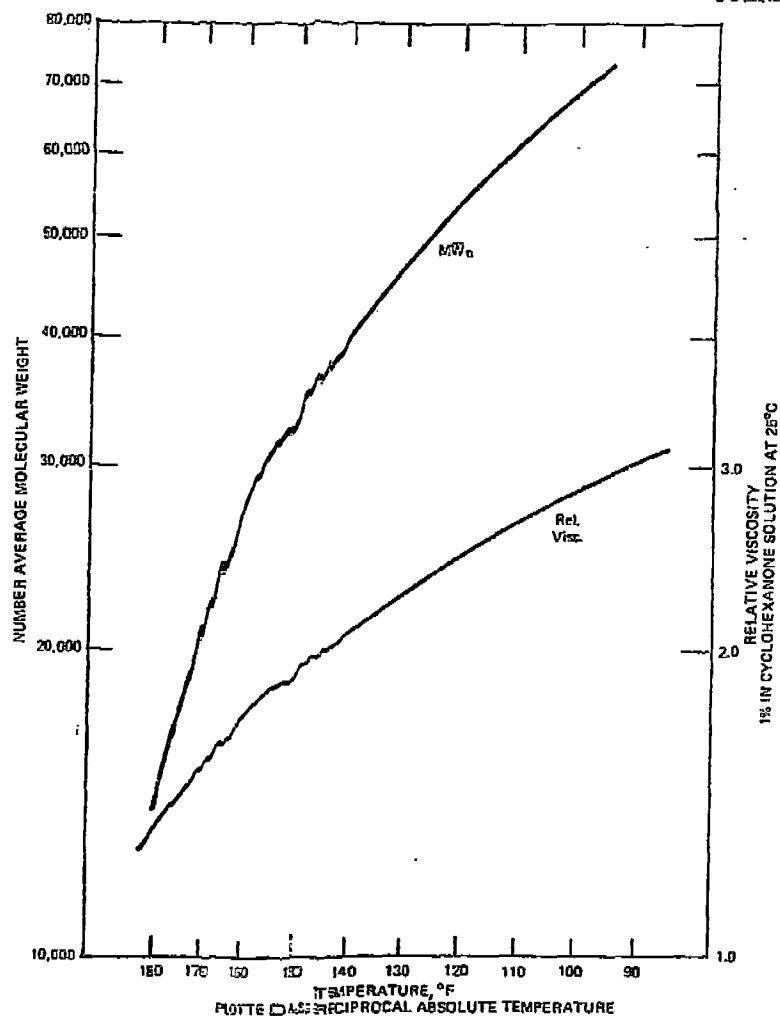


FIG. 9. Both molecular weight (number average) and relative viscosity (1% cyclohexanone at 25°C) have been related to the temperature of polymerization.

between K_m and K_p changes with temperature, or that the frequency factor in the rate equation is temperature-dependent, or that additional factors have become more significant at higher temperatures. It is very convenient that the relative viscosity varies linearly with the polymerization temperature, since relative viscosity is one of the important commercial indices of expressing the

