



Industria y Comercio

S U P E R I N T E N D E N C I A

Delegatura de propiedad Industrial

División de Nuevas Creaciones

PCT
SOLICITUD

PATENTE DE INVENCION

21. EXPEDIENTE No.

05-103853

54. TÍTULO

COMPOSICION LIQUIDA POLIMERIZABLE EN VIDRIO ORGANICO QUE TIENE BUENAS
CARACTERISTICAS OPTICAS Y FISICOMECHANICAS

51. CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL

C08F218/00; G02B1/04
A61K47/30

71. SOLICITANTE

GREAT LAKES CHEMICAL (EUROPE) GmbH

DOMICILIO

FRAUENFELD, SUIZA

74. APODERADO

GERMAN CASTILLO GRAU

22. BOGOTÁ, D. C.,

11/10/2005.

SS

PETITORIO



SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO
Radicación : 0510053 00000000
Fecha (RD) : 2005-10-11 16:19:14
Trámite : 001 PCT-PATENT 379 FASE NACI 411 PRESENIAC
Dependencia: 2050 DIVISION DE NUEVAS INVENCIONES

FORMULARIO ÚNICO DE SOLICITUD DE PATENTE
PCT
ENTRADA EN FASE NACIONAL

SOLICITUD DE:

1
☒ X

Patente de Invención

☐

Patente de Modelo de Utilidad

☐

Capítulo I

☒ X

Capítulo II

2
SOLICITANTE
(71)

Nombre: GREAT LAKES CHEMICAL (EUROPE) GmbH

Dirección: Bahnhofplatz 65

Nacionalidad o domicilio: Frauenfeld, Suiza

Lugar de Constitución Suiza

IDENTIFICACIÓN

C.C. ☐ NIT ☐C.E. ☐ Otro ☐Número Cual

3
REPRESENTANTE
O APODERADO

Nombre: GERMAN CASTILLO GRAU

Dirección: Carrera 13 No. 37-43 Piso 12

Teléfono: 285 7460 Fax: 285 9267

E-mail info@castillograu.com

IDENTIFICACIÓN

C.C. ☒ NIT ☐C.E. ☐ OTRO ☐Número 17.017.871 TP 2.978 del
de Bogotá C.S.J.

4
INVENTOR(ES)
(72)

Nombre: Floranzo Renzi; Willem Bos; Simon Postmus; Roberto Forestieri

Dirección: Via Don G. Buzzoni, 15; Marcusstraat 4; Melrose 6; Via Val Gardena, 34

Nacionalidad o Domicilio: Ravenna, Italia; Arnhem, Países Bajos; BD Duiven, Países Bajos;
Ravenna, Italia

5 PCT (86)

Solicitud Internacional No. PCT/EP2004/003873Fecha: Abril 6, 2004Publicación Internacional No. WO 2004/090002 A1Fecha: Octubre 21, 2004

6 Título (84) COMPOSICIÓN LÍQUIDA POLIMERIZABLE EN VIDRIO ORGÁNICO QUE TIENE BUENAS
CARACTERÍSTICAS ÓPTICAS Y FÍSICOMECAÑICAS

7 Clasificación Internacional (51) C08F 218/00, G02B 1/04

A61K47/30

8 Prioridad

SI ☒ No ☐

(33) País de origen

Italia

(32) Fecha

Abril 11, 2003

(31) Número de Solicitud

MI2003A000758Comprobante de pago N° 256431Fecha: 2005-10-11

Instrucciones para el diligenciamiento del presente formulario, ver reverso de esta página.

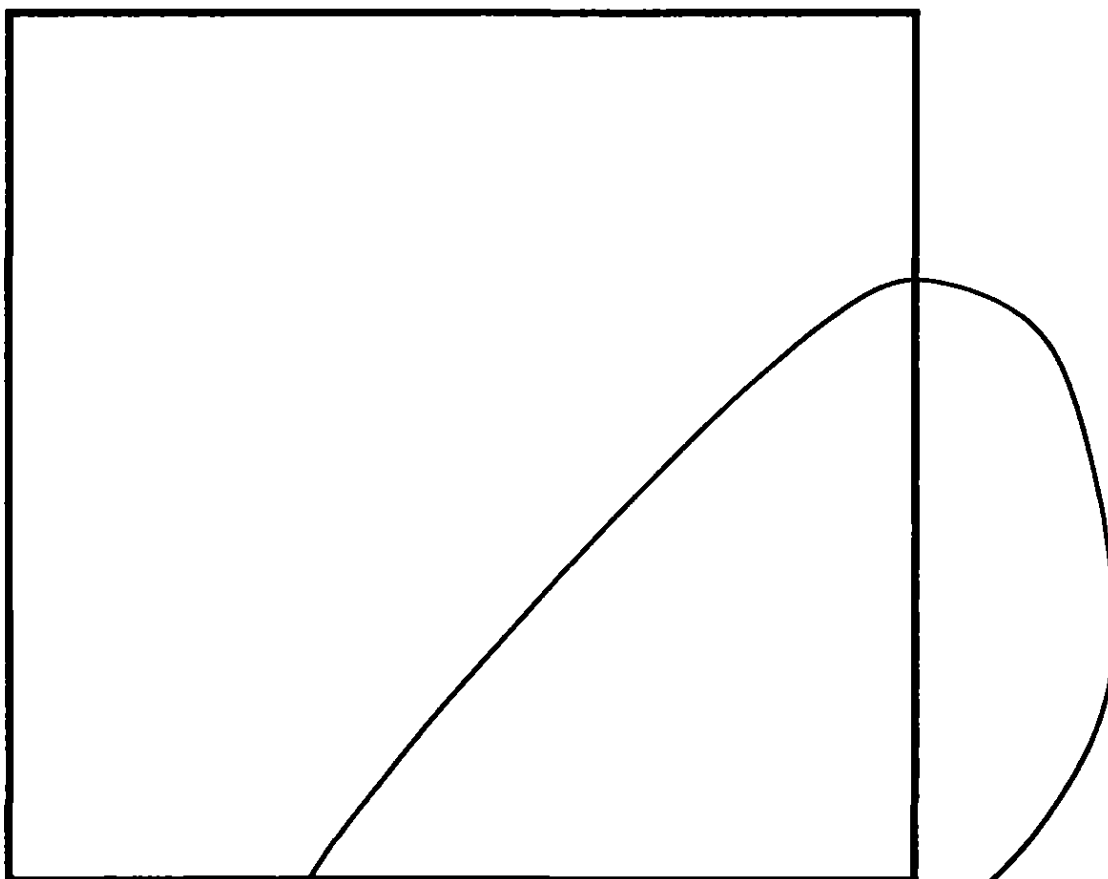
10

ANEXOS

- ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud
- ☐ Documento que acredite la existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona jurídica.
- ☐ Poderes, si fuere el caso
- ☐ Certificado de existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona jurídica
- ☐ Documento de Cesión del inventor al solicitante o a su sucesor
- ☐ Declaraciones
- ☐ Copia de la solicitud Internacional. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☒ Traducción de la solicitud internacional al castellano. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos).
- ☒ Copia del examen preliminar efectuado por la IPEA.
- ☒ Traducción del examen preliminar efectuado por la IPEA.
- ☐ De ser el caso, copia del contrato de acceso.
- ☐ De ser el caso, documento que acredite la licencia o autorización de uso de conocimientos tradicionales de las comunidades indígenas.
- ☐ De ser el caso, certificado de depósito de material biológico.
- ☐ Arte final 12 x 12
- ☐ De ser el caso, información sobre otras solicitudes de patente o títulos obtenidos en el extranjero por el mismo titular o su causante, relacionadas parcial o totalmente con la invención de esta solicitud.
- ☐ Otros

11

FIGURA CARACTERISTICA



12

Solicito la concesión de patente,

NOMBRE: GERMAN CASTILLO GRAU

FIRMA:

C.C. 17017.671
de Bogotá

T.P No. 2878
del C.S.U.

Instrucciones para la presentación de los anexos, ver reverso de esta página

17/3

SUPERINTENDENCIA Y COMERCIO

Radicacion : 0518054 00000000 Folios: 73
Fecha (IMP): 2005-10-11 16:19:04
Tramite : 011 PCI-PATENT 379 FASE NAL3 411 PRE-SHINC
Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 000176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 05 - 78,871
FECHA : OCTUBRE 11 DE 2005

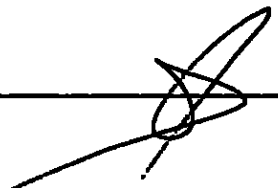
***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	Vr. PAGO
CASTILLO BRAU Y ASOCIADOS	CONSIGNACION	BANCO POPULAR	050-00110-6	41932599	11/10/2005	443,000.00

***** CONCEPTO *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-01	SOLICITUDES	
		1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE IN	443,000.00
		TOTAL :	\$ 443,000.00

SON: CUATROCIENTOS CUARENTA Y TRES MIL PESOS

RESPONSABLE : 

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

4

COMPOSICIÓN LÍQUIDA POLIMERIZABLE EN VIDRIO ORGÁNICO
QUE TIENE BUENAS CARACTERÍSTICAS ÓPTICAS Y
FISICOMECAÑICAS

5

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

La presente invención se relaciona con una composición líquida polimerizable en vidrio orgánico que tiene buenas propiedades ópticas y fisicomecánicas.

De manera más específica, la presente invención
10 se relaciona con una composición líquida la cual puede experimentar polimerización por radicales en un vidrio orgánico que tiene buenas propiedades ópticas y fisicomecánicas, que comprende el producto que se obtiene
15 de la transesterificación de carbonato de dialilo (A) con una combinación de uno o más dioles (B) con un poliol (C), en presencia de iniciadores peróxido estables a temperatura ambiente y, posiblemente, de uno o más comonómeros reactivos.

Un objetivo adicional de la presente invención se
20 relaciona con el vidrio orgánico que se obtiene de la polimerización de dicha composición.

Finalmente, otro objetivo de la presente invención se relaciona con productos manufacturados que se obtienen a partir de dicha composición tales como, por
25 ejemplo, lentes oftálmicas y filtros solares, cubiertas

protectoras, ventanas de presentación, múltiples y paneles solares y fotovoltaicos, sustratos para discos ópticos, paneles de presentación y terminales de video.

En el campo de vidrio orgánico que tiene una alta
5 transparencia, el vidrio orgánico que se obtiene de la polimerización de dietilenglicol bis(carbonato de alilo) es de interés comercial considerable en la producción de láminas y lentes oftálmicas y de seguridad, gracias a sus propiedades mecánicas específicas y resistencia al
10 envejecimiento, como se describe, por ejemplo por F. Strain en "Encyclopedia of Chemical Processing and Design", Primera Edición, Dekker Inc., New York, Vol. 11, página 452 y páginas posteriores; y en la "Encyclopedia of Polymer Science and Technology" (1964), Vol. 1, página 799 onwards,
15 interscience Publishers, New York.

No obstante, el uso de dietilenglicol bis(carbonato de alilo) tiene varios inconvenientes los cuales vuelven el procedimiento de fabricación de los productos finales basados en esta composición tanto
20 riesgosa desde el punto de vista de seguridad como también económicamente oneroso.

La reacción de polimerización del monómero bajo examen, de hecho, normalmente se lleva a cabo en presencia de iniciadores de peróxido que pertenecen a la familia de
25 peroxidicarbonatos de dialquilo tales como, por ejemplo,

peroxidicarbonato de diisopropilo (IPP) o mezclas de IPP y peroxidicarbonato de di-s-butilo, lo cual permite a los productos manufacturados que tengan excelentes propiedades ópticas, en particular transparencia y que se obtenga poco colorido.

No obstante, estos peróxidos tienen la desventaja de ser extremadamente costosos y técnicamente muy inestables, con descomposición explosiva y por lo tanto requieren condiciones de transporte y almacenamiento muy rigurosas: de hecho, los peróxidos deben mantenerse a una temperatura de aproximadamente -20°C.

Estos peróxidos también están disponibles comerciamlente diluidos en el monómero, en concentraciones variables. Aunque esta solución permite que se reduzcan en parte los riesgos mencionados antes relacionados con la inestabilidad térmica, no resuelve el problema de tener que transportar y almacenar los peróxidos a temperaturas poco favorables lo cual, en el mejor de los casos, con una mezcla que contiene sólo 10% de peróxido en el monómero, son iguales a -15°C y -10°C, respectivamente. Además, esta solución tiene la desventaja de incrementar considerablemente la cantidad de iniciador que se almacena y maneja diariamente, así como los costos de operación.

