

Señores

Superintendencia de Industria y Comercio

División de Nuevas Creaciones

E. S. D.

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 04-056935- -00010-0000

Fecha: 2009-09-22 14:02:20 Dep. 2020 NUECREACIONES
Tra. 11 PATENTEII Eve: 379 FASENACIONALII
Act. 444 RESPUESTAREQUE Folios: 30

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.

Yo Luz Helena Adarve Gómez, identificada como aparece al pie de mi firma y obrando en mi condición de apoderada de la sociedad **Akzo Nobel N.V.**, solicitante de la patente en referencia, a continuación doy respuesta al Oficio No. **7129**, mediante el cual se presenta el Concepto Técnico No. **1657**, que fue notificado por fijación en lista el 26 de Junio de 2.009.

1. **Presentación de un capítulo reivindicatorio corregido que permita cumplir con las exigencias del Artículo 30 de la Decisión 486.**

En el acápite 3.1. Reivindicaciones (artículo 30 D 486), ese Despacho objeta la claridad de las reivindicaciones 1 y 6, al afirmar que:

"En la reivindicación independiente 1 "... el iniciador orgánico tiene un tiempo de vida media de desde 0,0001 horas a 0,050 horas a la temperatura de polimerización...". En la reivindicación 6 también se menciona que "...todo el iniciador o los iniciadores tienen una vida media de desde 0,0001 horas a 0,050 horas a la temperatura de polimerización" (Negrita Personal).

El planteamiento de las reivindicaciones citadas da a entender, sin ninguna interpretación, que el intervalo es cerrado, es decir, que incluye los valores que limitan el intervalo: 0,0001 y 0,050 horas. No hay nada en la redacción

de las reivindicaciones que muestre que el valor de 0,050 horas esta excluido del intervalo.

El capitulo descriptivo se explica que: "Los nuevos procesos se caracterizan porque se utilizan iniciadores orgánicos extremadamente rápidos en el proceso de polimerización, cuyos iniciadores tienen una vida media de 0,0001 horas a 0,050 horas a la temperatura de polimerización, mas preferiblemente desde 0,001 horas a 0,050 horas, mas preferiblemente desde 0,002 a 0,0050 horas. Se anota que el término "a 0,050 horas" no comprende el valor 0,050" (Negrita Personal) (Folio 248).

De otro lado, en la reivindicación 1 se menciona que "...la temperatura de polimerización está por encima de la temperatura a la cual la vida media del al menos un iniciador orgánico es 0,050 horas", sin embargo, dicha característica se redacta de forma confusa, por ello parece no encontrarse claro sustento en la descripción.

[...]

En conclusión, las reivindicaciones 1 y 6 no son claras y tampoco están enteramente sustentadas por la descripción tal como se requiere según lo expresado en el artículo 30 de la Decisión 486."

Sobre este particular, atentamente me permito manifestar a ese Despacho, que **es deseo del solicitante** modificar la reivindicación 1 del capítulo reivindicatorio que se encuentra actualmente bajo estudio, con el fin de **superar las objeciones presentadas a la claridad de las reivindicaciones y para resaltar aún más las características de patentabilidad del proceso de polimerización ahora reivindicado**. Por lo anterior, se han realizado las siguientes modificaciones:

- Se ha eliminado de la reivindicación 1, la expresión objetada "...la temperatura de polimerización está por encima de la temperatura a la cual la vida media del al menos un iniciador orgánico es 0,050 horas".
- En vista de lo anterior, y con el fin de clarificar que el intervalo de vida media de los iniciadores apropiados para el proceso de la presente solicitud, es un intervalo que no incluye el valor exacto de 0,050 horas, se ha adicionado al final de la misma reivindicación 1, la siguiente condición:

“...se requiere que el iniciador tenga una vida media de desde 0,0001 horas a mas o menos 0,050 horas, teniendo en cuenta que el término “a 0,050 horas” no comprende el valor 0,050.”

- El sustento necesario para la condición establecida al final de la reivindicación 1, se encuentra en la página 2, parágrafo 2, de la publicación de la solicitud PCT originalmente presentada (publicación WO 03/054040, y en la página 3, líneas 12-14 de la descripción de la solicitud Colombiana en cuestión), en la cual se afirma en forma clara y explícita sin prestarse para malas interpretaciones o confusiones, que el intervalo de valores de vida media para los iniciadores orgánicos empleados de acuerdo con la presente invención no incluyen el valor de 0.050 horas.

En vista de lo anterior, atentamente me permito manifestar a ese Despacho que las modificaciones realizadas en la reivindicación 1 del capítulo reivindicatorio bajo estudio, **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 aclarar el alcance de la solicitud y propiciar un mejor entendimiento del novedoso proceso de polimerización reclamado en el capítulo reivindicatorio bajo estudio.

2. La Referencia Citada

De la simple lectura del concepto técnico **No. 1657**, es posible determinar una vez superadas las objeciones a la novedad de la presente invención frente a las enseñanzas del documento **WO 00/17245 (D1)**, el señor Examinador insiste en citar las mismas enseñanzas del documento **D1**, pero ahora para desvirtuar el Nivel inventivo 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: dosificar al menos parte del peróxido(s) a la mezclas de polimerización a la temperatura de polimerización; en donde **el(los) peróxido(s) que pueden ser usados obligatoriamente deben tener una vida media a la temperatura de polimerización en el intervalo de 0.05 a 1.0 horas.** (ver, página 3, línea 30 a página 4, línea 2 del documento D1).

En este punto, nuevamente me permito llamar la atención de ese Despacho 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 de cloruro de vinilo (PVC). Sin embargo, también resulta evidente que las enseñanzas de este documento NO son suficientes para desvirtuar el nivel inventivo, al igual que no fueron lo suficientemente relevantes para afectar la novedad del proceso objeto de la presente invención, toda vez que el proceso reivindicado no se hubiera podido derivar a partir de las enseñanzas del documento D1, como se muestra en los comentarios expuestos en las páginas 1 y 2 de la descripción de la presente solicitud y como me permito exponerlo a continuación a partir de las mismas enseñanzas de D1.

3. Argumentos que realzan el Nivel Inventivo de la presente solicitud

De la lectura del concepto técnico es claro que el señor Examinador intenta desvirtuar el nivel inventivo del proceso de la presente invención citando las enseñanzas del documento D1, para lo cual afirma entre otras cosas, que el proceso de polimerización de PVC de la presente invención podría ser fácilmente derivable a partir de lo conocido en el estado del arte y de lo revelado por D1, es así que afirma que:

"[...]"

Se conoce también que al aumentar la temperatura aumenta la concentración de radicales libres y por lo tanto la velocidad de las reacciones. Pero que las reacciones son altamente exotérmicas lo cual exige un estricto control de la temperatura de polimerización.

De los peróxidos como iniciadores orgánicos se conoce que son iniciadores con amplio rango de reactividades; cada iniciador tiene un tiempo de vida media característico, parámetro esencial en la selección del iniciador. [...]"

El proceso de D1 se caracteriza porque esencialmente todo el peróxido orgánico utilizado en el proceso de polimerización tiene un tiempo de vida medio de 0,05 a 1,0 horas a la temperatura de polimerización.