3. POLYVINYL CHLORIDE: POLYMERIZATION AND MANUFACTURE

73

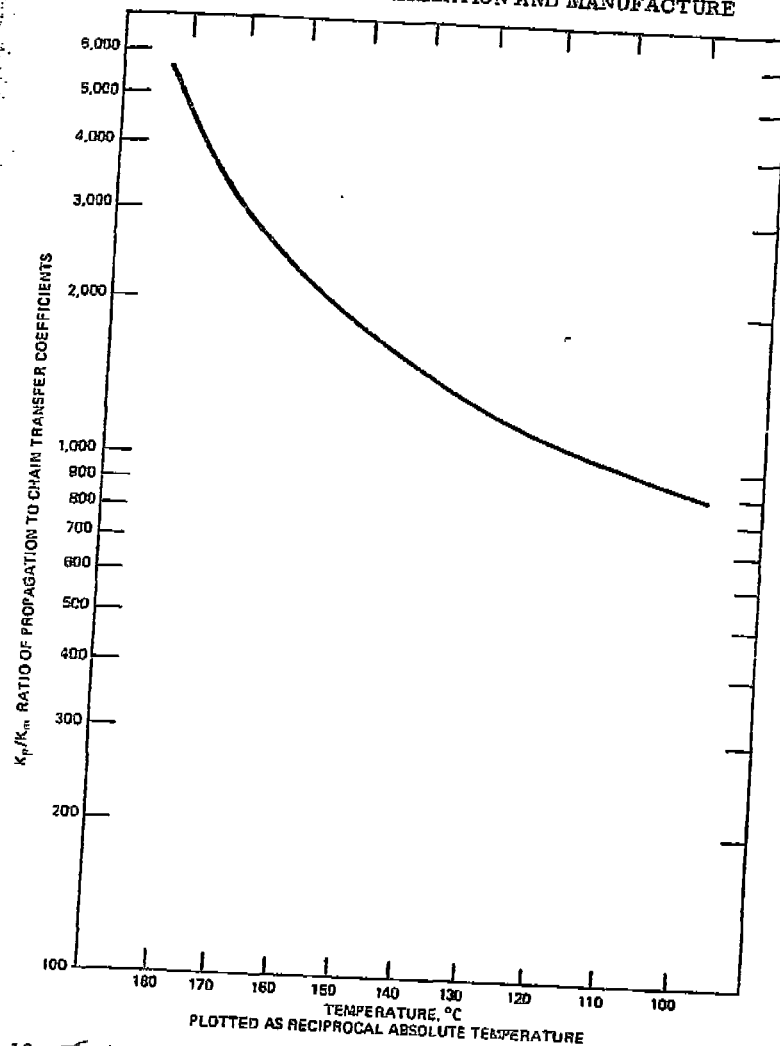


FIG. 10. The logarithm of the ratio of the rate constant for propagation K_p to the chain transfer to monomer constant K_m is plotted against the reciprocal absolute temperature. This is an Arrhenius law type of plot.

molecular size of polyvinyl chloride resins. One of the characteristics of polymerization of vinyl chloride, in comparison with many other monomers, is that molecular weight is almost completely controlled by the polymerization temperature.

44
276

3. POLYVINYL CHLORIDE: POLYMERIZATION AND MANUFACTURE

79

If such conditions exist and the reactor gets out of control, it may be necessary to vent off some of the monomer. If this can be done safely, the reactor is cooled because of the latent heat of vaporization of the monomer. If this is not sufficient to control the reaction, then a shortstop of some sort is added to terminate the polymerization abruptly. One of the materials frequently used for this purpose is a small amount of styrene. The styrene radicals that are formed are more stable than vinyl chloride radicals and do not tend to initiate polymerization of additional vinyl chloride monomer, and the reaction is essentially terminated.

The amount and nature of catalyst is of prime importance in vinyl polymerizations. We have seen how the kinetics are affected by the level of the catalyst and also how different catalysts have different half-lives or different rates of decomposition. The temperature of polymerization is determined by the molecular weight to be produced, and for the higher temperatures (that is, the lower molecular weights), it is very common to find lauroyl peroxide used. While this peroxide will also work at the lower temperatures, it tends to produce longer cycles. Because vinyl chloride has limited heat stability, attempts are made to keep the exposure as measured by the product of time and temperature during polymerization to as low a value as possible. Therefore, if catalysts can be found that are more reactive, the cycle time can be shortened, provided that the cooling system is capable of handling the heat generated. Reference to the list of half-lives shows that there are many catalysts that are more active than lauroyl peroxide. Some of them in current use are caproyl peroxide, azobisbutyronitrile, diisopropyl peroxydicarbonate, di-2-ethylhexyl peroxydicarbonate, acetyl cyclohexane sulfonyl peroxide, and α -halolauroyl peroxide. A system known as the PERMS system was recently suggested. This produces diethyl peroxydicarbonate by the reaction of ethyl chloroformate with hydrogen peroxide. This reaction takes place in the reactor. A prime consideration in the choice of a catalyst is the ease and safety of handling the particular peroxides or azo compounds. Generally speaking, most of these peroxides, such as the diisopropyl peroxydicarbonate or t-butyl peroxydipivalate, tend to be somewhat unstable and must be stored under refrigeration. While it is wise to store all peroxides under refrigeration, some lose activity rapidly if stored at temperatures above 0°F. For such catalysts, proper venting procedures are required so that the gases that are generated do not cause a pressure explosion. Sensitive peroxides are supplied with an inert carrier at a low enough concentration to prevent detonation. We shall later consider the possibilities of catalysts effecting fisheyes in a resin and their effect on reactor cleanliness.