Con el fin de resolver los inconvenientes mencionados en lo anterior, sería deseable suministrar

peróxidos los cuales sean estables a temperatura ambiente, posiblemente en estado puro o en forma considerable.

Los peróxidos que tienen los requerimientos anteriores están disponibles comercialmente pero
5 generalmente no pueden ser aplicados de manera práctica como iniciadores de polimerización de dietilenglicol bis(carbonato de alilo) por varias razones.

Por ejemplo, en el grupo de peróxidos de diacilo, peróxido de didecanoilo y peróxido de dilauroilo tienen
10 una temperatura de almacenamiento favorable ($\leq 30^{\circ}\text{C}$), pero tienen poca solubilidad del monómero y por lo tanto no se pueden utilizar como iniciadores de polimerización de dietilenglicol bis(carbonato de alilo).

El peróxido de dibenzoilo tiene una solubilidad
15 mucho mayor con respecto a los peróxidos anteriores, pero tiene otros inconvenientes. De hecho, incluso si es uno de los primeros iniciadores por radicales propuestos para esta solicitud, tiene un uso muy limitado debido al amarilleo considerable de las lentes durante la polimerización y poca
20 resistencia a luz UV. Las lentes producidas a partir de dietilenglicol bis(carbonato de alilo) con el uso de peróxido de dibenzoilo como iniciador de polimerización tienden a volverse significativamente amarillas incluso después de una breve exposición a luz solar. La adición de
25 aditivos estabilizantes a la luz permite que la estabilidad

8X

a radiación UV mejore de manera significativa pero no resuelve, e incluso empeora el problema de amarilleo de las lentes durante la polimerización.

Otros peróxidos estables a temperatura ambiente pertenecen al grupo de perésteres de alquilo tales como, por ejemplo, hexanoato de terbutilperoxi-3,3,5-trimetilo, carbonato de terbutilperoxi-2-etilhexilo y peroxibenzoato de terbutilo. Tienen la ventaja de ser líquidos y pueden mezclarse fácilmente con dietilenglicol bis(carbonato de alilo), pero no son adecuados como iniciadores de polimerización dado que sus temperaturas de descomposición son demasiado elevadas ($\geq 100^{\circ}\text{C}$) y, sobre todo no tienen una eficiencia óptima dado que producen lentes que no se reticulan completamente y con una dureza baja.

Finalmente, los peroxidicarbonatos tales como peroxidicarbonato de di(4-terbutilciclohexilo) y peroxidicarbonato de dimiristilo, los cuales pueden ser potencialmente de gran interés dado que tienen una reactividad muy similar a la de IPP, tiene la desventaja de ser poco solubles en el monómero y, debido a su porcentaje comparativamente bajo de oxígeno activo (contenido de oxígeno activo o "AOC") igual a 3.8% y 2.9% respectivamente, contra 7.7% de IPP, son necesarias altas concentraciones de peróxido para alcanzar las propiedades fisicomecánicas adecuadas para uso en el campo óptico.

Con el fin de resolver los inconvenientes anteriores, los expertos en el campo deben intentar experimentar composiciones polimerizables que contengan cantidades reducidas de peróxidos estables a temperatura ambiente que se seleccionen de entre los mencionados antes, las cuales pueden tener una solubilidad en el monómero dentro de los límites de dietilenglicol bis(carbonato de alilo), o mejorar el color del vidrio orgánico o su resistencia a radiaciones UV, o cualquiera de los tres en cualquier orden.

No obstante, la opción anterior no es factible dado que los vidrios orgánicos que se obtienen de la polimerización de dietilenglicol bis(carbonato de alilo) en presencia de cantidades pequeñas de peróxidos estables a temperatura ambiente normalmente tienen propiedades fisicoquímicas pobres, en particular una dureza baja, una temperatura de transición vítrea baja y una escasa resistencia a la abrasión y resistencia a productos químicos.

Con el fin de resolver esto, y en consecuencia posibilitar operar con cantidades reducidas de peróxido, los expertos en la técnica pueden seleccionar reducir la densidad de los enlaces dobles polimerizables presentes en la composición, por ejemplo al llevar a cabo una polimerización del monómero de dietilenglicol bis(carbonato

de alilo) hasta que se obtiene una viscosidad 6-7 veces mayor.

De esta manera, habiendo reducido el número de enlaces dobles los cuales toman parte en la reacción de polimerización se espera una reducción análoga en la cantidad de peróxido requerida. Esta solución permite una mejora en las propiedades del vidrio orgánico producido con cantidades reducidas de peróxido estable a temperatura ambiente pero, como lo demostrarán los siguientes ejemplos experimentales, las propiedades fisicomecánicas aún no son suficientemente buenas para ser utilizadas en el campo óptico. Además, al operar de esta manera se reduce de manera significativa la solubilidad del peróxido en la composición polimerizable.

El solicitante ha encontrado ahora de manera sorprendente que es posible producir vidrios orgánicos que tienen buenas propiedades ópticas y fisicomecánicas, a partir de una solución líquida polimerizable en presencia de una cantidad de un iniciador de polimerización, estable a temperatura ambiente, el cual es significativamente menor que la requerida para la polimerización de dietilenglicol bis(carbonato de alilo) y en comparación con aquella la cual puede ser asumida en base en la densidad de los enlaces dobles polimerizables de la composición misma.

En particular, se ha encontrado de manera

sorprendente que la eficiencia del iniciador en la reacción de polimerización de la composición líquida de la presente invención es mucho mayor que la esperada, y en consecuencia una cantidad muy reducida del iniciador es
5 suficiente para permitir que se alcancen las propiedades fisicomecánicas las cuales son apropiadas para aplicación en el campo de la óptica.

Un objeto de la presente invención por lo tanto se relaciona con una solución líquida la cual puede
10 experimentar polimerización por radicales en un vidrio orgánico, que comprende los siguientes componentes:

1) el producto que se obtiene de la transesterificación de carbonato de dialilo (A) con una mezcla de uno o más dioles alifáticos lineales o
15 ramificados (B), que contienen de 3 a 10 átomos de carbono en la molécula, con un poliol alifático lineal o ramificado (C) que contiene de 4 a 20 átomos de carbono y de 3 a 6 grupos hidroxilo en la molécula, el componente 1) está presente en una concentración total que varía de 70 a 100%
20 en peso con respecto al peso total de la mezcla de componentes 1) y 2);

2) uno o más componentes del tipo acrílico, metacrílico, vinílico o alílico o mezclas de los mismos, en una concentración total que varía de 0 a 30% en peso con
25 respecto al peso total de la mezcla de componentes 1) y 2);

12
11

3) un iniciador de polimerización o una mezcla de dos o más iniciadores de polimerización, estables a temperatura ambiente, que pertenecen a la clase de peróxidos, en una concentración total que varía de 0.03 a 5 0.1 moles por 1 kg de composición final.

Componente 1).

En el componente 1) de la composición líquida la cual puede experimentar polimerización por radicales en 10 vidrio orgánico, objeto de la presente invención, la relación molar $A/(B+C)$ varía de 2/1 a 5/1 y la cantidad de (C) en la mezcla (B+C) es igual o menor de 25% en peso con respecto al total de la mezcla (B+C).

Preferiblemente, en el componente 1) de la 15 composición líquida objeto de la presente invención, la relación molar $A/(B+C)$ varía de 2.5/1 a 4/1 y la cantidad de (C) en la mezcla (B+C) varía de 5% en peso a 20% en peso con respecto al total de la mezcla (B+C).

Los dioles (B) los cuales se pueden utilizar para 20 los propósitos de la presente invención, como ya se han mencionado antes, son dioles alifáticos lineales o ramificados que contienen de 3 a 10 átomos de carbono en la molécula.

Los ejemplos específicos de dioles (B) útiles 25 para los propósitos de la presente invención son:

13
12

dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,3-propanodiol, neopentilglicol, dipropilenglicol, 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol, etc.

5 Los dioles preferidos para los propósitos de la presente invención son dietilenglicol y neopentilglicol.

Los polioles (C) útiles para los propósitos de la presente invención son, como ya se ha mencionado, polioles alifáticos lineales o ramificados que contienen de 4 a 20
10 átomos de carbono y de 3 a 6 grupos hidroxilo en la molécula.

Los ejemplos específicos de polioles (C) los cuales pueden ser utilizados para los propósitos de la presente invención son: pentaeritrito, trimetilolpropano,
15 dipentaeritrito, ditrimetilolpropano, isocianurato de tris(hidroxietilo), etc.

Los polioles preferidos para los propósitos de la presente invención son: pentaeritrito y trimetilolpropano.

El componente 1) de la composición líquida
20 polimerizable objeto de la presente invención se obtiene a partir de carbonato de dialilo (A) y de la mezcla (B+C) al operar bajo condiciones de transesterificación.

En particular, los reactivos se ponen en contacto entre sí, en las proporciones mencionadas antes, y se hacen
25 reaccionar a temperaturas que varían de 80 a 160°C,

preferiblemente de 90 a 130°C, en presencia de un catalizador de tipo alcalino, eliminando de manera continua el alcohol alílico que se forma como subproducto de reacción.

5 Los catalizadores alcalinos los cuales se pueden utilizar para los propósitos de la presente invención son: hidróxidos, carbonatos y alcoholatos de metales alcalinos, bases orgánicas y resinas de intercambio iónico básicas.

10 Los ejemplos específicos de catalizadores de tipo alcalino útiles para los propósitos de la presente invención son: hidróxido de sodio, carbonato de sodio y metilato de sodio.

15 El catalizador se utiliza convenientemente en una cantidad igual a por lo menos 1 ppm (partes por millón en peso) con respecto a la suma de los pesos de los componentes (B+C) y, preferiblemente, en una cantidad que varía de 0.01% a 0.3% en peso.

20 La reacción de transesterificación mencionada antes se lleva a cabo adecuadamente a una presión tal que coloca al sistema en un punto de ebullición a la temperatura de operación seleccionada con el fin de favorecer la eliminación de alcohol alílico de la mezcla de reacción: por ejemplo, los valores de presión que varían de 60 mbar a 1030 mbar, preferiblemente entre 60 mbar y 25 500 mbar, son adecuados para el propósito.

Al operar bajo las condiciones mencionadas antes, los tiempos de reacción generalmente varían de 0.5 horas a 20 horas, de manera preferible de 0.5 a 3 horas.

Después de enfriar, la mezcla de reacción anterior se lava con agua con el fin de eliminar las cantidades pequeñas del catalizador residual y, después de desmezclar y separación de la fase acuosa, se elimina por destilación el carbonato de dialilo que no ha reaccionado, al calentar a temperaturas de aproximadamente 130°C, bajo presión cada vez menor, con valores finales de entre 0.1 mbar y 20 mbar, de manera preferible entre 0.5 mbar y 2 mbar, obteniendo la composición deseada como residuo. La composición obtenida de esta manera se filtra después de posible tratamiento con carbón activado.

El componente 1) de la composición polimerizable, objeto de la presente invención, es líquido a temperatura ambiente y tiene valores de viscosidad que varían de 15 cSt a 300 cSt y valores de densidad que varían de 1.1 g/ml a 1.3 g/ml. El componente 1) de la composición líquida polimerizable, objeto de la presente invención, es una mezcla compleja la cual contiene carbonatos de alilo de los componentes (B) y (C), en forma monomérica y oligomérica, así como carbonatos de alilo oligoméricos mixtos de los componentes (B) y (C), las cantidades relativas de los constituyentes del componente 1) de la composición

polimerizable dependen principalmente de las relaciones seleccionadas de los reactivos (A), (B) y (C).

Componente 2).

5 En la composición líquida la cual puede experimentar polimerización por radicales en vidrio orgánico, objeto de la presente invención, el componente 2) consiste de uno o más comonómeros del tipo acrílico, metacrílico, vinílico o alílico, o mezclas de los mismos.

10 Los ejemplos no limitantes de comonómeros útiles para los propósitos de la presente invención son: metacrilato de metilo, acetato de vinilo, ésteres de vinilo de ácidos versáticos 9 y 10 conocidos en el mercado como VeoVa 9 y VeoVa 10, cianurato de trialilo, isocianurato de
15 trialilo, maleato de dialilo, fumarato de dialilo, isoftalato de dialilo, tereftalato de dialilo, etc.

Tales comonómeros están presentes en una concentración total de entre 0 y 30% en peso en la mezcla de componentes 1) y 2), preferiblemente en una
20 concentración de 1 a 20% en peso.

Componente 3).