Unos ejemplos preferidos de peróxidos para utilizarse en el proceso según el invento son los siguientes: 1,1,3,3-tetrametilbutil peroxi metoxi acetato, para reacciones de polimerización entre 35 y 50°C, [...].

Finalmente, la cantidad de peróxido a utilizar en un proceso según el invento esta en el intervalo convencional usado en los procesos de polimerización...

En conclusión, el proceso no posee Nivel Inventivo y no cumpliría con el requisito del artículo 18 de la decisión 486."

Sobre este particular, respetuosamente me permito manifestar a ese Despacho que si bien es cierto que los iniciadores citados por el señor Examinador se mencionan dentro del documentos D1, dicho documento no resulta relevante para desvirtuar la altura inventiva de la presente solicitud, toda vez que el proceso revelado en el documento D1, claramente exige que se cumplan ciertas condiciones, y específicamente que se empleen iniciadores con un tiempo de vida media entre 0.050 y 1.0 horas, lo cual es diferente a lo requerido por el proceso que es objeto de la invención en cuestión.

Ahora bien, con el fin de mostrar a ese Despacho de una forma completamente ajustada a los requerimientos de la misma Decisión 486, respetuosamente me permito llamar la atención de ese Despacho a lo que se establece en el "Manual para el Examen de Solicitudes de Patentes en las oficinas de Propiedad Industrial de los Países de la Comunidad Andina" (en adelante, Manual Andino de Patentes), en los apartes correspondientes al Método para la evaluación del nivel inventivo, específicamente, el método de análisis problema-solución, contenido en el numeral 10.2.1 de dicho documento.

El citado Manual de Patentes, establece que: *"Para determinar si el objeto de las reivindicaciones 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.”¹*

De acuerdo con lo establecido en el citado numeral 10.2.1 del Manual de Patentes, se puede apreciar, que el señor Examinador, ya ha identificado los documentos pertenecientes al estado de la técnica más cercano, los cuales son representados por el documento **WO 00/17245 (D1)**, que ha sido citado en el concepto técnico emitido por ese Despacho. Por lo tanto, la primera etapa del análisis, ya ha sido efectuada.

Ahora bien, la segunda etapa, o etapa de identificación de características técnicas diferentes entre la invención y el estado del arte citado (D1), se surte a continuación, a pesar de que el señor Examinador afirma que lo revelado en D1 es una clara sugerencia que le permitiría a una persona medianamente versada en la técnica deducir en forma obvia el trabajar a temperaturas de reacción en las cuales la vida media del iniciador usado sea inferior a 0.050 horas, refiriéndose a lo revelado entre otros, en la página 3, líneas 12-24 de D1.

Pues bien, como a continuación me permito demostrarlo, las afirmaciones del señor Examinador desvirtuando la altura inventiva del proceso ahora reclamado, resultan inaplicables, a pesar de que están soportadas por lo revelado en la página 3, líneas 12-24 de D1, en donde simplemente se listan una serie de peróxidos junto con sus correspondientes intervalos de temperatura en los cuales ellos pueden ser usados, pero siempre cumpliendo a cabalidad los requerimientos de que la vida media sea de 0.05-1.0 horas, en donde el límite inferior que permite cumplir con el espíritu inventivo de lo revelado en D1 es de 0.050 horas.

¹ Secretaría General de la Comunidad Andina. "Manual para el Examen de Solicitudes de Patentes en las oficinas de Propiedad Industrial de los Países de la Comunidad Andina". Quito., Ecuador., Junio de 2004., página 77.

En concreto, lo realmente cierto es que en el documento D1 claramente se enseña que: "El proceso de acuerdo a la invención requiere que esencialmente todo peróxido usado a la temperatura de polimerización en la cual la vida media del peróxido es de 0.05 horas a 1.0 horas", como se aprecia en el párrafo entre las páginas 3 y 4 de dicho documento D1. Con esta afirmación de D1, le sería imposible a una persona medianamente versada en la material decir, pensar o afirmar que lo revelado en D1 sugiere el empleo de iniciadores con una vida media fuera del rango protegido en dicho documento D1.

En vista de lo anterior, la siguiente pregunta es: podría una persona medianamente versada en la material, a partir de sus conocimientos y de lo revelado en D1, llegar de manera obvia al proceso reclamado en la nueva reivindicación 1 de la solicitud en cuestión, es decir, dicha persona podría en forma obvia llegar a proponer un proceso de polimerización involucrando iniciadores con una vida media por debajo de 0.05 horas?

Pues bien, la respuesta a esta pregunta es sencilla y parte de las mismas enseñanzas del documento D1, y es que a partir de lo allí revelado y de lo ya conocido en el estado del arte, dicha persona con conocimientos medios en la materia correspondiente **NO** podría o no estaría en capacidad de llegar a proponer el mismo proceso en cuestión, por las siguientes razones específicas:

En primer lugar, hay que tener en cuenta que es verdad que la vida media de los peróxidos orgánicos es dependiente de la temperatura, tal y como claramente lo manifiesta el señor Examinador en el acápite del citado Concepto Técnico en el cual hace la evaluación del nivel inventivo, basándose en D1 y lo revelado por Seymour y Carraher, en el libro: "INTRODUCCION A LA QUIMICA DE LOS POLIMEROS", que fue citado por ese Despacho. Y además, que también es verdad que el documento D1 y la presente solicitud emplean iniciadores orgánicos muy similares (por ejemplo, Trigonox® 187). Pues bien, teniendo en cuenta lo anterior, es fácil comprender que el empleo del mismo iniciador orgánico, simplemente cambiando la temperatura de la polimerización de los monómeros de cloruro de vinilo, es algo que no está dentro del nivel o conocimiento normal

de una persona con conocimientos medios en la materia. Lo anterior, si es algo que resulta evidente, pues como es del conocimiento de cualquier persona que trabaje en el desarrollo y fabricación de polímeros, específicamente polímeros de PVC, **la temperatura de polimerización NO ES UNA VARIABLE que pueda ser cambiada.**

Como evidencia de lo anterior, las siguientes referencias incluidas (J. Barton e I. Capek, *Radical Polymerization in Disperse Systems*, 1994, pp. 302-304, y *Enciclopedia del PVC*, Vol. 1, 1976, pp. 69-73 y 79), confirman que es de amplio conocimiento de los profesional que trabajan en el área de los polímeros que **las propiedades físicas y químicas del PVC dependen de la temperatura de polimerización aplicada.** Como se revela en la *Enciclopedia del PVC*, en la página 69, último párrafo, hay una relación lineal entre la temperatura de polimerización y la viscosidad relativa y el número promedio del peso molecular del PVC. Y como se muestra en la Figura 9 en la página 72, la viscosidad y el peso molecular decrecen con el incremento en la temperatura de polimerización. Barton y Capek, además mencionan que la porosidad de las partículas de PVC decrece y la forma de los gránulos finales cambia con el incremento de la temperatura de polimerización (ver página 303, líneas 22-29 de Barton y Capek).