Rapidly reacting catalysts are more sensitive to the temperature of the water used in preparing the batch and should be charged in cool water.

The quality of the water used is very important. Normally, deionized water is used and attempts are made to keep this water of prime quality. If the water has too much ionic material present, it will affect the particle size or the particle size distribution, or even the reaction kinetics. Another variable that must be carefully controlled is the water-to-monomer ratio. Most of the materials produced are produced with a ratio of water to monomer somewhere between 1.3 and 2.0. In some cases, it is necessary to go even beyond these limits. If, for example, a particle is being made that has a high degree of porosity, a large water-to-monomer ratio is imperative. The particle size is related to the water-to-monomer ratio, and some suspending systems are more sensitive to this ratio

~~48~~
277

NOTARIA 16 DEL CIRCULO DE BOGOTÁ, D.C.
DILIGENCIA DE PRESENTACION PERSONAL Y RECONOCIMIENTO
El Notario (E) hace constar que el escrito que antecede fué presentado personalmente por [Firma]
[Firma]
identificados con C.C. No. 17266625 expedidas en [Firma] Respectivamente y declararon que su contenido es cierto y que son suyas las firmas puestas en el. En constancia firman.

FIRMA DEL PARTIEN
FIRMA DEL PARTIEN

BOGOTÁ, D.C. 15 [Firma] [Firma] DEL CIRCULO DE BOGOTÁ

JHON JAIRO MARTÍNEZ GONZÁLEZ
NOTARIO 16 ENCARGADO

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
DIVISI3N DE NUEVAS CREACIONES

2020

Abogado(a)
LUZ HELENA ADARVE G3MEZ

ASUNTO	Radicaci3n	04-56935
	Trámite	002
	Evento	001
	Actuaci3n	430
	Oficio	0655
	Folios	003

Patente de Invenci3n	☒	Patente de Modelo de Utilidad	☐
Vía Nacional	☐		
Vía PCT (fase nacional)	☒	Cap. I	☐
		Cap. II	☒

No. Sol. Internacional: PCT/EP02/14518
Fecha de Presentaci3n Internacional: diciembre 18 de 2002

Como resultado del examen de fondo, realizado con fundamento en el artícuo 45 de la Decisi3n 486 de la Comisi3n de la Comunidad Andina, se le comunica:

1. Documentos estudiados

<u>Descripci3n:</u>	Folios: 116 a 138 (inicialmente presentada)
	Folios: 246 a 266 (modificada)
<u>Reivindicaciones:</u>	Folios: 139 a 141 (inicialmente presentadas)
	Folios: 267 a 268 (modificadas)
<u>Prioridad:</u>	21 de diciembre de 2001, US. No. 60/342,434

2. Objeto de la invenci3n

- La Invenci3n se titula "DOSIFICACI3N CONTINUA DE INICIADORES EXTREMADAMENTE RÁPIDOS DURANTE LAS REACCIONES DE POLIMERIZACI3N" (folio 1)

El problema planteado en esta solicitud consiste en desarrollar un proceso de polimerizaci3n de mon3meros de cloruro de vinilo que permita obtener elevados índices de polimerizaci3n en períodos cortos de tiempo.

La solicitud en estudio presenta un proceso de polimerizaci3n que comprende la dosificaci3n continua de un iniciador orgánico que presenta una vida media comprendida en el intervalo de 0,0001 horas hasta 0,050 horas.

- El objeto de la invenci3n se catalog3 como C08F 14/06 segú la Clasificaci3n Internacional de Patentes (IPC).

3. Determinación del Estado de la Técnica

Considerando que la fecha de presentación de la primera solicitud de patente de la cual se reivindica prioridad es: 21 de diciembre de 2001, se buscaron documentos del estado de la técnica relacionados, con fecha de publicación anterior a esta.