El componente 3) de la composición líquida la cual puede experimentar polimerización por radicales en
25 vidrio orgánico, objeto de la presente invención, es un

iniciador de polimerización o una mezcla de dos o más iniciadores de polimerización estables a temperatura ambiente, que pertenecen al grupo de peróxidos.

Los peróxidos estables a temperatura ambiente los
5 cuales pueden ser utilizados para los propósitos de la presente invención son aquellos que tienen una temperatura de almacenamiento no menor de +15°C.

Entre los peróxidos estables a temperatura ambiente mencionados antes, los siguientes son adecuados
10 para los propósitos de la presente invención: peroxidicarbonatos de dialquilo tales como peroxidicarbonato de di(4-terbutilciclohexilo) y peroxidicarbonato de dimiristilo. El preferido es el peroxidicarbonato de di(4-terbutilciclohexilo) (BCHPC).

15 Los peróxidos de diacilo útiles para los propósitos de la presente invención son peróxido de dibenzoilo, peróxido de didecanoilo, peróxido de dilauroilo. Entre estos, se prefiere el peróxido de dibenzoilo.

Otros peróxidos estables a temperatura ambiente,
20 útiles para los propósitos de la presente invención son percetales, tales como, por ejemplo, 1,1-di(terbutilperoxi)ciclohexano, 1,1-di(terbutilperoxi)3,3,5-trimetilciclohexano, 1,1-di(teramilperoxi)ciclohexano. Entre estos, se prefiere el 1,1-
25 di(teramilperoxi)ciclohexano.

18
21

Tales iniciadores de polimerización se pueden utilizar por separado en composiciones polimerizables que contienen el componente 2), mientras que en las composiciones polimerizables que no contienen el componente 5 2), los peróxidos que pertenecen a los grupos de peróxidos de diacilo y percetales pueden ser utilizados únicamente combinados con los peroxidicarbonatos de dialquilo mencionados antes, estables a temperatura ambiente.

Tales iniciadores de polimerización están 10 presentes en una concentración total de entre 0.03 y 0.1 moles por 1 kg de composición final.

La composición polimerizable líquida objeto de la presente invención opcionalmente puede contener uno o más aditivos convencionales tales como, por ejemplo, 15 antioxidantes, estabilizantes a la luz, lubricantes, colorantes, pigmentos, sustancias que absorben UV, sustancias que absorben IR y similares, en una cantidad total en cualquier caso no mayor de 1 parte en peso por cada 100 partes en peso de las composiciones. Los ejemplos 20 de aditivos útiles para los propósitos de la presente invención son: fenoles impedidos estéricamente, aminas impedidas estéricamente, benzofenonas, benzotriazoles, fosfitos orgánicos y fosfonitas, etc.

La composición objeto de la presente invención, 25 que contiene el componente 1), el iniciador de

polimerización, posiblemente el comonomero que forma el componente 2) y posiblemente uno o más aditivos que se seleccionan de aquellos mencionados antes, se transforman en el vidrio orgánico relativo al operar a una temperatura
5 que varía de 30 a 120°C, con tiempos de polimerización los cuales pueden variar entre 1 y 100 horas.

El vidrio orgánico obtenido de esta manera es particularmente útil en la producción de lentes oftálmicas, lentes para el sol, cubiertas protectoras, ventanas de
10 presentación, múltiples y paneles solares y fotovoltaicos, sustratos para discos ópticos, paneles de presentación y terminales de video; tales productos manufacturados son un objeto adicional de la presente invención.

Como se menciona en lo anterior, la cantidad de
15 iniciador de polimerización estable a temperatura ambiente de la composición líquida de la presente invención es significativamente menor que tanto la cantidad requerida para la polimerización de dietilenglicol bis(carbonato de alilo) y aquella la cual puede ser deducida en base en la
20 densidad de enlace doble polimerizable de la composición misma, un valor el cual, como una primera aproximación, se puede relacionar con el porcentaje de encogimiento.

El vidrio orgánico obtenido a partir de la composición objeto de la presente invención tiene
25 excelentes propiedades ópticas y fisicomecánicas, adecuadas

para aplicación en el campo óptico y mucho mejores que las propiedades ópticas y fisicomecánicas obtenidas, cuando es posible, a partir de las composiciones que consisten de los peróxidos estables a temperatura ambiente y dietilenglicol
5 bis(carbonato de alilo).

Las propiedades del vidrio orgánico obtenido de esta manera también son inesperadamente mejores que las que se obtienen a partir de monómeros que tienen una densidad de enlaces dobles reactivos y por lo tanto con valores de
10 encogimiento similares a aquellos de las composiciones de la presente invención.

Tales propiedades y en consecuencia las ventajas de la composición de acuerdo con la presente invención aparecerán como evidentes a partir de los siguientes
15 ejemplos comparativos experimentales los cuales de ninguna manera deben ser considerados como limitantes del alcance de la invención, en la cual la cantidad de peróxido disponible en realidad en la composición polimerizable se expresa en términos molares para enfatizar la importancia
20 de la invención.

Las composiciones líquidas polimerizables se preparan en los ejemplos al hacer reaccionar, bajo condiciones de transesterificación, carbonato de dialilo (A) con mezclas de compuestos (B) y (C) como se especifica
25 en los ejemplos.

Tales composiciones también incluyen el uso de un comonómero que se selecciona de aquellos mencionados en lo anterior como el componente 2).

El iniciador de polimerización o mezcla de
5 iniciadores de polimerización seleccionados de entre aquellos mencionados antes como el componente 3) se agregan a las composiciones líquidas obtenidas de esta manera en las cantidades y proporciones especificadas en los ejemplos.

10 Las composiciones que contienen el iniciador de polimerización se transforman, por polimerización, en láminas y lentes oftálmicas, tanto neutras como correctivas, por medio de una técnica conocida como "fundición". Al operar de acuerdo con dicha técnica, las
15 composiciones líquidas que contienen el iniciador de polimerización se vierten en un molde que consiste de dos elementos de vidrio, con un sello de separación elaborado de cloruro de polivinilo plastificado, o un copolímero de etileno-acetato de vinilo (EVA), polietileno de baja
20 densidad (LDPE) u otro material adecuado, dependiendo de las condiciones de operación.

Las composiciones líquidas después se polimerizan por medio de tratamiento térmico en un horno de aire forzado, con un incremento gradual en la temperatura, como
25 se indica en los siguientes ejemplos experimentales.

22
24

Al final del tratamiento mencionado antes, se abren los moldes y se recolecta el producto polimerizado, el cual, a veces, experimenta tratamiento térmico adicional a 120°C en un horno (posterior al curado). Se prueban las propiedades en los productos obtenidos de esta manera; en particular, se determinan las siguientes características sobre láminas planas:

(a) Características ópticas

- Índice de refracción (n_{20}^D): medido con un refractómetro Abbe (ASTM D-542);

- Índice de amarilleo (YI), (ASTM D-1925), determinado por medio de espectrofotómetro Macbeth 1500 Plus, definido como:

$$YI = 100/Y (1.277 X - 1.06 Z)$$

(b) Características fisicomecánicas

- Densidad: determinada por medio de un balance hidrostático a una temperatura de 20°C (ASTM D-792);

- Contracción de polimerización, calculada por medio de la siguiente fórmula:

$$\% \text{ de contracción} = 100 \cdot (\text{densidad del polímero} - \text{densidad del monómero} / \text{densidad del polímero})$$

23
24
25

- Dureza Rockwell (M) medida por medio de un durómetro Rockwell (ASTM D-785);

- Resistencia al choque sin muescas Izod (ASTM D-256 modificado);

5 - Temperatura de deflexión bajo tensión 1.82 MPa (HDT) (ASTM D-648).

Se determinan las siguientes propiedades en lentes tanto neutros como con graduación:

10 (c) Susceptibilidad al teñido

Se determina la capacidad del material para absorber un tinte en su superficie por remojo de una lente neutra en un baño acuoso en el cual se dispersa colorante gris BPI.

15 La lente se remoja, para el propósito anterior, en el baño colorante durante 15-30 minutos a una temperatura que varía de 80 a 85°C y, después de enjuagar con agua desmineralizada, se determina la transmitancia de la lente al medir la coordenada cromática Y como se describe por CIE (1931) Standard Observer.

20

A partir de los ejemplos que se proporcionan en lo siguiente, se puede ver claramente que las composiciones objeto de la presente invención que contienen peróxidos estables a temperatura ambiente permiten que se obtengan vidrios orgánicos que tienen características iguales o

25

24
27
28

mejoradas con respecto a los vidrios orgánicos de la técnica conocida que se obtienen a partir de polimerización de bis(carbonato de alilo) de dietilenglicol y peróxido de IPP.

5 También se demuestra que con los monómeros de la técnica conocida, incluso con aquellos caracterizados por una contracción de polimerización baja, no es posible obtener un vidrio orgánico comparable con el de la presente invención.

10

EJEMPLO 1

Se describe a continuación la síntesis de un componente 1, de acuerdo con la presente invención.

15 Se cargan en un matraz forrado, de tres cuellos, equipado con un termómetro y un agitador magnético, colocado debajo de una columna de destilación con diez placas perforadas de 30 mm de diámetro, los siguientes productos:

- pentaeritrito (PE): 80 g (0.59 moles);
- 20 - dietilenglicol (DEG): 267 g (2.5 moles);
- neopentilglicol (NPG): 187 g (1.8 moles);
- carbonato de dialilo (DAC): 2173 g
 (15.3 moles);
- solución 20% en peso de metilato de sodio en
25 metanol: 2.0 ml.

25
24

La reacción se lleva a cabo durante 3 horas a una temperatura de 85 a 120°C y una presión cada vez menor de 200 a 130 mbar, al destilar el alcohol alílico durante su formación (total 749 ml; pureza > 99%).

5 Después de enfriar, la mezcla de reacción se lava con dos alícuotas de 500 ml de agua desmineralizada.

El exceso de DAC se destila a una presión de aproximadamente 1 mbar al operar a una temperatura cada vez mayor hasta 130°C; el producto obtenido se filtra a través
10 de un filtro de membrana de 0.45 µm.

Se obtienen 967 g de un producto líquido, que tiene las siguientes características:

- Viscosidad (25°C): 80 cSt;
- Densidad (20°C): 1.165 g/ml;
- 15 - Índice de refracción n_D^{20} : 1.458;
- Color Apha: 2.

El producto anterior es una mezcla compleja que consiste de: monómeros y oligómeros de bis(carbonato de alilo) de dietilenglicol, monómeros y oligómeros de
20 bis(carbonato de alilo) de neopentilglicol, monómeros y oligómeros de trakis(carbonato de alilo) de pentaeritrito y poli(carbonatos de alilo) mixtos de los dioles y polioles anteriores.

25 EJEMPLO 2

28/

Se describe la síntesis de acuerdo con la presente invención de un componente 1 adicional.

Se cargan los siguientes productos en un matraz con chaqueta, de tres cuellos, equipado con un termómetro y
5 agitador magnético, colocado debajo de una columna de destilación con diez placas perforadas de 30 mm de diámetro:

- pentaeritrito (PE): 34.5 g (0.25 moles);
- dietilenglicol (DEG): 223 g (2.1 moles);
- 10 - carbonato de dialilo (DAC): 1000 g (7.04 moles);
- solución 20% en peso de metilato de sodio en metanol: 1.2 ml.

La reacción se lleva a cabo durante tres horas a
15 una temperatura de 83 a 120°C y una presión cada vez menor de 200 a 130 mbar, al destilar el alcohol alílico durante su formación (total 346 ml; pureza > 99%).

Después de enfriar, la mezcla de reacción se lava con dos alícuotas de 500 ml de agua desmineralizada.

20 El exceso de DAC se destila a una presión de aproximadamente 1 mbar, al operar a una temperatura cada vez mayor de hasta 130°C: el producto obtenido se filtra a través de un filtro de membrana de 0.45 µm.

Se obtienen 525 g del producto líquido que tiene
25 las siguientes características:

29/6

- Viscosidad (25°C): 75 cSt;
- Densidad (20°C): 1.192 g/ml;
- Índice de refracción n_D^{20} : 1.461;
- Color Apha: 2.

5 El producto anterior es una mezcla compleja que
consiste de: monómeros y oligómeros de bis(carbonato de
alilo) de dietilenglicol, monómeros de oligómeros de
tetrakis(carbonato de alilo) de pentaeritrito, y
poli(carbonatos de alilo) mixtos del diol y poliol
10 anteriores.