Por lo tanto, una persona medianamente versada en la materia tiene dentro de sus conocimientos básicos en materia de polímeros de PVC, que un fabricante de PVC siempre desea producir grados específicos de PVC. Y que debido a que las propiedades de la resina de PVC y, por lo tanto, el grado de dicha resina, son determinados por la temperatura de polimerización, **la temperatura es un parámetro que se fija para cada grado específico** de PVC que se desea producir. Esto es confirmado por la página 79, líneas 12-13, de la *Enciclopedia del PVC*, la cual dice que "*la temperatura de polimerización es determinada para el peso molecular a ser producido*". En otras palabras: las polimerizaciones de PVC son llevadas a cabo a una temperatura fijada. La variación de la temperatura polimerización podría llevar a una calidad de PVC completamente diferente.

Por lo tanto, la temperatura de polimerización no es una variable que pueda ser usada para optimizar la polimerización.

Por consiguiente, el empleo del mismo iniciador orgánico cambiando simplemente la temperatura de polimerización no es una opción para la persona medianamente versada en la materia. La persona medianamente versada en la materia primero determina la temperatura de reacción que él o ella necesita para producir el grado específico de PVC que se propone producir y después seleccionar un iniciador con una vida media apropiada a dicha temperatura. El documento D1 le indica que para llevar a cabo la polimerización debe usar iniciadores con una vida media en el rango de 0.050 a 1.0 horas a la temperatura de polimerización seleccionada para obtener el PVC con las propiedades deseadas.

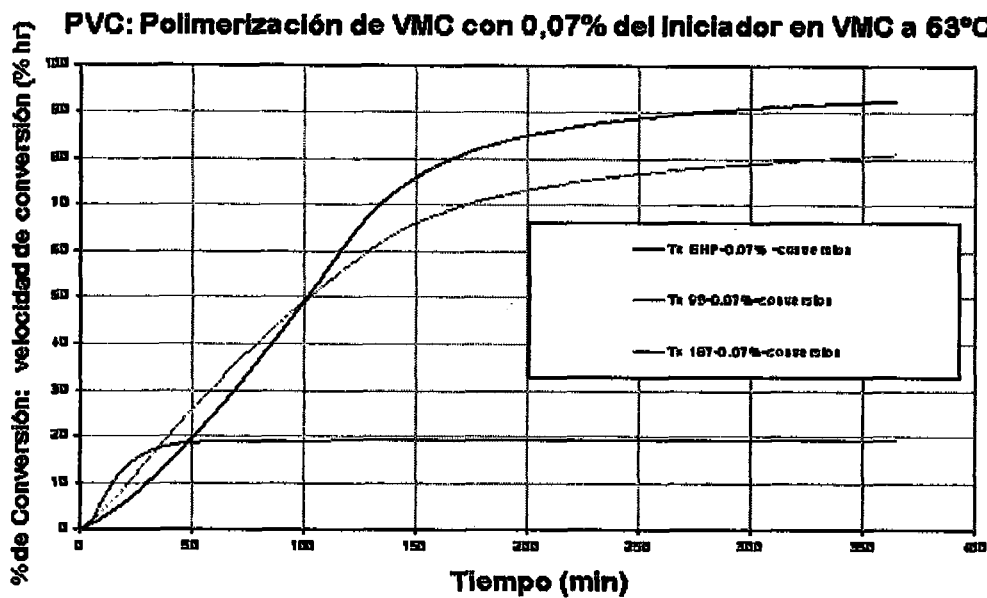
A diferencia de lo que realmente enseña D1, la presente invención ahora demuestra que incluso se hace posible llevar a cabo la polimerización con iniciadores que presenten vidas medias más cortas, vidas medias inferiores a 0.050 horas, específicamente entre 0,0001 y 0.050 horas. Esta clara diferencia entre D1 y la presente invención confirma que dicha condición de operatividad no es ni revelada ni mucho menos sugerida en ninguno de los apartes del documento D1 y además, es claro que revisando las enseñanzas contenidas en la enciclopedia del PVC y Barton y Capek es claro que no es evidente pensar en el empleo de iniciadores extremadamente rápidos con vida media inferior a 0.050 horas, pues dicho requerimiento no se encuentra dentro del conocimiento general de la persona medianamente versada en la materia.

Adicionalmente, la persona medianamente versada en la materia que lea el contenido de D1 nunca podría haber considerado el empleo de iniciadores con una vida media inferior a 0.05 horas, debido a que el conocimiento normal de dicha persona, le permitiría esperar que el resultado de emplear los iniciadores extremadamente rápidos (vida media inferior a 0.050 horas) sería una muy baja eficiencia.

318
318

La Figura 1 muestra la conversión del monómero de cloruro de vinilo, en función del tiempo, después de dosificar tres diferentes iniciadores a un proceso a 63°C: Trigonox EHP (bis(2-etilhexil)peroxidicarbonato, Tx EHP), Trigonox 99 (cumil peroxineodecanoato, Tx 99) y Trigonox 187 (peróxido de diisobutanoilo, Tx 187). Por favor note que Trigonox 187 es más rápido que el Trigonox 99, el cual a su vez es más rápido que el Trigonox EHP.

Figura 1:



El iniciador más rápido en este ejemplo, Trigonox® 187, resulta en una velocidad inicial de conversión muy rápida (la pendiente inicial de la línea roja) pero la conversión final es muy baja. Este iniciador se descompone rápidamente y así da un alto nivel de radicales y una alta velocidad de conversión al inicio de la reacción. Sin embargo, la conversión final, después de un período de polimerización típico de 400 minutos, es muy baja debido a que el nivel inicial de radicales se reduce rápidamente. Como resultado, el iniciador tiene una baja eficiencia a la temperatura dada. Esta baja eficiencia se ilustra también en las Tablas 1, 2 y en la Figura 2. La Tabla 1 muestra la vida media de ciertas combinaciones de iniciador y temperatura de polimerización.

La Tabla 2 corresponde con la Tabla 1 (las mismas combinaciones iniciador/temperatura) pero en la Tabla 2 se dan las cantidades requeridas

319
319

del iniciador para ser dosificadas al inicio de la polimerización, cuando se necesita obtener una conversión final del 85% después de 400 minutos.