Nº	Documento	Título	Fecha de publicación
D1	WO 00/17245	"CONTINUOUS DOSING OF VERY FAST INITIATORS DURING POLYMERIZATION REACTIONS"	30 de marzo de 2000

D1: folios 225 a 228

4. Análisis de patentabilidad (según requisito) (artículo 14 D486)

Novedad (artículo 16 D486)

Respecto a la solicitud en estudio

- La reivindicación independiente 1 define un proceso para polimerizar a una temperatura de polimerización una mezcla de reacción polimerizante, caracterizado porque comprende monómero de cloruro de vinilo y monómeros adicionales opcionales, utilizando uno o más iniciadores , que incluyen al menos un iniciador orgánico con un tiempo de vida media de desde 0.0001 horas a 0.050 horas a la temperatura de polimerización, con al menos parte de dichos iniciadores siendo dosificados a la mezcla de reacción polimerizante, el proceso comprende adicionar al menos un iniciador orgánico con un tiempo de vida media de desde 0.0001 horas a 0.050 horas a la temperatura de polimerización a la mezcla de reacción polimerizante a dicha temperatura de polimerización, en donde la temperatura de polimerización está por encima de la temperatura a la cual la vida media de al menos un iniciador orgánico es 0.050 horas.

Respecto al estado de la técnica

- El documento WO 00/17245 (llamado D1 de aquí en adelante), divulga un proceso para polimerizar monómeros de cloruro de vinilo y monómeros opcionales utilizando uno o más iniciadores, en donde al menos una parte del iniciador se dosifica a la mezcla de polimerización en la temperatura de reacción (folio 227, reivindicación 1)

El proceso revelado en D1 utiliza iniciadores orgánicos, tal como el 2,2-bis(2,2-dimetilpropanoilperoxi)-4-metil pentano a una temperatura de polimerización mayor de 61°C (62 °C a 65 °C) y el 2-(2,2-dimetilpropanoilperoxi)-2-(2-etilhexanoilperoxi)-4-metil pentano a una temperatura mayor de 69 °C (69°C a 75 °C) (folio 226, líneas 12-24). A dichas temperaturas, los iniciadores anteriormente citados tienen vidas medias menores de 0.050 horas y por consiguiente están comprendidas en el rango establecido por la solicitud en estudio.

De acuerdo con lo anteriormente expuesto, el proceso de polimerización, ya era conocido en D1, por lo tanto no puede considerarse nuevo. Es importante mencionar que al encontrarse afectada la novedad de la reivindicación independiente 1, la cual encierran el objeto de patentabilidad; sus correspondientes reivindicaciones dependientes también carecen de novedad.

En conclusión, la materia de invención propuesta con la solicitud en estudio se encuentra afectada en su novedad de acuerdo con el artículo 16 de la Decisión 486.

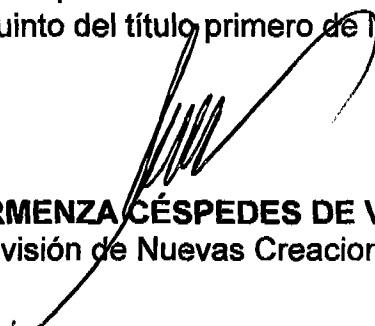
5. Conclusión:

Los requisitos de patentabilidad de la presente solicitud se encuentran afectados así:

N°	Documento	Reivindicaciones afectadas	Requisito que afecta
D1	WO 00/17245	1-6	Novedad

En cumplimiento del artículo 45 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, se le indica que debe dar respuesta dentro del término de 60 días contados a partir de la fecha de notificación de la presente comunicación. En caso de no dar respuesta al presente requerimiento, o si a pesar de la respuesta subsistieran los impedimentos para la concesión, se denegará la patente.

Notifíquese el presente oficio conforme a lo dispuesto en el numeral 5.2, literal e), del capítulo quinto del título primero de la Circular Única N° 10 de 2001.


ALIX CARMENZA CÉSPEDES DE VERGEL
Jefe de División de Nuevas Creaciones

El anterior requerimiento fue notificado por fijación en lista, de fecha
23 ENE. 2009

CONCEPTO TÉCNICO No. 3428	EXAMINADOR TÉCNICO Código No. 202076
----------------------------------	--

Handwritten initials