EJEMPLO 3

Se preparan las composiciones líquidas 1 y 2,
polimerizables en vidrio orgánico que tienen buenas
15 propiedades ópticas y fisicomecánicas, de acuerdo con la
presente invención, que consisten del producto del
ejemplo 1 como el componente 1), VeoVa 9 como el componente
2), en presencia del iniciador peroxidicarbonato de di(4-
terbutilciclohexilo) (BCHPC), en las proporciones indicadas
20 en la tabla 1. El producto VeoVa 9 es un producto comercial
que consiste de una mezcla de ésteres de vinilo de ácido
versático 9, comercializado por la compañía Resolution.

Las composiciones de la técnica conocida (A) en
base en bis(carbonato de alilo) de dietilenglicol (BAC de
25 DEG) y el iniciador de peróxido IPP, y la composición (B)

se basa en el producto del ejemplo 2 de la presente invención y el iniciador por peróxidos CHPC, también se indican en la misma Tabla con propósitos comparativos.

5 **Tabla 1**

	Composición	1	2	Comp. A	Comp. B
10	Ejemplo de producto 1 (% en peso)	85	80	---	---
	Veova 9 (% en peso)	15	20	---	---
	BCHPC (moles por 1 kg de solución)	0.075	0.075	---	---
	BAC de DEG (% en peso)	---	---	100	---
15	Ejemplo de producto 2 (% en peso)	---	---	---	100
	Iniciador de polimerización (moles por 1 kg de solución)	---	---	IPP 0.146	CHPC 0.175
20	Color Apha	2	2	1	2
	Viscosidad (25°C, cSt)	39	30	13.7	75
	Índice de refracción (n_D^{20})	1.455	---	1.452	1.461
	Densidad (20°C, g/ml)	1.116	1.099	1.150	1.192

29/11

Las composiciones anteriores son polimerizadas por medio de tratamiento térmico en un horno con circulación de forzada, con un incremento gradual en la temperatura de 40°C a 80°C en 20 horas y las 5 características especificadas en la tabla 2 se determinan en el vidrio orgánico obtenido de esta manera.

Tabla 2

10	Composición	1	2	Comp. A	Comp. B
	Densidad (20°C, g/ml)	1.238	1.220	1.311	1.328
	Contracción %	9.9	9.9	12.1	10.2
15	YI (a)	1.04	0.96	1.5	1.6
	Dureza Rockwell (a)	101	101	100	100
	Resistencia al choque Izod (KJ/m ²)	19.3	16.2	20	30
20	HDT (°C)	53	56	60	61
	n _D ²⁰	1.494	1.489	1.499	1.500
	Susceptibilidad al teñido (15 min a 85°C)	33.4	33.8	35.9	42.9
	Y (Color de la lente)	homogénea	homogénea	homogénea	homogénea

25 (a) 2-hidroxi-4-metoxibenzofenona (0.1% en peso)

agregado. Espesor de la lámina 5 mm.

A partir de un examen de la tabla 2, es evidente que las propiedades de las composiciones 1 y 2 de la presente invención son similares, y en algunos casos son mejores que las de la composición (A) y (B) de la técnica conocida, sin importar la concentración de peróxido en términos molares la cual es de solo la mitad.

En particular, la composición 1, con los mismos valores de dureza y susceptibilidad al teñido, las cuales son propiedades fundamentales en el campo óptico, tiene un valor Y extremadamente favorable.

La eficiencia, alta y sorprendente del iniciador peróxido se demuestra de este modo en la composición de la presente invención, con todas las ventajas tanto de seguridad y económicas debidas a una mayor estabilidad.

EJEMPLO 4

La Tabla 3 también indica, para propósitos comparativos, que las composiciones (C) y (D) contienen como componentes 1) BAC de DEG y BAC de DEG de prepolímero con contracción baja, obtenido al restar el monómero BAC de DEG en presencia de 0.1% de 1,1-di(terbutilperoxi)-3,3,5-trimetilciclohexano, a polimerización controlada a una temperatura de 95°C hasta que se obtiene una viscosidad

3
28

igual a aproximadamente 150 cSt.

Se agregan a estas composiciones VeoVa 9 y el iniciador por peróxido BCHPC en las proporciones especificadas como el componente 2) y 3) de la presente
5 invención, respectivamente.

Las composiciones anteriores se someten a polimerización por medio de tratamiento térmico, como en el ejemplo previo y las características que se muestran en la Tabla 3 se determinan en el vidrio orgánico obtenido de
10 esta manera.

Tabla 3

Composición	Comparativo (C)	Comparativo (D)
BAC del monómero DEG (% en peso)	85	—
15 BAC de prepólímero de DEG (% en peso)	—	85
VeoVa 9 (% en peso)	15	15
BCHPC (moles por 1 kg de solución)	0.075	0.075
Densidad (20°C, g/ml)	1.243	1.254
Contracción, %	11.8	10.4
20 $\gamma_l^{(a)}$	0.78	0.80
Dureza rockwell ^(a)	54	61
HDT (°C)	< 35	36
n_D^{20}	1.485	1.493
Susceptibilidad al tefido (15 min a 80°C)	6.3	no calculable
25 Y (color de la lente)	heterogénea	heterogénea

32
27

(a) 2-hidroxi-4-metoxibenzofenona (0.1% en peso) agregado.

Espesor de la lámina 5 mm.

La Tabla anterior muestra claramente que el vidrio orgánico obtenido a partir de los productos de BAC del monómero de DEG de la técnica conocida y el prepolímero y el iniciador por peróxido BCHPC, también en presencia de VeoVa 9, no tiene propiedades útiles para los propósitos de la presente invención.

En particular, como se menciona en lo anterior, se demuestra es decir, que la composición de la técnica conocida, caracterizada por un valor de contracción y por lo tanto la densidad de los enlaces dobles reactivos similares a los de las composiciones 1) y 2) de la presente invención, no permiten que se obtenga un vidrio orgánico que tenga propiedades adecuadas para aplicación en el campo óptico.

EJEMPLO 5

Las composiciones 3, 4, 5 y 6 polimerizables líquidas se preparan de acuerdo con la presente invención y consisten del producto del Ejemplo 1, acetato de vinilo (VA) o metacrilato de metilo (MMA) e iniciador por peróxidos BCHPC, en las proporciones indicadas en la Tabla 4.

La composición (E) basada en BAC de DEG, VA y

13/2/74

BCHPC también se indica en la misma Tabla, con propósitos comparativos.

Las composiciones anteriores son polimerizadas como se describen en el ejemplo previo y las 5 características que se incluyen en la Tabla 4 se determinan sobre el vidrio orgánico obtenido de esta manera.

Tabla 4

	Composición	3	4	5	6	Compuesto E
10	Examen de producto 1 (% en peso)	90	90	90	90	—
	VA (% en peso)	10	10	10	—	10
	MMA (% en peso)	—	—	—	10	—
	BCHPC moles por 1 kg de solución	0.053	0.058	0.063	0.063	0.063
15	BAC de DEG (% en peso)	—	—	—	—	90
	Densidad (20°C, g/ml)	1.285	1.286	1.286	1.277	—
	Contracción %	11.5	11.6	11.6	11.0	—
	$\gamma_l^{(a)}$	0.94	1.01	1.03	0.98	0.76
20	Dureza Rockwell ^(a)	104	106	106	100	71
	n_D^{20}	1.494	1.494	1.494	1.496	1.497
	Susceptibilidad de tñido (15 min a 85°C),	24.7	31.8	35.7	28.0	5.4
25	Y (color de la lente)	homogé- neo	homogé- neo	homogé- neo	homogé- neo	heterogéneo

34
11

(a) 2-hidroxi-4-metoxibenzofenona (0.1% en peso) agregado.
Espesor de la lámina 5 mm.

La alta eficiencia del catalizador de peróxido se confirma por los datos anteriores, en las composiciones de la presente invención y esto permite que se obtenga un vidrio orgánico que tiene excelentes propiedades ópticas y fisicomecánicas, incluso con concentraciones muy bajas.

EJEMPLO 6

Las composiciones 7 y 8 polimerizables líquidas se preparan de acuerdo con la presente invención, y consisten del producto del ejemplo 1, VeoVa 9 y mezclas de iniciadores por peróxido BCHPC y 1,1-di(teramilperoxi)ciclohexano (TAPC), en las proporciones indicadas en la Tabla 5.

Se preparan lentes neutros que tienen un espesor de 2.4 mm y lentes semiterminados con las composiciones anteriores por medio de polimerización en un baño maría y se determinan las características indicadas en la tabla 5, sobre los lentes obtenidos de esta manera.

Tabla 5

35
27

5	Composición		7		8	
	Ejemplo de producto 1 (% en peso)		85		85	
	VeoVa 9 (% en peso)		15		15	
	BCHPC (moles por 1 kg de solución)		0.05		0 05	
	TAPC (puro, moles por 1 kg de solución)		0.01		0.009	
10	Ciclo de polimerización		45-95°C en 20 horas		48-97°C en 20 horas	
	Productos polimerizados		lentes neutras 2.4	semi- terminados 16 mm	lentes neutras 2.4 mm	semi- terminados 10 mm
	Dureza Rockwell^(a)	tal cual	93	100	91	97
		después de 2 horas de curado a 110°C	96	105	94	104
15	Susceptibilidad al tñido (15 min a 85°C) Y (color de la lente)		35.6 homogéneo	---	30.5 homogéneo	---

20

(a) 2-hidroxí-4-metoxibenzofenona (0.1% en peso) agregado.
Espesor de la lámina 5 mm.

EJEMPLO 7

25



Se preparan las composiciones polimerizables líquidas 9, 10 y 11 de acuerdo con la presente invención, que consisten del producto del Ejemplo 2, VeoVa 9 y el iniciador por peróxidos BPO en las proporciones indicadas en la Tabla 6.

Se prepara para propósitos comparativos una composición análoga de la técnica conocida (Comparativo (F)), en base en BAC o DEG y el iniciador por peróxidos BPO.

10 Se preparan láminas planas utilizando las composiciones anteriores, que tienen un espesor de 5 mm y también lentes neutros con un espesor de 2.4 mm, por medio de polimerización en un baño maría a una temperatura que varía de 55°C a 90°C durante un período de 21 horas y se
15 determinan las características indicadas en la Tabla 6 sobre el vidrio orgánico obtenido de esta manera.

Tabla 6

20

25

37
2/10

Composición		9	10	11	Comparativo F
Ejemplo de producto 2 (% en peso)		98	90	80	—
VeoVa 9 (% en peso)		5	10	20	—
5	BAC de DEG (% en peso)	—	—	—	100
BPO (puro, moles por 1 kg de solución)		0.065	0.050	0.050	0.104
10	YI ^(a) como tal	1.23	1.00	0.81	2.80
	después de 2 horas de curado a 110°C	1.62	1.31	1.24	4.12
10	Dureza Rockwell ^(a) como tal	98	99	97	101
	después de 2 horas de curado a 110°C	99	101	98	99
Susceptibilidad al tefido (30 min a 80°C)		34.6	30.6	35.5	35.0
15	Y (color de la lente)	homogéneo	homogéneo	homogéneo	homogéneo

^(a) 2-hidroxi-4-metoxibenzofenona (0.1% en peso) agregado.

Espesor de la lámina 5 mm.

20 También se determinó la resistencia a radiación UV en la composición No. 9 de la presente invención, después de agregar 0.05% en peso de 2-hidroxi-4-metoxibenzofenona por exposición externa de láminas de espesor de 5 mm.

25 Se evalúa el envejecimiento de los productos

30x
13

polimerizados al medir YI después de intervalos previamente determinados de tiempos de exposición.

Los resultados se muestran en la Tabla 7, que se comparan con las composiciones de la técnica anterior.

5

Tabla 7

10

15

Composición	9	Comparativo F	Comparativo A
Tiempo de exposición (horas)	YI	YI	YI
0	1.42	2.58	1.40
3	1.40	3.49	1.41
7	1.40	4.12	1.40
14	1.44	5.13	1.44
21	1.47	7.35	1.43
50	1.52	9.24	1.44

Un examen de los datos de las Tablas 6 y 7 muestra que los productos polimerizados de la composición 9, objeto de la presente invención, obtenidos con cantidades reducidas de iniciador BPO, tienen valores mucho mejores tanto de YI como de resistencia a radiación UV con respecto a la composición (F) de la técnica conocida y similar a la de la composición comparativa (A) de la técnica conocida que contiene el iniciador peróxido IPP y por lo tanto permite su uso en el campo óptico.