Tabla 1:

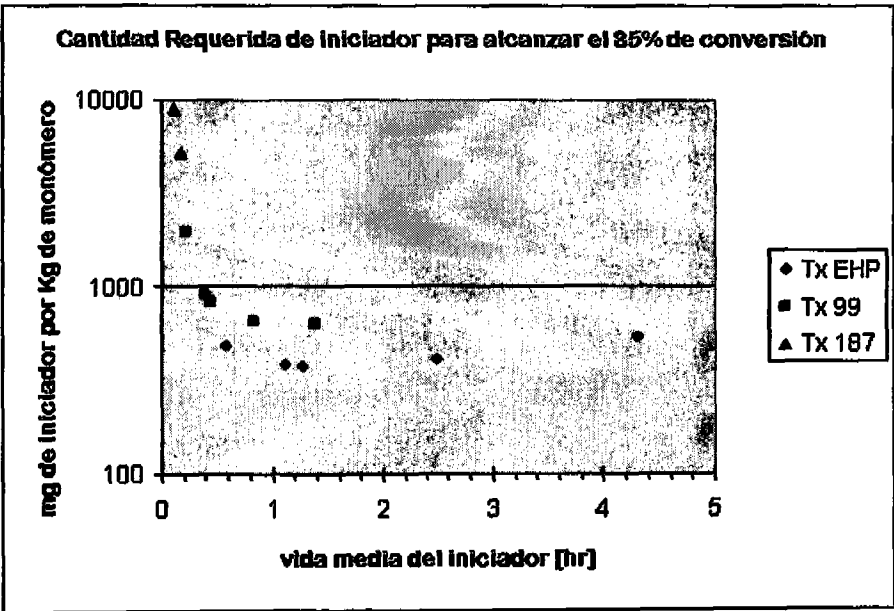
Tiempos de vida media [hr] para tres iniciadores a diferentes temperaturas					
	53°C – hr	57°C –hr	62°C -hr	63°C –hr	68°C-hr
Tx EHP	4,288	2,481	1,275	1,119	0,589
Tx 99	1,386	0,831	0,446	0,394	0,216
Tx 187	0,167	0,1026	0,0567	0,0505	0,0285

Tabla 2:

Cantidad de iniciador [ppm, basado en la cantidad de VCM] necesaria para la del 85% del monómero de cloruro de vinilo (VCM) en un tiempo de 400 minutos de polimerización.					
Iniciador	53°C- % inic (=mmol/kg VCM)	57°C -% inic(=mmol/k g VCM)	62°C- % inic(=mmol /kg VCM)	63°C	68°C
Tx EHP	540	410	375	380	485
Tx 99	630	650	820	900	2000
Tx 187	530	900	>10000	>10000	>10000

En la Figura 2 la cantidad requerida del iniciador (datos de la Tabla 2) se grafica contra los correspondientes valores de vida media (datos de la Tabla 1).

Figura 2:



Esta gráfica claramente ilustra que la cantidad requerida de iniciador para alcanzar el 85% de conversión llega a ser muy alta si la vida media es muy corta. En otras palabras, la eficiencia de cada iniciador llega a ser muy baja cuando la temperatura es lo suficientemente alta para que la vida media llegue a ser muy corta. La adición de varias miles ppm de iniciador para corregir la baja eficiencia no es una alternativa solo económicamente poco atractiva, sino que también podría causar excesivas cantidades de calor generado al inicio de la reacción. Esta cantidad de calor no se removida en forma eficiente por el sistema de enfriamiento normal de los reactores de PVC.

En vista de lo anterior, un iniciador extremadamente rápido tipo Tx 187 no podría haber sido considerado por la persona medianamente versada en la materia para ser empleado en una polimerización llevada a cabo a mas de 63°C (que corresponde con una vida media de menos de 0.05 horas).

Además de las anteriores, hay algunas razones adicionales por las cuales dicha persona medianamente versada en la materia no podría considerar el empleo de peróxidos extremadamente rápidos. Primero, existe el temor de una generación excesiva de calor cuando se adicionan iniciadores extremadamente rápidos. En segundo lugar, una persona podría esperar que el iniciador se descomponga antes de ser capaz de ser distribuido sobre las gotas de cloruro de vinilo. Esto podría llevar a obtener una baja eficiencia y a la formación de ojos de pescado en la resina final.

Los anteriores perjuicios son las razones que explican el porqué lo revelado en D1 no permitiría considerar en forma obvia el empleo de peróxidos que tengan una vida media de menos de 0.050 horas a la temperatura de polimerización. Aun mas, antes de lograr los resultados obtenidos mediante el proceso de la presente invención, los mismos inventores eran conocedores que una vida media de 0.050 horas a la temperatura de polimerización era en verdad bastante rápida, debido a que dicho valor de 0.050 horas corresponde al límite inferior absoluto para la vida media de un peróxido de acuerdo con la reivindicación 1 del documento D1.

Finalmente, la etapa de definición del problema técnico solucionado por la invención, sobre la base del estado de la técnica más cercano, se surte al establecer cuál es el problema técnico solucionado por los autores de D1, y

compararlo con el problema técnico solucionado por la invención Colombiana en cuestión. En este punto, se puede observar que el objetivo de los autores de D1, es el de proporcionar un proceso de polimerización en donde es esencial que todos los peróxidos empleados tengan una vida media de 0.050 horas a 1.0 horas, que permita el control exacto de la velocidad de polimerización (ver resumen y página 2, líneas 1 a 16 del documento D1). Por otra parte, el objetivo de los autores de la presente invención es el de proporcionar un proceso mejorado para la polimerización de PVC, en el cual se adicionan iniciadores extremadamente rápidos (de vida media inferior a 0.050 horas, mas específicamente, de 0.0001 a 0.050 horas), para mejorar el proceso de polimerización de PVC, mejorando el índice de polimerización, así como también mejorando el rendimiento espacio-tiempo de de los reactores de polimerización, para producir un polímero con muy bajos niveles residuales de iniciador (ver página 2, línea 24 a pagina 3, línea 6 de la descripción de la presente solicitud).

En vista del anterior análisis realizado bajo parámetros aceptados y ampliamente utilizados por la OMPI, la EPO y las Oficinas de los Países Miembros de la CAN, resulta completamente innegable la existencia de altura inventiva en la materia objeto de la presente solicitud, toda vez, que se ha demostrado que existen claras diferencias técnicas, que permiten solucionar en forma efectiva un problema técnico existente, que ni siquiera es considerado por los autores del documento D1, por lo cual, dicho documento no constituye ninguna anticipación o sugerencia relevante que afecte la patentabilidad del proceso de polimerización que se reclama en la solicitud de patente Colombiana No. 04-056.935.

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 menos de 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 incorporar iniciadores extremadamente rápidos que no son comunes en la industria, permite obtener mejores rendimientos frente a 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 reivindicaciones modificadas 1 a 6, de la presente invención resulta completamente **NOVEDOSA** e **INVENTIVA** sobre las enseñanzas de D1

4. CONCLUSION

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 no solo es completamente **NOVEDOSO**, sino que adicionalmente resulta **INVENTIVO** sobre las enseñanzas del mismo documento D1, en vista 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 mas o menos 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.

5. Anexos

- Recibo oficial de caja No. 09-70842 correspondiente al pago de las tasas por las modificaciones realizadas.
- Nuevas páginas 20 y 21, que corresponden al nuevo capítulo reivindicatorio modificado, tal y como se describió anteriormente.
- Copia informal de los documentos: J. Barton e I. Capek, "*Radical Polymerization in Disperse Systems*", 1994, pp. 302-304; y "*Enciclopedia del PVC*", Vol. 1, 1976, pp. 69-73 y 79.

6. 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, las aclaraciones y los argumentos aquí presentados, para conceder el privilegio de patente solicitado para el proceso de polimerización de monómeros de cloruro de vinilo reivindicado.

Atentamente,



Luz Helena Adarve Gómez

C.C. 41.575.435 de Bogotá JAL

T.P. 14.884 del Consejo Superior de la Judicatura

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 8

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 04-056935- -00010-0000

Fecha: 2009-09-22 14:02:20 Dep. 2020 NUECREACIONE
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 379 FASENACIONALII
Act. 444 RESPUESTAREQUE Folios: 30

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 09 - 70,842
FECHA : SEPTIEMBRE 22 DE 2009

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
CARDENAS Y CARDENAS P.I.	CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	130923516	22/09/2009	5,369,000.00

***** CONCEPTO *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-03	CAMBIO DE MODALIDAD Y MODIFICA	
12		MARCAS Y LEMAS COMERCIALES	111,000.00
		TOTAL :	\$ 111,000.00

SON: CIENTO ONCE MIL PESOS

RESPONSABLE :

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

225
375

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, se requiere que el iniciador tenga una vida media de desde 0,0001 horas a mas o menos 0,050 horas, teniendo en cuenta que el término "a 0,050 horas" no comprende el valor 0,050.

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.

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.

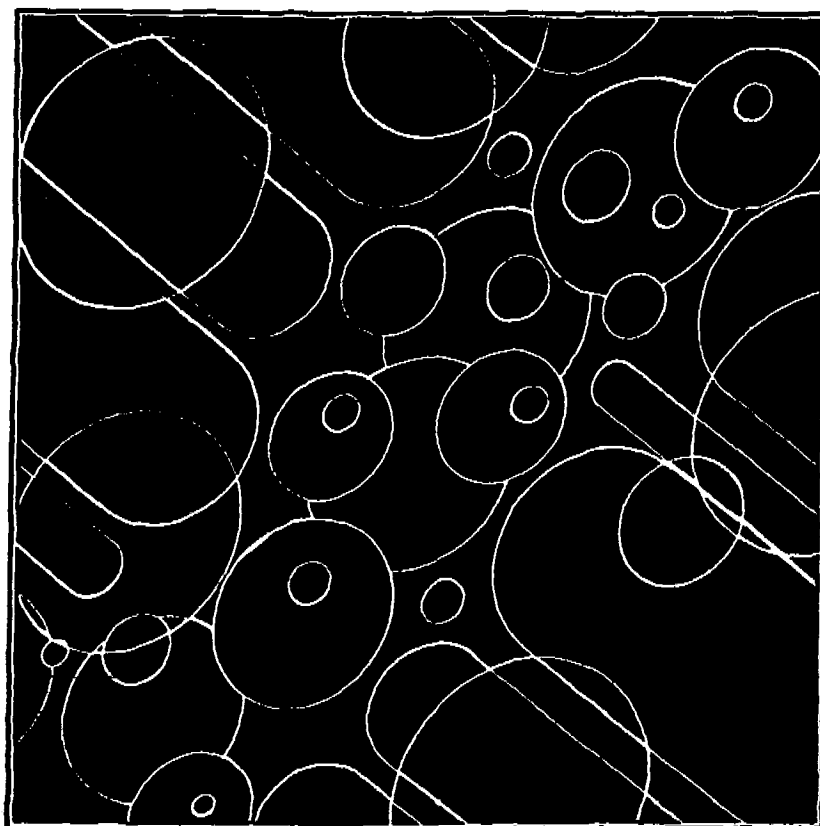
4. Un proceso de acuerdo a una cualquiera de las reivindicaciones 1 -3, caracterizado porque el o los iniciadores o parte del o los iniciadores es (son) dosificado(s), intermitentemente y/o continuamente, y en donde durante el periodo de dosificación al menos 2% de todo el monómero utilizado en el proceso,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

RADICAL POLYMERIZATION IN DISPERSE SYSTEMS

J. Bartoň and I. Capek



328
328

2006/12/14

First published 1994
in coedition between
Ellis Horwood Limited
Market Cross House, Cooper Street
Chichester
West Sussex, PO19 1EB
A division of
Simon & Schuster International Group



and
VEDA
Publishing House of Slovak Academy of Sciences
Klemensova 19, 814 30 Bratislava, Slovakia
ISBN 80-224-0408-X

© 1994 J. Bartoň, I. Capek / Ellis Horwood Limited
Translation © A. Rebrová

All rights reserved. No part of this publication may be reproduced, stored in a retrieval system, or transmitted, in any form, or by any means, electronic, mechanical, photocopying, recording or otherwise, without prior permission, in writing, from the copyright owners.

Printed and bound in Slovakia

Library of Congress Cataloging-in Publication Data

Available from the publisher

British Library Cataloguing in Publication Data

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

ISBN 0-13-752353-X (hbk)

Bead polymers could not be produced by suspension polymerization beyond certain limits. With solvating diluents, the practical limit at high diluent contents is largely one of polymer yield; however, with nonsolvating diluents, there is a more clearly defined upper bound. At crosslinked volume fractions *ca.* 0.3, powders rather than beads are formed above 0.6 volume fraction of decane, while at 0.5 volume fraction crosslinked beads could not be made at 0.4 diluent volume fraction.

Trochimczuk & Kolarz [30] prepared a series of terpolymers from acrylonitrile, butyl acrylate and divinylbenzene by suspension polymerization. The acrylonitrile/butyl acrylate/divinylbenzene terpolymers obtained in the presence of inert diluents (heptane, toluene) had a porous structure. Thermal degradation studies showed that the addition of a butyl acrylate unit to the acrylonitrile/divinylbenzene system results in a decrease in the intensity of the exotherm and of the heat of oligomerization. Oligomerization starts at somewhat higher temperatures.

7.2.2 Vinyl chloride

7.2.2.1 Mechanism of particle nucleation

In the first stage of the suspension polymerization of vinyl chloride, liquid monomer is dispersed in water in the presence of a stabilizer into a fine dispersion. The polymerization starts with the decomposition of an oil-soluble initiator to produce initiating radicals which attack the monomer particles. The suspension polymerization of vinyl chloride as regards the insolubility of the polymer in the monomer itself, is characterized by a special mechanism of nucleation and polymerization. After the start of polymerization, the polymer precipitates from the emulsified monomer particles as very small particles (*d ca.* 10 nm). They are unstable and associate effectively into larger aggregates with *ca.* 100 nm called 'primary particles'. At low conversions (below 1%), a high concentration of primary particles develops with a low polymer content and which undergo Brownian motion. Their mutual collision leads to the formation of larger particles, the size of which depends on the effect of coagulation. Their coalescence is proportional to the concentration of particles, the stirring rate and temperature, and is also affected by the nature of the polymer particle surface [31, 32].

As polymerization proceeds, the size of the primary particles and the polymer fraction (gel) in the particle increase. By the association of primary particles, a continuous network is formed with a character depending on the size of the particles, their number and the character of their mutual interaction [33]. The network appears at conversions from 10 to 30% and its cohesion affects the properties of the polymer gel phase and the porosity of the resulting polymer.

If the continuous network is formed at lower conversions, the final product shows high porosity. Stirring leads in this case to a particle distribution according to the sizes and efficient association. If the conditions for growth of the primary polymer particles as individuals are dominant, in the presence of high interparticle repulsive forces, the primary particles grow side by side without aggregation. The product being formed shows high porosity as a consequence of the tight packing of the particles accompanied by a contraction of the monomer [34].