35/50

EJEMPLO 8

Se preparan composiciones polimerizables líquidas 12 y 13 de acuerdo con la presente invención, que consisten del producto del Ejemplo 1, VeoVa 10 y el iniciador por peróxidos BPO en la proporción indicada en la Tabla 8.

Se prepara una composición análoga para propósitos comparativos (Comparativo (G)), en base en el producto del Ejemplo 1 y el iniciador por peróxidos BPO, sin el componente 2) de la presente invención.

Se preparan láminas planas utilizando las composiciones anteriores, que tienen un espesor de 5 mm y 3 mm y también lentes neutros con un espesor de 2.4 mm, por medio de polimerización en un baño maría con un incremento gradual de la temperatura, de 55°C a 90°C durante un período de 21 horas y las características indicadas en la Tabla 8 se determinan en el vidrio orgánico obtenido de esta manera.

20

Tabla 8

25

40
54

	Composición	12	13	Comp. G
	Producto del Ejemplo 1 (% en peso)	90	70	100
	Veova 10 (% en peso)	10	30	---
5	BPO puro (moles por 1 kg de solución)	0.050	0.050	0.050
	Densidad (20°C, g/ml)	1.257	1.190	1.288
	Contracción, %	10.7	11.2	9.6
	YI ^(a)	1.20	0.97	2.11
10	Dureza Rockwell ^(a)	99	90	78
	Resistencia al choque Izod (KJ/m ²)	15.6	10.2	12.3
	HDT (°C)	56	50	50
	N ^D ₂₀	1.496	1.493	1.499

15

^(a) 2-hidroxi-4-metoxibenzofenona (0.1% en peso) agregado.

Espesor de la lámina 5 mm.

Un examen de los datos de la Tabla 8 muestra las buenas propiedades de las composiciones de la presente invención con respecto a la composición sin el componente 2).

En particular, el valor YI es extremadamente favorable.

4/10
#

REIVINDICACIONES

1. Una composición líquida la cual puede experimentar polimerización por radicales en vidrio orgánico, que comprende los siguientes componentes: 1) el producto obtenido de la transesterificación de carbonato de dialilo (A) con una combinación de uno o más dioles alifáticos lineales o ramificados (B), que contienen de tres a diez átomos de carbono en la molécula, con un poliol alifático lineal o ramificado (C), que contiene de 4 a 20 átomos de carbono y de 3 a 6 grupos hidroxilo en la molécula, con la condición de que el poliol (C), no sea isocianurato de tris(hidroxietilo); el componente 1) está presente en una concentración total que varía de 70 a 100% en peso con respecto al peso total de la mezcla de componentes 1) y 2); 2) uno o más comonómeros del tipo acrílico, metacrílico, vinílico o alílico y mezclas de los mismos, en una concentración total que varía de 0 a 30% en peso con respecto al peso total de la mezcla de componentes 1) y 2); 3) un iniciador de polimerización o una mezcla de dos o más iniciadores de polimerización, estables a temperatura ambiente, que pertenecen al grupo de peróxido sin que se seleccionan de peroxidicarbonato de di(4-terbutilciclohexilo) (BCHPC) y peróxido de dibenzoilo, en una concentración total que varía de 0.03 a 1 moles por

42
~~41~~

1 kg de composición final, con la condición de que cuando está ausente el componente 2), se utiliza peroxidicarbonato de di(4-terbutilciclohexilo) (BCHPC) en combinación con peróxido de dibenzoilo.

5 2. La composición como se describe con la reivindicación 1, caracterizada porque la proporción molar $A/(B+C)$ varía de 2/1 a 5/1 y la cantidad de (C) en la mezcla (B+C) es igual a o menor de 25% en peso respecto al total de la mezcla (B+C).

10 3. La composición como se describe con la reivindicación 1, caracterizada porque la proporción molar $A/(B+C)$ varía de 2.5/1 a 4/1 y la cantidad (C) en la mezcla (B+C) varía de 5% en peso a 20% en peso respecto al peso total de la mezcla (B+C).

15 4. La composición como se describe con la reivindicación 1, caracterizada porque los dioles (B) son dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,3-propanodiol, neopentilglicol, dipropilenglicol, 2,2,4-trimetil-1,3-
20 pentanodiol y 1,4-ciclohexanodimetanol.

5. La composición como se describe con la reivindicación 4, caracterizada porque los dioles son dietilenglicol y neopentilglicol.

25 6. La composición como se describe con la reivindicación 1, caracterizada porque los polioles (C) son

43
27
X

pentaeritrito, trimetilpropano, dipentaeritrito, di-trimetilolpropano.

7. La composición como se describe con la reivindicación 6, caracterizada porque los polioles (C) son
5 pentaeritrito y trimetilolpropano.

8. La composición como se describe con cualquiera de las reivindicaciones previas, caracterizada porque el componente 1) se obtiene a partir de carbonato de dialilo (A) y la mezcla (B+C), que opera bajo condiciones
10 de transesterificación a una temperatura que varía de 80 a 160°C en presencia de un catalizador de tipo alcalino, eliminando continuamente el alcohol alílico el cual se forma como subproducto de reacción.

9. La composición como se describe con la
15 reivindicación 8, caracterizada porque la transesterificación se lleva a cabo a una temperatura que varía de 90 a 130°C y el catalizador alcalino se selecciona de hidróxidos, carbonatos y alcoholatos de metales alcalinos, bases orgánicas, resinas de intercambio iónico
20 básicas.

10. La composición como se describe con la reivindicación 9, caracterizada porque el catalizador se selecciona de hidróxido de sodio, carbonato de sodio y metilato de sodio.

25 11. La composición como se describe con

cualquiera de las reivindicaciones anteriores 8 a 10, caracterizada porque el catalizador se utiliza en una cantidad por lo menos igual a 1 ppm (partes por millón, en peso) con respecto a la suma de los pesos de los
5 componentes (B+C).

12. La composición como se describe con la reivindicación 11, caracterizada porque el catalizador se utiliza en cantidades que varían de 0.01% a 0.3% en peso.

13. La composición como se describe con
10 cualquiera de las reivindicaciones anteriores 8 a 12, caracterizada porque la reacción de transesterificación se lleva a cabo a valores de presión que varían de 60 mbar a 1030 mbar y por tiempos de reacción de entre 0.5 y 20 horas.

15 14. La composición como se describe con la reivindicación 13, caracterizada porque la reacción de transesterificación se lleva a cabo a valores de presión que varían de 60 a 500 mbar.

20 15. La composición como se describe con la reivindicación 13, caracterizada porque la reacción de transesterificación se lleva a cabo con tiempos de reacción que varían de 0.5 a 3 horas.

25 16. La composición como se describe con la reivindicación 1, caracterizada porque el componente 2) se selecciona de metacrilato de metilo, acetato de vinilo,

ésteres de vinilo de ácidos versáticos 9 y 10 conocidos en el mercado como VeoVa 9 y VeoVa 10, cianurato de trialilo, isocianurato de trialilo, maleato de dialilo, fumarato de dialilo, isoftalato de dialilo, tereftalato de dialilo y
5 mezclas de los mismos.

17. La composición de conformidad con la reivindicación 1, caracterizada porque el componente 2) está presente en una concentración total que varía de 1 a 20% en peso en la mezcla de componentes 1) y 2).

10 18. La composición como se describe con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque contiene una o más aditivos convencionales, tales como antioxidantes, estabilizantes a la luz, lubricantes, tintes, pigmentos, sustancias que
15 absorben radiación UV, sustancias que absorben radiación IR y similares, en una cantidad total en cualquier caso no mayor de 1 parte en peso por cada 100 partes en peso de las composiciones.

19. La composición como se describe con cualquiera de las reivindicaciones anteriores,
20 caracterizada porque se transforma en el vidrio orgánico relevante al operar a una temperatura que varía de 30 a 120°C, con tiempos de polimerización que varían de 1 hora a 100 horas.

25 20. Vidrio orgánico que se obtiene por la

46
7

polimerización de una composición como se describe en cualquiera de las reivindicaciones anteriores.

21. Lentes oftálmicas, vidrios para el sol, cubiertas protectoras, pantallas de presentación, múltiples
5 y paneles solares y fotovoltaicos, sustratos para discos ópticos, paneles de presentación y terminales de video, las cuales se pueden obtener por el procesamiento del vidrio orgánico como se describe en la reivindicación 20

|||||

47

RESUMEN

Se describe una composición líquida la cual puede experimentar polimerización por radicales y formar un vidrio orgánico, la composición comprende: 1) el producto que se obtiene de la transesterificación de carbonato de dialilo (A) con una combinación de uno o más dioles alifáticos lineales o ramificados (B) que contienen de tres a diez átomos de carbono en la molécula, con un poliol alifático lineal o ramificado (C), que contiene de cuatro a veinte átomos de carbono y de tres a seis grupos hidroxilo en la molécula, en una concentración total que varía de 70 a 100% en peso con respecto al peso total de la mezcla de componentes 1) y 2); 2) uno o más comonómeros del tipo acrílico, metacrílico, vinílico o alílico y mezclas de los mismos, en una concentración total que varía de 0 a 30% en peso con respecto al peso total de la mezcla de componentes 1) y 2); 3) un iniciador de polimerización o una mezcla de dos o más iniciadores de polimerización, estables a temperatura ambiente, que pertenecen al grupo de peróxidos, en una concentración total que varía de 0.03 a 0.1 moles por 1 kg de composición final.

PATENT COOPERATION TREATY

ING. B. & Z. Milano

25 MAR. 2005

PCT

18

From the
INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINING AUTHORITY

To:

DE GREGORI, Antonella
Ing. Barzanò & Zanardo Milano S.p.A
Via Borgonuovo, 10
I-20121 Milan
ITALIE

NOTIFICATION OF TRANSMITTAL OF THE INTERNATIONAL PRELIMINARY REPORT ON PATENTABILITY (PCT Rule 71.1)

Date of mailing
(day/month/year)

17.03.2005

Applicant's or agent's file reference
Cal 87701

IMPORTANT NOTIFICATION

International application No.
PCT/EP2004/003673

International filing date (day/month/year)
06.04.2004

Priority date (day/month/year)
11.04.2003

Applicant

GREAT LAKES CHEMICAL (EUROPE) GMBH

1. The applicant is hereby notified that this International Preliminary Examining Authority transmits herewith the international preliminary report on patentability and its annexes, if any, established on the international application.
2. A copy of the report and its annexes, if any, is being transmitted to the International Bureau for communication to all the elected Offices.

3. Where required by any of the elected Offices, the International Bureau will prepare an English translation of the report (but not of any annexes) and will transmit such translation to those Offices.

4. REMINDER

The applicant must enter the national phase before each elected Office by performing certain acts (filing translations and paying national fees) within 30 months from the priority date (or later in some Offices) (Article 39(1)) (see also the reminder sent by the International Bureau with Form PCT/IB/301).

Where a translation of the international application must be furnished to an elected Office, that translation must contain a translation of any annexes to the international preliminary report on patentability. It is the applicant's responsibility to prepare and furnish such translation directly to each elected Office concerned.

For further details on the applicable time limits and requirements of the elected Offices, see Volume II of the PCT Applicant's Guide.

The applicant's attention is drawn to Article 33(5), which provides that the criteria of novelty, inventive step and industrial applicability described in Article 33(2) to (4) merely serve the purposes of international preliminary examination and that "any Contracting State may apply additional or different criteria for the purposes of deciding whether, in that State, the claimed inventions is patentable or not" (see also Article 27(5)). Such additional criteria may relate, for example, to exemptions from patentability, requirements for enabling disclosure, clarity and support for the claims.