As polymerization proceeds, the particle loses its porous character because the volume of the polymer phase formed by the primary particles increases. With increasing size of primary particles and with the generation of new particles, the space between the

00612/14

329
329

is filled and the original spherical aggregates are deformed and transform to a continuous polymer phase [35].

The formation of the primary particles is thus the combined result of four processes that take place inside a monomer droplet [36, 37]:

- (i) the formation of polymer molecules due to the polymerization reactions,
- (ii) the separation of the polymer phase from the monomer phase with the formation of insoluble polymer particles (basic particles),
- (iii) the aggregation of the particles,
- (iv) the growth of the particle due to polymerization in the polymer phase.

The microstructure of polymer particles of vinyl chloride is also significantly influenced by temperature. As the temperature increases, a larger number of primary particles, and particle growth by coalescence are observed. The increase in the number of particles is proportional to the rate of initiation which increases with the decomposition rate of the initiator. Increase in temperature leads to the formation of a polymer product in a shorter reaction time but does not affect the mechanism of particle formation. Temperature increase sensitizes the rate of coagulation of primary particles which shifts the limiting values of the size of the particles and their number to lower conversions [38]. The growth in size of the polymer particles causes a decrease in the interparticle contacts and a lowering of the toughness of the flocculation network and, conversely, it increases the contraction of the monomer droplets.

With growing size of the primary particles, the porosity of the particle, mainly in its shell, decreases. Davidson & Witenhafer [39] have found that the porosity of particles is proportional to the inverse of the temperature; i.e. by raising the temperature, the fall in the particle porosity is shifted to lower conversions, e.g., at polymerization temperature of 71°C, the polymer particle surface loses its porous character at conversions from 30 to 50% but, at 51°C, it happens at 45–75% conversion.

The temperature also affects the shape of the final polymer granules. If the polymerization takes place near the boiling point of vinyl chloride, the shape of the polymer particles formed differs considerably from spherical [40]. The formation of particles of an irregular shape is explained by the formation of the primary polymer particles preferentially on the monomer particle surface, which produces an isolating layer hindering the transfer of the heat to the water. The reduction in heat transfer is augmented by the layer of adsorbed stabilizer. The impediment to the transfer of heat to water causes a rise in temperature in the particle and gasification of the liquid vinyl chloride. The escaping vinyl chloride deforms both the surface and the spherical shape of the particle. This deformation can be reduced by a suitable choice of the stabilizer which secures a certain access of air to the particle and thus preserves its spherical shape.

Discussion in ref. [41] directed to the structure of the polymer particles shows that the surface particle layer is made of a shell of primary particles formed in the initial steps of polymerization. The formation of a graft copolymer of vinyl chloride and vinyl acetate in the suspension polymerization of vinyl chloride in the presence of a protective colloid of vinyl acetate is a result of polymerization on the surface of the polymer particle [42]. At lower conversions (to 20%), the structure of the particle is mainly influenced by the coagulation of the primary particles. The distinction between the associates disappears as reaction proceeds; and the associates coalesce inside the polymer particles. The porous structure of the surface layer of thickness from 200 to 500 nm is preserved as a function of

the reaction conditions up to higher conversions; it disappears, however, at the end of the polymerization.

In suspension polymerization as in emulsion polymerization, the agglomeration of the monomer particles, the mechanism of agglomeration of the primary particles, and the porosity of the polymer are strongly affected by stirring. More vigorous stirring lowers the contraction of the monomer droplets in agglomerates and affects particle growth by the coalescence of the primary and layer particles in a complex way [43].

Investigation of the suspension polymerization of vinyl chloride [41, 43] shows that both the size and the number of primary and monomer/polymer particles are controlled by a protective colloid (e.g. poly(vinyl acetate)). The stabilizer added is adsorbed at the monomer-water interface and controls the size of the final polymer particles and their porosity. In the presence of the stabilizer, a network of primary particles is created at lower conversion and leads to a higher porosity of the final product. Stabilizers and costabilizers are sometimes added to the reaction mixture after a certain conversion solely to stabilize the primary particles more effectively [44] and to fix the network formed by aggregates of the primary particles. The association of stabilizer molecules with a polymer at the monomer-water interface helps to preserve the aggregates and controls the completion of the reaction of the monomer and the deformation of the primary polymer particles directed to the formation of a more highly porous polymer [35].

7.2.2.2 Kinetic model of suspension polymerization

Over the past 20 years, several mathematical models have been developed to describe the two-phase polymerization of vinyl chloride in suspension in bulk reactors. The key feature in all these models is that poly(vinyl chloride) is practically insoluble in its monomer, and polymerization occurs simultaneously in the two phases almost from the start. These models have been summarized in [45, 46].

Talamini *et al.* [47] were the first to derive a two-phase model to predict the time dependence of the conversion of fractional monomer in a suspension PVC reactor. The assumptions made in this model are:

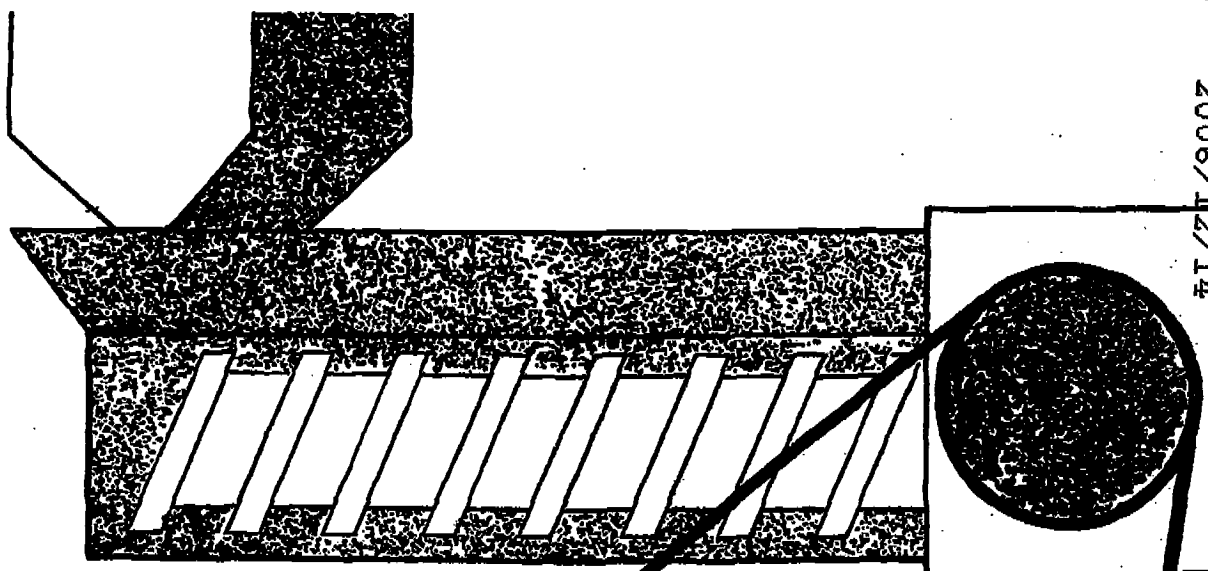
- (i) No transfer of radicals between the two phases occurs.
- (ii) The initiator concentration does not change with conversion.
- (iii) The volume of the reacting mixture remains constant. Abdel-Alim & Hamielec [48] modified Talamini's model by replacing assumptions (ii) and (iii) with assumptions (iv) and (v):
- (iv) The initiator concentration *does* change with conversion.
- (v) The volume of the reacting mixture changes linearly with conversion.

Moreover, Abdel-Alim-Hamielec's model accounted for the diffusion control of the propagation and termination reactions at high conversions.

In contradistinction of the above two models, the kinetic model of Ugelstad *et al.* [49] accounts for the transfer of radicals between the two phases: they assumed the production of radicals in both phases. These authors suggested that an equilibrium distribution of radicals is quickly established between the two phases. The main difference between Ugelstad's model and that of Kuchanov & Bort [50] is that the latter does not utilize the assumption of an equilibrium distribution of the radicals between the two phases.

222
332

2006/12/14



Encyclopedia of PVC

Volume 1

edited by
Leonard I. Nass

333
333

2006/12/14

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

Encyclopedia of PVC Volume 1

Wiley, New York, NY. edited by L. Mass

3. POLYVINYL CHLORIDE: POLYMERIZATION AND MANUFACTURE

69

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):

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

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

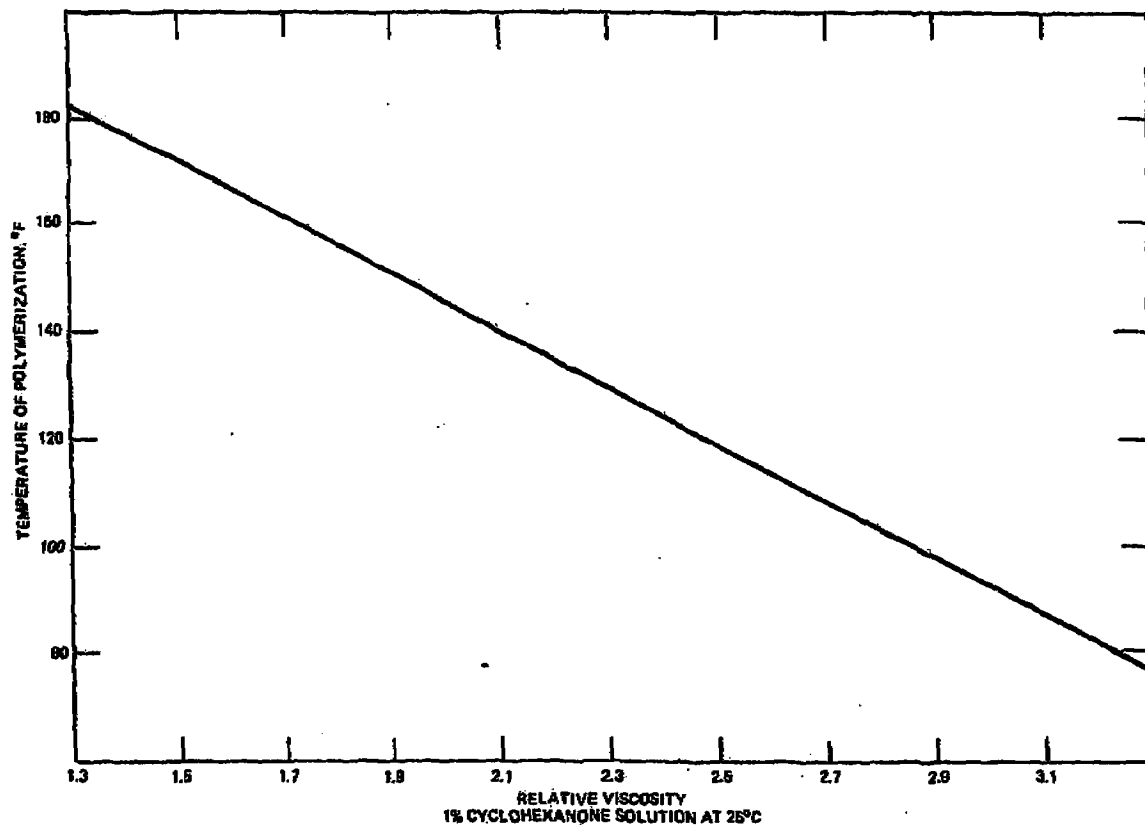


FIG. 7. These data can be expressed by the following linear equations:
 Rel. visco. = $3.052 - 0.01899(T^{\circ} - 90)$ for Fahrenheit values.
 Rel. visco. = $3.052 - 0.03407(T^{\circ} - 32.22)$ for Centigrade values.

70

JOHNSTON

2/14

255
(55)

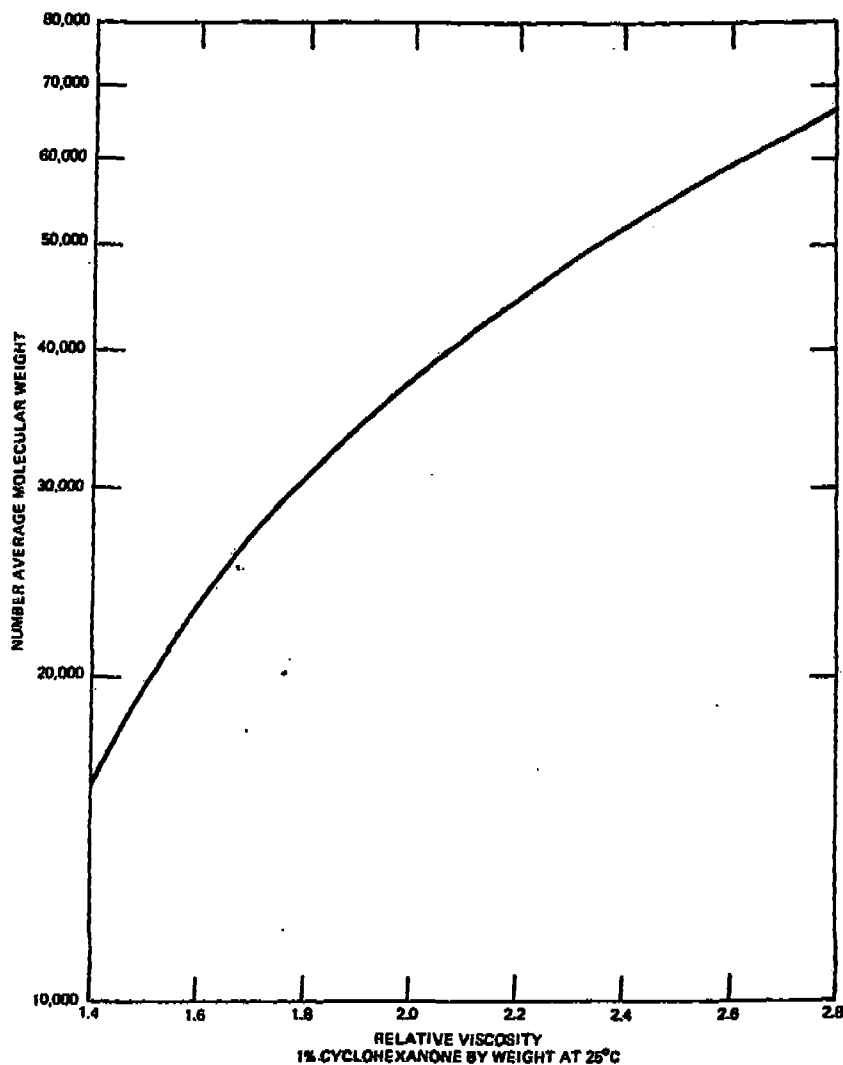


FIG. 8. Relation between relative viscosity (1% in cyclohexanone solution at 25°C) and number average molecular weight.