Name and mailing address of the international preliminary examining authority:



European Patent Office - P.B. 5818 Patentlaan 2
NL-2280 HV Rijswijk - Pays Bas
Tel. +31 70 340 - 2040 Tlx 31 651 epo nl
Fax +31 70 340 - 3018

Authorized Officer

Dekker, M

Tel. +31 70 340-4048



PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY REPORT ON PATENTABILITY

(Chapter II of the Patent Cooperation Treaty)

(PCT Article 36 and Rule 70)

58
49

Applicant's or agent's file reference Cal 87701		FOR FURTHER ACTION		See Form PCT/PEA/16
International application No. PCT/EP2004/003673		International filing date (day/month/year) 06.04.2004	Priority date (day/month/year) 11.04.2003	
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C08F218/00, G02B1/04				
Applicant GREAT LAKES CHEMICAL (EUROPE) GMBH				
1. This report is the International preliminary examination report, established by this International Preliminary Examining Authority under Article 35 and transmitted to the applicant according to Article 36. 2. This REPORT consists of a total of 7 sheets, including this cover sheet. 3. This report is also accompanied by ANNEXES, comprising: a. ☒ sent to the applicant and to the International Bureau) a total of 6 sheets, as follows: ☐ sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis of this report and/or sheets containing rectifications authorized by this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions). ☐ sheets which supersede earlier sheets, but which this Authority considers contain an amendment that goes beyond the disclosure in the international application as filed, as indicated in item 4 of Box No. I and the Supplemental Box. b. ☐ (sent to the International Bureau only) a total of (indicate type and number of electronic carrier(s)) , containing a sequence listing and/or tables related thereto, in computer readable form only, as indicated in the Supplemental Box Relating to Sequence Listing (see Section 802 of the Administrative Instructions).				
4. This report contains indications relating to the following items: ☒ Box No. I Basis of the opinion ☐ Box No. II Priority ☐ Box No. III Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability ☐ Box No. IV Lack of unity of invention ☒ Box No. V Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement ☐ Box No. VI Certain documents cited ☒ Box No. VII Certain defects in the international application ☐ Box No. VIII Certain observations on the international application				
Date of submission of the demand 08.11.2004		Date of completion of this report 17.03.2005		
Name and mailing address of the International preliminary examining authority:  European Patent Office - P.B. 5816 Patentlaan 2 NL-2280 HV Rijswijk - Pays Bas Tel. +31 70 340 - 2040 Tx: 31 651 epo nl Fax: +31 70 340 - 3018		Authorized Officer Stabel, A Telephone No. +31 70 340-4158 		

**INTERNATIONAL PRELIMINARY REPORT
ON PATENTABILITY**

International application No.
PCT/EP2004/003673

4/8
50

Box No. 1 Basis of the report

1. With regard to the language, this report is based on the international application in the language in which it was filed, unless otherwise indicated under this item.
- ☐ This report is based on translations from the original language into the following language, which is the language of a translation furnished for the purposes of:
- ☐ International search (under Rules 12.3 and 23.1(b))
 - ☐ publication of the international application (under Rule 12.4)
 - ☐ International preliminary examination (under Rules 55.2 and/or 55.3)
2. With regard to the elements* of the international application, this report is based on *(replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report)*:

Description, Pages

1-34 as originally filed

Claims, Numbers

1-21 filed with telefax on 09.11.2004

- ☐ a sequence listing and/or any related table(s) - see Supplemental Box Relating to Sequence Listing
3. ☐ The amendments have resulted in the cancellation of:
- ☐ the description, pages
 - ☐ the claims, Nos.
 - ☐ the drawings, sheets/figs
 - ☐ the sequence listing (*specify*):
 - ☐ any table(s) related to sequence listing (*specify*):
4. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments annexed to this report and listed below had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).
- ☐ the description, pages
 - ☐ the claims, Nos.
 - ☐ the drawings, sheets/figs
 - ☐ the sequence listing (*specify*):
 - ☐ any table(s) related to sequence listing (*specify*):

* If item 4 applies, some or all of these sheets may be marked "superseded."

**INTERNATIONAL PRELIMINARY REPORT
ON PATENTABILITY**

International application No.
PCT/EP2004/003673

51

Box No. V Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Yes: Claims	1-21
	No: Claims	
Inventive step (IS)	Yes: Claims	
	No: Claims	1-21
Industrial applicability (IA)	Yes: Claims	1-21
	No: Claims	

2. Citations and explanations (Rule 70.7):

see separate sheet

Box No. VII Certain defects in the international application

The following defects in the form or contents of the international application have been noted:

see separate sheet

Reference is made to the following document/s/:

- D1: EP-A-0 473 163 (ENICHEM SINTESI) 4 March 1992 (1992-03-04)
D3: WO 01/25301 A (GREAT LAKES CHEMICAL EUROP GMB ; GIROLDINI
WILLIAM (IT); CRISCI LUCIAN) 12 April 2001 (2001-04-12)

Re Item V

A Amendments

The amendments made are not complying with Article 19(2) / 34(2)(b) PCT and PCT International Preliminary Examination Guidelines (A20.21 which refers to the EPO Guidelines for examination); in particular the disclaimer "with the proviso that polyol C is not tris(hydroxy-ethyl) isocyanurate" is not allowable under Article 123(2) EPC (see also EPC Guidelines C VI 5.3.11 and decisions G01/03 and G02/03).
A positive formulation naming polyols from which *can* be selected, would be allowable under Article 19(2) / 34(2)(b) PCT.

B Novelty¹

D1 discloses a liquid polymerizable composition for organic glass used in ophthalmic lenses (page 2 line 7) comprising

- the product obtained by the transesterification of diallyl carbonate with a mixture comprising di-ethylene glycol and tris(hydroxyethyl) isocyanurate/or pentaerythritol
- and
- di-benzoyl peroxide as a free radical initiator in quantity of 0.08-0.33 mol/kg (2-8

¹ examined as if a positive formulation of the disclaimer had been used, namely allowing one of pentaerythrite, trimethylpropane, dipentaerythrite or di - trimethylol propane; otherwise D2 (US-A-5286816) remains novelty destroying for claims 1-6, 8-15 and 18-20

wt %) (see claim 8). The transesterification conditions (temperature range, catalyst, amount of catalyst, pressure and reaction time) are given in EP0302537 col. 2 lines 37-67 cited in D1 (page 3 lines 20-24). In example 4 (product (D)), the ratio of pentaerythritol to di-ethylene glycol is 25:75 wt. % and the ratio diallyl carbonate to diol/polyol is 5:1. The composition can further comprise an additional co-monomer (0-25 wt. %) of eg. acrylic, vinylic, allylic or methacrylic type; one example being vinyl acetate (claim 7).

The subject matter of claim 1 *differs* from the disclosure of D1 in that the concentration of radical polymerization initiator (BCHPC and/or di benzoyl peroxide) is limited to 0.03-0.1 mol/kg of final composition, while the range in D1 is limited to 0.08-0.33 mol/kg (claim 8). The man skilled in the art when not confronted with the task of solving a particular problem, but to reproduce the teaching of D1, would not seriously contemplate to work in the overlapping range² of 0.08-0.1 for the following reasons:

(i) The range 0.08-0.33 disclosed in claim 8 is given for a polymerization initiator, while in claim 9 of D1 the range is limited to 0.12-0.24 mol/kg for the specific family of peroxide initiators to which both compounds of claim 1 of the present application belong; thus no overlap with the claimed range.

(ii) All the examples given in D1 use 0.17 mol/kg which lies outside the range of present claim 1.

The subject matter of claims 1-21 is therefore considered novel.

C Inventive Step

C.1 The *effect* of the difference between the subject matter of claims 1, 2, 4-16, 18-21 and D1 is that the yellowness is smaller when less peroxide is used, while maintaining sufficient mechanical properties of the organic glass.

The remaining *problem* to be solved can be considered to be how to reduce yellowness, while maintaining the necessary mechanical properties of the organic glass.

It is obvious to the man skilled in the art starting from the teaching of D1 to reduce the

²cf. also T26/85

amount of peroxide initiator in order to solve the remaining technical problem mentioned above for the following reasons:

It has been disclosed in D1 that the long known problem that organic glass produced according to the known techniques has various deficiencies mainly due to the excessive degree of colouring (generally yellow) which it acquires during the polymerization stage of the relative monomers, caused by the organic peroxides used as catalysts (page 2, lines 9-11), has been solved by adding a small quantity of a free aliphatic polyol to the liquid compositions to be polymerized, made up of or containing at least one bis(allyl carbonate) of diethylene glycol or at least one poly(allyl carbonate) of a di- or poly-hydroxy alcohol (page 2 lines 17-20).

D1 further discloses that the addition of a free aliphatic polyol does not interfere in any way with the other characteristics of the polymerized products, particularly its thermal and mechanical properties.

The man skilled in the art, starting from the teaching of D1 including the examples thereof which show indeed a generally higher Yellow Index but also an increased Rockwell Hardness when compared to the examples of the present application, would when trying to reduce the yellowness without losing too much of the mechanical properties, simply by *routine experiments* gradually reduce the amount of peroxide initiator and thereby fall inevitably into the range claimed by the applicant. The man skilled in the art would expect that starting from the examples in D1, he would by reducing the peroxide concentration obtain an organic glass with a reduced yellowness and a decreased hardness, thereby getting indeed closer to the yellowness and hardness values of the present application.

C.2 D2 discloses a liquid polymerizable composition for organic glass comprising

- the product obtained by the transesterification of diallyl carbonate with a mixture comprising di-ethylene glycol and tris(hydroxyethyl) isocyanurate

and

- di-benzoyl peroxide as a free radical initiator in quantity of 0.04-0.25 mol/kg (1-6 wt %) (see claim 4). The composition can further comprise an additional co-monomer (0-25 wt. %) of eg. acrylic, vinylic, allylic or methacrylic type; one example being vinyl acetate (claim 7). The ratio of the sum of the diols and the diallyl carbonate is higher than 3/1 and the amount of polyol with respect to the diols is 10 - 40% (see claim 1).

The transesterification conditions (temperature range, catalyst, amount of catalyst, pressure and reaction time) are given (claims 3, 5 and 6 and col. 2 lines 38-66).

The *difference* with the subject matter of claims 1-6, 8-15 and 18-20 is that the polyol is one of pentaerythrite, trimethylpropane, dipentaerythrite or di - trimethylol propane. The *effect* thereof is not recognisable to the international preliminary examination authority. The *problem* to be solved consist therefor in providing an alternative polyol in an organic glass composition further based on a transesterification product of di allyl carbonate and aliphatic diols.

The choice of one of the above mentioned polyols is merely one of several straightforward possibilities from which the skilled person would select, in accordance with circumstances, *without the exercise of inventive skill*, in order to solve the problem posed (cf. e.g. D1 and D3).

C.3 Objection due to lack of inventive step as set out under B.1 of the our written opinion dated 16.07.2004 against the subject matter of claim 17 is maintained.

The subject matter of claims 1-21 does not meet the requirements of Article 33(3) PCT with respect to inventive step.

D Industrial applicability

The subject matter of claims 1-21 meets the requirements of Article 33(4) PCT with respect to industrial applicability.

CLAIMS

1. A liquid composition which can undergo radicalic polymerization into organic glass comprising the following components:

- 5 1) the product obtained from the transesterification of diallyl carbonate (A) with a blend of one or more linear or branched aliphatic diols (B), containing from three to ten carbon atoms in the molecule, with a linear or branched aliphatic polyol (C), containing from four to
10 twenty carbon atoms and from three to six hydroxyl groups in the molecule with the proviso that polyol (C) is not tris(hydroxy-ethyl) isocyanurate; said component 1) being present in an overall concentration ranging from 70 to 100% by weight with respect to the total weight of the
15 mixture of components 1) and 2);
- 2) one or more co-monomers of the acrylic, methacrylic, vinylic or allylic type and mixtures thereof, in an overall concentration ranging from 0 to 30% weight with respect to the total weight of the mixture of components
20 1) and 2);
- 3) a polymerization initiator or a mixture of two or more polymerization initiators, stable at room temperature, belonging to the group of peroxides and selected from di(4-t-butyl-cyclohexyl)peroxy-dicarbonate (BCHPC) and
25 dibenzoyl-peroxide, in an overall concentration ranging

5/8

from 0.03 to 0.1 moles per 1 kg of final composition, with the proviso that when component 2) is absent, di(4-t-butyl-cyclohexyl)peroxy-dicarbonate (BCHPC) is used in combination with dibenzoyl-peroxide.

5. 2. The composition according to claim 1, characterized in that the molar ratio A/(B+C) ranges from 2/1 to 5/1 and the amount of (C) in the mixture (B+C) is equal to or lower than 25% by weight on the total of said mixture (B+C).
- 10 3. The composition according to claim 1, characterized in that the molar ratio A/(B+C) ranges from 2.5/1 to 4/1 and the amount of (C) in the mixture (B+C) ranges from 5% weight to 20% by weight on the total weight of said mixture (B+C).
- 15 4. The composition according to claim 1, characterized in that the diols (B) are diethylene glycol, triethylene glycol, tetraethylene glycol, 1,4-butanediol, 1,6-hexanediol, 1,3-propanediol, neopentyl glycol, dipropylene glycol, 2,2,4-trimethyl-1,3-pentanediol, 1,4-cyclohexane dimethanol.
- 20 5. The composition according to claim 4, characterized in that the diols are diethylene glycol and neopentyl glycol.
6. The composition according to claim 1, characterized in that the polyols (C) are pentaerythrite, trimethyl
- 25

propane, dipentaerythrite, di-trimethylol propane. ~~7~~
~~tris(hydroxy ethyl) isocyanurate.~~

7. The composition according to claim 6, characterized
in that the polyols (C) are pentaerythrite, trimethylol
5 propane.