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

337
337

006/12/14

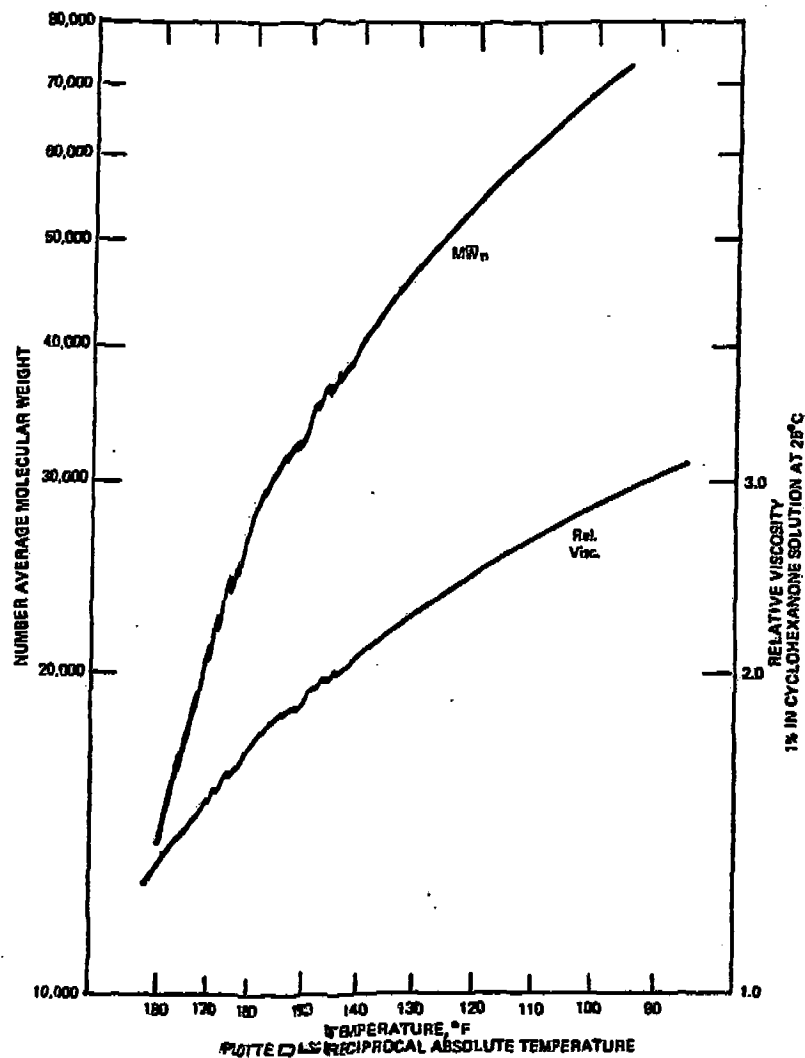


FIG. 9. Both molecular weight (number average) and relative viscosity (1% cyclohexanone at 25°C) have been related to the temperature of polymerization.

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

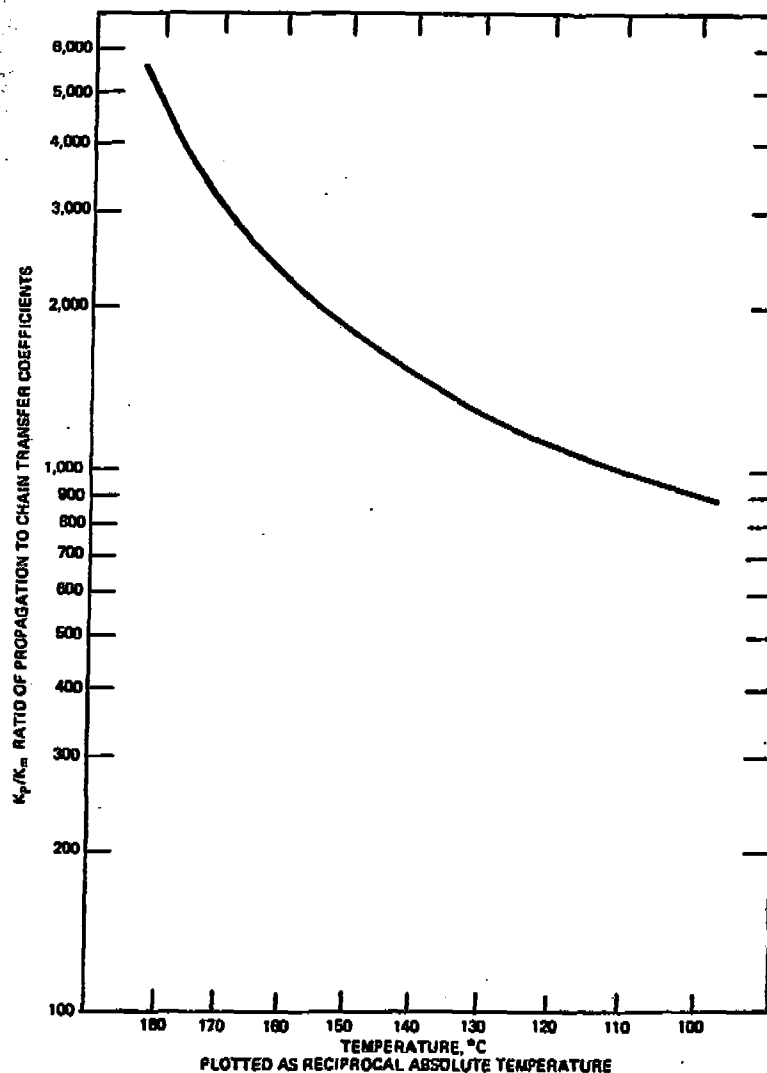


FIG. 10. The logarithm of the ratio of the rate constant for propagation K_p to the chain transfer to monomer constant K_m is plotted against the reciprocal absolute temperature. This is an Arrhenius law type of plot.

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.

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, azobisisobutyronitrile, diisopropyl peroxydicarbonate, di-2-ethylhexyl peroxydicarbonate, acetyl cyclohexane sulfonyl peroxide, and α -halolauroyl peroxide. A system known as the PERMIS 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 peroxyisobutyrate, 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