8. The composition according to any of the previous
claims, characterized in that component 1) is obtained
starting from diallyl carbonate (A) and the mixture
(B+C), operating under transesterification conditions, at
10 a temperature ranging from 80 to 160°C, in the presence
of an alkaline-type catalyst, continuously eliminating
the allyl alcohol which is formed as reaction by-product.

9. The composition according to claim 8, characterized
in that the transesterification is carried out at a tem-
15 perature ranging from 90 to 130°C and the alkaline cata-
lyst is selected from hydroxides, carbonates and alcoh-
olates of alkaline metals, organic bases, basic ion ex-
change resins.

10. The composition according to claim 9, characterized
20 in that the catalyst is selected from sodium hydroxide,
sodium carbonate, sodium methylete.

11. The composition according to any of the previous
claims from 8 to 10, characterized in that the catalyst
is used in an amount at least equal to 1 ppm (parts per
25 million by weight) with respect to the sum of the weights

5/8

of components (B+C).

12. The composition according to claim 11, characterized in that the catalyst is used in amounts ranging from 0.01% to 0.3% weight.

5 13. The composition according to any of the previous claims from 8 to 12, characterized in that the transesterification reaction is carried out at pressure values ranging from 60 mbar to 1030 mbar and for reaction times of between 0.5 and 20 hours.

10 14. The composition according to claim 13, characterized in that the transesterification reaction is carried out at pressure values ranging from 60 to 500 mbar.

15 15. The composition according to claim 13, characterized in that the transesterification reaction is carried out with reaction times ranging from 0.5 to 3 hours.

16. The composition according to claim 1, characterized in that component 2) is selected from methyl methacrylate, vinyl acetate, vinyl esters of versatic acids 9 and 10 known on the market as VeoVa 9 and VeoVa 10, triallyl cyanurate, triallyl isocyanurate, diallyl maleate, diallyl fumarate, diallyl isophthalate, diallyl terephthalate and mixtures thereof.

17. The composition according to claim 1, characterized in that component 2) is present in an overall concentration ranging from 1 to 20% weight in the mixture of Com-

~~25. The composition according to claim 19, characterized in that the perketal is 1,1-di(t-amyl peroxy) cyclohex-~~

68

ponents 1) and 2).

~~18. The composition according to claim 1, characterized in that component 3) is selected from peroxides having a storage temperature not lower than +15°C.~~

5 ~~19. The composition according to claim 1, characterized in that the peroxides are selected from dialkyl-peroxydicarbonates, diacyl peroxides and/or perketals.~~

~~20. The composition according to claim 19, characterized in that the dialkyl-peroxydicarbonates are di(4-t-butylcyclohexyl)peroxydicarbonate and dimyristyl-peroxydicarbonate.~~

10

~~21. The composition according to claim 19, characterized in that the dialkyl-peroxydicarbonate is di(4-t-butylcyclohexyl)peroxydicarbonate (BCHPC).~~

15 ~~22. The composition according to claim 19, characterized in that the diacyl peroxides are dibenzoyl peroxide, didecanoyl peroxide and dilauroyl peroxide.~~

~~23. The composition according to claim 19, characterized in that the diacyl peroxide is dibenzoyl peroxide.~~

20 ~~24. The composition according to claim 19, characterized in that the perketals are 1,1-di(t-butyl peroxy) cyclohexane, 1,1-di(t-butyl peroxy)3,3,5-trimethyl cyclohexane, 1,1-di(t-amyl peroxy) cyclohexane.~~

~~25. The composition according to claim 19, characterized in that the perketal is 1,1-di(t-amyl peroxy) cyclohexane.~~

25

6/2

and-

26. ~~The composition according to claim 1, characterized in that, when component 2) is absent, the diacyl peroxides and/or perketals are used in combination with dialkyl peroxy dicarbonates.~~

18. 27. The composition according to any of the previous claims, characterized in that it contains one or more conventional additives, such as antioxidants, light stabilizers, lubricants, dyes, pigments, UV-absorbers, IR-absorbers, and similar, in a total amount in any case not higher than 1 part by weight for every 100 parts by weight of the compositions.

19. 28. The composition according to any of the previous claims, characterized in that it is transformed into the relevant organic glass by operating at a temperature ranging from 30 to 120°C, with polymerization times varying from 1 hour to 100 hours.

20. 29. Organic glass obtained by the polymerization of a composition according to any of the previous claims.

21. 30. Ophthalmic lenses, sun glasses, protective shields, display windows, manifolds and solar and photovoltaic panels, substrates for optical disks, display panels and video-terminals which can be obtained by the processing of the organic glass according claim 20. 29.

25

TRATADO DE COOPERACIÓN DE PATENTES

De la
AUTORIDAD EXAMINADORA PRELIMINAR INTERNACIONAL

Para: DE GREGORI, Antonella Ing. Barzanò & Zanardo Milano S.p.A. Via Borgonuovo, 10 I-20121 Milán ITALIA		PCT NOTIFICACIÓN DE TRANSMISIÓN DEL REPORTE DE EXAMEN INTERNACIONAL PRELIMINAR (Regla PCT 71.1)	
		Fecha de envío por correo (día/mes/año) 17.03.2005	
Referencia del archivo del solicitante o agente Cal 87701		NOTIFICACIÓN IMPORTANTE	
Solicitud internacional No. PCT/EP2004/003673	Fecha de presentación internacional (día/mes/año) 06.04.2004	Fecha de prioridad (día/mes/año) 11.04.2003	
Solicitante GREAT LAKES CHEMICAL (EUROPE) GMBH			

1. Por la presente se notifica al solicitante que la Autoridad Examinadora Preliminar Internacional transmite con la presente el reporte de examen preliminar internacional y sus anexos, en caso de haberlos, establecido en la solicitud internacional.

2. Se está transmitiendo una copia del reporte y sus anexos, en caso de haberlos, a la Oficina Internacional para comunicación a todas las oficinas seleccionadas.

3. Cuando se requiera por cualquiera de las oficinas seleccionadas, la Oficina Internacional preparará una traducción en inglés del reporte (pero no de cualquiera de sus anexos) y transmitirá dicha traducción a esas oficinas.

4. RECORDATORIO

El solicitante debe introducir la suma nacional antes de que cada Oficina Seleccionada realice ciertos actos (presentación de traducciones y pagos de derechos nacionales) en los siguientes 30 meses a partir de la fecha de prioridad (o posteriormente en algunas oficinas) (Artículo 39(1)) (véase también el recordatorio enviado por la Oficina Internacional con la Suma PCT/IB/301).

Cuando una traducción de la solicitud internacional debe ser proporcionada a una Oficina seleccionada, dicha traducción debe contener una traducción de cualquier anexo al reporte de examen preliminar internacional. Es responsabilidad del solicitante preparar y proporcionar dicha traducción directamente a cada una de las Oficinas seleccionadas involucradas.

Para detalles adicionales respecto a los límites de tiempo aplicables y los requerimientos de las oficinas seleccionadas, véase el Volumen II de la Guía del Solicitante de PCT.

Se llama la atención del solicitante al artículo 33(3) el cual establece que los criterios de novedad, etapa inventiva y aplicabilidad industrial descritos en el artículo 33(2) a (4) únicamente sirven a los propósitos del examen preliminar internacional y que "cualquier estado contratante puede aplicar criterios adicionales o diferentes para los propósitos de decidir si, en dicho estado, las invenciones reclamadas son patentables o no" (véase también el Artículo 27(3)). Tales criterios adicionales se pueden resolver, por ejemplo, con excepciones de patentabilidad, requerimientos para habilitar descripción, claridad y fundamento para las reivindicaciones.

Nombre y dirección postal de la autoridad examinadora preliminar internacional (SELLO) Oficina Europea de Patentes, - P.B. 5818 Patentkan 2 NL-2280 HV Rijswijk - Países Bajos Tel. +31 70 340 - 2040 Tlx 31 651 epo nl Fax: +31 70 340 - 3016	Funcionario Autorizado Dekker, M (SELLO) Teléfono +31 70 340-4046
---	---

63
2
6

TRATADO DE COOPERACIÓN EN MATERIA DE PATENTES
PCT
REPORTE PRELIMINAR INTERNACIONAL RESPECTO A LA PATENTABILIDAD
(Capítulo II del Tratado de Cooperación en Materia de Patentes)
(PCT Artículo 36 y Regla 70)

Archivo de referencia del solicitante o agente Cal 87701	PARA ACCIÓN ADICIONAL Véase Forma PCT/IPEA/416	
Solicitud Internacional No.	Fecha de presentación internacional (día/mes/año)	Fecha de prioridad (día/mes/año)
PCT/EP2004/003673	06.04.2004	11.04.2003
Clasificación de Patente Internacional (IPC) o clasificación nacional e IPC C08F218/00, G02B1/04		
Solicitante GREAT LAKES CHEMICAL (EUROPE) GMBH		

1. Este reporte es el reporte de examen preliminar internacional, establecido por esta Autoridad Examinadora Preliminar Internacional bajo el Artículo 35 y transmitido al solicitante de acuerdo al Artículo 36.
2. Este REPORTE consiste de un total de 7 hojas, incluyendo esta hoja de cubierta.
3. Este reporte también está acompañado por ANEXOS, que comprenden:
- a. ☒ (enviar al solicitante y a la oficina internacional) un total de hojas, como sigue:
- ☐ hojas de la descripción, reivindicaciones o dibujos los cuales se han enmendado y son la base de este reporte u hojas que contienen rectificaciones autorizadas por esta autoridad (véase Regla 70.16 y Sección 607) de las instrucciones administrativas).
- ☐ hojas las cuales sustituyen a las hojas anteriores, pero las cuales esta autoridad considera que contienen una enmienda que sobrepasa la descripción en la solicitud internacional como se presentó, tal y como se indica en el inciso 4 del cuadro No. I y el cuadro suplementario
- b. ☐ (enviar únicamente a la oficina internacional) un total de (indique tipo y número de portadores electrónicos), que contiene una lista de secuencia o tablas relacionadas con la misma, únicamente en una forma legible en computadora, como se indica en el cuadro suplementario en relación a una lista de secuencias (véase la Sección 802 de las instrucciones administrativas)
4. Este reporte contiene indicaciones en relación a los siguientes incisos:
- ☒ Cuadro No. I Base del reporte
- ☐ Cuadro No. II Prioridad
- ☐ Cuadro No. III Carencia de establecimiento de la opinión con respecto a la novedad, etapa inventiva y aplicabilidad industrial
- ☐ Cuadro No. IV Carencia de la unidad de invención
- ☒ Cuadro No. V Declaración razonada bajo el Artículo 35(2) con respecto a la novedad, etapa inventiva o aplicabilidad industrial; citas y explicaciones que fundamentan tal declaración
- ☐ Cuadro No. VI Ciertos documentos mencionados
- ☒ Cuadro No. VII Ciertos defectos en la solicitud internacional
- ☐ Cuadro No. VIII Ciertas observaciones en la solicitud internacional

Fecha de envío de la demanda 09.11.2004	Fecha de completado de este reporte 17.03.2005
Nombre y dirección postal de la autoridad examinadora preliminar internacional: (SELLO) Oficina Europea de Patentes - P.B. 5818 Patentamt 2 NL-2280 HV Rijswijk - Países Bajos Tel. +31 70 340 - 2040 Tlx 31 651 epo nl Fax +31 70 340 - 3018	Funcionario autorizado Stabel, A (SELLO) Teléfono No. +31 70 340-4158

Forma PCT/IPEA/409 (hoja de cubierta) (Enero del 2004)

REPORTE PRELIMINAR INTERNACIONAL
SOBRE PATENTABILIDAD

Solicitud Internacional No.
PCT/EP2004/003673

Cuadro No. I Bases del reporte

1. Con respecto al idioma, este reporte se basa en la solicitud internacional en el idioma en el cual se presentó, a menos que se indique de otra manera bajo este inciso

☐ Este reporte se basa en la traducción del idioma original al siguiente idioma _____, el cual es el idioma de una traducción presentada para los propósitos de:

☐ búsqueda internacional (bajo las Reglas 12.3 y 23.1(b))

☐ publicación de la solicitud internacional (bajo la Regla 12.4)

☐ examen preliminar internacional (bajo las Reglas 55.2 o 55.3)

2. Con respecto a los elementos de la solicitud internacional, este reporte se basa en (*hojas de sustitución las cuales hayan sido proporcionada a la oficina receptora en respuesta a una indicación bajo el Artículo 14 se mencionan en este reporte como "presentadas originalmente" y no se anexan a este reporte*):

Descripción, páginas

1-34 como se presentaron originalmente

Reivindicaciones, Números

1-21 como se presentaron originalmente

☐ una lista de secuencias o una o varias tablas relacionadas - véase Cuadro Suplementario en Relación a la Lista de Secuencias

3. ☐ Las enmiendas han resultado en la cancelación de:

☐ la descripción, páginas

☐ las reivindicaciones, números

☐ los dibujos, hojas/figuras

☐ la lista de secuencias (*especifique*):

☐ una o varias tablas relacionadas con la lista de secuencias (*especifique*):

4 ☐ Este reporte se ha establecido considerando que (algunas de) las enmiendas anexadas a este reporte e incluidas en lo siguiente no se han realizado dado que se ha considerado que sobrepasa la descripción respecto al campo, como se indica en el cuadro suplementario (Regla 70.2(c)).

☐ la descripción, páginas

☐ las reivindicaciones, números

☐ los dibujos, hojas/figuras

☐ la lista de secuencias (*especifique*):

☐ una o varias tablas relacionadas con la lista de secuencias (*especifique*):

* Si se aplica el inciso 4, alguna o la totalidad de estas hojas pueden marcarse como "sustituidas"

25
/

REPORTE PRELIMINAR INTERNACIONAL SOBRE PATENTABILIDAD

Solicitud Internacional No
PCT/EP2004/003673

Cuadro No. V Declaración razonada bajo el Artículo 35(2) con respecto a la novedad, etapa inventiva o aplicabilidad industrial, citas y explicaciones que fundamentan tal declaración

1. Declaración

Novedad (N)	Si Reivindicaciones	1-21
	No Reivindicaciones	
Etapa Inventiva (EI)	Si Reivindicaciones	
	No Reivindicaciones	1-21
Aplicabilidad Industrial (AI)	Si Reivindicaciones	1-21
	No Reivindicaciones	

2. Citas y explicaciones (Regla 70.7)

véase hoja por separado

Cuadro No. VII Ciertos defectos en la solicitud internacional

Se han observdo los siguientes defectos en la forma o contenidos de la solicitud internacional:

véase hoja por separado

**REPORTE PRELIMINAR INTERNACIONAL
RESPECTO A LA PATENTABILIDAD
(HOJA POR SEPARADO)**

Solicitud Internacional No.
PCT/EP2004/003673

Se hace referencia a los siguientes documentos:

D1: EP-A-0 473 163 (ENICHEM SINTESI) 4 de marzo 1992 (1992-03-04)

D3: WO 01/25301 A (GREAT LAKES CHEMICAL EUROP GMB ;
GIROLDINI WILLIAM (IT); CRISCI LUCIAN) 12 de abril del 2001
(2001-04-12)

Con referencia al inciso V

A Enmiendas

Las enmiendas realizadas no cumplen con el Artículo 19(2)/34(2)(b) PCT y las líneas de guía de examen preliminar internacional PCT (A20.21, la cual se refiere a las líneas de guías EPO para examen); en particular la exclusión "con la condición de que el poliol C no sea isocianurato de tris(hidroxietilo)" no es otorgable bajo el Artículo 123(2) EPC (véanse también líneas de guía EPC C VI 5.3.11 y las decisiones G01/03 y G02/03).

Una formulación positiva mencionando polioles a partir de los cuales se pueden seleccionar, debe ser otorgable bajo el Artículo 19(2)/34(2)(b) PCT.

67
16

B **Novedad¹**

D1 describe una composición polimerizable líquida para vidrio orgánico utilizada en lentes oftálmicas (página 2, línea 7) que comprende:

- el producto obtenido por la transesterificación de carbonato de dialilo con una mezcla que comprende dietilenglicol e isocianurato de tris(hidroxietilo)/o pentaeritritol,

y

- peróxido de dibenzoilo como un iniciador de radicales libres en una cantidad de 0.08-0.33 moles/kg (2-8% en peso) (véase la reivindicación 8). Las condiciones de transesterificación (intervalo de temperatura, catalizador, cantidad de catalizador, presión y tiempo de reacción) están indicadas en el documento EP0302537, col. 2, líneas 37-67 mencionado en D1 (páginas 3, líneas 20-24). En el ejemplo 4 (producto (D)), la proporción de pentaeritritol respecto a dietilenglicol es 25:75% en peso y la proporción de carbonato de dialilo respecto a diol/poliol es 5:1. La composición puede comprender además un comonomero adicional (0-25% en peso) por ejemplo del tipo acrílico, vinílico, alílico o metacrílico; un ejemplo es el acetato de vinilo (reivindicación 7).

La materia objeto de la reivindicación 1 difiere de la descripción de D1 en que la concentración del iniciador de

¹ examinado considerando que se ha utilizado una formulación positiva de la exclusión, específicamente permitiendo uno de pentaeritrito, trimetilpropano, dipentaeritrito o ditrimetilpropano; de otra manera, D2 (US-A-5286816) permanece como un documento que destruye novedad para las reivindicaciones 1-6, 8-15 y 18-20

60
7
6

polimerización por radicales (BCHPC y/o peróxido de dibenzoilo) está limitada a 0.03-0.1 mol/kg de composición final, mientras que el intervalo en D1 se limita a 0.08-0.33 moles/kg (reivindicación 8).

Una persona experta en la técnica cuando no se confronte con la tarea de resolver un problema particular, sino de producir la enseñanza de D1, no contemplará seriamente trabajar en un intervalo de superposición² de 0.08-0.1 por las siguientes razones:

(i) El intervalo 0.08-0.33 descrito en la reivindicación 8 es proporcionado para un iniciador de polimerización, mientras que en la reivindicación 9 de D1, el intervalo se limita a 0.12-0.24 mol/kg para la familia específica de iniciadores de peróxido a la cual pertenecen ambos compuestos de la reivindicación 1 de la presente solicitud; por lo tanto no existe superposición con el intervalo reclamado.

(ii) La totalidad de los ejemplos que se proporcionan en D1 utilizan 0.17 moles/kg, lo cual se encuentra fuera del intervalo de la actual reivindicación 1.

Por lo tanto, la materia objeto de las reivindicaciones 1-21 se considera novedosa.

C Etapa inventiva

² véase también T26/85

88

C.1 El efecto de la diferencia entre la materia objeto de las reivindicaciones 1, 2, 4-16, 18-21 y D1 es que el amarilleo es menor cuando se utiliza menos peróxido, mientras se mantienen propiedades mecánicas suficientes del vidrio orgánico.

El problema remanente a ser resuelto se puede considerar como reducir el amarilleo mientras se mantienen las propiedades mecánicas necesarias del vidrio orgánico.

Es evidente para una persona experta en la técnica, a partir de la enseñanza de D1 que se debe reducir la cantidad de iniciador de peróxido con el fin de resolver el problema técnico remanente mencionado antes por las siguientes razones:

Se ha descrito en D1 que un problema conocido durante mucho tiempo de que el vidrio orgánico producido de acuerdo con las técnicas conocidas tiene diversas deficiencias debido principalmente al grado excesivo de coloreado (generalmente amarillo) el cual adquiere durante la etapa polimerización de los monómeros relativos, causado por los peróxidos orgánicos utilizados como catalizadores (página 2, líneas 9-11), se ha resuelto al agregar una cantidad pequeña de un poliol alifático libre a las composiciones líquidas que se van a polimerizar, constituido o que contienen por lo menos un bis(carbonato de alilo) o dietilenglicol o por lo menos un poli(carbonato de alilo) o un alcohol di- o poli-hidroxi (página 2, líneas 17-20).

D1 describe además que la adición de un poliol alifático libre no interfiere de manera alguna con las otras características de los productos polimerizados, particularmente sus propiedades térmicas y mecánicas.

10
69

Una persona experta en la técnica, a partir de la enseñanza de D1 incluyendo los ejemplos de la misma, los cuales en realidad muestran un índice de amarilleo generalmente mayor pero también una dureza Rockwell aumentada cuando se compara con los ejemplos de la presente solicitud, entonces intentaría reducir el amarilleo sin perder demasiado de las propiedades mecánicas, simplemente por experimentos sistemáticos reduce gradualmente la cantidad de iniciador peróxido y por lo tanto inevitablemente cae en el intervalo reclamado por el solicitante. Una persona experta en la técnica esperaría que a partir de los ejemplos en D1, uno podría reducir la concentración de peróxido para obtener un vidrio orgánico con un amarilleo reducido y una dureza disminuida y por lo tanto obtendrían de manera más cercana valores de amarilleo y dureza de la presente solicitud.

C.2 D2 describe una composición polimerizable líquida para vidrio orgánico que comprende:

- el producto que se obtiene por la transesterificación de carbonato de dialilo con una mezcla que comprende dietilenglicol e isocianurato de tris(hidroxietilo);

y

- peróxido de dibenzoilo como un iniciador por radicales libres en una cantidad de 0.04-0.25 moles/kg (1-6% en peso) (véase la reivindicación 4). La composición puede comprender además un comonomero adicional (0-25% en peso) por ejemplo del tipo acrílico, vinílico, alílico o metacrílico; un ejemplo es el acetato de vinilo (reivindicación 7). La proporción

de la suma de los dioles y el carbonato de dialilo es de 3/1 y la cantidad de poliol con respecto a los dioles es de 10-40% (véase la reivindicación 1).

Las condiciones de transesterificaciones (intervalo de temperatura, catalizador, cantidad de catalizador, presión y tiempo de reacción) han sido proporcionadas (reivindicaciones 3, 5 y 6 col. 2, líneas 38-66).

La diferencia con la materia objeto de las reivindicaciones 1-6, 8-15 y 18-20 es que el poliol es uno de pentaeritrito, trimetilpropano, dipentaeritrito o ditrimetilolpropano. El efecto del mismo no es reconocible por la autoridad examinadora preliminar internacional. El problema a ser resuelto consiste por lo tanto en proporcionar un poliol alternativo en una composición de vidrio orgánico basada adicionalmente en un producto de transesterificación de un carbonato de dialilo y dioles alifáticos.

La selección de uno de los polioles mencionados antes es simplemente una de diversas posibilidades directas de las cuales una persona experta en la técnica puede seleccionar, de acuerdo con las circunstancias, *sin el ejercicio de habilidad inventiva*, con el fin de resolver el problema propuesto (véase, por ejemplo D1 y D3).

C.3 Objeción debido a la carencia de la etapa inventiva como se establece bajo B.1 de nuestra opinión escrita con fecha 16.07.2004 contra la materia objeto de la reivindicación 17 se mantiene.

La materia objeto de las reivindicaciones 1-21 no
satisface los requerimientos del Artículo 33(3) PCT con respecto
a la etapa inventiva.

D Aplicabilidad industrial

La materia objeto de las reivindicaciones 1-21
satisface los requerimientos del Artículo 33(4) PCT con respecto
a la aplicabilidad industrial.

REQUISITOS NECESARIOS PARA PRESENTACION Y AGILIZACION DEL TRAMITE

	USUARIO	RADICADOR	
PATENTE DE INVENCION ✓	()	()	
- Indicación de que se solicita la concesión de una patente.	()	()	
- Datos de identificación del solicitante o de la persona que se presenta la solicitud.	()	()	
- Descripción de la Invención.	()	()	
- Dibujos de ser estos pertinentes.	()	()	
- Comprobante de Pago de las tasas establecidas.	()	()	
COMPLETA () ✓	INCOMPLETA ()	()	
DISEÑO INDUSTRIAL ()			
- Indicación de que se solicita el registro de Diseño Industrial	()	()	
- Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud.	()	()	
- Representación gráfica o fotográfica del Diseño Industrial o muestra del Material que incorpora el diseño.	()	()	
- Comprobante de pago de las tasas establecidas	()	()	
COMPLETA ()	INCOMPLETA ()	()	
ESQUEMA DE TRAZADO ()			
- Indicación de que solicita el registro de un Esquema de trazado.	()	()	
- Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta La solicitud.	()	()	
- Representación gráfica del esquema de trazado	()	()	
- Comprobante de pago de las tasas establecidas.	()	()	
COMPLETA ()	INCOMPLETA ()	()	

Firma Responsable:

Fecha: