

321 313
13159

ASSIGNMENT	CESION
Mark James BAMFORD David Kenneth DEAN Sanjeet Singh SEHMI David Matthew WILSON Jason WITHERINGTON By means of this document assign to Glaxo Group Limited A company organized under the laws of Great Britain Domiciled in Glaxo Wellcome House, Berkeley Avenue, Greenford, Middlesex, UB6 0NN, Great Britain (hereinafter referred to as the ASSIGNEE). All my (our) rights, title and interest in and to my (our) invention for a new and useful improvement entitled and as fully set forth and described in: BENZO DIAZEPINE DERIVATIVES FOR THE TREATMENT OF NEUROLOGICAL DISORDERS So far as the Republic of Colombia is concerned. Place and date: <i>GSK, Harlow. 10.06.05.</i> <i>[Signature]</i> Mark James BAMFORD Place and date: <i>GlaxoSmithKline Harlow, 10-6-05</i> <i>[Signature]</i> David Kenneth DEAN Place and date: <i>GSK, Harlow.</i> <i>[Signature]</i> Sanjeet Singh SEHMI Place and date: <i>GlaxoSmithKline, Harlow.</i> <i>[Signature]</i> David Matthew WILSON Place and date: <i>GlaxoSmithKline, Harlow</i> <i>[Signature]</i> Jason WITHERINGTON	por medio de la present cedo (cedemos) a una _____ organizada baja las leyes de domiciliada en (de ahora en adelante el CESIONARIO), todos mis (nuestros) derechos, titulo e interes sobre mi (nuestra) invencion tal como describe en: En lo que concierne a la Republica de Colombia. Place and date:

322
316
1A

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 8001761

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO

Radicacion : 93053825 00000003

Folios: 19

Fecha (MM): 2005-10-14 16:04:37

Tramite : 011 PCT-PATENT 279 FASE NACI 444 REPUESTO

Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 05 - 70,405

FECHA : SEPTIEMBRE 13 DE 2005

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
ELARTE RAISDEGR	CONSIGNACION	BANCO POPULAR	050-00110-6	32743733	12/09/2005	3,647,000.00

***** CONCEPTO *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-03	CAMBIO DE MODALIDAD Y MODIFICA	
		12 MARCAS Y LENAS COMERCIALES	91,000.00
		TOTAL :	91,000.00

SON: NOVENTA Y UNO MIL PESOS

RESPONSABLE : _____

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

323



HAD: 05-053825 - 00004-0000
 1957 JUL 17 AM 1056Z URG. ZED RUEKRLATONLS
 CNO. OF THE NATIONAL GUARDIAN
 14300 WILSON AVENUE

SOLICITUD DE:

①



Modificación a una Solicitud.

2

Número _____

3

Número 79.376.996 Bta
TP 135799

4

5

Descripción de la corrección o modificación solicitada: Ver pagina adjunta



Comprobante de pago No. 06-93.136 Y 07-634 Fecha

7

x

X

11

Documento que acredita la existencia y representación legal de las partes, cuando sean personas jurídicas.

③

NOMBRE: J. IAN RAISBECK

FIRMA:

C.C. 79,376,996 Bta T.P. 135799

Flora Kimbrell

Señores

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

E. _____ S. _____ D. _____

Ref: Expediente No. 05-053.825

Solicitud de Patente de Invención titulada: "DERIVADOS DE BENZAZEPINA PARA EL TRATAMIENTO DE DESORDENES NEUROLÓGICOS".

Solicitante: GLAXO GROUP LIMITED.

SUSTITUCIÓN DE PODER

CARLOS R. OLARTE, mayor de edad y vecino de Bogotá D.C., identificado como aparece al pie de mi firma, en mi carácter de apoderado de la sociedad de la referencia, respetuosamente me permito manifestar que SUSTITUYO el poder a mi conferido por la mencionada sociedad, en el doctor J. IAN RAISBECK LLINAS, mayor de edad, domiciliado en Bogotá D.C., identificado con la Cédula de Ciudadanía No. 79.376.996 de Bogotá y portador de la Tarjeta Profesional No. 13.799 del Consejo Superior de la Judicatura, para que sea él quien en adelante asuma el trámite de la presente acción.

El apoderado sustituto conserva las mismas facultades del principal.

Atentamente,



CARLOS R. OLARTE

C.C. No. 79.782.747 de Bogotá

T.P. 74.295 del C. S. de la J.

DILIGENCIA DE PRESENTACION PERSONAL Y
RECONOCIMIENTO DE CONTENIDO Y FIRMA.

NOTARIA

EL ANTERIOR ESCRITO DIRIGIDO

27

FUI PRESENTADO PERSONALMENTE
ANTE EL SEÑOR NOTARIO VEINTISIETE
DE SANTA FE DE BOGOTÁ POR:

Con C.C.

Y ADEMAS RECONOCI EL CONTENIDO DEL

DOCUMENTO Y SU FIRMA Y LA DE

AUTORIZA POR FORTA POR EL

EL DECLARANTE

HOY: 4 ENE. 2007



325

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800174089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 07 - 634
FECHA : ENERO 4 DE 2007

RECIBO OFICIAL DE CAJA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
Rcd: 05-053825-00004-0000
Loc: 2007-01-04 TERCER DEP. DE INNOVACIONES
18.11 PATENTE
Evo: J/V FALLENALIMALLI
ACCION CUOTIDIANIDAD 1 Obso: 33

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
CLARTE RAISDEGR	CONSIGNACION	BANCO POPULAR	050-00110-6	57477386	04/01/2007	4,000.00
CLARTE RAISDEGR	CONSIGNACION	BANCO POPULAR	050-00110-6	57477397	04/01/2007	4,000.00

***** CONCEPTO *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-09	OTROS SERVICIOS DE PROPIEDAD I	990 VALOR COMPLEMENTO TARIFA ABO ANTR
			TOTAL : \$ 4,000.00

SON: CUATRO MIL PESOS

RESPONSABLE : 

BO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

326

Rad: 05-053825-00004-0000
1 cc: 2007-01-04 10:38:30 Láp. 2020 NUECREACIONES
1ml 11 PATENTE/IN
Evo: 3/11 ASENAKRAHAL
Act: 32/ CIU/INFORMACION Folios: 33

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 06 - 93.136
FECHA : DICIEMBRE 5 DE 2006

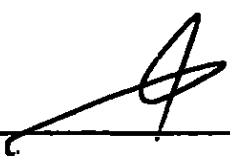
***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	Nº. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
CLARTE RAISDEGR	CONSIGNACION	BANCO POPULAR	050-00110-6	52198877	04/12/2006	3,956,000.00

***** C O N C E P T O *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-03	CAMBIO DE MODALIDAD Y MODIFICA	
		12 MARCAS Y LEXAS COMERCIALES	95,000.00
		TOTAL :	\$ 95,000.00

SON: NOVENTA Y CINCO MIL PESOS

RESPONSABLE : 

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

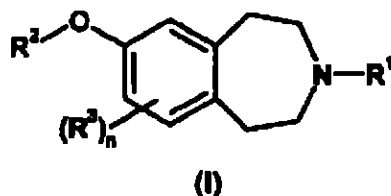
Modificaciones realizadas al capítulo reivindicatorio allegado por medio del el memorial de fecha 14-10-2005:

- Se modifica la Reivindicación 1 adicionando la condición de la reivindicación 6 original (presentada al momento de radicar la solicitud) que define cómo algunos sustituyentes de R^2 se unen a X cuando son ciertos grupos específicos.
- En la reivindicación 19 se adicionan los compuestos específicos de la reivindicación 24 original (presentada al momento de radicar la solicitud)
- Se eliminan las reivindicaciones 22 a 26.
- Se modifica la reivindicación 27 renumerándola como nueva reivindicación 22 y eliminando la caracterización funcional inicial.
- Se renumera la reivindicación 28 como nueva reivindicación 23.

CAPITULO REIVINDICATORI M DIFICADO

1.- Un compuesto de fórmula (I) o una sal o solvato farmacéuticamente aceptable del mismo

5



10 en donde:

R¹ representa cicloalquilo de C₃₋₇ opcionalmente sustituido con alquilo de C₁₋₃;

R² representa hidrógeno, alquilo de C₁₋₆, -X-cicloalquilo de C₃₋₈, -X-arilo, -X-heterociclilo, -X-heteroarilo, -X-cicloalquil C₃₋₈-Y-cicloalquilo de C₃₋₈, -X-cicloalquil C₃₋₈-Y-arilo, -X-cicloalquil C₃₋₈-Y-heteroarilo, -X-cicloalquil C₃₋₈-Y-

15 heterociclilo, -X-aril-Y-cicloalquilo de C₃₋₈, -X-aril-Y-arilo, -X-aril-Y-heteroarilo, -X-aril-Y-heterociclilo, -X-heteroaril-Y-cicloalquilo de C₃₋₈, -X-heteroaril-Y-arilo, -X-heteroaril-Y-heteroarilo, -X-heteroaril-Y-heterociclilo, -X-heterociclil-Y-cicloalquilo de C₃₋₈, -X-heterociclil-Y-arilo, -X-heterociclil-Y-heteroarilo, -X-heterociclil-Y-heterociclilo;

20 X representa un enlace o alquilo de C₁₋₆;

Y representa un enlace, alquilo de C₁₋₆, CO, CO-alquenilo de C₂₋₆, O o SO₂;

R³ representa halógeno, alquilo de C₁₋₆, alcoxi de C₁₋₆, ciano, amino o trifluorometilo;

n es 0, 1 ó 2;

25 en la que dichos grupos alquilo, cicloalquilo, arilo, heteroarilo y heterociclilo de R² pueden estar opcionalmente sustituidos con uno o más sustituyentes (por ejemplo, 1, 2 ó 3) que pueden ser los mismos o diferentes, y que se seleccionan del grupo que consiste en halógeno, hidroxilo, ciano, nitro, =O,

trifluorometilo, trifluorometoxi, fluorometoxi, difluorometoxi, alquilo de C₁₋₆, pentafluoroetilo, alcoxi de C₁₋₆, aril-alcoxi C₁₋₆, alquiltio C₁₋₆, alcoxi C₁₋₆-alquilo de C₁₋₆, cicloalquil C₃₋₇-alcoxi C₁₋₆, alcanollo de C₁₋₆, alcoxycarbonil C₁₋₆, alquilsulfonil C₁₋₆, alquilsulfinil C₁₋₆, alquilsulfoniloxi C₁₋₆, alquilsulfonil C₁₋₆-alquilo C₁₋₆), sulfonilo, arilsulfonilo, arilsulfoniloxi, arilsulfonil-alquilo C₁₋₆, ariloxi, alquilsulfonamido C₁₋₆, alquilamino C₁₋₆, alquilamido C₁₋₆, -R⁴, -CO₂R⁴, -COR⁴, alquilsulfonamido C₁₋₆-alquilo C₁₋₆, alquilamido C₁₋₆-alquilo C₁₋₆, arilsulfonamido, arilcarboxamido, arilsulfonamido-alquilo C₁₋₆, arilcarboxamido-alquilo C₁₋₆, arolo, aroli-alquilo C₁₋₆, aril-alcanollo C₁₋₆, o un grupo -NR⁵R⁶, -alquil C₁₋₆-NR⁵R⁶, -cicloalquil C₃₋₆-NR⁵R⁶, -CONR⁵R⁶, -NR⁵COR⁶, -NR⁵SO₂R⁶, -OCONR⁵R⁶, -NR⁵CO₂R⁶, -NR⁴CONR⁵R⁶ o -SO₂NR⁵R⁶ (en los que R⁴, R⁵ y R⁶ representan independientemente hidrógeno, alquilo C₁₋₆, cicloalquilo C₃₋₆, alquil C₁₋₆-cicloalquilo de C₃₋₆, arilo, heterociclilo o heteroarilo, o -NR⁵R⁶ puede representar un grupo heterociclilo que contiene nitrógeno, en los que dichos grupos R⁴, R⁵ y R⁶ pueden estar opcionalmente sustituidos con uno o más sustituyentes (por ejemplo, 1, 2 ó 3) que pueden ser los iguales o diferentes, y que se seleccionan del grupo que consiste en halógeno, hidroxilo, alquilo C₁₋₆, alcoxi C₁₋₆, ciano, amino, =O o trifluorometilo); y donde cuando R² representa -X-heterociclilo, -X-heterociclilo-Y-colcoalquilo C₃₋₆, -X-heterociclilo-Y-arilo, -X-heterociclilo-Y-heteroarilo o -X-heterociclilo-Y-heterociclilo, dicho grupo heterociclilo se une a X por medio de un átomo de carbono.

2.- El compuesto de fórmula (I) de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado además porque R¹ representa ciclobutilo, ciclopentilo o ciclohexilo no sustituidos.

3.- El compuesto de fórmula (I) de conformidad con la reivindicación 2, caracterizado además porque R¹ representa ciclobutilo no sustituido.

5 4.- El compuesto de fórmula (I) de conformidad con cualquiera de las anteriores reivindicaciones, donde R² representa:

hidrógeno;

alquilo de C₁₋₆ opcionalmente sustituido con un grupo -CO₂R⁴ o -CONR⁵R⁶;

10 -X-cicloalquil C₃₋₆-Y-heterociclilo;

-X-aril-Y- cicloalquilo de C₃₋₆;

-X-arilo opcionalmente sustituido con uno o dos grupos halógeno, alquilo C₁₋₆, alcoxi C₁₋₆, -CO₂R⁴, -CONR⁵R⁶, -NR⁵COR⁶, -SO₂NR⁵R⁶ o ciano;

15 -X-aril-Y-heterociclilo opcionalmente sustituido con uno o dos grupos =O, halógeno o R⁴;

-X-heteroarilo opcionalmente sustituido con uno o dos grupos halógeno, alquilo C₁₋₆, alcoxi C₁₋₆, ciano, nitro, -OR⁴, -COR⁴, -CO₂R⁴, -NR⁵R⁶, -NR⁵COR⁶, -CONR⁵R⁶ o =O;

20 -X-heteroaril-Y-arilo opcionalmente sustituido con un grupo alquil sulfonilo C₁₋₆ o -NR⁵COR⁶;

-X-heteroaril-Y-heteroarilo opcionalmente sustituido con un grupo alquilo C₁₋₆;

-X-heteroaril-Y-heterociclilo opcionalmente sustituido con uno o dos grupos =O, alquilo C₁₋₆, -OR⁴ o halógeno;

25 -X-heterociclilo opcionalmente sustituido con un grupo alquilsulfonilo C₁₋₆, alcóxicarbonilo C₁₋₆, -CO₂R⁴, -COR⁴ o -COR⁵R⁶;

-X-heterociclil-Y-arilo opcionalmente sustituido con un grupo halógeno, ciano, alquilsulfonilo C₁₋₆, R⁴ o -CONR⁵R⁶;

-X-heterociclil-Y-heterociclilo opcionalmente sustituido con uno o dos grupos =O o R⁴;

-X-heterociclil-Y-cicloalquilo C₃₋₈; o

-X-heterociclil-Y-heteroarilo opcionalmente sustituido con uno o dos grupos alquilo C₁₋₈, =O, ciano o -CONR⁵R⁶.

5.- El compuesto de fórmula (I) de conformidad con la reivindicación 4, donde R² representa

-X-arilo opcionalmente sustituido con uno o dos grupos halógeno, alquilo C₁₋₈, alcoxi C₁₋₈, -CO₂R⁴, -CONR⁵R⁶, -NR⁵COR⁶, -SO₂NR⁵R⁶ o ciano;

-X-aril-Y-heterociclilo opcionalmente sustituido con uno o dos grupos =O, halógeno o R⁴;

-X-heteroarilo opcionalmente sustituido con uno o dos grupos halógeno, alquilo C₁₋₈, alcoxi C₁₋₈, ciano, nitro, -OR⁴, -CO₂R⁴, -COR⁴, -NR⁵R⁶, -NR⁵COR⁶, -CONR⁵R⁶ o =O;

-X-heteroaril-Y-heterociclilo opcionalmente sustituido con uno o dos grupos =O, alquilo de C₁₋₈, -OR⁴ o halógeno; o

-X-heterociclil-Y-heterociclilo opcionalmente sustituido con uno o dos grupos =O o R⁴.

20

6.- El compuesto de fórmula (I) de conformidad con la reivindicación 5, donde R² representa:

-X-arilo opcionalmente sustituido con uno o dos grupos halógeno, alcoxi C₁₋₈, -CONR⁵R⁶, -NR⁵COR⁶ o ciano;

-X-aril-Y-heterociclilo opcionalmente sustituido con uno o dos grupos =O o halógeno;

-X-heterociclil-Y-heterociclilo no sustituido;

-X-heteroarilo opcionalmente sustituido por CON(H)(Me); o

-X-heteroaril-Y-heterociclilo, en el que dicho grupo heterociclilo está opcionalmente sustituido con un grupo =O.

7.- El compuesto de fórmula (I) de conformidad con la
5 reivindicación 6, donde R² representa:

- fenilo opcionalmente sustituido sustituido con uno o dos grupos flúor, metoxi, -CON(H)(Me), -NHCOMe o ciano;

- fenilpirrolidinilo opcionalmente sustituido con uno o dos grupos =O o flúor;

10 - piperidinil-CO-morfolinilo no sustituido;

-2-piridinilo o -2-pirazinilo opcionalmente sustituido con CON(H)(Me); o

-2-piridinil-N-pirrolidinilo, en el que dicho grupo pirrolidinilo está opcionalmente sustituido con un grupo =O.

15 8.- El compuesto de fórmula (I) de conformidad con la reivindicación 7, donde R² representa 4-metilaminocarbonilpiridin-2-ilo.

9.- El compuesto de fórmula (I) de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, donde X representa un enlace o -
20 CH₂-.

10.- El compuesto de fórmula (I) de conformidad con la reivindicación 9, donde X representa un enlace.

11.- El compuesto de fórmula (I) de conformidad con
25 cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, donde Y representa un enlace, CO, SO₂ o -CO-CH=CH-.

11
333

12.- El compuesto de fórmula (I) de conformidad con la reivindicación 11, donde Y representa un enlace.

5 13.- El compuesto de fórmula (I) de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, donde R^4 representa hidrógeno, alquilo C_{1-6} , alquil C_{1-6} -cicloalquilo C_{3-8} , arilo, heterociclilo o heteroarilo opcionalmente sustituido con un grupo halógeno o alcoxi C_{1-6} .

10 14.- El compuesto de fórmula (I) de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, donde R^5 y R^6 representan independientemente hidrógeno, alquilo C_{1-6} , cicloalquilo C_{3-8} , alquil C_{1-6} -cicloalquilo C_{3-8} , arilo o heterociclilo opcionalmente sustituido con un grupo halógeno, ciano o alcoxi C_{1-6} , o $-NR^5R^6$ representa un grupo heterociclilo que contiene nitrógeno opcionalmente sustituido con uno o dos grupos =O.

15

15.- El compuesto de fórmula (I) de conformidad con la reivindicación 14, caracterizado además porque R^5 y R^6 representan independientemente hidrógeno, alquilo C_{1-6} , cicloalquilo C_{3-8} , alquil C_{1-6} -cicloalquilo C_{3-8} .

20

16.- El compuesto de fórmula (I) de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado además porque n representa 0 ó 1.

25

17.- El compuesto de fórmula (I) de conformidad con la reivindicación 16, donde n representa 1, y R^3 representa un átomo de halógeno o un grupo ciano.

12
334

18.- El compuesto de fórmula (I) de conformidad con la reivindicación 16, donde n representa 0.

- 19.- El compuesto de conformidad con la reivindicación 1, que
- 5 se selecciona del grupo que consiste en:
- 7-Benciloxi-3-ciclobutil-2,3,4,5-tetrahidro-1H-benzo[d]azepina;
- 7-Benciloxi-3-ciclopentil-2,3,4,5-tetrahidro-1H-benzo[d]azepina;
- 3-Ciclobutil-2,3,4,5-tetrahidro-1H-benzo[d]azepin-7-ol;
- 3-Ciclopentil-2,3,4,5-tetrahidro-1H-benzo[d]azepin-7-ol; éster *terc*-butílico del
- 10 ácido
- 4-(3-Ciclopentil-2,3,4,5-tetrahidro-1H-benzo[d]azepin-7-iloxi)-piperidina-1-carboxílico;
- 3-Ciclopentil-7-(piperidin-4-iloxi)-2,3,4,5-tetrahidro-1H-benzo[d]azepina;
- 3-Ciclobutil-7-(piperidin-4-iloxi)-2,3,4,5-tetrahidro-1H-benzo[d]azepina;
- 15 3-Ciclobutil-7-(piperidin-4-ilmetoxi)-2,3,4,5-tetrahidro-1H-benzo[d]azepina;
- 3-Ciclobutil-7-((*R*)-1-pirrolidin-2-ilmetoxi)-2,3,4,5-tetrahidro-1H-benzo[d]azepina;
- 3-Ciclobutil-7-((*R*)-pirrolidin-3-iloxi)-2,3,4,5-tetrahidro-1H-benzo[d]azepina;
- 3-Ciclobutil-7-((*S*)-pirrolidin-3-iloxi)-2,3,4,5-tetrahidro-1H-benzo[d]azepina;
- 20 3-Ciclobutil-7-((*S*)-1-pirrolidin-2-ilmetoxi)-2,3,4,5-tetrahidro-1H-benzo[d]azepina;
- 3-Ciclopentil-7-(piperidin-4-ilmetoxi)-2,3,4,5-tetrahidro-1H-benzo[d]azepina;
- 4-{1-[4-(3-Ciclobutil-2,3,4,5-tetrahidro-1H-benzo[d]azepin-7-iloxi)-piperidin-1-il]-metanoil}-benzonitrilo;
- 25 1-[4-(3-Ciclobutil-2,3,4,5-tetrahidro-1H-benzo[d]azepin-7-iloxi)-piperidin-1-il]-1-(tetrahidro-piran-4-il)-metanona;

- 1-[4-(3-Ciclobutil-2,3,4,5-tetrahidro-1*H*-benzo[*d*]azepin-7-iloxi)-piperidin-1-il]-1-ciclohexil-metanona; 1-[4-(3-Ciclobutil-2,3,4,5-tetrahidro-1*H*-benzo[*d*]azepin-7-iloxi)-piperidin-1-il]-1-isoquinolin-1-il-metanona;
- 4-[(*E*)-3-[4-(3-Ciclobutil-2,3,4,5-tetrahidro-1*H*-benzo[*d*]azepin-7-iloxi)-piperidin-1-il]-3-oxo-propenil]-benzonitrilo;
- 1-[4-(3-Ciclobutil-2,3,4,5-tetrahidro-1*H*-benzo[*d*]azepin-7-iloxi)-piperidin-1-il]-1-isoquinolin-6-il-metanona;
- 1-[4-(3-Ciclobutil-2,3,4,5-tetrahidro-1*H*-benzo[*d*]azepin-7-iloxi)-piperidin-1-il]-1-(5-metil-isoxazol-3-il)-metanona;
- 10 1-Benzothiazol-6-il-1-[4-(3-ciclobutil-2,3,4,5-tetrahidro-1*H*-benzo[*d*]azepin-7-iloxi)-piperidin-1-il]-metanona;
- 1-[4-(3-Ciclobutil-2,3,4,5-tetrahidro-1*H*-benzo[*d*]azepin-7-iloxi)-piperidin-1-il]-1-piridin-4-il-metanona;
- 1-[4-(3-Ciclobutil-2,3,4,5-tetrahidro-1*H*-benzo[*d*]azepin-7-iloxi)-piperidin-1-il]-1-[4-(1-pirrolidin-1-il-metanoil)-fenil]-metanona;
- 15 1-[4-(3-Ciclobutil-2,3,4,5-tetrahidro-1*H*-benzo[*d*]azepin-7-iloxi)-piperidin-1-il]-1-tiofen-3-il-metanona;
- 1-[4-(3-Ciclobutil-2,3,4,5-tetrahidro-1*H*-benzo[*d*]azepin-7-iloxi)-piperidin-1-il]-1-furan-3-il-metanona;
- 20 1-[4-(3-Ciclobutil-2,3,4,5-tetrahidro-1*H*-benzo[*d*]azepin-7-iloximetil)-piperidin-1-il]-1-tetrahidro-piran-4-il)-metanona;
- 1-[(*R*)-2-(3-Ciclobutil-2,3,4,5-tetrahidro-1*H*-benzo[*d*]azepin-7-iloximetil)-pirrolidin-1-il]-1-(tetrahidro-piran-4-il)-metanona;
- 1-[(*R*)-3-(3-Ciclobutil-2,3,4,5-tetrahidro-1*H*-benzo[*d*]azepin-7-iloxi)-pirrolidin-1-il]-1-(tetrahidro-piran-4-il)-metanona;
- 25 1-[(*S*)-3-(3-Ciclobutil-2,3,4,5-tetrahidro-1*H*-benzo[*d*]azepin-7-iloxi)-pirrolidin-1-il]-1-(tetrahidro-piran-4-il)-metanona;

14
336

- 1-[(S)-2-(3-Ciclobutil-2,3,4,5-tetrahidro-1H-benzo[d]azepin-7-iloxi)-pirrolidin-1-il]-1-(tetrahidro-piran-4-il)-metanona;
- 1-[4-(3-Ciclobutil-2,3,4,5-tetrahidro-1H-benzo[d]azepin-7-iloxi)-piperidin-1-il]-1-(metanosulfonil-fenil)-metanona;
- 5 1-[4-(3-Ciclobutil-2,3,4,5-tetrahidro-1H-benzo[d]azepin-7-iloxi)-piperidin-1-il]-1-pirazin-2-il-metanona;
- 5-{1-[4-(3-Ciclobutil-2,3,4,5-tetrahidro-1H-benzo[d]azepin-7-iloxi)-piperidin-1-il]-metanoil}-1H-piridona;
- 1-[4-(3-Ciclobutil-2,3,4,5-tetrahidro-1H-benzo[d]azepin-7-iloxi)-piperidin-1-il]-1-
- 10 (2,3-dihidro-benzofuran-5-il)-metanona;
- 1-[4-(3-Ciclobutil-2,3,4,5-tetrahidro-1H-benzo[d]azepin-7-iloxi)-piperidin-1-il]-3-metoxi-propan-1-ona;
- 1-[4-(3-Ciclobutil-2,3,4,5-tetrahidro-1H-benzo[d]azepin-7-iloxi)-piperidin-1-il]-(2,3-dihidro-benzofuran-7-il)-metanona;
- 15 4-{1-[4-(3-Ciclopentil-7-(piperidin-4-ilmetoxi)-2,3,4,5-tetrahidro-1H-benzo[d]azepin-7-iloximetil)piperidin-1-il]-metanoil}-benzonitrilo;
- 1-[4-(3-Ciclopentil-2,3,4,5-tetrahidro-1H-benzo[d]azepin-7-iloximetil)-piperidin-1-il]-1-[4-(1-pirrolidin-1-il-metanoil)-fenil]-metanona;
- 4-{1-[4-(3-Ciclopentil-2,3,4,5-tetrahidro-1H-benzo[d]azepin-7-iloxi)-piperidin-1-
- 20 il]-metanoil}-benzonitrilo;
- 1-[4-(3-Ciclopentil-2,3,4,5-tetrahidro-1H-benzo[d]azepin-7-iloxi)-piperidin-1-il]-1-piridin-4-il-metanona;
- 1-[4-(3-Ciclopentil-2,3,4,5-tetrahidro-1H-benzo[d]azepin-7-iloxi)-piperidin-1-il]-1-quinolin-6-il-metanona;
- 25 1-[4-(3-Ciclopentil-2,3,4,5-tetrahidro-1H-benzo[d]azepin-7-iloxi)-piperidin-1-il]-1-[4-(1-pirrolidin-1-il-metanoil)-fenil]metanona;
- 1-Bifenil-4-il-1-[4-(3-ciclopentil-2,3,4,5-tetrahidro-1H-benzo[d]azepin-7-iloxi)-piperidin-1-il]-metanona;

- 1-[4-(3-Ciclobutil-2,3,4,5-tetrahidro-1*H*-benzo[d]azepin-7-iloxi)-piperidin-1-il]-1-ciclopentil-metanona;
- 4-{1-[4-(3-Ciclobutil-2,3,4,5-tetrahidro-1*H*-benzo[d]azepin-7-iloximetil)-piperidin-1-il]-metanoi}-benzonitrilo;
- 5 4-{1-[(*R*)-2-(3-Ciclobutil-2,3,4,5-tetrahidro-1*H*-benzo[d]azepin-7-iloximetil)-pirrolidin-1-il]-metanoi}-benzonitrilo;
- 4-{1-[(*R*)-3-(3-Ciclobutil-2,3,4,5-tetrahidro-1*H*-benzo[d]azepin-7-iloxi)-pirrolidin-1-il]-metanoi}-benzonitrilo;
- 4-{1-[(*S*)-3-(3-Ciclobutil-2,3,4,5-tetrahidro-1*H*-benzo[d]azepin-7-iloxi)-pirrolidin-1-il]-metanoi}-benzonitrilo;
- 10 4-{1-[(*S*)-2-(3-Ciclobutil-2,3,4,5-tetrahidro-1*H*-benzo[d]azepin-7-iloxi)-pirrolidin-1-il]-metanoi}-benzonitrilo;
- 1-[4-(3-Ciclobutil-2,3,4,5-tetrahidro-1*H*-benzo[d]azepin-7-iloxi)-piperidin-1-il]-2,2-dimetil-propan-1-ona;
- 15 1-[4-(3-Ciclobutil-2,3,4,5-tetrahidro-1*H*-benzo[d]azepin-7-iloxi)-piperidin-1-il]-1-ciclopropil-metanona;
- 1-Ciclobutil-1-[4-(3-ciclobutil-2,3,4,5-tetrahidro-1*H*-benzo[d]azepin-7-iloxi)-piperidin-1-il]-metanona;
- 4-{1-[4-(3-Ciclobutil-2,3,4,5-tetrahidro-1*H*-benzo[d]azepin-7-iloxi)-piperidin-1-il]-1-morfolin-4-il-metanona};
- 20 1-[4-(3-Ciclobutil-2,3,4,5-tetrahidro-1*H*-benzo[d]azepin-7-iloximetil)-piperidin-1-il]-1-morfolin-4-il-metanona;
- 1-[(*R*)-2-(3-Ciclobutil-2,3,4,5-tetrahidro-1*H*-benzo[d]azepin-7-iloximetil)-pirrolidin-1-il]-1-morfolin-4-il-metanona;
- 25 1-[(*R*)-3-(3-Ciclobutil-2,3,4,5-tetrahidro-1*H*-benzo[d]azepin-7-iloxi)-pirrolidin-1-il]-1-morfolin-4-il-metanona;
- 1-[(*S*)-3-(3-Ciclobutil-2,3,4,5-tetrahidro-1*H*-benzo[d]azepin-7-iloxi)-pirrolidin-1-il]-1-morfolin-4-il-metanona;

- diisopropilamida del ácido 4-(3-Ciclobutil-2,3,4,5-tetrahydro-1H-benzo[d]azepin-7-iloxi)-piperidin-1-carboxílico;
- 1-[4-(3-Ciclobutil-2,3,4,5-tetrahydro-1H-benzo[d]azepin-7-iloxi)-piperidin-1-il]-pirrolidin-1-il-metanona;
- 5 1-[4-(3-Ciclobutil-2,3,4,5-tetrahydro-1H-benzo[d]azepin-7-iloxi)-piperidin-1-il]-1-piperidin-1-il-metanona;
- 1-[(S)-2-(3-Ciclobutil-2,3,4,5-tetrahydro-1H-benzo[d]azepin-7-iloximetil)-pirrolidin-1-il]-1-morfolin-4-il-metanona;
- dietilamida del ácido 4-(3-Ciclobutil-2,3,4,5-tetrahydro-1H-benzo[d]azepin-7-iloxi)-piperidin-1-carboxílico;
- 10 1-[4-(3-Ciclobutil-2,3,4,5-tetrahydro-1H-benzo[d]azepin-7-iloxi)-piperidin-1-il]-1-(1,3-dihidro-isoindol-2-il)-metanona;
- 1-[4-(3-Ciclobutil-2,3,4,5-tetrahydro-1H-benzo[d]azepin-7-iloxi)-piperidin-1-il]-1-(2,3,5,6-tetrahydro-[1,2"]bipirazinil-4-il)-metanona;
- 15 isopropil-(2-metoxi-etil) amida del ácido 1-[4-(3-Ciclobutil-2,3,4,5-tetrahydro-1H-benzo[d]azepin-7-iloxi)-piperidin-1-carboxílico;
- 1-[4-(3-Ciclobutil-2,3,4,5-tetrahydro-1H-benzo[d]azepin-7-iloxi)-piperidin-1-il]-1-(1,1-dioxo-tiomorfolin-4-il)-metanona;
- isopropilamida del ácido 4-(3-Ciclobutil-2,3,4,5-tetrahydro-1H-benzo[d]azepin-7-iloxi)-piperidin-1-carboxílico;
- 20 (4-fluoro-fenil)-amida del ácido 4-(3-Ciclobutil-2,3,4,5-tetrahydro-1H-benzo[d]azepin-7-iloxi)-piperidin-1-carboxílico;
- 2-(3-Ciclobutil-2,3,4,5-tetrahydro-1H-benzo[d]azepin-7-iloxi)-N,N-dimetil-acetamida;
- 25 2-(3-Ciclobutil-2,3,4,5-tetrahydro-1H-benzo[d]azepin-7-iloxi)-N-fenil-acetamida;
- 2-(3-Ciclobutil-2,3,4,5-tetrahydro-1H-benzo[d]azepin-7-iloxi)-1-pirrolidin-1-il-etanona;

- 2-(3-Ciclobutil-2,3,4,5-tetrahidro-1*H*-benzo[*d*]azepin-7-iloxi)-1-morfolin-4-il-etanona;
- 3-Ciclobutil-7-(1-metanosulfonil-piperidin-4-iloxi)-2,3,4,5-tetrahidro-1*H*-benzo[*d*]azepina;
- 5 4-[4-(3-Ciclobutil-2,3,4,5-tetrahidro-1*H*-benzo[*d*]azepin-7-iloxi)-piperidin-1-sulfonil]-benzonitrilo;
- 3-Ciclobutil-7-[1-(3,5-dimetil-isoxazol-4-sulfonil)-piperidin-4-iloxi]-2,3,4,5-tetrahidro-1*H*-benzo[*d*]azepina;
- 4-[4-(3-Ciclobutil-2,3,4,5-tetrahidro-1*H*-benzo[*d*]azepin-7-iloximetil)-piperidin-1-sulfonil]-benzonitrilo;
- 10 4-[(*R*)-2-(3-Ciclobutil-2,3,4,5-tetrahidro-1*H*-benzo[*d*]azepin-7-iloximetil)-pirrolidin-1-sulfonil]-benzonitrilo;
- 4-[(*R*)-3-(3-Ciclobutil-2,3,4,5-tetrahidro-1*H*-benzo[*d*]azepin-7-iloxi)-pirrolidin-1-sulfonil]-benzonitrilo;
- 15 4-[(*S*)-3-(3-Ciclobutil-2,3,4,5-tetrahidro-1*H*-benzo[*d*]azepin-7-iloxi)-pirrolidin-1-sulfonil]-benzonitrilo;
- 3-Ciclobutil-7-(2,4-difluoro-benciloxi)-2,3,4,5-tetrahidro-1*H*-benzo[*d*]azepina;
- 3-(3-Ciclobutil-2,3,4,5-tetrahidro-1*H*-benzo[*d*]azepin-7-iloximetil)-benzonitrilo;
- 3-Ciclobutil-7-(3-metoxi-benciloxi)-2,3,4,5-tetrahidro-1*H*-benzo[*d*]azepina;
- 20 3-Ciclobutil-7-(piridin-2-ilmetoxi)-2,3,4,5-tetrahidro-1*H*-benzo[*d*]azepina;
- 3-Ciclobutil-7-(piridin-3-ilmetoxi)-2,3,4,5-tetrahidro-1*H*-benzo[*d*]azepina;
- 3-Ciclobutil-7-(piridin-4-ilmetoxi)-2,3,4,5-tetrahidro-1*H*-benzo[*d*]azepina;
- 2-(3-Ciclobutil-2,3,4,5-tetrahidro-1*H*-benzo[*d*]azepin-7-iloximetil)-benzonitrilo;
- 4-(3-Ciclobutil-2,3,4,5-tetrahidro-1*H*-benzo[*d*]azepin-7-iloximetil)-benzonitrilo;
- 25 6-(3-Ciclobutil-2,3,4,5-tetrahidro-1*H*-benzo[*d*]azepin-7-iloximetil)-1-metil-1*H*-quinolin-2-ona;
- éster metílico del ácido 4-(3-Ciclopentil-2,3,4,5-tetrahidro-1*H*-benzo[*d*]azepin-7-iloximetil)-benzoico;

18
340

- ácido 4-(3-Ciclopentil-2,3,4,5-tetrahidro-1H-benzo[d]azepin-7-iloximetil)-benzoico;
- 1-[4-(3-Ciclopentil-2,3,4,5-tetrahidro-1H-benzo[d]azepin-7-iloximetil)-fenil]-1-pirrolidin-il-metanona;
- 5 1-[4-(3-Ciclopentil-2,3,4,5-tetrahidro-1H-benzo[d]azepin-7-iloximetil)-fenil]-1-morfolin-4-il-metanona;
- 1-[4-(3-Ciclopentil-2,3,4,5-tetrahidro-1H-benzo[d]azepin-7-iloximetil)-fenil]-1-(4-piridin-4-il-piperazin-1-il)-metanona;
- 1-[4-(3-Ciclopentil-2,3,4,5-tetrahidro-1H-benzo[d]azepin-7-iloximetil)-fenil]-1-[4-
- 10 (4-fluoro-fenil)-piperazin-1-il]-metanona;
- éster metílico del ácido 3-(3-Ciclopentil-2,3,4,5-tetrahidro-1H-benzo[d]azepin-7-iloximetil)-benzoico;
- ácido 3-(3-Ciclopentil-2,3,4,5-tetrahidro-1H-benzo[d]azepin-7-iloximetil)-benzoico;
- 15 1-[3-(3-Ciclopentil-2,3,4,5-tetrahidro-1H-benzo[d]azepin-7-iloximetil)-fenil]-1-pirrolidin-il-metanona;
- 1-[3-(3-Ciclopentil-2,3,4,5-tetrahidro-1H-benzo[d]azepin-7-iloximetil)-fenil]-1-morfolin-4-il-metanona;
- 1-[3-(3-Ciclopentil-2,3,4,5-tetrahidro-1H-benzo[d]azepin-7-iloximetil)-fenil]-1-(4-
- 20 piridin-4-il-piperazin-1-il)-metanona;
- 1-[3-(3-Ciclopentil-2,3,4,5-tetrahidro-1H-benzo[d]azepin-7-iloximetil)-fenil]-1-[4-(4-fluoro-fenil)-piperazin-1-il]-metanona;
- 6-(3-Ciclobutil-2,3,4,5-tetrahidro-1H-benzo[d]azepin-7-iloxi)-nicotinonitrilo;
- 3-Ciclobutil-7-(piridin-2-iloxi)-2,3,4,5-tetrahidro-1H-benzo[d]azepina;
- 25 1-[6-(3-Ciclobutil-2,3,4,5-tetrahidro-1H-benzo[d]azepin-7-iloxi)-piridin-3-il]-1-morfolin-4-il-metanona;
- 1-[6-(3-Ciclobutil-2,3,4,5-tetrahidro-1H-benzo[d]azepin-7-iloxi)-piridin-3-il]-1-pirrolidin-1-il-metanona;

19
341

- 6-(3-Ciclobutil-2,3,4,5-tetrahidro-1*H*-benzo[*d*]azepin-7-iloxi)-nicotinamida;
6-(3-Ciclobutil-2,3,4,5-tetrahidro-1*H*-benzo[*d*]azepin-7-iloxi)-*N,N*-dimetil-
nicotinamida;
6-(3-Ciclobutil-2,3,4,5-tetrahidro-1*H*-benzo[*d*]azepin-7-iloxi)-*N*-etil-*N*-metil-
5 nicotinamida;
6-(3-Ciclobutil-2,3,4,5-tetrahidro-1*H*-benzo[*d*]azepin-7-iloxi)-*N*-ciclopentil-
nicotinamida;
1-[6-(3-Ciclobutil-2,3,4,5-tetrahidro-1*H*-benzo[*d*]azepin-7-iloxi)-piridin-3-il]-1-
piperidin-1-il-metanona;
10 1-[2-(3-Ciclobutil-2,3,4,5-tetrahidro-1*H*-benzo[*d*]azepin-7-iloxi)-piridin-4-il]-1-
piperidin-1-il-metanona;
1-[2-(3-Ciclobutil-2,3,4,5-tetrahidro-1*H*-benzo[*d*]azepin-7-iloxi)-piridin-4-il]-1-
pirrolidin-1-il-metanona;
1-[2-(3-Ciclobutil-2,3,4,5-tetrahidro-1*H*-benzo[*d*]azepin-7-iloxi)-piridin-4-il]-1-
15 morfolin-4-il-metanona;
1-[6-(3-Ciclobutil-2,3,4,5-tetrahidro-1*H*-benzo[*d*]azepin-7-iloxi)-piridin-2-il]-1-
piperidin-1-il-metanona;
1-[6-(3-Ciclobutil-2,3,4,5-tetrahidro-1*H*-benzo[*d*]azepin-7-iloxi)-piridin-2-il]-1-
(1,1-dioxotiomorfolin-4-il)-metanona;
20 1-[6-(3-Ciclobutil-2,3,4,5-tetrahidro-1*H*-benzo[*d*]azepin-7-iloxi)-piridin-2-il]-1-
pirrolidin-1-il-metanona;
1-[6-(3-Ciclobutil-2,3,4,5-tetrahidro-1*H*-benzo[*d*]azepin-7-iloxi)-piridin-2-il]-1-
morfolin-4-il-metanona;
1-[2-(3-Ciclobutil-2,3,4,5-tetrahidro-1*H*-benzo[*d*]azepin-7-iloxi)-piridin-3-il]-1-
25 morfolin-4-il-metanona;
1-[2-(3-Ciclobutil-2,3,4,5-tetrahidro-1*H*-benzo[*d*]azepin-7-iloxi)-piridin-3-il]-1-
piperidin-1-il-metanona;
3-Ciclobutil-7-(pirazin-2-iloxi)-2,3,4,5-tetrahidro-1*H*-benzo[*d*]azepina;

20
342

- 3-Ciclobutil-7-(pirimidin-2-iloxi)-2,3,4,5-tetrahidro-1*H*-benzo[*d*]azepina;
7-(5-Bromo-pirimidin-2-iloxi)-3-Ciclobutil-2,3,4,5-tetrahidro-1*H*-
benzo[*d*]azepina;
6-(3-Ciclobutil-2,3,4,5-tetrahidro-1*H*-benzo[*d*]azepin-7-iloxi)-*N*-metil-
5 nicotinamida;
éster metílico del ácido 5-(3-Ciclobutil-2,3,4,5-tetrahidro-1*H*-benzo[*d*]azepin-7-
iloxi)-pirazin-2-carboxílico;
ácido 5-(3-Ciclobutil-2,3,4,5-tetrahidro-1*H*-benzo[*d*]azepin-7-iloxi)-pirazine-2-
carboxílico;
10 1-[5-(3-Ciclobutil-2,3,4,5-tetrahidro-1*H*-benzo[*d*]azepin-7-iloxi)-pirazin-2-il]-1-
morfolin-4-il-metanona;
etilmetil amida del ácido 5-(3-Ciclobutil-2,3,4,5-tetrahidro-1*H*-benzo[*d*]azepin-
7-iloxi)-pirazin-2-carboxílico;
1-[5-(3-Ciclobutil-2,3,4,5-tetrahidro-1*H*-benzo[*d*]azepin-7-iloxi)-pirazin-2-il]-1-
15 piperidin-4-il-metanona;
1-[5-(3-Ciclobutil-2,3,4,5-tetrahidro-1*H*-benzo[*d*]azepin-7-iloxi)-pirazin-2-il]-1-
pirrolidin-4-il-metanona;
metil amida del ácido 5-(3-Ciclobutil-2,3,4,5-tetrahidro-1*H*-benzo[*d*]azepin-7-
iloxi)-pirazin-2-carboxílico;
20 3-Ciclobutil-7-fenoxi-2,3,4,5-tetrahidro-1*H*-benzo[*d*]azepina;
1-[4-(3-Ciclobutil-2,3,4,5-tetrahidro-1*H*-benzo[*d*]azepin-7-iloxi)-fenil]-1-morfolin-
4-il-metanona;
4-(3-Ciclobutil-2,3,4,5-tetrahidro-1*H*-benzo[*d*]azepin-7-iloxi)-*N*-ciclopropilmetil-
benzamida;
25 1-[4-(3-Ciclobutil-2,3,4,5-tetrahidro-1*H*-benzo[*d*]azepin-7-iloxi)-fenil]-1-
pirrolidin-1-il-metanona;
N-Ciclobutil-4-(3-Ciclobutil-2,3,4,5-tetrahidro-1*H*-benzo[*d*]azepin-7-iloxi)-
benzamida;

21
343

- 4-(3-Ciclobutil-2,3,4,5-tetrahidro-1*H*-benzo[d]azepin-7-iloxi)-*N,N*-dietil-
benzamida;
- N*-(2-Ciano-etil)-4-(3-ciclobutil-2,3,4,5-tetrahidro-1*H*-benzo[d]azepin-7-iloxi)-*N*-
metil-benzamida;
- 5 1-[3-(3-Ciclobutil-2,3,4,5-tetrahidro-1*H*-benzo[d]azepin-7-iloxi)-fenil]-1-morfolin-
4-il-metanona;
- 3-(3-Ciclobutil-2,3,4,5-tetrahidro-1*H*-benzo[d]azepin-7-iloxi)-*N*-ciclopropilmetil-
benzamida;
- 3-Ciclobutil-7-[4-(morfolin-4-sulfonil)-fenoxi]-2,3,4,5-tetrahidro-1*H*-
10 benzo[d]azepina;
- 4-(3-Ciclobutil-2,3,4,5-tetrahidro-1*H*-benzo[d]azepin-7-iloxi)-*N,N*-dietil-
bencenosulfonamida;
- 7-Benciloxi-3-ciclohexil-2,3,4,5-tetrahidro-1*H*-benzo[d]azepina;
- 3-Ciclobutil-7-[[2-(1-piperidinil)-5-pirimidinil]oxi]-2,3,4,5-tetrahidro-1*H*-3-
15 benzazepina;
- 3-Ciclobutil-7-[[2-(1-pirrolidinil)-5-pirimidinil]oxi]-2,3,4,5-tetrahidro-1*H*-3-
benzazepina;
- 3-Ciclobutil-7-[[2-(1,1-dioxido-4-tiomorfolinil)-5-pirimidinil]oxi]-2,3,4,5-
tetrahidro-1*H*-3-benzazepina;
- 20 5-[(3-Ciclobutil-2,3,4,5-tetrahidro-1*H*-3-benzazepin-7-il)oxi]-*N*-metil-2-
pirimidinamina;
- 3-Ciclobutil-7-[[2-(metiloxi)-5-pirimidinil]oxi]-2,3,4,5-tetrahidro-1*H*-3-
benzazepina;
- 1-[4-({4-[(3-Ciclobutil-2,3,4,5-tetrahidro-1*H*-3-benzazepin-7-il)oxi]-1-
25 piperidinil}carbonil)fenil]-2-pirrolidinona;
- 3-Ciclobutil-7-[(1-[[3-(metilsulfonil)fenil]carbonil]-4-piperidinil)oxi]-2,3,4,5-
tetrahidro-1*H*-3-benzazepina;

22
344

- 3-Ciclobutil-7-({1-[(1,1-dioxido-3,4-dihidro-2H-1-benzotiopiran-6-il)carbonil]-4-piperidinil}oxi)-2,3,4,5-tetrahidro-1H-3-benzazepina;
- 3-Ciclobutil-7-([(3S)-3-pirrolidinilmetil]oxi)-2,3,4,5-tetrahidro-1H-3-benzazepina;
- 3-Ciclobutil-7-([(3S)-3-piperidinilmetil]oxi)-2,3,4,5-tetrahidro-1H-3-benzazepina;
- 5 3-Ciclobutil-7-[(3S)-3-piperidiniloxi]-2,3,4,5-tetrahidro-1H-3-benzazepina;
- 3-Ciclobutil-7-([(3S)-1-(4-morfolinilcarbonil)-3-piperidinil] metil]oxi)-2,3,4,5-tetrahidro-1H-3-benzazepina;
- 3-Ciclobutil-7-([(3S)-1-(4-morfolinilcarbonil)-3-pirrolidinil] metil]oxi)-2,3,4,5-tetrahidro-1H-3-benzazepina;
- 10 3-Ciclobutil-7-([(3S)-1-(4-morfolinil carbonil)-3-piperidinil]oxi)-2,3,4,5-tetrahidro-1H-3-benzazepina;
- 4-([(3S)-3-([(3-Ciclobutil-2,3,4,5-tetrahidro-1H-3-benzazepin-7-il)oxi]metil)-1-piperidinil)carbonil] benzonitrilo;
- 4-([(3S)-3-([(3-Ciclobutil-2,3,4,5-tetrahidro-1H-3-benzazepin-7-il)oxi]metil)-1-pirrolidinil)carbonil] benzonitrilo;
- 15 4-([(3S)-3-([(3-Ciclobutil-2,3,4,5-tetrahidro-1H-3-benzazepin-7-il)oxi]-1-piperidinil)carbonil]benzonitrilo;
- 3-Ciclobutil-7-([(3S)-1-(tetrahidro-2H-piran-4-ilcarbonil)-3-pirrolidinil]metil} oxi)-2,3,4,5-tetrahidro-1H-3-benzazepina;
- 20 3-Ciclobutil-7-([(3S)-1-(tetrahidro-2H-piran-4-ilcarbonil)-3-piperidinil]metil} oxi)-2,3,4,5-tetrahidro-1H-3-benzazepina;
- 3-Ciclobutil-7-([(3S)-1-(tetrahidro-2H-piran-4-ilcarbonil)-3-piperidinil]oxi)-2,3,4,5-tetrahidro-1H-3-benzazepina;
- 6-{4-[(3-Ciclobutil-2,3,4,5-tetrahidro-1H-3-benzazepin-7-il)oxi]-1-piperidinil}-3-piridinecarbonitrilo;
- 25 6-{4-[(3-Ciclobutil-2,3,4,5-tetrahidro-1H-3-benzazepin-7-il)oxi]-1-piperidinil}-N-(ciclopropilmetil)-3-piridinocarboxamida;

28
345

- 7-({1-[5-(1-Azetidinilcarbonil)-2-piridinil]-4-piperidinil}oxi)-3-ciclobutil-2,3,4,5-tetrahidro-1*H*-3-benzazepina;
- 3-Ciclobutil-7-({1-[5-(4-morfolinilcarbonil)-2-piridinil]-4-piperidinil}oxi)-2,3,4,5-tetrahidro-1*H*-3-benzazepina;
- 5 6-{4-[(3-Ciclobutil-2,3,4,5-tetrahidro-1*H*-3-benzazepin-7-il)oxi]-1-piperidinil}-*N*-metil-3-piridinocarboxamida;
- 2-{4-[(3-Ciclobutil-2,3,4,5-tetrahidro-1*H*-3-benzazepin-7-il)oxi]-1-piperidinil}-4-piridinocarbonitrilo;
- 3-Ciclobutil-7-[[1-(2-pirazinil)-4-piperidinil]oxi]-2,3,4,5-tetrahidro-1*H*-3-
- 10 benzazepina;
- 4-[(3-ciclobutil-2,3,4,5-tetrahidro-1*H*-3-benzazepin-7-il)oxi]butanoato de etilo;
- ácido 4-[(3-Ciclobutil-2,3,4,5-tetrahidro-1*H*-3-benzazepin-7-il)oxi]butanoico;
- 3-Ciclobutil-7-[[4-oxo-4-(1-piperidinil)butil]oxi]-2,3,4,5-tetrahidro-1*H*-3-benzazepina;
- 15 3-Ciclobutil-7-[[4-oxo-4-(1-pirrolidinil)butil]oxi]-2,3,4,5-tetrahidro-1*H*-3-benzazepina;
- 4-[(3-Ciclobutil-2,3,4,5-tetrahidro-1*H*-3-benzazepin-7-il)oxi]-*N*-ciclopentilbutanamida;
- 4-[(3-Ciclobutil-2,3,4,5-tetrahidro-1*H*-3-benzazepin-7-il)oxi]-*N*-metilbutanamida;
- 20 5-[(3-Ciclobutil-2,3,4,5-tetrahidro-1*H*-3-benzazepin-7-il)oxi]-*N*-(1-metiletil)-2-pirazinacarboxamida;
- 5-[(3-Ciclobutil-2,3,4,5-tetrahidro-1*H*-3-benzazepin-7-il)oxi]-*N*-(tetrahidro-2*H*-piran-4-il)-2-pirazinacarboxamida;
- 7-[[5-(1-Azetidinilcarbonil)-2-pirazinil]oxi]-3-ciclobutil-2,3,4,5-tetrahidro-1*H*-3-
- 25 benzazepina;
- 5-[(3-Ciclobutil-2,3,4,5-tetrahidro-1*H*-3-benzazepin-7-il)oxi]-*N,N*-dietil-2-pirazinacarboxamida;

24
346

- 5-[(3-Ciclobutil-2,3,4,5-tetrahydro-1*H*-3-benzazepin-7-il)oxi]-*N*-[2-(metiloxi)etil]-
2-pirazinacarboxamida;
- 5-[(3-Ciclobutil-2,3,4,5-tetrahydro-1*H*-3-benzazepin-7-il)oxi]-*N*-etil-2-
pirazinacarboxamida;
- 5 5-[(3-Ciclobutil-2,3,4,5-tetrahydro-1*H*-3-benzazepin-7-il)oxi]-2-
pirimidinacarbonitrilo;
ácido 5-[(3-Ciclobutil-2,3,4,5-tetrahydro-1*H*-3-benzazepin-7-il)oxi]-2-
pirimidinacarboxílico;
- 10 3-Ciclobutil-7-[[2-(4-morfolinilcarbonil)-5-pirimidinil]oxi]-2,3,4,5-tetrahydro-1*H*-3-
benzazepina;
- 5-[(3-Ciclobutil-2,3,4,5-tetrahydro-1*H*-3-benzazepin-7-il)oxi]-*N*-(ciclopropilmetil)-
2-pirimidinacarboxamida;
- 5-[(3-Ciclobutil-2,3,4,5-tetrahydro-1*H*-3-benzazepin-7-il)oxi]-*N*-etil-2-
pirimidinacarboxamida;
- 15 7-[[2-(1-Azetidinilcarbonil)-5-pirimidinil]oxi]-3-ciclobutil-2,3,4,5-tetrahydro-1*H*-3-
benzazepina;
- 5-[(3-Ciclobutil-2,3,4,5-tetrahydro-1*H*-3-benzazepin-7-il)oxi]-*N*-etil-*N*-metil-2-
pirimidinacarboxamida;
- N*-Ciclobutil-5-[(3-ciclobutil-2,3,4,5-tetrahydro-1*H*-3-benzazepin-7-il)oxi]-2-
20 pirimidinacarboxamida;
- 5-[(3-Ciclobutil-2,3,4,5-tetrahydro-1*H*-3-benzazepin-7-il)oxi]-*N*-(tetrahydro-2*H*-
piran-4-il)-2-pirimidinacarboxamida;
- 3-Ciclobutil-7-[[2-(1-pirrolidinilcarbonil)-5-pirimidinil]oxi]-2,3,4,5-tetrahydro-1*H*-
3-benzazepina;
- 25 3-Ciclobutil-7-[[2-(1-piperidinilcarbonil)-5-pirimidinil]oxi]-2,3,4,5-tetrahydro-1*H*-
3-benzazepina;
- 5-[(3-Ciclobutil-2,3,4,5-tetrahydro-1*H*-3-benzazepin-7-il)oxi]-*N*-metil-2-
primidinacarboxamida;

25
347

- ácido 5-[(3-Ciclobutil-2,3,4,5-tetrahidro-1*H*-3-benzazepin-7-il)oxi]-2-piridincarboxílico;
- 5-[(3-Ciclobutil-2,3,4,5-tetrahidro-1*H*-3-benzazepin-7-il)oxi]-*N*-metil-2-piridincarboxamida;
- 5 5-[(3-Ciclobutil-2,3,4,5-tetrahidro-1*H*-3-benzazepin-7-il)oxi]-*N*-etil-2-piridincarboxamida;
- 5-[(3-Ciclobutil-2,3,4,5-tetrahidro-1*H*-3-benzazepin-7-il)oxi]-*N*-etil-*N*-metil-2-piridincarboxamida;
- 5-[(3-Ciclobutil-2,3,4,5-tetrahidro-1*H*-3-benzazepin-7-il)oxi]-*N,N*-dietil-2-
- 10 piridincarboxamida;
- 5-[(3-Ciclobutil-2,3,4,5-tetrahidro-1*H*-3-benzazepin-7-il)oxi]-*N*-etil-*N*-[2-(metiloxi)etil]-2-piridincarboxamida;
- 3-Ciclobutil-7-[[6-(1-pirrolidinilcarbonil)-3-piridinil]oxi]-2,3,4,5-tetrahidro-1*H*-3-benzazepina;
- 15 3-Ciclobutil-7-[[6-(4-morfolinilcarbonil)-3-piridinil]oxi]-2,3,4,5-tetrahidro-1*H*-3-benzazepina;
- 3-Ciclobutil-7-[[6-(tetrahidro-1,4-oxazepin-4(5*H*)-ilcarbonil)-3-piridinil]oxi]-2,3,4,5-tetrahidro-1*H*-3-benzazepina;
- 5-[(3-Ciclobutil-2,3,4,5-tetrahidro-1*H*-3-benzazepin-7-il)oxi]-*N*-ciclopentil-2-
- 20 piridincarboxamida;
- éster metílico del ácido 6-[(3-Ciclobutil-2,3,4,5-tetrahidro-1*H*-3-benzazepin-7-il)oxi]-3-piridincarboxílico;
- ácido 6-[(3-Ciclobutil-2,3,4,5-tetrahidro-1*H*-3-benzazepin-7-il)oxi]-3-piridincarboxílico;
- 25 6-[(3-Ciclobutil-2,3,4,5-tetrahidro-1*H*-3-benzazepin-7-il)oxi]-*N*-ciclopropil-3-piridincarboxamida;
- 6-[(3-Ciclobutil-2,3,4,5-tetrahidro-1*H*-3-benzazepin-7-il)oxi]-*N*-(1-metiletíl)-3-piridincarboxamida;

36
348

- 6-[(3-Ciclobutil-2,3,4,5-tetrahydro-1*H*-3-benzazepin-7-il)oxi]-*N*-etil-3-piridincarboxamida;
- N*-Ciclobutil-6-[(3-ciclobutil-2,3,4,5-tetrahydro-1*H*-3-benzazepin-7-il)oxi]-3-piridincarboxamida;
- 5 6-[(3-Ciclobutil-2,3,4,5-tetrahydro-1*H*-3-benzazepin-7-il)oxi]-*N*-(tetrahydro-2*H*-piran-4-il)-3-piridincarboxamida;
- 6-[(3-Ciclobutil-2,3,4,5-tetrahydro-1*H*-3-benzazepin-7-il)oxi]-*N,N*-dietil-3-piridincarboxamida;
- 6-[(3-Ciclobutil-2,3,4,5-tetrahydro-1*H*-3-benzazepin-7-il)oxi]-*N*-[2-(metiloxi)etil]-
- 10 3-piridincarboxamida;
- 4-[(3-Ciclobutil-2,3,4,5-tetrahydro-1*H*-3-benzazepin-7-il)oxi]-*N*-etil-*N*-[2-(metiloxi)etil]benzamida;
- 4-[(3-Ciclobutil-2,3,4,5-tetrahydro-1*H*-3-benzazepin-7-il)oxi]-*N*-metilbenzamida;
- 3-Ciclobutil-7-(3-piridiniloxi)-2,3,4,5-tetrahydro-1*H*-3-benzazepina;
- 15 5-[(3-Ciclobutil-2,3,4,5-tetrahydro-1*H*-3-benzazepin-7-il)oxi]-2-piridincarbonitrilo;
- 3-Ciclobutil-7-[(5-yodo-2-piridinil)oxi]-2,3,4,5-tetrahydro-1*H*-3-benzazepina;
- 3-Ciclobutil-7-[(5-nitro-2-piridinil)oxi]-2,3,4,5-tetrahydro-1*H*-3-benzazepina;
- N*-(6-[(3-Ciclobutil-2,3,4,5-tetrahydro-1*H*-3-benzazepin-7-il)oxi]-3-
- 20 piridinil)acetamida;
- 3-Ciclobutil-7-[(5-nitro-1,3-tiazol-2-il)oxi]-2,3,4,5-tetrahydro-1*H*-3-benzazepina;
- N*-(2-[(3-Ciclobutil-2,3,4,5-tetrahydro-1*H*-3-benzazepin-7-il)oxi]-1,3-tiazol-5-il)acetamida;
- 3-Ciclobutil-7-[(5-nitro-2-tienil)oxi]-2,3,4,5-tetrahydro-1*H*-3-benzazepina;
- 25 *N*-(5-[(3-Ciclobutil-2,3,4,5-tetrahydro-1*H*-3-benzazepin-7-il)oxi]-2-tienil)acetamida;
- 3-Ciclobutil-7-[[6-(metiloxi)-3-piridinil]oxi]-2,3,4,5-tetrahydro-1*H*-3-benzazepina;
- 5-[(3-Ciclobutil-2,3,4,5-tetrahydro-1*H*-3-benzazepin-7-il)oxi]-2(1*H*)-piridinona;

~~27~~
349

- 1-{6-[(3-Ciclobutil-2,3,4,5-tetrahidro-1H-3-benzazepin-7-il)oxi]-3-piridinil}etanona;
- 3-Ciclobutil-7-[[5-(1H-pirazol-5-il)-2-piridinil]oxi]-2,3,4,5-tetrahidro-1H-3-benzazepina;
- 5 3-Ciclobutil-7-[[5-(5-metil-1,3,4-oxadiazol-2-il)-2-piridinil]oxi]-2,3,4,5-tetrahidro-1H-3-benzazepina;
- 1-{6-[(3-Ciclobutil-2,3,4,5-tetrahidro-1H-3-benzazepin-7-il)oxi]-3-piridinil}-2-pirrolidinona;
- 1-{6-[(3-Ciclobutil-2,3,4,5-tetrahidro-1H-3-benzazepin-7-il)oxi]-3-piridinil}-2-
- 10 piperidinona;
- 1-{6-[(3-Ciclobutil-2,3,4,5-tetrahidro-1H-3-benzazepin-7-il)oxi]-3-piridinil}-2-azetidina;
- 3-{6-[(3-Ciclobutil-2,3,4,5-tetrahidro-1H-3-benzazepin-7-il)oxi]-3-piridinil}-1,3-oxazolidin-2-ona;
- 15 3-Ciclobutil-7-[[5-(1H-pirazol-1-il)-2-piridinil]oxi]-2,3,4,5-tetrahidro-1H-3-benzazepina;
- 3-Ciclobutil-7-[[5-(3,5-dimetil-4-isoxazolil)-2-piridinil]oxi]-2,3,4,5-tetrahidro-1H-3-benzazepina;
- 6-[(3-Ciclopentil-2,3,4,5-tetrahidro-1H-3-benzazepin-7-il)oxi]-N-metil-3-
- 20 piridincarboxamida;
- N-Metil-6-[[3-(2-metilciclopentil)-2,3,4,5-tetrahidro-1H-3-benzazepin-7-il]oxi]-3-piridincarboxamida;
- 6-[(3-Ciclobutil-8-yodo-2,3,4,5-tetrahidro-1H-3-benzazepin-7-il)oxi]-N-metil-3-piridincarboxamida;
- 25 3-Ciclobutil-7-yodo-8-[(fenilmetil)oxi]-2,3,4,5-tetrahidro-1H-3-benzazepina;
- 3-Ciclobutil-7-[[6-metil-4-(metiloxi)-2-quinolinil]oxi]-2,3,4,5-tetrahidro-1H-3-benzazepina;

- 3-Ciclobutil-7-[[4-(metiloxi)-1,7-naftiridin-2-il]oxi]-2,3,4,5-tetrahidro-1H-3-benzazepina;
- 3-Ciclobutil-7-(1,5-naftiridin-2-iloxi)-2,3,4,5-tetrahidro-1H-3-benzazepina;
- 5 N-[7-[(3-Ciclobutil-2,3,4,5-tetrahidro-1H-3-benzazepin-7-il)oxi]-6-metil-1,8-naftiridin-2-il]acetamida;
- 6-[(3-ciclobutil-2,3,4,5-tetrahidro-1H-3-benzazepin-7-il)oxi]-2,3-piridindicarboxilato de dimetilo;
- 6-[(3-ciclobutil-2,3,4,5-tetrahidro-1H-3-benzazepin-7-il)oxi]-2,3-piridindicarboxilato disódico;
- 10 2-[(3-Ciclobutil-2,3,4,5-tetrahidro-1H-3-benzazepin-7-il)oxi]-5H-pirrol[3,4-b]piridin-5,7(6H)-diona;
- 2-[(3-Ciclobutil-2,3,4,5-tetrahidro-1H-3-benzazepin-7-il)oxi]-7-hidroxi-6,7-dihidro-5H-pirrol[3,4-b]piridin-5-ona;
- 2-[(3-Ciclobutil-2,3,4,5-tetrahidro-1H-3-benzazepin-7-il)oxi]-6,7-dihidro-5H-pirrol[3,4-b]piridin-5-ona;
- 15 6-[(3-Ciclobutil-2,3,4,5-tetrahidro-1H-3-benzazepin-7-il)oxi]-3-piridinamina;
- [6-(3-ciclobutil-2,3,4,5-tetrahidro-1H-benzo[d]azepin-7-iloxi)-piridin-3-il-amida del ácido morfolina-4-carboxílico;
- [6-(3-ciclobutil-2,3,4,5-tetrahidro-1 H-benzo[d]azepin-7-iloxi)-piridin-3-il]-amida
- 20 del ácido piperidin-1-carboxílico;
- [6-(3-ciclobutil-2,3,4,5-tetrahidro-1 H-benzo[d]azepin-7-iloxi)-piridin-3-il]-amida del ácido pirrolidin-1-carboxílico;
- N-[6-(3-Ciclobutil-2,3,4,5-tetrahidro-1 H-benzo[d]azepin-7-iloxi)-piridin-3-il]isobutiramida;
- 25 [6-(3-ciclobutil-2,3,4,5-tetrahidro-1 H-benzo[d]azepin-7-iloxi)-piridin-3-il]-amida del ácido tetrahidro-piran-4-carboxílico;
- 3-Ciclobutil-7-[5-(4,6-dimetoxi-pirimidin-2-il)-piridin-2-iloxi]-2,3,4,5-tetrahidro-1H-benzo[d]azepina;

29
351

- 3-Ciclobutil-7-[5-(4-metanosulfonil-fenil)-pirazin-2-iloxi]-2,3,4,5-tetrahidro-1 H-benzo[d]azepina;
- N-{4-[5-(3-Ciclobutil-2,3,4,5-tetrahidro-1H-benzo[d]azepin-7-iloxi)-pirazin-2-il]-fenil}-acetamida;
- 5 3-Ciclobutil-7-(3,5-dimetil-piridin-2-iloxi)-2,3,4,5-tetrahidro-1H-benzo[d]azepina;
- 3-Ciclobutil-7-[5-(morfolin-4-sulfonil)-piridin-2-iloxi]-2,3,4,5-tetrahidro-1H-benzo[d]azepina;
- 3-Ciclobutil-7-(2-metil-furo[2,3-c]piridin-7-iloxi)-2,3,4,5-tetrahidro-1H-benzo[d]azepina;
- 10 2-(3-Ciclobutil-2,3,4,5-tetrahidro-1H-benzo[d]azepin-7-iloxi)-4-etoxi-nicotinonitrilo;
- 6-(3-Ciclobutil-2,3,4,5-tetrahidro-1H-benzo[d]azepin-7-iloxi)-2-metil-nicotinonitrilo;
- 1-{6-[(3-Ciclobutil-2,3,4,5-tetrahidro-1H-3-benzazepin-7-il)oxi]-3-piridinil}-5-metil-2-pirrolidinona;
- 15 1-{6-[(3-Ciclobutil-2,3,4,5-tetrahidro-1H-3-benzazepin-7-il)oxi]-3-piridinil}-3-metil-2-imidazolidina;
- (4R)-1-{6-[(3-Ciclobutil-2,3,4,5-tetrahidro-1H-3-benzazepin-7-il)oxi]-3-piridinil}-4-hidroxi-2-pirrolidinona;
- 20 N-Metil-6-{[3-(3-metilciclopentil)-2,3,4,5-tetrahidro-1H-3-benzazepin-7-il]oxi}-3-piridincarboxamida;
- 5-{[3-(3-Ciclopentil-2,3,4,5-tetrahidro-1H-3-benzazepin-7-il)oxi]-N-metil-2-pirazinacarboxamida;
- N-Metil-5-{[3-(3-metilciclopentil)-2,3,4,5-tetrahidro-1H-3-benzazepin-7-il]oxi}-2-pirazinacarboxamida;
- 25 1-{3-[(3-Ciclobutil-2,3,4,5-tetrahidro-1H-3-benzazepin-7-il)oxi]-2-pirazinil}-2-pirrolidinona;
- 7-{(5-Cloro-2-pirazinil)oxi}-3-ciclobutil-2,3,4,5-tetrahidro-1H-3-benzazepina;

- 1-{5-[(3-Ciclobutil-2,3,4,5-tetrahidro-1H-3-benzazepin-7-il)oxi]-2-pirazinil}-2-pirrolidinona;
- 7-[(5-Bromo-2-pirazinil)oxi]-3-ciclobutil-2,3,4,5-tetrahidro-1H-3-benzazepina;
- 3-{5-[(3-Ciclobutil-2,3,4,5-tetrahidro-1H-3-benzazepin-7-il)oxi]-2-pirazinil}-1,3-oxazolidin-2-ona;
- 3-Ciclobutil-7-[5-(1,1-dioxo-2-isothiazolidin-2-il)-piridin-2-iloxi]-2,3,4,5-tetrahidro-1H-3-benzazepina;
- 1-{6-[(3-Ciclobutil-2,3,4,5-tetrahidro-1H-3-benzazepin-7-il)oxi]-3-piridinil}-2-imidazolidinone;
- 10 5-[(3-Ciclobutil-2,3,4,5-tetrahidro-1H-3-benzazepin-7-il)oxi]-2-pirazinacarboxamida;
- 4-[(3-Ciclobutil-2,3,4,5-tetrahidro-1H-3-benzazepin-7-il)oxi]-N-metil-3-(metiloxi)benzamida;
- 2-[(3-Ciclobutil-2,3,4,5-tetrahidro-1H-3-benzazepin-7-il)oxi]benzonitrilo;
- 15 3-[(3-Ciclobutil-2,3,4,5-tetrahidro-1H-3-benzazepin-7-il)oxi]-N-metil-4-(metiloxi)benzamida;
- 3-Cloro-4-[(3-ciclobutil-2,3,4,5-tetrahidro-1H-3-benzazepin-7-il)oxi]-N-metilbenzamida;
- 4-[(3-Ciclobutil-2,3,4,5-tetrahidro-1H-3-benzazepin-7-il)oxi]-N,3-dimetilbenzamida;
- 20 3-Ciclobutil-8-[(fenilmetil)oxi]-2,3,4,5-tetrahidro-1H-3-benzazepina-7-carbonitrilo;
- 3-Ciclobutil-7-[(2-fluorofenil)oxi]-2,3,4,5-tetrahidro-1H-3-benzazepina;
- 4-[(3-Ciclobutil-2,3,4,5-tetrahidro-1H-3-benzazepin-7-il)oxi]-3-fluorobenzonitrilo;
- 25 ácido 4-[(3-Ciclobutil-2,3,4,5-tetrahidro-1H-3-benzazepin-7-il)oxi]-3-fluorobenzoico;

- 4-[(3-Ciclobutil-2,3,4,5-tetrahidro-1*H*-3-benzazepin-7-il)oxi]-3-fluoro-*N*-metilbenzamida;
- 3-Ciclobutil-7-[(2-fluoro-4-yodofenil)oxi]-2,3,4,5-tetrahidro-1*H*-3-benzazepina;
- 1-{4-[(3-Ciclobutil-2,3,4,5-tetrahidro-1*H*-3-benzazepin-7-il)oxi]-3-fluorofenil}-2-
- 5 pirrolidinona;
- N*-{4-[(3-Ciclobutil-2,3,4,5-tetrahidro-1*H*-3-benzazepin-7-il)oxi]-3-fluorofenil}acetamida;
- 1-[3-(3-Ciclobutil-2,3,4,5-tetrahidro-1*H*-benzo[d]azepin-7-iloxi)-fenil]-1-pirrolidin-1-il-metanona;
- 10 5-[(3-Ciclobutil-2,3,4,5-tetrahidro-1*H*-3-benzazepin-7-il)oxi]-*N*-(tetrahidro-2*H*-piran-4-il)-2-piridincarboxamida;
- 3-Ciano-4-[(3-ciclobutil-2,3,4,5-tetrahidro-1*H*-3-benzazepin-7-il)oxi]-*N*-metilbenzamida;
- 3-Ciclobutil-7-[[6-(4-morfolinilcarbonil)-3-piridazinil]oxi]-2,3,4,5-tetrahidro-1*H*-3-
- 15 benzazepina;
- 6-[(3-Ciclobutil-2,3,4,5-tetrahidro-1*H*-3-benzazepin-7-il)oxi]-*N*-metil-3-piridazincarboxamida;
- 6-[(3-Ciclobutil-2,3,4,5-tetrahidro-1*H*-3-benzazepin-7-il)oxi]-*N*-etil-*N*-metil-3-piridazincarboxamida;
- 20 3-Ciclobutil-7-[[4-(4-morfolinil)-4-oxobutil]oxi]-2,3,4,5-tetrahidro-1*H*-3-benzazepina;
- 3-Ciclobutil-7-[(1-{[4-(4-morfolinil)fenil]carbonil}-4-piperidinil)oxi]-2,3,4,5-tetrahidro-1*H*-3-benzazepina;
- 3-Ciclobutil-7-[[1-(ciclopropilacetil)-4-piperidinil]oxi]-2,3,4,5-tetrahidro-1*H*-3-
- 25 benzazepina;
- 3-Ciclobutil-7-[(1-{[(2*R*,6*S*)-2,6-dimetil-4-morfolinil]carbonil}-4-piperidinil)oxi]-2,3,4,5-tetrahidro-1*H*-3-benzazepina;

354 37

3-Ciclobutil-7-[[*trans*-4-(4-morfolinilcarbonil)ciclohexil]oxi]-2,3,4,5-tetrahidro-1*H*-3-benzazepina;

3-Ciclobutil-7-[[6-(4-morfolinil)-2-pirazinil]oxi]-2,3,4,5-tetrahidro-1*H*-3-benzazepina;

5 o una sal farmacéuticamente aceptable de éstos.

20.- El compuesto de fórmula (I) de conformidad con la reivindicación 19, que se seleccione del grupo que consiste en:

10 Ácido metil amida 5-(3-ciclobutil-2,3,4,5-tetrahidro-1*H*-benzo[*d*]azepin-7-iloxi)pirazin-2-carboxílico; o

1-{6-[(3-ciclobutil-2,3,4,5-tetrahidro-1*H*-3-benzazepin-7-il)oxi]-3-piridinil}-2-pirrolidinona;

o una sal farmacéuticamente aceptable de éstos.

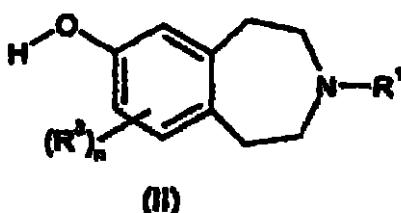
15 21.- El compuesto de fórmula (I) de conformidad con la reivindicación 19, que es el 6-(3-ciclobutil-2,3,4,5-tetrahidro-1*H*-benzo[*d*]azepin-7-iloxi)-*N*-metilnicotinamida o una sal farmacéuticamente aceptable.

20 22.- Una composición farmacéutica que comprende un compuesto como los definidos en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 21 o una sal o solvato farmacéuticamente aceptables de los mismos y un vehículo farmacéuticamente aceptable.

25 23.- Un procedimiento para la preparación de un compuesto de fórmula (I) de conformidad con la reivindicación 1 o su sal farmacéuticamente aceptable, comprendiendo dicho procedimiento:

33
355

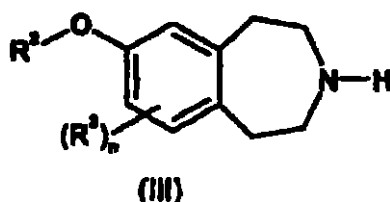
(a) hacer reaccionar un compuesto de fórmula (II)



en la que R^1 , R^3 y n son como se definió en la reivindicación 1, con un
5 compuesto de fórmula R^2-L^1 , en la que R^2 es como se definió en la
reivindicación 1 para R^2 o un grupo convertible en éste, y L^1 representa un
grupo saliente adecuado, como un átomo de halógeno o un grupo hidroxilo
opcionalmente activado;

(b) hacer reaccionar un compuesto de fórmula (III)

10



en la que R^2 , R^3 y n son como se definió en la reivindicación 1, con un
15 compuesto de fórmula R^1-L^2 , en la que R^1 es como se definió en la
reivindicación 1 para R^1 o un grupo convertible en éste, y L^2 representa un
grupo saliente adecuado, como un átomo de halógeno; o

(c) hacer reaccionar un compuesto de fórmula (III) como se definió en la
reivindicación 1, con una cetona de fórmula $R^1=O$, en la que R^1 es como se
20 definió en la reivindicación 1 para R^1 o un grupo convertible en éste; o

(d) desproteger un compuesto de fórmula (I) que está protegido; y

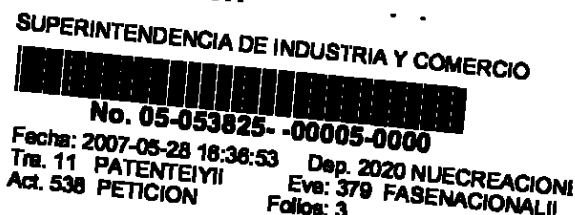
(e) la interconversión a otros compuestos de fórmula (I).

SEÑORES

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

DIVISIÓN DE NUEVAS CREACIONES

E. _____ S. _____



Ref.: Expediente N° 05.053.825

Solicitud de Patente de Invención Titulada: "DERIVADOS DE BENZODIAZEPINA
PARA EL TRATAMIENTO DE DESORDENES NEUROLÓGICOS"

Solicitante: GLAXO GROUP LIMITED

**SOLICITUD DE EXAMEN DE PATENTABILIDAD SEGÚN
EL ARTÍCULO 44 DE LA DECISION 486, GACETA No. 574**

J. IAN RAISBECK, mayor de edad y vecino de Bogotá, D.C., identificado tal como aparece al pie de mi firma, en mi condición de apoderado de la sociedad solicitante, respetuosamente me permito solicitar al Despacho que se me reconozca como apoderado según mi memorial presentado ante ese Despacho el pasado 04 de enero del presente año, igualmente que se examine si la invención reúne los requisitos de patentabilidad previstos en la misma, dando cumplimiento a lo establecido en el artículo 44 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina de Naciones. Adjunto recibo por el monto de \$202.000 pesos para cubrir la tasa correspondiente, según la Resolución 36155 de 28 de diciembre 2006.

Atentamente,

J. IAN RAISBECK
C.C. 79.376.996 de Bogotá
T.P. 135.799

Anexo: Recibo por \$202.000 pesos

LARTE RAISBECK 070225 del 2006

357

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 05-053825- -00005-0000

Fecha: 2007-05-28 16:38:53 Dep. 2020 NUECREACIONE
Tra. 11 PATENTEIYII Evt: 379 FASENACIONALI
Act. 538 PETICION Folio: 3

CERTIFICACION DE EXCEDENTE : 07 - 42.433
FECHA : MAYO 23 DE 2007

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
BLARTE RAISBECK	CONSIGNACION	BANCO POPULAR	050-00110-6	66036493	24/05/2007	201,000.00

***** C O N C E P T O *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	30005-01-09	OTROS SERVICIOS DE PROPIEDAD I	
		99 OTROS SERVICIOS ADMINISTRATIVOS	201,000.00
		TOTAL :	201,000.00

SOM: DOSCIENTOS UN MIL PESOS

RESPONSABLE : _____

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

358

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

MIT : 000176089-2

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 05-053825- -00005-0000

Fecha: 2007-05-28 16:36:53 Dep. 2020 NUECREACIONI
Tra. 11 PATENTEIYII Eje: 379 FASENACIONALI
Act. 538 PETICION Folios: 3

CERTIFICACION DE EXCEDENTE : 07 - 42,433
FECHA : MAYO 23 DE 2007

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
OLARTE RAISBECK	CONSIGNACION	BANCO POPULAR	050-00110-6	66036492	24/05/2007	3,875,000.00

***** CONCEPTO *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-09 OTROS SERVICIOS DE PROPIEDAD :	99 OTROS SERVICIOS ADMINISTRATIVOS	1,000.00
		TOTAL :	\$ 1,000.00

SOM: MIL PESOS

RESPONSABLE : _____

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

ESTA CERTIFICACION DE EXCEDENTE DE PAGO SOLO PODRA SER UTILIZADA

32



Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

Delegatura de Propiedad Industrial
División de Nuevas Creaciones

PCT
SOLICITUD

PATENTE DE INVENCION

04-56935

21. EXPEDIENTE No.

54. TITULO DOSIFICACION CONTINUA DE INICIADORES EXTREMADAMENTE RAPIDOS DURANTE
LAS REACCIONES DE POLIMERIZACION.

51. CLASIFICACION INTERNACIONAL C08F 14/06

71. SOLICITANTE AKZO NOBEL N.V.

DOMICILIO ARNHEM, HOLANDA

74. APODERADO DARIO CARDENAS NAVAS

22. BOGOTA, D.C., JUNIO 17, 2004

PETITORIO



SUPERINTENDENCIA Y COMERCIO
 Radicación: 84856335 00000000 Folios: 146
 Fecha (RD): 2004-06-17 17:28:15
 Trámite: 811 PCT-PATENT 379 FASE NACI 411 PRESENTAR
 Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

FORMULARIO UNICO DE SOLICITUD DE PATENTE PCT ENTRADA EN FASE NACIONAL

①

SOLICITUD DE:

☒

Patente de Invención

☐

Patente de Modelo de Utilidad

☐

Capítulo I

☒

Capítulo II

②

SOLICITANTE
(71)

Nombre: AKZO NOBEL N.V.

Dirección: Velperweg 76, 6824 BM Arnhem, Holanda

Nacionalidad o Domicilio: Arnhem, Holanda

Lugar de Constitución: Holanda

Teléfono: 3123800

Fax: 3122410

E-mail: general@cardenasycardenas.com

IDENTIFICACION

C.C. ☐

NIT ☐

C.E. ☐

Otro ☒

Cual

Número

③

REPRESENTANTE
O APODERADO

Nombre: DARIO CARDENAS NAVAS

Dirección: Carrera 7 No 71-52 Torre B Piso 9

Teléfono: 3123800

Fax: 3122410

E-Mail: general@cardenasycardenas.com

IDENTIFICACION

C.C. ☒

NIT ☐

C.E. ☐

Otro ☐

Cual

Número 17.088.629 TP 1.250

④

INVENTOR(ES)
(72)

Nombre:

1. Hans Westmijze
2. Andreas Petrus Van Swieten
3. Lambertus Meulenbrugge
4. Koen Antoon Kornells Vanduffel

Dirección:

1. Burg. Boreellaan 1 7437 BB Bathmen, Holanda
2. Reinaldstraat 6, 6883 HM Velp, Holanda
3. Gemeint 11, 6931 HZ Westervoort, Holanda
4. Stevinhof 18, 7424 AH Deventer, Holanda

Nacionalidad o Domicilio:

1. Bathmen, Holanda
2. Velp, Holanda
3. Westervoort, Holanda
4. Deventer, Holanda

⑤

PCT (86)

Solicitud Internacional No. PCT/EP02/14518

Fecha Diciembre 18, 2002

Publicación Internacional No. WO 03/054040 A1

Fecha Julio 3, 2003

⑥

Título(54):

DOSIFICACION CONTINUA DE INICIADORES EXTREMADAMENTE RÁPIDOS DURANTE LAS REACCIONES DE POLIMERIZACIÓN.

⑦

Clasificación Internacional (51):

C08F 14/06

⑧

Prioridad

(33)País de Origen

(32)Fecha

(31)N° de Solicitud

USA

Diciembre 21, 2001

80/342,434

SI ☒

NO ☐

⑨

Comprobante de Pago No.:

04-47,448

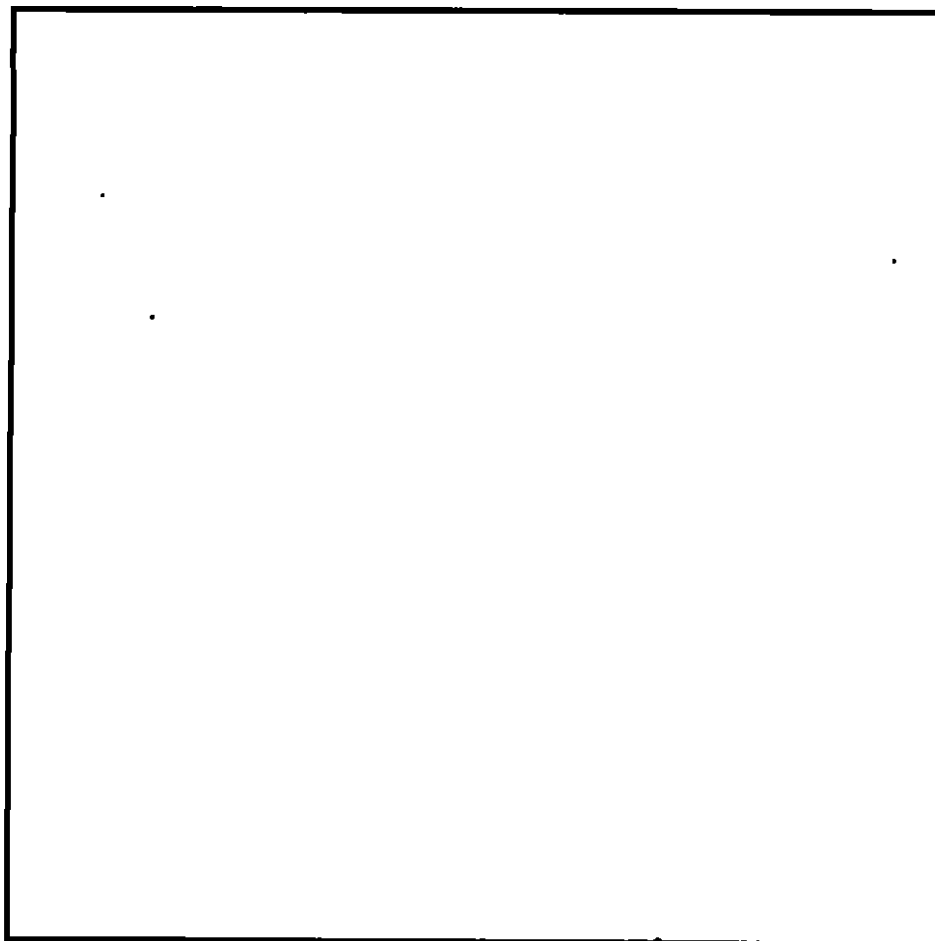
Fecha

Junio 15, 2004

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. (Protocolo No 12.898)
- ☐ Documento de cesión del inventor al solicitante o a su causante.
- ☐ 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 internacional efectuado por la Autoridad Internacional de Examen Preliminar (IPEA).
- ☒ Traducción del examen preliminar internacional 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 del material biológico.
- ☐ Arte final 12x12.
- ☐ 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.
- ☐ De ser el caso, modificaciones efectuadas a la solicitud internacional.
- ☐ Otros.

11 FIGURA CARACTERISTICA



12 Solicito la Concesión de la patente,

NOMBRE: **DARIO CARDENAS NAVAS**

FIRMA:

OK C.C. 17.088.829 BTA TP. 1.250 C.S.J.

Radicación : 04056935 00000000 Folios: 146
Fecha (MM): 2004-06-17 17:28:15
Trámite : 011 PCT-PATENT 379 FASE INCI 411 PRESENTAC
Dependencia: E220 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

NIT : 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 04 - 47,446
FECHA : JUNIO 15 DE 2004

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
CARDENAS Y CARDENAS P.I. CONSIGNACION		BANCO POPULAR	030-00110-6	28713609	15/06/2004	2,200,030.00

***** CONCEPTO *****

CANT. CONTABILITICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1 50005-01-01 SOLICITUDES	1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE IN	422,000.00
	TOTAL :	422,000.00

SOM: CUATROCIENTOS VEINTIDOS MIL PESOS

RESPONSABLE : 

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

POSICION CONTINUA DE INICIADORES
EXTREMADAMENTE RAPIDOS DURANTE
LAS REACCIONES DE POLIMERIZACION

CARDENAS & CARDENAS
ABOGADOS

PCT

REQUEST

The undersigned requests that the present international application be processed according to the Patent Cooperation Treaty.

For receiving Office use only

PCT/EP 02 / 1 4 5 1 8	
International Application No.	
18 DEC 2002 (18 12 2002)	
International Filing Date	
EUROPEAN PATENT OFFICE PCT INTERNATIONAL APPLICATION	
Name of receiving Office and "PCT International Application"	
Applicant's or agent's file reference (if desired) (12 characters maximum)	ACD 2916 WO

Box No. I TITLE OF INVENTION Continuous dosing of extremely fast Initiators during polymerization reactions	
Box No. II APPLICANT ☐ This person is also inventor	
Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is indicated below.)	
Akzo Nobel N.V. Velperweg 76 6824 BM Arnhem the Netherlands	Telephone No. +31 26 366 2984 Facsimile No. +31 26 366 4096 Teleprinter No. Applicant's registration No. with the Office
State (that is, country) of nationality: NL	State (that is, country) of residence: NL
This person is applicant for the purposes of: ☐ all designated States ☒ all designated States except the United States of America ☐ the United States of America only ☐ the States indicated in the Supplemental Box	
Box No. III FURTHER APPLICANT(S) AND/OR (FURTHER) INVENTOR(S)	
Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is indicated below.)	
WESTMIJZE, Hans Burg. Boreellaan 1 7437 BB Bathmen the Netherlands	This person is: ☐ applicant only ☒ applicant and inventor ☐ inventor only (If this check-box is marked, do not fill in below.) Applicant's registration No. with the Office
State (that is, country) of nationality: NL	State (that is, country) of residence: NL
This person is applicant for the purposes of: ☐ all designated States ☐ all designated States except the United States of America ☒ the United States of America only ☐ the States indicated in the Supplemental Box	
☒ Further applicants and/or (further) inventors are indicated on a continuation sheet.	
Box No. IV AGENT OR COMMON REPRESENTATIVE; OR ADDRESS FOR CORRESPONDENCE	
The person identified below is hereby/has been appointed to act on behalf of the applicant(s) before the competent International Authorities as: ☒ agent ☐ common representative	
Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country.)	
Schalkwijk, Pieter Cornelis Akzo Nobel N.V. Intellectual Property Department (Dept. AIP) P.O. Box 9300 NL-6800 SB Arnhem the Netherlands	Telephone No. +31 26 366 2984 Facsimile No. +31 26 366 4096 Teleprinter No. Agent's registration No. with the Office
☐ Address for correspondence: Mark this check-box where no agent or common representative is/has been appointed and the space above is used instead to indicate a special address to which correspondence should be sent.	

Continuation of Box No. III FURTHER APPLICANT(S) AND/OR (FURTHER) INVENTOR(S)			
<i>If none of the following sub-boxes is used, this sheet should not be included in the request.</i>			
Name and address: <i>(Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is indicated below.)</i> VAN SWIETEN, Andreas Petrus Reinaldstraat 6 6883 HM Velp the Netherlands		This person is: ☐ applicant only ☒ applicant and inventor ☐ inventor only <i>(If this check-box is marked, do not fill in below.)</i>	
State (that is, country) of nationality: NL		State (that is, country) of residence: NL	
This person is applicant for the purposes of: ☐ all designated States ☐ all designated States except the United States of America ☒ the United States of America only ☐ the States indicated in the Supplemental Box			
Name and address: <i>(Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is indicated below.)</i> MEULENBRUGGE, Lambertus de Gemeint 11 6931 HZ Westervoort the Netherlands		This person is: ☐ applicant only ☒ applicant and inventor ☐ inventor only <i>(If this check-box is marked, do not fill in below.)</i>	
State (that is, country) of nationality: NL		State (that is, country) of residence: NL	
This person is applicant for the purposes of: ☐ all designated States ☐ all designated States except the United States of America ☒ the United States of America only ☐ the States indicated in the Supplemental Box			
Name and address: <i>(Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is indicated below.)</i> VANDUFFEL, Koen Antoon Kornelis Stevinhof 18 7424 AH Deventer the Netherlands		This person is: ☐ applicant only ☒ applicant and inventor ☐ inventor only <i>(If this check-box is marked, do not fill in below.)</i>	
State (that is, country) of nationality: NL		State (that is, country) of residence: NL	
This person is applicant for the purposes of: ☐ all designated States ☐ all designated States except the United States of America ☒ the United States of America only ☐ the States indicated in the Supplemental Box			
Name and address: <i>(Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is indicated below.)</i> 		This person is: ☐ applicant only ☐ applicant and inventor ☐ inventor only <i>(If this check-box is marked, do not fill in below.)</i>	
State (that is, country) of nationality: 		State (that is, country) of residence: 	
This person is applicant for the purposes of: ☐ all designated States ☐ all designated States except the United States of America ☐ the United States of America only ☐ the States indicated in the Supplemental Box			
☐ Further applicants and/or (further) inventors are indicated on another continuation sheet.			

Box No. V DESIGNATION OF STATES

Mark the applicable check-boxes below; at least one must be marked.

The following designations are hereby made under Rule 4.9(a):

Regional Patent

- ☐ **AP** ARIPO Patent: GH Ghana, GM Gambia, KE Kenya, LS Lesotho, MW Malawi, MZ Mozambique, SD Sudan, SL Sierra Leone, SZ Swaziland, TZ United Republic of Tanzania, UG Uganda, ZM Zambia, ZW Zimbabwe, and any other State which is a Contracting State of the Harare Protocol and of the PCT (if other kind of protection or treatment desired, specify on dotted line)
- ☐ **EA** Eurasian Patent: AM Armenia, AZ Azerbaijan, BY Belarus, KG Kyrgyzstan, KZ Kazakhstan, MD Republic of Moldova, RU Russian Federation, TJ Tajikistan, TM Turkmenistan, and any other State which is a Contracting State of the Eurasian Patent Convention and of the PCT
- ☐ **EP** European Patent: AT Austria, BE Belgium, BG Bulgaria, CH & LI Switzerland and Liechtenstein, CY Cyprus, CZ Czech Republic, DE Germany, DK Denmark, EE Estonia, ES Spain, FI Finland, FR France, GB United Kingdom, GR Greece, IE Ireland, IT Italy, LU Luxembourg, MC Monaco, NL Netherlands, PT Portugal, SE Sweden, SK Slovakia, TR Turkey, and any other State which is a Contracting State of the European Patent Convention and of the PCT
- ☐ **OA** OAPI Patent: BF Burkina Faso, BJ Benin, CF Central African Republic, CG Congo, CI Côte d'Ivoire, CM Cameroon, GA Gabon, GN Guinea, GQ Equatorial Guinea, GW Guinea-Bissau, ML Mali, MR Mauritania, NE Niger, SN Senegal, TD Chad, TG Togo, and any other State which is a member State of OAPI and a Contracting State of the PCT (if other kind of protection or treatment desired, specify on dotted line)

National Patent (if other kind of protection or treatment desired, specify on dotted line):

- | | | |
|--|---|---|
| ☐ AE United Arab Emirates | ☐ GM Gambia | ☐ NZ New Zealand |
| ☐ AG Antigua and Barbuda | ☐ HR Croatia | ☐ OM Oman |
| ☐ AL Albania | ☐ HU Hungary | ☐ PH Philippines |
| ☐ AM Armenia | ☐ ID Indonesia | ☐ PL Poland |
| ☐ AT Austria | ☐ IL Israel | ☐ PT Portugal |
| ☐ AU Australia | ☐ IN India | ☐ RO Romania |
| ☐ AZ Azerbaijan | ☐ IS Iceland | ☐ RU Russian Federation |
| ☐ BA Bosnia and Herzegovina | ☐ JP Japan | |
| ☐ BB Barbados | ☐ KE Kenya | ☐ SD Sudan |
| ☐ BG Bulgaria | ☐ KG Kyrgyzstan | ☐ SE Sweden |
| ☐ BR Brazil | ☐ KP Democratic People's Republic of Korea | ☐ SG Singapore |
| ☐ BY Belarus | | ☐ SI Slovenia |
| ☐ BZ Belize | ☐ KR Republic of Korea | ☐ SK Slovakia |
| ☐ CA Canada | ☐ KZ Kazakhstan | ☐ SL Sierra Leone |
| ☐ CH & LI Switzerland and Liechtenstein | ☐ LC Saint Lucia | ☐ TJ Tajikistan |
| ☐ CN China | ☐ LK Sri Lanka | ☐ TM Turkmenistan |
| ☐ CO Colombia | ☐ LR Liberia | ☐ TN Tunisia |
| ☐ CR Costa Rica | ☐ LS Lesotho | ☐ TR Turkey |
| ☐ CU Cuba | ☐ LT Lithuania | ☐ TT Trinidad and Tobago |
| ☐ CZ Czech Republic | ☐ LU Luxembourg | |
| ☐ DE Germany | ☐ LV Latvia | ☐ TZ United Republic of Tanzania |
| ☐ DK Denmark | ☐ MA Morocco | ☐ UA Ukraine |
| ☐ DM Dominica | ☐ MD Republic of Moldova | ☐ UG Uganda |
| ☐ DZ Algeria | | ☐ US United States of America |
| ☐ EC Ecuador | ☐ MG Madagascar | |
| ☐ EE Estonia | ☐ MK The former Yugoslav Republic of Macedonia | ☐ UZ Uzbekistan |
| ☐ ES Spain | ☐ MN Mongolia | ☐ VN Viet Nam |
| ☐ FI Finland | ☐ MW Malawi | ☐ YU Yugoslavia |
| ☐ GB United Kingdom | ☐ MX Mexico | ☐ ZA South Africa |
| ☐ GD Grenada | ☐ MZ Mozambique | ☐ ZM Zambia |
| ☐ GE Georgia | ☐ NO Norway | ☐ ZW Zimbabwe |
| ☐ GH Ghana | | |

Check-boxes below reserved for designating States which have become party to the PCT after issuance of this sheet:

- ☐ SC Seychelles
- ☐ VC Saint Vincent and the Grenadines

Precautionary Designation Statement: In addition to the designations made above, the applicant also makes under Rule 4.9(b) all other designations which would be permitted under the PCT except any designation(s) indicated in the Supplemental Box as being excluded from the scope of this statement. The applicant declares that those additional designations are subject to confirmation and that any designation which is not confirmed before the expiration of 15 months from the priority date is to be regarded as withdrawn by the applicant at the expiration of that time limit. (Confirmation (including fees) must reach the receiving Office within the 15-month time limit.)

Box No. VI PRIORITY CLAIM

The priority of the following earlier application(s) is hereby claimed:

Filing date of earlier application (day/month/year)	Number of earlier application	Where earlier application is:		
		national application: country or Member of WTO	regional application:* regional Office	international application: receiving Office
item (1) 21 December 2001 (21-12-2001)	60/342,434	US		
item (2)				
item (3)				
item (4)				
item (5)				

☐ Further priority claims are indicated in the Supplemental Box.

The receiving Office is requested to prepare and transmit to the International Bureau a certified copy of the earlier application(s) (only if the earlier application was filed with the Office which for the purposes of this international application is the receiving Office) identified above as:

☐ all items ☐ item (1) ☐ item (2) ☐ item (3) ☐ item (4) ☐ item (5) ☐ other, see Supplemental Box

* Where the earlier application is an ARIPO application, indicate at least one country party to the Paris Convention for the Protection of Industrial Property or one Member of the World Trade Organization for which that earlier application was filed (Rule 4.10(b)(ii)):

Box No. VII INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY

Choice of International Searching Authority (ISA) (if two or more International Searching Authorities are competent to carry out the international search, indicate the Authority chosen; the two-letter code may be used):

ISA / EPO

Request to use results of earlier search; reference to that search (if an earlier search has been carried out by or requested from the International Searching Authority):

Date (day/month/year)

Number

Country (or regional Office)

Box No. VIII DECLARATIONS

The following declarations are contained in Boxes Nos. VIII (i) to (v) (mark the applicable check-boxes below and indicate in the right column the number of each type of declaration):

Number of
declarations

- | | | |
|---|--|---|
| ☐ Box No. VIII (i) | Declaration as to the identity of the inventor | : |
| ☐ Box No. VIII (ii) | Declaration as to the applicant's entitlement, as at the international filing date, to apply for and be granted a patent | : |
| ☐ Box No. VIII (iii) | Declaration as to the applicant's entitlement, as at the international filing date, to claim the priority of the earlier application | : |
| ☐ Box No. VIII (iv) | Declaration of inventorship (only for the purposes of the designation of the United States of America) | : |
| ☐ Box No. VIII (v) | Declaration as to non-prejudicial disclosures or exceptions to lack of novelty | : |

Box No. IX CHECK LIST; LANGUAGE OF FILING

This international application contains:	This international application is accompanied by the following item(s) (mark the applicable check-boxes below and indicate in right column the number of each item):	Number of items
(a) the following number of sheets in paper form:		
request (including declaration sheets) :	1. ☒ fee calculation sheet :	1
description (excluding sequence listing part) :	2. ☐ original separate power of attorney :	
claims :	3. ☐ original general power of attorney :	
abstract :	4. ☒ copy of general power of attorney; reference number, if any: G.A. 59 :	1
drawings :	5. ☐ statement explaining lack of signature :	
Sub-total number of sheets :	6. ☐ priority document(s) identified in Box No. VI as item(s): :	
sequence listing part of description (actual number of sheets if filed in paper form, whether or not also filed in computer readable form; see (b) below) :	7. ☐ translation of international application into (language): :	
Total number of sheets :	8. ☐ separate indications concerning deposited microorganism or other biological material :	
	9. ☐ sequence listing in computer readable form (indicate also type and number of carriers (diskette, CD-ROM, CD-R or other)) :	
(b) sequence listing part of description filed in computer readable form	(i) ☐ copy submitted for the purposes of international search under Rule 13ter only (and not as part of the international application) :	
(i) ☐ only (under Section 801(a)(i))	(ii) ☐ (only where check-box (b)(i) or (b)(ii) is marked in left column) additional copies including, where applicable, the copy for the purposes of international search under Rule 13ter :	
(ii) ☐ in addition to being filed in paper form (under Section 801(a)(ii))	(iii) ☐ together with relevant statement as to the identity of the copy or copies with the sequence listing part mentioned in left column :	
Type and number of carriers (diskette, CD-ROM, CD-R or other) on which the sequence listing part is contained (additional copies to be indicated under item 9(ii), in right column):	10. ☐ other (specify): :	
Figure of the drawings which should accompany the abstract:	Language of filing of the international application:	

Box No. X SIGNATURE OF APPLICANT, AGENT OR COMMON REPRESENTATIVE

Next to each signature, indicate the name of the person signing and the capacity in which the person signs (if such capacity is not obvious from reading the request).



P.J.T. Afferink (G.A. 59)

For receiving Office use only		2. Drawings: ☐ received: ☐ not received:
1. Date of actual receipt of the purported international application:	18 DEC 2002 (18.12.02)	
3. Corrected date of actual receipt due to later but timely received papers or drawings completing the purported international application:		
4. Date of timely receipt of the required corrections under PCT Article 11(2):		
5. International Searching Authority (if two or more are competent): ISA /	6. ☐ Transmittal of search copy delayed until search fee is paid	
For International Bureau use only		
Date of receipt of the record copy by the International Bureau:		

INFORMATION SHEET ACD 2916 national phase

Applicant Akzo Nobel N.V.

Title Continuous dosing of extremely fast initiators during polymerization reactions

Priority US Patent application No. 60/342,434
Filed December 21, 2001

PCT International Filing date: December 18, 2002
International Filing Number: PCT/EP02/14518
International Publication Date: July 3, 2003
International Publication Number: WO 03/054040

Foreign filing Regional: all possible countries via the European Patent Office
Including extension state Romania
and further national in Australia, Brazil, Canada, China, Colombia,
Hungary, India, Indonesia, Israel, Japan, Korea, Mexico, Norway,
Poland, Russia, South Africa, Ukraine, Vietnam and the United
States of America

Inventors WESTMIJZE, Hans
A Dutch citizen of
Burg. Boreellaan 1
NL-7437 BB Bathmen
The Netherlands

 VAN SWIETEN, Andreas Petrus
A Dutch citizen of
Reinaldstraat 6
NL-6883 HM Velp
The Netherlands

 MEULENBRUGGE, Lambertus
A Dutch citizen of
De Gemeint 11
NL-6931 HZ Westervoort
The Netherlands

 VANDUFFEL, Koen, Antoon, Kornells
A Belgian citizen of
Stevinhof 18
NL-7424 AH Davenport
The Netherlands

Enclosures Copy of the PCT Publication with the International Search Report
Copy of Written Opinion dated 09/02/2004
Copy of Reply to Written Opinion dated 03/03/2004
Copy of Written Opinion dated 23/03/2004
Copy of Reply to Written Opinion dated 01/04/2004
Copy of the International Preliminary Examination Report
Information sheet

Remarks The PCT 30/31 months time limit expires on June/July 21, 2004
The International Patent Classification for this application is:
C08F 14/06, 4/32, 4/38

Acid 2916 WO 10

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau



(43) International Publication Date
3 July 2003 (03.07.2003)

(10) International Publication Number
WO 03/054040 A1

PCT

- (51) International Patent Classification⁷: C08F 14/06, 4/32, 4/38 ✓
- (21) International Application Number: PCT/EP02/14518 ✓
- (22) International Filing Date:
18 December 2002 (18.12.2002) ✓
- (25) Filing Language: English
- (26) Publication Language: English
- (30) Priority Data:
60/342,434 21 December 2001 (21.12.2001) US ✓
- (71) Applicant (for all designated States except US): AKZO NOBEL N.V. [NL/NL]; Velperweg 76, NL-6824 BM Arnhem (NL). ✓
- (72) Inventors; and
- (75) Inventors/Applicants (for US only): WESTMIJZE, Haas [NL/NL]; Burg. Boreelbaan 1, NL-7437 BB Bathmen (NL). VAN SWIETEN, Andreas, Petrus [NL/NL]; Reinaldstraat 6, NL-6883 HM Velp (NL). MEULENBRUGGE, Lambertus [NL/NL]; De Gemeint 11, 6931 HZ Westervoort (NL). VANDUFFEL, Koen, Antoon, Kornelia [NL/NL]; Stevinhof 18, 7424 AH Deventer (NL). ✓
- (74) Agent: SCHALKWIJK, Pieter, Cornelis; Akzo Nobel N.V., Intellectual Property Department (Dept. AIP), P.O. Box 9300, NL-6800 SB Arnhem (NL). ✓
- (81) Designated States (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW. ✓
- (84) Designated States (regional): ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). ✓
- Published:
with international search report
- For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

WO 03/054040 A1

(54) Title: CONTINUOUS DOSING OF EXTREMELY FAST INITIATORS DURING POLYMERIZATION REACTIONS

(57) Abstract: The invention pertains to a process wherein initiators having a half-life from 0.0001 hour to 0.05 hour at the polymerization temperature are dosed to a polymerization mixture. The dosing of such initiator allows improved control of the polymerization rate and faster polymerization rates, and the process will render a polymer with very low residual initiator levels.

10

CONTINUOUS DOSING OF EXTREMELY FAST INITIATORS DURING POLYMERIZATION REACTIONS

5

The present invention relates to a process to polymerize or copolymerize vinyl chloride monomer wherein one or more organic initiators are dosed to the polymerization mixture at the reaction temperature during said polymerization.

- 10 Such a process is known from WO 00/17245, wherein initiators are dosed to a polymerization reactor at temperatures where the initiators have a half-life of from 0.05 to 1.0 hour. It is noted that the lower limit of this range (presenting the most reactive initiators) reflects the current opinion of the skilled person in the field that one cannot use a too reactive initiator for safety and efficiency reasons. More
- 15 specifically, hitherto it has always been expected that initiators with a half-life of 0.05 hour or less at conventional polymerization temperatures (especially for initiators to be used at temperatures from 35°C to 84°C) could not be handled and transported safely because of the inherent instability of the products. Furthermore, these so-called "extremely fast initiators" were not expected to
- 20 efficiently polymerize monomers, since they were expected to give all types of side-reactions, such as hydrolysis, carboxy-inversion (for instance, wherein a peroxyester is converted to the corresponding carbonate, or a diacylperoxide to the corresponding anhydride), and other types of (in-cage) rearrangement reactions, leading to an unacceptably low initiation efficiency. Indeed, an
- 25 evaluation of the performance of extremely fast initiators in the more conventional processes, wherein all peroxide is dosed at once, showed they had a low efficiency.

- The current invention relates to a new process wherein extremely fast initiators
- 30 are dosed to a reactor during a polymerization reaction. Preferably, said polymerization is conducted at temperatures from 35°C to 84°C. Preferably, the new process is a conventional process in which vinyl chloride monomer is

polymerized and wherein extremely fast initiators are dosed during the polymerization. However, the new invention is also suitable for developing a continuous process for the polymerization of vinyl chloride. The process according to the invention gave unexpectedly high initiator efficiency and allowed even better control of the heat of polymerization being developed, allowing optimum reactor space-time yield, and even lower residual initiator levels in the resin after polymerization, compared to the process and products of WO 00/17245. Accordingly, a resin with even improved heat stability properties and low fish-eye levels was obtained, while the polymerization time could be shortened.

The new process is characterized in that extremely fast organic initiators are used in the polymerization process, which initiators have a half-life from 0.0001 hour to 0.050 hour at the polymerization temperature, more preferably from 0.001 to 0.050 hour, most preferably from 0.002 to 0.050 hour. It is noted that the term "to 0.050 hour" does not comprise the value 0.050. The dosing of such initiator allows improved control of the polymerization rate, higher polymerization rates, leading to an increased space-time yield of polymerization reactors, and results in the process rendering a polymer with very low residual initiator levels.

20

The process according to the invention is pre-eminently suited to polymerize monomer mixtures comprising vinyl chloride monomer (VCM). Preferably, the process according to the invention involves the polymerization of monomer mixtures comprising at least 50% by weight (% w/w) of VCM, based on the weight of all monomer. Comonomers that can be used are of the conventional type and include vinylidene chloride, vinyl acetate, ethylene, propylene, acrylonitrile, styrene, and (meth)acrylates. More preferably, at least 80% w/w of the monomer(s) being polymerized is made up of VCM, while in the most preferred process the monomer consists essentially of VCM. As is known in the art, the polymerization temperature of such processes to a large extent determines the molecular weight of the resulting resin.

30

In the process according to the invention, one or more initiators may be used additionally, as long as at least one extremely fast initiator is dosed during part of the polymerization process. Preferably, all initiator used in the process has a half-life of at most 10% of the polymerization time at the polymerization temperature (or average polymerization temperature), so that the resin obtained by this process is essentially free of residual initiator. Preferably, the initiator is an organic peroxide. In another preferred embodiment, all initiator used in the polymerization process is extremely fast.

10 Preferred examples of processes according to the invention are processes wherein one or more of the following initiators are used:

- Hexanoyl pivaloyl peroxide, with a half-life of less than 0.05 hr at temperatures greater than 38°C,
- 1,1,3,3-tetramethylbutylperoxy methoxy acetate, with a half-life of less than 0.05 hr at temperatures greater than 59°C,
- 2,2-bis(2,2-dimethylpropanoylperoxy)-4-methyl pentane, with a half-life of less than 0.05 hr at temperatures greater than 61°C,
- diisobutanoyl peroxide, with a half-life of less than 0.05 hr at temperatures greater than 64°C,
- 20 - bis(tert-butylperoxy) oxalate, with a half-life of less than 0.05 hr at temperatures greater than 67°C,
- 2-(2,2-dimethylpropanoylperoxy)-2-(2-ethylhexanoylperoxy)-4-methyl pentane, with a half-life of less than 0.05 hr at temperatures greater than 69°C,
- 25 - α -cumyl peroxyneodecanoate (Trigonox® 99), with a half-life of less than 0.05 hr at temperatures greater than 81°C,
- 2,4,4-trimethylpentyl-2-peroxyneodecanoate, with a half-life of less than 0.05 hr at temperatures greater than 83°C,

while they are dosed to a polymerization reaction mixture at or above the mentioned temperature at which the half-life is 0.05°C, more preferably at a

30

temperature from the mentioned temperature at which the half-life is 0.05°C up to 84°C.

Other initiators can also be used. For screening purposes, the initiators can be
5 classified on the basis of their half-lives as determined by conventional thermal
decomposition studies in monochlorobenzene, as is well known in the art (see for
instance the brochure "Initiators for high polymers" with code 10737, obtainable
from Akzo Nobel), and in accordance with the principles set out above. However,
the value which is decisive for the half-life of the initiator is as presented in said
10 brochure or, if it is not, the half-life as measured in a well-mixed model system
being equal to the polymerization recipe in which the initiator is to be used, but
wherein the monomer is replaced by 1-chlorobutane.

If so desired, a conventional peroxide with a half-life of from 0.05 to 5 hours,
15 preferably from 0.05 to 3 hours, more preferably from 0.05 to 2 hours, at the
polymerization temperature can be used in conjunction with the extremely fast
initiators according to the invention, but this is less preferred. If a conventional
initiator is used, it is advantageous to select it such that at the end of the
polymerization, the residual level is at an acceptably low level. Typically, this
20 means that if a conventional initiator is used, it will preferably be introduced into
the reaction mixture prior to or just after the heat-up step, when the conversion, or
the degree of polymerization, is below 80, preferably below 50, more preferably
below 30, even more preferably below 10, and most preferably below 2% of all
monomer used in the process.

25

It is furthermore preferred that two steps are present in the process. In a first step
with a duration of up to 60 minutes, preferably up to 45 minutes, and more
preferably up to 35 minutes, and with a minimum duration of 1 minute, preferably
of 5 minutes, more preferably of 10 minutes, from 10 to 60% w/w, preferably from
30 10 to 40% w/w, of all initiator is dosed, such that the desired cooling capacity,
preferably the maximum one, more preferably the maximum cooling capacity that
is acceptable from a safety point of view, is reached at the end of this dosing

step. Then, in a second step, the remaining initiator is dosed (added over time) to control the polymerization in such a way that the desired cooling capacity, preferably the maximum one available, more preferably the maximum cooling capacity that is acceptable from a safety point of view, is matched. Preferably, at least part of said second step involves dosing of initiator when the monomer conversion is greater than 40% w/w, more preferably greater than 60% w/w.

In this process it can be preferred to use extremely fast initiators and/or one or more conventional initiators during the polymerization stage wherein the content of the reactor is heated up to the desired polymerization temperature, the so-called cold-start process, since such a use can increase the space-time yield of the reactors.

It can be beneficial to introduce up to 4% w/w, more preferably up to 2% w/w, most preferably up to 1% w/w, of all extremely fast initiator immediately after the formation of the reaction mixture, in order to start the polymerization process. This procedure is particularly preferred if a certain amount of polymerization inhibitor (a radical trapping species) is present in the reaction mixture. If such a radical scavenger is present, for instance because it is introduced with the monomer wherein it is typically used as a stabilizer, the initially dosed initiator will react with said scavenger, thus preventing a delayed start of the polymerization reaction.

The initiator can be a redox initiation system. In such a case the reducing agent, the oxidizing agent, or both can be dosed in accordance with the invention. For such redox systems, the half-life of the redox system is the half-life as measured when all components of the system are present. However, in view of the fact that redox systems typically contain heavy metals and/or undesired reducing agents, the initiators of the present invention preferably are not such redox initiation systems.

The amount of initiator to be used in a process according to the invention is within the range conventionally used in polymerization processes. Typically, from 0.01 to 2% w/w of initiator, preferably 0.01-1% w/w, more preferably 0.01-0.5% w/w, based on the weight of the monomer(s) to be polymerized, is used.

5

The initiator is dosed to the reactor in the pure form or, preferably, in the form of a dilute solution or dispersion (such as a suspension or emulsion). One or more suitable solvents can be used to dilute the initiator. Preferably, such solvents are easily removed during the steps in which the polymer is worked up after the polymerization process, as with alcohols, or they are of such a nature that it is acceptable to leave them as a residue in the final polymer, as is the case for solvents that are desired plasticizers for the final resin. Furthermore, it can be advantageous, but is not necessarily required, that such solvents do not adversely affect the thermal stability of the initiator dissolved therein, as can be verified by analyzing the half-life temperature of the initiator in said solvent. An example of such a solvent is Isododecane. If an initiator dispersion is dosed, then it can be a dispersion of either the initiator itself or of a solution of the initiator, preferably in said suitable solvents. Preferably, the dispersion is an aqueous dispersion. Preferably, the initiator is dosed in a concentration of 0.1 to 60% w/w, more preferably 0.5 to 25% w/w, and most preferably 2 to 15% w/w. The more dilute initiator solutions or dispersions ensure rapid mixing of the initiator and the polymerization mixture, which leads to a more efficient use of the initiator, which is crucial for the extremely fast initiators that are used.

25 It is to be understood that the word "dosing" is used to describe the step of adding peroxide to the polymerizing reaction mixture at polymerization conditions. The dosing can be done intermittently during the polymerization over a period of time wherein preferably at least 20%, preferably at least 40%, more preferably at least 60%, of all monomer used in the process is polymerized, meaning that at least two portions of initiator are added to the reaction mixture, or it can be continuous, meaning that for a certain period of time the initiator is continuously added to the reaction mixture, or any combination of these techniques. Examples

30

42
14

of a combination of such techniques include, for instance, a process wherein the initiator is first added continuously, then the addition is stopped, and then again it is added continuously. If an intermittent operation is selected, there are at least 2, preferably at least 4, more preferably at least 10, and most preferably at least 20 moments at the polymerization temperature at which the initiator is dosed.

Most preferably, the peroxide is dosed continuously and/or intermittently from the start of the polymerization reaction, preferably after at least 5%, more preferably at least 10%, even more preferably at least 20%, most preferably at least 30%, of the monomer(s) has already been polymerized and wherein during the dosing period at least 2, preferably at least 5, more preferably at least 10%, more preferably at least 20%, more preferably at least 30%, and most preferably at least 50%, of all monomer used in the process is polymerized.

Preferably, the dosing can be effected at any suitable entry point to the reactor. If water is added in the course of the polymerization process, for example to compensate for the shrinkage of the reactor content due to the polymerization reaction, it can be advantageous to use the line through which this water is dosed to also dose the initiator. It is noted that if the formation of the initiator is fast enough, one can dose the raw materials for said initiator into piping or hold-up vessels, from which the initiator is then fed into the polymerization mixture. Alternatively, but less desired, there is the process wherein the raw materials are added to the polymerization mixture. In all instances it can be beneficial to add stirring equipment and/or heat exchangers to the feed lines in order to optimize efficiency.

The polymerization process can be conducted as a mass process wherein the reaction mixture is predominantly monomer or as a suspension process wherein the reaction mixture typically is a suspension of monomer in water, or as an emulsion or micro-emulsion process wherein the monomer typically is emulsified in water. In these processes the usual additives will have to be used. For example, if the monomer is present in the form of a suspension in water, the usual additives like surfactant(s), protective colloid(s), anti-fouling agent(s), pH-

14

buffer(s), etc. may be present. Depending on the type of polymer desired, each of the above-mentioned processes may be preferred. The process according to the invention is especially suited for mass and suspension processes.

5 Because the polymerization rate can be controlled very adequately, the polymerization process becomes safer. More specifically, when the dosing of the initiator is stopped, the polymerization process halts almost instantaneously. This means that where a conventional process rate is limited for safety reasons (peroxide is present and a too high concentration will lead to an uncontrollable
10 run-away reaction), the present process is not hampered by such safety restrictions. Hence with the present process much faster polymerization rates can be achieved because much higher peroxide loads can be applied. It is therefore that we claim, in a preferred embodiment, all conventional polymerization processes wherein extremely fast peroxides are dosed and wherein at least 80%
15 of all monomer is polymerized within a period of 2 hours. Preferably, at least 85% of the monomer is polymerized within 2 hours. Most preferably, at least 85% of all monomer is polymerized within 110 minutes.

The fact that such very high polymerization rates can be achieved opens up the
20 possibility to polymerize or copolymerize vinyl chloride in accordance with the present invention in a continuous fashion, or in a combination of batch and continuous fashions. The skilled person will have no difficulty in converting the above information, as presented for batch operations, into a (semi-)continuous operation mode. As an example, it is noted that in order to achieve a good control
25 over the polymerization rate in a continuous tube-like reactor, it is necessary to add the initiator at various addition points in the reactor, with the addition rate having to be chosen such that the polymerization rate is adequate until the next addition point. Hence, in such a case typically a multitude of controlling and addition points will be necessary.

30

After the polymerization, the resulting (co)polymer (or resin) will be worked up as is usual in the art. Polymers obtained by a suspension polymerization according

23
15

to the invention, for example, will be submitted to the usual drying and screening steps. The resulting resin preferably is characterized in that it contains less than 50 ppm of residual initiator, more preferably less than 40 ppm, and most preferably less than 25 ppm of initiator, immediately after drying for 1 hour at 60°C and screening. The resin was found to exhibit excellent heat stability as measured with a Metrastat® PSD260 testing oven according to method ISO 182-2 (1990E). The improved heat stability proved that the resin hardly discoloured when submitted to melt-processing steps, e.g., to form shaped articles.

10

Experimental

In a standard suspension polymerization experiment, a temperature controlled 1-litre stainless steel Büchi reactor provided with one baffle, two flat-bladed stirrers at three levels, a pressure transducer, a vinyl chloride (VCM) feed line, and a nitrogen purge line was charged with: 425 g of demineralized water, 5 g of a 5% solution of Alcotex® B72 (polyvinylacetate/alcohol) in demineralized water, and pressurized to 15 barg, using nitrogen. If no leaks are observed, the reactor is evacuated and pressurized with nitrogen up to 5 barg three times to flush out virtually all air. If not all initiator is dosed, then the desired amount of initiator is added. Next, the reactor was evacuated and charged with 250 g VCM ex Akzo Nobel Salt & Base, followed by heating up of the reactor to the polymerization temperature of 68°C in 30-60 minutes. After a pressure drop in the reactor, or 4.5 hours of reaction time, whichever took shorter, the polymerization was continued for another half hour, and then the reactor was cooled to 20-25°C, evacuated, and freed of virtually all remaining VCM. The polymer was obtained after filtration, washing, and drying (at 60°C for 1 hour using a fluidized bed).

The initiator(s) used, the amount dosed, the dosing procedure, and the polymerization results are presented in Table 1.

The heat formed during the polymerization process is measured and cooling adapted to the heat formed. The more heat is generated at a certain time, the

15

more difficult it will be to control the temperature of the reaction mixture. A low heat peak together with high polymer yields is preferred, since then an optimum in the space-time yield of the reactor can be attained. However, since in a continuous process cooling is easier, especially such types of reactors would
5 allow even higher peroxide concentrations.

Example 1

After reaching the polymerization temperature, 500 ppm of pure diisobutanoyl peroxide (calculated on VCM), used as Trigonox® 187 at a concentration of 1%
10 in isododecane, was dosed to the reaction mixture over a period of 30 minutes. Thereafter the dosing speed was reduced to roughly 300 ppm of diisobutanoyl peroxide per hour (using the same solution) over a period of 2.5 hrs in such a way that the cooling capacity necessary to keep the reaction mixture at the polymerization temperature was kept constant. A pressure drop was observed.
15 The results are mentioned in Table 1

Comparative Example A

After reaching the polymerization temperature, 1,250 ppm of pure diisobutanoyl peroxide (calculated on VCM), supplied as Trigonox® 187 in a 30% solution in
20 isododecane, was added within two minutes. After 5 hours of reaction time the polymerization was stopped and worked up as described in the experimental procedure. The yield is mentioned in Table 1.

Table 1: Expected results of VCM suspension polymerization with Trigonox® 187 at 68°C according to procedures for continuous dosing and for warm start.

	Example 1	Comparison
	Continuous dosing	Warm start
	500 ppm added during 30 minutes and subsequently 300 ppm /hr during 2.5 hrs	Peroxide added in 2 minutes at polymerization time
Peroxide quantity used	1,250 ppm	1,250 ppm
Constant pressure time	2.5 hrs	No pressure drop
Polymerization time	3 hrs	5 hrs
PVC yield	85%	25%

Examples 2 and 3

- 5 Example 2 was carried out according to the same procedure as Example 1, but the temperature was increased to 82°C and the peroxide concentration and dosing were slightly altered, as can be seen in Table 2. The Trigonox® 187 was dosed as an aqueous emulsion with a concentration of 1% ww.

- 10 In Example 3 VCM was polymerized in a 10-litre reactor at 68°C, instead of using the 1-l scale. The starting ratio of VCM / water was 1 / 1.4. The initiator was dosed as an emulsion with a concentration of 1%

Table 2: The results of VCM suspension polymerization with Tx 187 according to the procedure for continuous dosing

	Example 2	Example 3
Polymerization temperature	82°C	68°C
T (¼) initiator	0.006 hr	0.03 hr
Scale	1 Litre	10 Litres
PVA	1,000 ppm Alcotex B72 500 pp Alcotex B78	415 pp Alcotex B72 100 ppm GH 23 (ex Gohsenol) 50 ppm Alcotex 552P
Peroxide quantity used	1,185 ppm Trigonox 187 on VCM	1,660 ppm Trigonox 187 on VCM
Dosing procedure	200 ppm peroxide added during 12 minutes and subsequently 985 ppm during 220 minutes	960 ppm peroxide added during 12 minutes and subsequently 700 ppm peroxide during 50 minutes
Polymerization rate	30% / hr	90% / hr
Constant pressure time	147 min	50 min
Pressure drop rate	9 bar/hr	22 bar/hr
Polymerization time	3 hrs	1.2 hrs
PVC yield	84%	81%

The resulting PVC contained less than 25 ppm of residual peroxide after drying.

Claims

1. Process to polymerize vinyl chloride monomer and optional further monomers using one or more initiators, with at least part of said initiators being dosed to the polymerizing reaction mixture, characterized in that at least one organic initiator with a half-life of from 0.0001 hour to 0.050 hour at the polymerization temperature is dosed to the polymerizing reaction mixture at said polymerization temperature.
2. A process according to claim 1 comprising a step wherein at least part of the dosing of one or more of the initiators is controlled such that the desired cooling capacity of the reactor is used, preferably while keeping the temperature of the polymerization mixture constant.
3. A process according to claim 1 or 2 wherein at least part of the initiator(s) is dosed after at least 40% w/w, preferably at least 60% w/w, of all monomer has been polymerized.
4. A process according to any one of claims 1-3 wherein the initiator(s), or part of the initiator(s), is (are) dosed, intermittently and/or continuously, during a period wherein at least 20% of all monomer used in the polymerization is polymerized.
5. A process according to any one of claims 1-3 wherein the initiator(s), or part of the initiator(s), is (are) dosed, intermittently and/or continuously, and wherein during the dosing period at least 2% of all monomer used in the process is polymerized.
6. A process according to any one of the preceding claims wherein essentially all of the initiator(s) is (are) selected from the group consisting of organic peroxides.

7. The process of claim 6 wherein essentially all initiator(s) has (have) a half-life of from 0.0001 hour to 0.050 hour at the polymerization temperature.
- 5 8. Vinyl chloride based (co)polymer obtainable by any one of the processes of claims 1-6, having less than 50 parts by weight of residual initiator, based on one million parts by weight of the (co)polymer, when measured immediately after polymerization and drying of the (co)polymer for 1 hour at 60°C.
- 10 9. Use of a vinyl chloride (co)polymer according to claim 7 in a shaping process involving the heating of the co(polymer) to above its melting temperature.

INTERNATIONAL SEARCH REP RT

International Application No
PCT/EP 02/14518

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08F14/06 C08F4/32 C08F4/38

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 00 17245 A (AKZO NOBEL NV ; SCHUT JACOBUS (NL); WESTMIJZE HANS (NL); SWIETEN AN) 30 March 2000 (2000-03-30) cited in the application claims page 3, line 12-24 page 2, line 1-9	1-9
A	EP 0 096 365 A (AIR PROD & CHEM) 21 December 1983 (1983-12-21) the whole document	
A	EP 0 492 712 A (AKZO NV) 1 July 1992 (1992-07-01) the whole document	

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "A" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

25 March 2003

Date of mailing of the international search report

02/04/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5016 Patenthuis 2
NL - 8200 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-3040, Tx. 31 651 apo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Baekelmans, D

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 02/14518

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0017245	A	30-03-2000	AU 5862499 A	10-04-2000
			BR 9913993 A	03-07-2001
			CA 2344824 A1	30-03-2000
			CN 1323323 T	21-11-2001
			WO 0017245 A1	30-03-2000
			EP 1124866 A1	22-08-2001
			HU 0104277 A2	28-03-2002
			JP 2002526574 T	20-08-2002
			NO 20011413 A	03-05-2001
			PL 346757 A1	25-02-2002
			SK 3982001 A3	03-12-2001
			TR 200101491 T2	21-12-2001
			US 2002123591 A1	05-09-2002
			US 6384155 B1	07-05-2002
EP 0096365	A	21-12-1983	EP 0096365 A1	21-12-1983
			JP 59001516 A	06-01-1984
EP 0492712	A	01-07-1992	CA 2058347 A1	25-06-1992
			EP 0492712 A1	01-07-1992
			JP 4318002 A	09-11-1992

PATENT COOPERATION TREATY

Received 11 FEB 2004

PCT
Intellectual Property Department
Arnhem

From the
INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINING AUTHORITY

To:

Schalkwijk, Pieter C.
AKZO NOBEL N.V.
Intellectual Property Department
(Dept. AIP)
P.O. Box 9300
NL-6800 SB Arnhem
PAYS-BAS

WRITTEN OPINION

(PCT Rule 66)

Date of mailing (day/month/year)		09/02/2004
Applicant's or agent's file reference ACD 2916 WO		REPLY DUE within 1 / 00 months/days from the above date of mailing
International application No. PCT/EP02/14518	International filing date (day/month/year) 18/12/2002	Priority date (day/month/year) 21/12/2001
International Patent Classification (IPC) or both national classification and IPC C08F14/06		
Applicant AKZO NOBEL N.V. et al.		

- This written opinion is the first drawn up by this International Preliminary Examining Authority.
- This opinion contains indications relating to the following items:

- I ☒ Basis of the opinion
- II ☐ Priority
- III ☐ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV ☐ Lack of unity of invention
- V ☒ Reasoned statement under Rule 66.2(a)(ii) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI ☐ Certain documents cited
- VII ☐ Certain defects in the international application
- VIII ☐ Certain observations on the international application

Term no:	U2050
Call-up:	1 / 1
Exp.date:	2004/03/09

- The applicant is hereby invited to reply to this opinion.

When? See the time limit indicated above. The applicant may, before the expiration of that time limit, request this Authority to grant an extension, see Rule 66.2(d).
How? By submitting a written reply, accompanied, where appropriate, by amendments, according to Rule 66.3.
For the form and the language of the amendments, see Rules 66.8 and 66.9.

Also For an additional opportunity to submit amendments, see Rule 66.4.
For the examiner's obligation to consider amendments and/or arguments, see Rule 66.4bis.
For an informal communication with the examiner, see Rule 66.6.

If no reply is filed, the international preliminary examination report will be established on the basis of this opinion.

- The final date by which the international preliminary examination report must be established according to Rule 69.2 is: date 21/04/2004 ?

TS, Termijn Proposal Nat. phase after year 33424

Name and mailing address of the IPBA/  European Patent Office D-80298 Munich Tel. (+49-89) 2399-0, Tx: 523656 epmu d Fax: (+49-89) 2399-4465	Authorized officer Examiner Formalities officer (incl. extension of time limits) Tel. (+49-89) 2399 2828
---	--

Form PCT/IPBA/408 (cover sheet) (march 2002)



19

18
2/3
20**I. Basis of the opinion**

1. The basis of this written opinion is the application as originally filed.

V. Reasoned statement under Rule 66.2(a)(II) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability

1. In light of the documents cited in the international search report, it is considered that the invention as defined in at least some of the claims does not appear to meet the criteria mentioned in Article 33(1) PCT, i.e. does not appear to be novel and/or to involve an inventive step (see international search report, in particular the documents cited X and/or Y and corresponding claims references).
2. If amendments are filed, the applicant should comply with the requirements of Rule 66.8 PCT and indicate the basis of the amendments in the documents of the application as originally filed (Article 34 (2) (b) PCT) otherwise these amendments may not be taken into consideration for the establishment of the International preliminary examination report. The attention of the applicant is drawn to the fact that if the application contains an unnecessary plurality of independent claims, no examination of any of the claims will be carried out.

NB: Should the applicant decide to request detailed substantive examination, then an international preliminary examination report will normally be established directly. Exceptionally the examiner may draw up a second written opinion, should this be explicitly requested.

20



Intellectual Property

21

VIA FACSIMILE & MAIL

European Patent Office as IPEA
Patentlaan 2
2288 EE RIJSWIJK

Your reference
PCT/EP02/14518

Our reference
ACD 2918 WO

Phone/Fax
Tel. +31 26 3883782
Fax. +31 26 3884111

Amhem,
March 3, 2004

Re: International Patent Application No. PCT/EP02/14518 - Akzo Nobel N.V.

Dear Sirs,

Reference is made to the Written Opinion pursuant to PCT Rule 66 dated February 9, 2004, from the International Preliminary Examining Authority, in respect of the above-identified patent application. Applicant now requests a detailed examination.

The pending claims were objected to on the basis of WO 00/17245. However, we respectfully submit that they are novel and inventive over said document for the following reasons:

WO 00/17245 relates to a process to polymerise vinyl chloride monomer and optional further monomers using one or more organic peroxides, wherein essentially all of the organic peroxides being dosed to the polymerisation mixture at the reaction temperature have a half-life of from 0.05 hour to 1.0 hour at the polymerisation temperature.

The present application relates to a process to polymerise vinyl chloride monomer and optional further monomers using one or more initiators wherein at least one organic initiator has a half-life of from 0.0001 hour to 0.050 hour at the polymerisation temperature.

R:\Apt\Bm\Secr\Bue\brieven\2004\Maart\B2988.DOC
To reply please use facsimile number +31 (0)26 388 4111

Akzo Nobel N.V.
Valperweg 78
P.O. Box 9300
8800 BB Amhem
The Netherlands
Tel. +31 (0)26 388 4433
Fax. +31(0)26 388 3250
Trade reg. no. 09007809

21

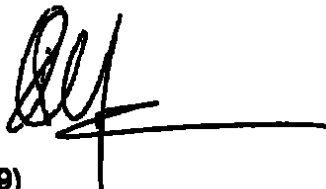
20
2/2

The process according to the present invention therefore differs from that described in WO 00/17245 in that in the former process the half-life of at least one organic initiator is of from 0.0001 to 0.050 hour, whereas essentially all organic initiators used in the process according to WO 00/17245 have a half-life of from 0.05 hour to 1.0 hour. Accordingly, the subject-matter of pending claims 1-9 is novel over WO 00/17245.

The subject-matter of the invention as claimed is considered to involve an inventive step over WO 00/17245, since said document does not disclose or suggest that initiators with a half-life of from 0.0001 hour to 0.050 hour, i.e. extremely fast initiators, can be employed in a process to polymerise vinyl chloride monomer. More specifically, until now, initiators with a half-life of 0.05 hour or less were considered to be too reactive to be handled and transported safely because of the inherent instability of the products. Moreover, these extremely fast initiators were not expected to be able to efficiently polymerise monomers, since they were expected to give all types of side-reactions, such as hydrolysis, carboxy-inversion, and other types of (in-cage) rearrangement reactions, leading to an unacceptably low initiation efficiency (see page 1, lines 10-27 of the specification). However, it was found that in the process according to the present invention such extremely fast initiators can be dosed to a reactor during a polymerisation reaction, giving unexpectedly high initiator efficiency and allowing a better control of the heat of polymerisation being developed, allowing optimum reactor space-time yield, and lower residual initiator levels in the resin after polymerisation, compared to the process of WO 00/17245 (see page 2, lines 3-10). Accordingly it is submitted that the subject-matter of the pending claims involve an inventive step over said document.

We trust that the Examiner will understand why Applicant believes the claimed subject-matter is patentable. However, if the Examiner remains of the opinion that this is not the case, then we ask to be given a further opportunity to submit amendments or arguments before the IPR is issued (see Rule 86.4b PCT).

Yours faithfully,



P.J.T. Alferink (G.A. 59)

PATENT COOPERATION TREATY

1820 2T

1/4

23

From the
INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINING AUTHORITY

route: 40F / . . .

To:

Schalkwijk, Pieter C.
AKZO NOBEL N.V.
Intellectual Property Department
(Dept. AIP)
P.O. Box 9300
NL-6800 SB Arnhem
PAYS-BAS

Date: 25 MRT 2004

Intellectual Property Department
Arnhem

PCT

WRITTEN OPINION
(PCT Rule 66)

SENT BY FAX ON 18/03/04

Date of mailing
(day/month/year) 23.03.2004

Applicant's or agent's file reference
ACD 2916 WO

REPLY DUE within 1 month(s)
from the above date of mailing

International application No.
PCT/EP 02/14518

International filing date (day/month/year)
18.12.2002

Priority date (day/month/year)
21.12.2001

International Patent Classification (IPC) or both national classification and IPC
C08F14/06

Applicant
AKZO NOBEL N.V. et al.

- This written opinion is the first drawn up by this International Preliminary Examining Authority.
- This opinion contains indications relating to the following items:

I	☒	Basics of the opinion	Term no: 42501
II	☐	Priority	Call-up: 7 1
III	☐	Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability	Exp. date: 2004 / 04 / 28
IV	☐	Lack of unity of invention	
V	☒	Reasoned statement under Rule 66.2(a)(II) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement	
VI	☐	Certain documents cited	
VII	☐	Certain defects in the international application	
VIII	☐	Certain observations on the international application	

- The applicant is hereby invited to reply to this opinion.

When? See the time limit indicated above. The applicant may, before the expiration of that time limit, request this Authority to grant an extension, see Rule 66.2(d).

How? By submitting a written reply, accompanied, where appropriate, by amendments, according to Rule 66.3. For the form and the language of the amendments, see Rules 66.8 and 66.9.

Also: For an additional opportunity to submit amendments, see Rule 66.4. For the examiner's obligation to consider amendments and/or arguments, see Rule 66.4 bis. For an informal communication with the examiner, see Rule 66.5.

If no reply is filed, the international preliminary examination report will be established on the basis of this opinion.

- The final date by which the international preliminary examination report must be established according to Rule 69.2 is: 21.04.2004

Termijn prop. in T5
die
T37424

Name and mailing address of the international preliminary examining authority:



European Patent Office
D-80298 Munich
Tel. +49 89 2399 - 0 Fax: 623856 epmu d
Fax: +49 89 2399 - 4486

Authorized Officer

Baekelmans, D

Formalities officer (incl. extension of time limits)

Le Bolloch, C

Telephone No. +49 89 2399-6081



23

22
2/4

WRITTEN OPINION

International application No.

PCT/EP 02/4518

24

I. Basis of the opinion

1. With regard to the elements of the international application (*Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this opinion as "originally filed"*):

Description, Pages

1-12

as originally filed

Claims, Numbers

1-9

as originally filed

2. With regard to the language, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.

These elements were available or furnished to this Authority in the following language: , which is:

- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of the international search (under Rule 23.1(b)).
- ☐ the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).
- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

3. With regard to any nucleotide and/or amino acid sequence disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

- ☐ contained in the international application in written form.
- ☐ filed together with the international application in computer readable form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in written form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.
- ☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.
- ☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

4. The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages:
- ☐ the claims, Nos.:
- ☐ the drawings, sheets:

5. ☐ This opinion has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed (Rule 70.2(c)).

6. Additional observations, if necessary:

V. Reasoned statement under Rule 68.2(a)(II) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

24

25
3/4
25

WRITTEN OPINION

International application No. PCT/EP 02/14518

Novelty (N)	Claims	1-9 (NO)
Inventive step (IS)	Claims	1-9 (NO)
Industrial applicability (IA)	Claims	1-9 (YES)

2. Citations and explanations

see separate sheet

25

24
474
26

Re Item V

1. Reference is made to the following documents:

D1=WO-A-0017245

2. The document D1 discloses (the references in parentheses applying to this document):

- a process to polymerize vinyl chloride monomer and optional further monomers using one or more organic peroxides with at least part of the peroxide being dosed to the polymerization mixture at the reaction temperature, characterized in that all of the organic peroxide has a half-life of from 0.05 hour to 1.0 hour at the polymerization temperature (page 13, claim 1; page 3, lines 12-24),
- the said process being carried out in such way that the heat of polymerization is virtually constant over time (page 2, lines 1-9),
- the said process wherein the initiator is dosed continuously (page 13, claim 2),
- vinyl chloride based (co)polymer obtainable by the said process (page 13, claim 6),
- the use of the said vinyl chloride (co)polymer in a shaping process involving the heating of the (co)polymer to above its melting temperature (page 14, claim 7).

The subject-matter of claims 1-9 is therefore not novel (Article 33(2) PCT).

3. In addition, it is pointed out that D1 contemplates working at reaction temperatures where the half-life of the initiator used is even below 0.05 hour (see page 3, lines 12-24) which suggest the subject matter of claims 1-9 of the present application (Article 33(3) PCT).
4. Industrial applicability is given (Article 33(4) PCT).

26



27 28 42
Intellectual Property

VIA FACSIMILE

European Patent Office
Patentlaan 2
2288 EE RIJSWIJK

Uw ref./Your ref.
PCT/EP02/14518

Onze ref./Our ref.
ACD 2916 WO

Direkte lijn/Direct line
026-3663762

Amhem,
April 1, 2004

URGENT, very short deadline per Rule 69.2 PCT

Re: International Patent Application No. PCT/EP02/14518 - Akzo Nobel N.V.

Dear Sirs,

Reference is made to the Written Opinion pursuant PCT Rule 66 as sent by the International Preliminary Examining Authority on March 23, 2004.

Applicant appreciates to have this last opportunity to discuss the patentability of the presently claimed subject-matter before the issuance of the International Preliminary Examination Report.

The disclosure of D1 was correctly summarized in the latest Written Opinion as relating to the use of more conventional initiators in a polymerization process, said conventional initiators having a half-life of from 0.05 to 1.0 hour at the polymerization temperature. It is noted that in all of the Examples of D1 an initiator is used with a half-life in this range and that none of the Examples of D1 the initiator that is used has a half-life of less than 0.1 hour.

It is furthermore noted that the presently claimed process requires the use of initiators having a half-life of from 0.0001 to 0.05 hour. Hence, there is not even an overlap with the conditions as specified in D1. Therefore, it is respectfully submitted that the disclosure of D1 simply cannot be novelty destroying for the presently claimed subject-matter.

Accordingly, Applicant requests that the novelty objection be removed.

With respect to the inventive step objection of the IPEA, Applicant refers to her letter of March 3, 2004, wherein it is explained in detail that there is nowhere in D1 a suggestion to use the extremely fast initiators as presently claimed. Hence it is submitted that the

Akzo Nobel N.V.
Velperweg 78
P.O. Box 8300
6800 SB Amhem
The Netherlands
Tel. +31 (0)26 3664433
Fax. +31(0)26 3663250
Trade reg. no. 06007609

R:\PTA\Bm\SECRET\Brieven 2004\April\T14518.DOC

Please acknowledge receipt.

To reply please use facsimile number +31 (0)26 366 4111

20



28 26 2/2
Intellectual Property

presently claimed process can first of all be considered to be an alternative for the technology of D1 that is not suggested. However, the presently claimed technology is more than an alternative, since the use of these extremely fast initiators also allows even faster production, with better control, resulting in a product with even less residual peroxide. Hence it is submitted that the claimed technology is also an improvement over the subject-matter of D1. Furthermore, it is submitted that there is a prejudice against the use of these extremely fast initiators in general, since they were considered to be unsafe due to their ease of decomposition.

Lastly, Applicant would like to point out that page 3, lines 12-24 of D1 to which the IPEA refers, clearly does not suggest the skilled person to use initiators in such a way that the half-lives are below 0.05 hour at the reaction temperature. At the contrary, the initiators mentioned are categorized for use at the various polymerization temperatures such that the half-life is within the 0.05 to 1 hour range. This is corroborated by the next line (page 3, line 25-29) wherein it is said "They can be classified ... on the basis of the 0.05 to 1 hour half-lives...".

Therefore it is respectfully submitted that the presently claimed subject-matter is both novel and inventive over the cited prior art.

Yours faithfully,

P.J.T. Alferink
(G.A. 59)

Akzo Nobel N.V.
Velperweg 78
P.O. Box 8300
6800 SB Arnhem
The Netherlands
Tel. +31 (0)26 3664433
Fax. +31(0)26 3663280
Trade reg. no. 09007809

R:\PTA\Bm\SECRET\Brieven 2004\April\T14686.DOC
Please acknowledge receipt.
To reply please use facsimile number +31 (0)26 366 4111

28

PATENT COOPERATION TREATY

Nat. phase in TS?
jps

From the
INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINING AUTHORITY

route: *file* 1 1
case: *1220*
Receive: 18 MEI 2004 *15*
PCT 29
Intellectual Property Department
Arnhem

To:

Schalkwijk, Pieter C.
AKZO NOBEL N.V.
Intellectual Property Department
(Dept. AIP)
P.O. Box 9300
NL-6800 SB Arnhem
PAYS-BAS

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

Date of mailing
(day/month/year) 14.05.2004

Applicant's or agent's file reference ACD 2916 WO		IMPORTANT NOTIFICATION	
International application No. PCT/EP 02/14518	International filing date (day/month/year) 18.12.2002	Priority date (day/month/year) 21.12.2001	
Applicant AKZO NOBEL N.V. et al.			

1. The applicant is hereby notified that this International Preliminary Examining Authority transmits herewith the international preliminary examination report 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 examination report. 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 D-80298 Munich Tel. +49 89 2369 - 0 Tx: 523656 apmu d Fax: +49 89 2369 - 4485	Authorized Officer Kjellström, M Tel. +49 89 2369-8082
---	--

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT (PCT Article 36 and Rule 70)

28

7/5
30

Applicant's or agent's file reference ACD 2916 WO	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/EP 02/14518	International filing date (day/month/year) 18.12.2002	Priority date (day/month/year) 21.12.2001
International Patent Classification (IPC) or both national classification and IPC C08F1408		
Applicant AKZO NOBEL N.V. et al.		

- This International preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.
- This REPORT consists of a total of 4 sheets, including this cover sheet.

☐ This report is also accompanied by ANNEXES, i.e. sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

 These annexes consist of a total of sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

- I ☒ Basis of the opinion
- II ☐ Priority
- III ☐ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV ☐ Lack of unity of invention
- V ☒ Reasoned statement under Rule 68.2(a)(II) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI ☐ Certain documents cited
- VII ☐ Certain defects in the international application
- VIII ☐ Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 01.04.2003	Date of completion of this report 14.05.2004
Name and mailing address of the international preliminary examining authority:  European Patent Office D-80298 Munich Tel. +49 89 23699 - 0 Fax 523656 epmu d Fax: +49 89 23699 - 4465	Authorized Officer Baekelmans, D Telephone No. +49 89 23699-8059 

30

29
3/5
31

**INTERNATIONAL PRELIMINARY
EXAMINATION REPORT**

International application No. **PCT/EP 02/14518**

I. Basis of the report

1. With regard to the elements of the International application (*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 since they do not contain amendments (Rules 70.16 and 70.17)*):

Description, Pages

1-12 as originally filed

Claims, Numbers

1-9 as originally filed

2. With regard to the language, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.

These elements were available or furnished to this Authority in the following language: , which is:

- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of the international search (under Rule 23.1(b)).
☐ the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).
☐ the language of a translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

3. With regard to any nucleotide and/or amino acid sequence disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

- ☐ contained in the international application in written form.
☐ filed together with the international application in computer readable form.
☐ furnished subsequently to this Authority in written form.
☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.
☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.
☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

4. The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages:
☐ the claims, Nos.:
☐ the drawings, sheets:

5. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed (Rule 70.2(c)).

(Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.)

6. Additional observations, if necessary:

31

30
4/5
32

**INTERNATIONAL PRELIMINARY
EXAMINATION REPORT**

International application No. **PCT/EP 02/14518**

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	
	No: Claims	1-9
Inventive step (IS)	Yes: Claims	
	No: Claims	1-9
Industrial applicability (IA)	Yes: Claims	1-9
	No: Claims	

2. Citations and explanations

see separate sheet

32

31
5/5

33

Re Item V

1. Reference is made to the following documents:

D1=WO-A-0017245

2. The document D1 discloses (the references in parentheses applying to this document):

- a process to polymerize vinyl chloride monomer and optional further monomers using one or more organic peroxides with at least part of the peroxide being dosed to the polymerization mixture at the reaction temperature, characterized in that all of the organic peroxide has a half-life of from 0.05 hour to 1.0 hour at the polymerization temperature (page 13, claim 1; page 3, lines 12-24),
- the said process being carried out in such way that the heat of polymerization is virtually constant over time (page 2, lines 1-9),
- the said process wherein the initiator is dosed continuously (page 13, claim 2),
- vinyl chloride based (co)polymer obtainable by the said process (page 13, claim 6),
- the use of the said vinyl chloride (co)polymer in a shaping process involving the heating of the (co)polymer to above its melting temperature (page 14, claim 7).

The subject-matter of claims 1-9 is therefore not novel (Article 33(2) PCT).

3. In addition, it is pointed out that D1 contemplates working at reaction temperatures where the half-life of the initiator used is even below 0.05 hour (see page 3, lines 12-24) which suggest the subject matter of claims 1-9 of the present application (Article 33(3) PCT).
4. Industrial applicability is given (Article 33(4) PCT).

33

**(12) SOLICITUD INTERNACIONAL PUBLICADA BAJO EL TRATADO DE
COOPERACIÓN EN MATERIA DE PATENTES (PCT)**

**(19) Organización Mundial de la Propiedad
Intelectual**

Oficina Internacional

**(43) Fecha de Publicación Internacional
3 de Julio de 2003 (03.07.2003)**



**(10) Número de Publicación Internacional
WO 03/054040 A1**

**(51) Clasificación Internacional de Patente⁷:
C08F 14/06, 4/32, 4/38**

**(21) Número de Solicitud Internacional:
PCT/EP02/14518**

**(22) Fecha de Presentación Internacional:
18 Diciembre 2002 (18.12.2002)**

(25) Idioma de Presentación: Inglés

(26) Idioma de Publicación: Inglés

(30) Datos de Prioridad:

60/342,434

21 de Diciembre de 2001

(21.12.2001) US

(71) Solicitante (Para todos los Estados designados excepto US): AKZO NOBEL N.V. [NL/NL]; Velperweg 76, NL,- 6824 BM Arnhem (NL).

(72) Inventores; y

(75) Inventor/Solicitante (solo para US): WESTMIJZE, Hans [NL/NL]; Burg. Boreellan 1, NL-7437 BB Bathmen (NL). VAN SWIETEN, Andreas, Petrus [NL/NL]; Reinaldstraat 6, NL-6883 HM Velp (NL). MEULENBRUGGE, Lambertus [NL/NL]; De Gemeint 11, 6931 HZ Westervoort (NL). Vanduffel, Koen, Antoon, Kornelis [NL/NL]; Stevinhof 18, 7424 AH Deventer (NL).

(74) Agente: SCHALWIJK, Pieter , Cornelis; Akzo Nobel N.V., Departamento de Propiedad Intelectual (Dept. AIP), P.O. Box 9300, NL-6800SB Arnhem (NL).

(81) **Estados Designados (nacional):** AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) **Estados Designados (regional):** patente ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), patente Euroasiática (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), patente Europea (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR), patente OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publicado:

- Con el reporte de búsqueda internacional

Para los códigos de dos letras y otras abreviaturas, referirse a las notas guía sobre los códigos y abreviaturas que aparecen al inicio de cada emisión regular de la gaceta PCT.

**(54) Título: DOSIFICACIÓN CONTINUA DE INICIADORES
EXTREMADAMENTE RÁPIDOS DURANTE LAS REACCIONES DE
POLIMERIZACIÓN**

(57) Resumen:

La invención corresponde a un proceso en donde los iniciadores que tienen una vida media desde 0,0001 hora a 0,0 5 horas a la temperatura de polimerización son dosificados a una mezcla de polimerización. La dosificación de tal iniciador permite el control mejorado del índice de polimerización y unos índices de polimerización más rápidos, y el proceso producirá un polímero con muy bajos niveles de iniciador residual.

Solicitud**PCT**

Los abajo firmantes solicitan que la presente solicitud internacional sea procesada de acuerdo con el Tratado de Cooperación de Patentes.

PARA USO EXCLUSIVO DE LA OFICINA RECEPTORA**Solicitud Internacional No.****PCT/EP02/14518****Fecha de Presentación Internacional****18 Dic 2002 (18.12.2002)****Nombre de la Oficina Receptora y "Solicitud Internacional PCT"****OFICINA DE PATENTES EUROPEA****SOLICITUD INTERNACIONAL PCT****Archivo de Referencia del Agente o Solicitante****(si se desea) (12 caracteres máximo)****ACD 2916 WO****Casilla No. I TÍTULO DE LA INVENCION**

**DOSIFICACIÓN CONTINUA DE INICIADORES EXTREMADAMENTE
RÁPIDOS DURANTE LAS REACCIONES DE POLIMERIZACIÓN**

Casilla No. II SOLICITANTE

☐ Esta persona también es inventor

Nombre y dirección : (apellido seguido por nombre; para una persona jurídica nombre legal completo. La dirección debe incluir código postal y nombre del país. El país de la dirección indicada en esta casilla el Estado del solicitante (que es, el país) de residencia si no se indica adelante Estado de residencia).

Akzo Nobel N.V.

Velperweg 76

6824 BM Arnhem

Holanda

Teléfono No.

+31 26 366 2984

Facsímile No.

+31 26 366 4096

Teleprinter No.

No. de registro del Solicitante con la Oficina

Estado (que es, el país) de nacionalidad:

NL

Estado (que es, el país) de residencia:

NL

Esta persona es solicitante para los propósitos de:

- ☐ Todos los estados designados
- ☒ Todos los estados designados excepto los Estados Unidos de América
- ☐ Solamente los Estados Unidos de América
- ☐ Los estados indicados en la casilla complementaria

Casilla No. III SOLICITANTE(S) Y/O INVENTOR(ES)

ADICIONAL(ES)

Nombre y dirección: (apellido seguido por nombre; para una persona jurídica nombre legal completo. La dirección debe incluir código postal y nombre del país. El país de la dirección indicada en esta casilla el Estado del solicitante (que es, el país) de residencia si no se indica adelante Estado de residencia).

WESTMIJZE, Hans

Burg. Boreellan 1
7437 BB Bathmen
Holanda

Esta persona es:

- ☐ Solo solicitante
- ☒ Solicitante e inventor
- ☐ Solo inventor *(si esta casilla de verificación es marcada, no llene adelante)*

No. de registro del Solicitante con la Oficina

Estado (que es, el país) de nacionalidad:

NL

Estado (que es, el país) de residencia:

NL

Esta persona es solicitante para los propósitos de:

- ☐ Todos los estados designados
- ☐ Todos los estados designados excepto los Estados Unidos de América
- ☒ Solamente los Estados Unidos de América
- ☐ Los estados indicados en la casilla complementaria

☒ Solicitantes adicionales y/o inventor es (adicionales)
se indican en una hoja a continuación.

**Casilla No. IV AGENTE O REPRESENTANTE COMÚN; O DIRECCIÓN
DE CORRESPONDENCIA**

Por medio de la presente la persona identificada adelante
ha sido señalada para actuar en nombre del (los)
solicitante (s) ante las Autoridades Internacionales
competentes como:

☒ Agente

☐ Representante común

Nombre y dirección: *(apellido seguido por nombre; para
una persona jurídica nombre legal completo. La dirección
debe incluir código postal y nombre del país).*

Schalkwijk, Pieter Cornelis

Akzo Novel N.V.

Departamento de Propiedad Intelectual (Dept. AIP)

P.O. Box 9300

NL-6800 SB Arnhem

43

Holanda

Teléfono No.

+31 26 366 2984

Facsímile No.

+31 26 366 4096

Teleprinter No.

No. de registro del Solicitante con la Oficina

☐ **Dirección para correspondencia:** marque esta casilla de verificación cuando ningún agente o representante común es/haya sido señalado y el espacio anterior se utiliza en cambio para indicar una dirección espacial a la cual la correspondencia se deba enviar.

Del PCT/RO/101 (primer hoja) (Marzo 2001, reimpreso Julio 2002)

Ver Notas a la forma de solicitud

Hoja No. 2

Continuación de la Casilla No. III SOLICITANTES

ADICIONALES Y/O INVENTORES (ADICIONALES)

43

44

Si ninguna de las siguientes subcasillas se utiliza, esta hoja no se incluye en la solicitud

Nombre y dirección: (apellido seguido por nombre; para una persona jurídica nombre legal completo. La dirección debe incluir código postal y nombre del país. El país de la dirección indicada en esta casilla el Estado del solicitante (que es, el país) de residencia si no se indica adelante Estado de residencia).

VAN SWIETEN, Andreas Petrus

Reinaldstraat 6

6883 HM Velp

Holanda

Esta persona es:

☐ Solo solicitante

☒ Solicitante e inventor

☐ Solo inventor (si esta casilla de verificación es marcada, no llene adelante)

Estado (que es, el país) de nacionalidad:

44

45

NL

Estado (que es, el país) de residencia:

NL

Esta persona es solicitante para los propósitos de:

- ☐ Todos los estados designados
- ☐ Todos los estados designados excepto los Estados Unidos de América
- ☒ Solamente los Estados Unidos de América
- ☐ Los estados indicados en la casilla complementaria

Nombre y dirección: *(apellido seguido por nombre; para una persona jurídica nombre legal completo. La dirección debe incluir código postal y nombre del país. El país de la dirección indicada en esta casilla el Estado del solicitante (que es, el país) de residencia si no se indica adelante Estado de residencia).*

MUELENBRUGE, Lambertus

de Gemeint 11

6931 HZ Westervoort

Holanda

45

Esta persona es:

- ☐ Solo solicitante
- ☒ Solicitante e inventor
- ☐ Solo inventor (si esta casilla de verificación es marcada, no llene adelante)

Estado (que es, el país) de nacionalidad:

NL

Estado (que es, el país) de residencia:

NL

Esta persona es solicitante para los propósitos de:

- ☐ Todos los estados designados
- ☐ Todos los estados designados excepto los Estados Unidos de América
- ☒ Solamente los Estados Unidos de América
- ☐ Los estados indicados en la casilla complementaria

Nombre y dirección: (apellido seguido por nombre; para una persona jurídica nombre legal completo. La dirección debe incluir código postal y nombre del país. El país de la dirección indicada en esta casilla el Estado del

solicitante (que es, el país) de residencia si no se indica adelante Estado de residencia).

VANDUFFEL, Koen Antoon Komells

Stevinhof 18

7424 AH Deventer

Holanda

Esta persona es:

☐ Solo solicitante

☒ Solicitante e inventor

☐ Solo inventor (si esta casilla de verificación es marcada, no llene adelante)

Estado (que es, el país) de nacionalidad:

NL

Estado (que es, el país) de residencia:

NL

Esta persona es solicitante para los propósitos de:

☐ Todos los estados designados

- ☐ Todos los estados designados excepto los Estados Unidos de América
- ☒ Solamente los Estados Unidos de América
- ☐ Los estados indicados en la casilla complementaria

Nombre y dirección: *(apellido seguido por nombre; para una persona jurídica nombre legal completo. La dirección debe incluir código postal y nombre del país. El país de la dirección indicada en esta casilla el Estado del solicitante (que es, el país) de residencia si no se indica adelante Estado de residencia).*

Esta persona es:

- ☐ Solo solicitante
- ☐ Solicitante e inventor
- ☐ Solo inventor *(si esta casilla de verificación es marcada, no llene adelante)*

Estado (que es, el país) de nacionalidad:

Estado (que es, el país) de residencia:

Esta persona es solicitante para los propósitos de:

- ☐ Todos los estados designados
- ☐ Todos los estados designados excepto los Estados Unidos de América
- ☐ Solamente los Estados Unidos de América
- ☐ Los estados indicados en la casilla complementaria

Del PCT/RO/101 (hoja de continuación) (Marzo 2001;
reimpreso Julio 2002)

Ver notas a la forma de solicitud

50

Hoja No. 3

Casilla No. V DESIGNACIÓN DE ESTADOS

*Marque las casillas de verificación aplicables adelante;
al menos una debe ser marcada.*

Las designaciones siguientes son por medio de la presente
hechas de acuerdo con la Regla 4.9(a):

Patente Regional

☒ **AP** **Patente ARIPO:** GH Ghana, GM Gambia, KE Kenya,
LS Lesotho, MW Malawi, MZ Mozambique, SD Sudan,
SL Sierra Leona, SZ Swaziland, TZ República
Unida de Tanzania, UG Uganda, ZM Zambia, ZW
Zimbawe, y cualquier otro Estado que sea un
Estado Contrayente del Protocolo Harare y del
PCT (si otra clase de protección o tratamiento
se desea, especifique en la línea
punteada).....

☒ **EA** **Patente Eurasiática:** AM Armenia, AZ Azerbaiján,
BY Bielorrusia, KG Kirgistán, KZ Kazajstán, MD
República de Moldavia, RU Federación Rusa, TJ
Tayikistán, TM Turkmenistán, y cualquier otro

50

Estado que sea un Estado Contrayente del
Convenio de Patente Eurasiático y del PCT

☒ EP Patente Europea : AT Austria, BE Bélgica, BG Bulgaria, CH & LI Suiza y Liechtenstein , CY Chipre, CZ República Checa, DE Alemania, DK Dinamarca, EE Estonia, ES España, FI Finlandia, FR Francia, GB Reino Unido, GR Grecia, IE Irlanda, IT Italia, LU Luxemburgo, MC Mónaco, NL Holanda, PT Portugal, SE Suecia, SL Eslovenia, SK Eslovaquia, TR Turquía, y cualquier otro Estado que sea un Estado miembro de OAPI y Estado Contrayente del PCT

☒ OA Patente OAPI : BF Burkina Faso, BJ Benin, CF República Centro Africana, CG Congo, CI Costa de Marfil, CM Camerún, GA Gabón, GN Guinea, GQ Guinea Ecuatorial, GW Guinea Bissau, ML Mali, MR Mauritania, NE Nigeria, SN Senegal, TD Chad, TG Togo, y cualquier otro Estado que sea un Estado miembro de OAPI y Estado Contrayente del PCT (si otra clase de protección o tratamiento se desea, especifique en la línea punteada)

Patente Nacional (si otra clase de protección o tratamiento se desea, especifique en la línea punteada):

- ☒ **AE** Emiratos Árabes Unidos
- ☒ **AG** Antigua y Barbuda
- ☒ **AL** Albania
- ☒ **AM** Armenia.....
- ☒ **AT** Austria.....
- ☒ **AU** Australia
- ☒ **AZ** Azerbaiján.....
- ☒ **BA** Bosnia y Herzegovina
- ☒ **BB** Barbados
- ☒ **BG** Bulgaria
- ☒ **BR** Brasil
- ☒ **BY** Bielorrusia
- ☒ **BZ** Belice
- ☒ **CA** Canadá
- ☒ **CH & LI** Suiza y Liechtenstein
- ☒ **CN** China
- ☒ **CO** Colombia
- ☒ **CR** Costa Rica.....
- ☒ **CU** Cuba

☒	CZ	República Checa
☒	DE	Alemania
☒	DK	Dinamarca
☒	DM	Dominica
☒	DZ	Argelia
☒	EC	Ecuador
☒	EE	Estonia
☒	ES	España
☒	FI	Finlandia
☒	GB	Reino Unido
☒	GD	Grenada
☒	GE	Georgia
☒	GH	Ghana
☒	GM	Gambia
☒	HR	Croacia
☒	HU	Hungría
☒	ID	Indonesia
☒	IL	Israel
☒	IN	India
☒	IS	Islandia
☒	JP	Japón
☒	KE	Kenia
☒	KG	Kirjistán

☒	KP	República Popular Democrática de Corea
☒	KR	República de Corea
☒	KZ	Kazajstán
☒	LC	Santa Lucía
☒	LK	Sri Lanka
☒	LR	Liberia
☒	LS	Lesotho
☒	LT	Lituania
☒	LU	Luxemburgo
☒	LV	Latvia
☒	MA	Marruecos
☒	MD	República de Moldavia
☒	MG	Madagascar
☒	MK	La República Yugoslava de Macedonia
☒	MN	Mongolia
☒	MW	Malawi
☒	MX	México
☒	MZ	Mozambique
☒	NO	Noruega
☒	NZ	Nueva Zelanda
☒	OM	Omán
☒	PH	Filipinas
☒	PL	Polonia

☒	PT	Portugal
☒	RO	Rumania
☒	RU	Federación Rusa
☒	SD	Sudán
☒	SE	Suecia
☒	SG	Singapur
☒	SI	Eslovenia
☒	SK	Eslovaquia
☒	SL	Sierra Leona
☒	TJ	Tayikistán
☒	TM	Turkmenistán
☒	TN	Túnez
☒	TR	Turquía
☒	TT	Trinidad y Tobago
☒	TZ	República Unida de Tanzania
☒	UA	Ucrania
☒	UG	Uganda
☒	US	Estados Unidos de América
☒	UZ	Uzbekistán
☒	VN	Vietnam
☒	YU	Yugoslavia
☒	ZA	Sudáfrica
☒	ZM	Zambia

☒ ZW Zimbabwe

Las casillas de verificación adelante son reservadas para los Estados designados que se han convertido en parte del PCT después de la publicación de esta hoja:

☒ VC San Vicente y las Granadinas.....

☒ SC Seychelles

☐

☐

☐

☐

Declaración de Designación Preventiva: adicionalmente a la designación hecha anteriormente, el solicitante también lo hace de acuerdo con la Regla 4.9(b) todas las otras designaciones que puedan ser permitidas de acuerdo al PCT excepto cualquier designación indicada en la casilla complementaria como se excluye del alcance de esta declaración. El solicitante declara que aquellas designaciones adicionales están sujetas a confirmación y que cualquier designación que no se confirme antes de la expiración de 15 meses a partir de la fecha de prioridad

se c onsiderará retirada por el solicitante en la
 expiración del tal límite de tiempo. (Confirmación
 (incluye tasas) debe alcanzar la Oficina receptora dentro
 del límite de tiempo de 15 meses).

Del PCT/RO/101 (Segunda Hoja) (Julio 2002)

Ver Notas al formulario de solicitud

Hoja No. 4

Casilla No. VI REIVINDICACIÓN DE PRIORIDAD

☐ Reivindicaciones de prioridad se indican en la Casilla
 Complementaria

Fecha de presentación de la solicitud temprana (día/mes/año)	Número de la solicitud temprana	En donde está la sol olicitud temprana es:		
		Solicitud nacional: país o miembro de WTO	Solicitud regional: * Oficina regional	Solicitud internacional: Oficina receptora
Ítem (1) 21 Diciembre 2001 (21-12-2001)	60/342,434	US		
Ítem (2)				

ítem (3)				
ítem (4)				
ítem (5)				

☐ Se solicita a la Oficina receptora preparar y transmitir a la Oficina Internacional una copia certificada de la(s) solicitud(es) temprana(s) (solo si la solicitud temprana fue presentada con la Oficina que para propósitos de esta solicitud internacional es la Oficina receptora) identificada arriba como:

- | | |
|--|---|
| ☐ Todos los ítems | ☐ ítem (1) |
| ☐ ítem (2) | ☐ ítem (2) |
| ☐ ítem (3) | ☐ ítem (4) |
| ☐ ítem (5) | ☐ Otra, Ver casilla complementaria |

* En donde la solicitud temprana es una solicitud ARIPO, indique al menos un estado parte de la Convención de París para la Protección de Propiedad Industrial o un Miembro de la Organización Mundial de Comercio para el

cual tal solicitud temprana se presentó (Regla
4.10(b) (ii)):

Casilla No. VII AUTORIDAD DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Elección de la Autoridad de Búsqueda Internacional (ISA)
(si dos o más Autoridades de Búsqueda Internacionales son
competentes para llevar a cabo la búsqueda internacional,
indique la autoridad escogida; se puede utilizar el
código de dos letras):

ISA/ EPO

**Solicitud para utilizar los resultados de la búsqueda
temprana; Investigación de tal búsqueda (si una búsqueda
temprana se ha llevado a cabo por o solicitado de la
Autoridad de Búsqueda Internacional):**

Fecha (día/mes/año)

Número

País (u Oficina Regional)

Casilla No VIII. DECLARACIONES

Las siguientes declaraciones son contenidas en las Casillas Nos. VIII(i) a (v) (marque las casillas de verificación aplicables adelante e indique en la columna de la derecha el número de cada tipo de declaración):

Número de
declaraciones

☐ casilla No. VIII(i)	Declaración como la identidad del inventor	:
☐ casilla No. VIII(ii)	Declaración como derecho del solicitante, así como la fecha de presentación internacional, para solicitar y para ser otorgada una patente	:
☐ casilla No. VIII(iii)	Declaración como derecho del solicitante, así como la fecha de presentación internacional, para reivindicar la prioridad de la solicitud temprana	:
☐ casilla No. VIII(iv)	Declaración de inventor (solo para propósitos de de la designación de los Estados Unidos de América)	:
☐ casilla No. VIII(v)	Declaración como descripciones no prejudiciales o excepciones a falta de novedad	:

**Casilla No. IX LISTA DE VERIFICACIÓN, IDIOMA DE
PRESENTACIÓN**

Esta solicitud internacional contiene:

(a) el siguiente número de **hojas en formas de
papel:**

Solicitud (incluye hojas de declaración):	5
Descripción (excluye la parte de la lista de secuencias):	12
Reivindicaciones:	2
Resumen:	1
Dibujos:	_____
Sub-total Número de hojas:	20
Parte de la lista de secuencias de la descripción (actual número de hojas si se presente en formas de papel, ya sea o no también se presente en forma legible por computador; ver (b) adelante): _____	
Total número de hojas	20

(b) parte de la lista de sec uencias de la descripción presentada en forma legible por computador

(i) ☐ solo (de acuerdo a la Sección 801(a)(i))

(ii) ☐ adicionalmente para ser presentada en formas de papel (de acuerdo con la Sección 801(a)(ii))

Tipo y número de portadores (diskette, CD-ROM, CD-R u otros) en los cuales la parte de la lista de secuencias está contenida (*copias adicionales para ser indicadas bajo el ítem 9(ii), en la columna de la derecha*):

Esta solicitud Internacional se acompaña por los siguientes ítems (*marque las casillas de verificación aplicables adelante e indique en la columna de la derecha el número de cada ítem*):

Número
de ítems

1. ☒ Hoja de cálculo de tasas

1

2. ☐ Poder de abogado firmado por separado
3. ☐ Copia del poder general de abogado
4. ☒ Copia del poder general de abogado; Número de referencia, si existe GA59 1
5. ☐ Declaración de falta de explicación de firma
6. ☐ Documento(s) de prioridad identificado(s) en casilla No. VI como ítems:
7. ☐ Traducción de la solicitud Internacional en (idioma):
8. ☐ Indicaciones separadas en relación con microorganismos u otro material biológico
9. ☐ Lista de secuencias en forma legible por computador (diskette, CD-ROM, CD-R, otro)
 - (i) ☐ copia presentada para los propósitos de búsqueda internacional de acuerdo con la Regla 13ter solo (y no como parte de la solicitud internacional)
 - (ii) ☐ (solo donde la casilla de verificación (b) (i) o (b) (ii) se marca en la columna de la izquierda , copas adicionales incluyen, en donde aplica, la copia para los propósitos de búsqueda

64

internacional de acuerdo con la regla
13ter

(iii) Junto con la declaración importante de cómo la identidad de la copia o copias con parte de la lista de secuencias mencionada en la columna de la izquierda

10. ☐ Otra (especifique) _____

Figura de los dibujos que puede acompañar al Resumen:

Idioma de Presentación de la Solicitud Internacional:**Casilla No. IX FIRMA DEL SOLICITANTE, O AGENTE**

(Aparece firma)

P.J.T. Alfernik (G.A. 59)

Para uso exclusivo de la Oficina Receptora

1. Fecha de recibo actual de la solicitud internacional propuesta: 18 DIC 2002 (18.02.02)

2. Dibujos:

☐ Recibidos:

☐ no recibido:

64

3. Fecha corregida de recibo actual debido a posterior pero oportuno recibo de papeles o dibujos que completan la solicitud internacional propuesta:
4. Fecha de recepción oportuna de las correcciones es requeridas de acuerdo con el Artículo 11(2) PCT:
5. Autoridad de Búsqueda Internacional
(si dos o más son competentes): ISA/
6. ☐ Transmisión de la copia de búsqueda retrasada hasta que la tasa de búsqueda se pague

Para Uso de la Oficina Internacional solamente

Fecha de recibo de la copia de registro por la Oficina Internacional:

Del PCT/RO/101 (última hoja) (Marzo 2001 ; reimpresso Julio 2002)

Ver notas al formulario de solicitud

2004-06-08

HOJA DE INFORMACIÓN**FASE NACIONAL ACD 2916**

Solicitante Akzo Nobel N.V.

Título DOSIFICACIÓN CONTINUA DE INICIADORES
EXTREMADAMENTE RÁPIDOS DURANTE LAS
REACCIONES DE POLIMERIZACIÓN

Prioridad Solicitud de Patente Estadounidense
No. 60/342,434 presentada en
Diciembre 21, 2001

PCT Fecha de presentación internacional:
Diciembre 18, 2002
Número de presentación internacional:
PCT/EP02/14518
Fecha de publicación internacional:
Julio 3, 2003
Número de publicación internacional:
WO 03/054040

Presentación extranjera Regional: todos los países
posibles por vía de la Oficina de
Patentes Europea que incluye
extensión al estado de Rumania y
además nacional en Australia, Brasil,

Canadá, China, Colombia, Hungría,
India, Indonesia, Israel, Japón,
Corea, México, Noruega, Polonia,
Rusia, Sudáfrica, Ucrania, Vietnam, y
los Estados Unidos de América

Inventores

WESTMIJZE, Hans

Un ciudadano Holandés de

Burg. Boreellaan 1

NL-7473 BB Bathmen

Holanda

VAN SWIETEN, Andreas Petrus

Un ciudadano Holandés de

Reinaldstraat 6

NL6883 HM Velp

Holanda

MEULENBRUGGE, Lambertus

Un ciudadano Holandés de

De Gemeint 11

NL-6931 HZ Westervoort

Holanda

VANDUFEL, Koen, Antoon, Kornelis

Un ciudadano Belga de
Stevinhof 18
NL- 7424 AH Deventer
Holanda

Documentos Adjuntos Copia de la publicación PCT con el
reporte de búsqueda Internacional
Copia del Concepto Escrito fechado
09/02/2004
Copia de la respuesta al concepto
escrito fechado 03/03/2004
Copia del Concepto Escrito fechado
23/03/2004
Copia de la respuesta al concepto
escrito fechado 01/04/2004
Copia del Reporte de Examen
Preliminar Internacional
Hoja de Información

Observaciones el límite de tiempo del PCT 30/31
meses expira en Junio/Julio 21, 2004
La clasificación de Patente
Internacional para esta solicitud es:
C08F 14/06, 4/32, 4/38

TRATADO DE COOPERACIÓN DE PATENTES**PCT****CONCEPTO ESCRITO****(Regla 66 PCT)****De la:****AUTORIDAD EXAMINADORA PRELIMINAR INTERNACIONAL****A:****Schalkwijk, Pietr C.****Akzo Nobel N.V.****Departamento de Propiedad Intelectual****(Dept. AIP)****P.O. Box 9300****NL-6800 SB Arnhem****PAYS BAS****Fecha de Correspondencia****(Día/mes/año)****09/02/2004****Archivo de referencia del agente o solicitante****ACD 2916 WO**

30

RESPUESTA ADECUADA **dentro de 1 / 00 meses/días**

A partir de la anterior fecha de correspondencia

Solicitud Internacional No.

PCT/EP02/14518

Fecha de presentación internacional (día/mes/año)

18/12/2002

Fecha de Prioridad (día/mes/año)

21/12/2001

**Clasificación de Patente Internacional (IPC) o
clasificación nacional e IPC**

C08F14/06

SOLICITANTE

AKZO NOBEL N.V. et al.

1. Este Concepto Escrito es el **primero** redactado por
esta Autoridad Examinadora Preliminar Internacional.

2. Este concepto contiene indicaciones relacionadas con
los siguientes ítems:

- | | | |
|----|-------------------------------------|-------------------|
| I | ☒ | Base del Concepto |
| II | ☐ | Prioridad |

20

- III ☐ Concepto de sin fundamento con
respecto a novedad, nivel inventivo y
aplicabilidad industrial
- IV ☐ Falta de unidad de invención
- V ☒ Declaración motivada de acuerdo con
la Regla 66.2(a)(ii) con respecto a novedad,
nivel inventivo o aplicabilidad industrial; las
citaciones y explicaciones ayudan a dicha
declaración
- VI ☐ Ciertos documentos citados
- VII ☐ Ciertos defectos en la solicitud
internacional
- VIII ☐ Ciertas observaciones sobre la
solicitud internacional

(Aparece sello:

Término No: 42050

Llamar:

Fecha de expiración: 2004 | 03 | 09)

3. Por medio de la presente se invita al solicitante a
responder a este concepto.

Cuando? Ver el límite de tiempo indicado arriba. El solicitante puede, antes de la fecha de expiración del límite de tiempo, solicitar a esta autoridad otorgar una extensión, ver Regla 66.2(d)

Cómo? Mediante la presentación de una respuesta escrita, acompañada, cuando sea apropiado, por correcciones, de acuerdo con la regla 66.3.

Para la forma y el idioma de las correcciones, ver regla 66.8 y 66.9

También: Para una oportunidad adicional de presentar correcciones, ver Regla 66.4

Para la obligación del examinador de considerar correcciones y/o argumentos, ver Regla 66.4 bis.

Para una comunicación informal con el examinador, ver Regla 66.6.

Si no se presenta respuesta, el reporte de examen preliminar internacional se establecerá sobre la base de este concepto.

4. la fecha final mediante la cual el reporte de examen preliminar internacional se debe establecer de acuerdo con la regla 69.2 es: 21/04/2004.

Nombre y dirección de correspondencia del IPEA/

European Patent Office
D-80298 Munich
Tel. (+49 89) 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d
Fax: (+49 89) 2399 - 4465

Oficial Autorizado/examinador

Oficial de Formalidades (incl. Extensiones de límites de tiempo)

Teléfono No. (+49-89) 2399 2828

Aparece sello de la oficina de patentes Europea

74

CONCEPTO ESCRITO

Solicitud Internacional No.

PCT/EP02/14518

I. Bases del Concepto

1. La base de este concepto escrito es la solicitud como originalmente se presentó.

V. Declaración motivada de acuerdo con la Regla

66.2(a)(ii) con respecto a novedad, nivel inventivo o aplicabilidad industrial

1. En claridad de los documentos citados en el reporte de búsqueda internacional, se considera que la invención como se definió en al menos alguna de las reivindicaciones parece no presenta el criterio mencionado en el Artículo 33(1) PCT, por ejemplo no parece ser novedoso y/o involucrar un nivel inventivo (ver el reporte de búsqueda internacional, en particular los documentos citados X y/o Y y las referencias de las reivindicaciones correspondientes).

74

2. Si se presentaron las correcciones, el solicitante debe cumplir con los requerimientos de la Regla 66.8 PCT e indicar la base de las correcciones en los documentos de la solicitud como se presentaron originalmente. (Artículo 34(2)(b) PCT) de otra forma estas correcciones pueden no ser tomadas en consideración para el establecimiento del reporte de examen preliminar internacional. Se dirige la atención del solicitante al hecho de que si la solicitud contiene una pluralidad innecesaria de reivindicaciones independientes, ningún examen de cualquiera de las reivindicaciones se llevará a cabo.

NB: El solicitante debe decidir pedir examen sustantivo detallado, luego normalmente un reporte de examen preliminar internacional se establecerá directamente. Excepcionalmente, el examinador puede redactar un segundo concepto, este debe ser solicitado explícitamente.

76



Propiedad Intelectual

VÍA FACSIMILE & CORREO

Oficina de Patentes Europea IPEA

Patentlaan 2

2288 EE RIJSWIJK

Su referencia

PCT/EP02/14518

Nuestra referencia

ACD 2916 WO

Teléfono/fax

Tel. +31 26 3663762

Fax +31 26 3664111

Arnhem,

Marzo 3, 2004

Re: Solicitud de Patente Internacional No. PCT/EP02/14518**- Akzo Nobel N.V.**

Estimados Señores,

Se hace referencia al Concepto Escrito de conformidad con la Regla 66 PCT fechada en Febrero 9, 2004, de la Autoridad Examinadora Preliminar Internacional con respecto a la solicitud de patente identificada

76

anteriormente. El Solicitante solicita ahora un examen detallado.

Las reivindicaciones pendientes se objetaron sobre la base de WO 00/17245. Sin embargo, nosotros sugerimos respetuosamente que ellas son novedosas y tienen nivel inventivo sobre dicho documento por las siguientes razones:

La WO 00/17245 se relaciona a un proceso para polimerizar monómero de cloruro de vinilo y opcionalmente monómeros adicionales que utilizan uno o más peróxidos orgánicos, en donde esencialmente todos los peróxidos orgánicos dosificándose a la mezcla de polimerización en la temperatura de reacción tienen una vida media de entre 0,05 horas a 1,0 horas a la temperatura de polimerización.

La presente solicitud se relaciona con un proceso para polimerizar monómero de cloruro de vinilo y opcionalmente monómeros adicionales que utilizan uno o más iniciadores en donde al menos un iniciador orgánico tiene una vida media de entre 0,0001 horas a 0,050 horas a la temperatura de polimerización.

78

Akzo Nobel N.V.

Velperweg 76

P.O. Box 9300

6800 SB Arnhem

Holanda

Tel. +31 (0)26 366 4433

Fax. +31 (0)26 366 3250

Reg. Comercial No. 09007809

R:\Apta\Brn\Secr\Bus\brieven\2004\Maart\B2988.Doc

Para responder utilice el número de facs ímile +31 (0)26

366 4111

78



Propiedad Intelectual

Página 2 de 2

El proceso de acuerdo con la presente invención difiere por lo tanto de aquel descrito en la WO 00/17245 en que en el proceso anterior la vida media de al menos un iniciador orgánico está entre 0,0001 a 0,50 horas, considerando que esencialmente todos los iniciadores orgánicos utilizados en el proceso de acuerdo con la WO 00/17245 tiene una vida media de 0,05 a 1,0 horas. De acuerdo con esto, la materia objeto de las reivindicaciones pendientes 1 -9 es novedosa sobre WO 00/17245.

La materia objeto de la invención como se reivindicó se considera involucra un nivel inventivo sobre la WO 00/17245, posteriormente dicho no describe o sugiere que los iniciadores con una vida media de 0,0001 a 0,050 horas, por ejemplo iniciadores extremadamente rápidos, pueden ser empleados en un proceso para polimerizar monómero de cloruro de vinilo. Más específicamente, hasta ahora, los iniciadores con una vida media de 0,05 horas o

menos fueron considerados por ser demasiado reactivos para ser manejados y transportados seguramente debido a la inestabilidad inherente de los productos. Más aún, estos iniciadores extremadamente rápidos no se esperaron que fueran capaces de polimerizar eficientemente los monómeros, ya que se esperó que ellos dieran todos los tipos de reacciones colaterales, tales como hidrólisis, inversión carboxi, y otros tipos de reacciones de arreglo (en jaula), llevando a una inaceptable baja eficiencia de iniciación (ver página 1, líneas 10 -27 de la descripción). Sin embargo, se ha encontrado que en este proceso de acuerdo con la presente invención tales iniciadores extremadamente rápidos que pueden ser dosificados a un reactor durante una reacción de polimerización, dando inesperadamente alta eficiencia de iniciador y permitiendo un mejor control del calor de polimerización que es desarrollada, permitiendo un rendimiento en el espacio de tiempo del reactor óptimo, y niveles de iniciador residual inferior en la resina después de polimerización, comparado con el proceso de WO 00/17245 (ver página 2, línea 3 -10). De acuerdo con lo sugerido la materia objeto de las reivindicaciones pendiente involucra un nivel inventivo sobre dicho documento.

Creemos que el Examinador entenderá por qué el Solicitante cree que la materia objeto reivindicada es patentable. Sin embargo, si el examinador sigue convencido de que este no es el caso, entonces nosotros pedimos se nos de una oportunidad adicional para presentar correcciones o argumentos antes que se publique el IPED (ver Regla 66.4b PCT).

Atentamente,

Aparece firma ilegible

P.J.T. Alfernack (G.A. 59)

TRATADO DE COOPERACIÓN DE PATENTES**PCT****CONCEPTO ESCRITO****(Regla 66 PCT)****De la:****AUTORIDAD EXAMINADORA PRELIMINAR INTERNACIONAL****A:****Schalkwijk, Pietr C.****Akzo Nobel N.V.****Departamento de Propiedad Intelectual****(Dept. AIP)****P.O. Box 9300****NL-6800 SB Arnhem****PAYS BAS****Fecha de Correspondencia****(Día/mes/año)****23.03.2004****Archivo de referencia del agente o solicitante****ACD 2916 WO**

83

RESPUESTA ADECUADA dentro de 1 mes(es)

A partir de la anterior fecha de correspondencia

Solicitud Internacional No.

PCT/EP02/14518

Fecha de presentación internacional (día/mes/año)

18/12/2002

Fecha de Prioridad (día/mes/año)

21/12/2001

Clasificación de Patente Internacional (IPC) o
clasificación nacional e IPC

C08F14/06

SOLICITANTE

AKZO NOBEL N.V. et al.

1. Este Concepto Escrito es el **primero** redactado por
esta Autoridad Examinadora Preliminar Internacional.

2. Este concepto contiene indicaciones relacionadas con
los siguientes ítems:

I ☒ Base del Concepto

II ☐ Prioridad

83

84

- III ☐ Concepto de sin fundamento con respecto a novedad, nivel inventivo y aplicabilidad industrial
- IV ☐ Falta de unidad de invención
- V ☒ Declaración motivada de acuerdo con la Regla 66.2(a)(ii) con respecto a novedad, nivel inventivo o aplicabilidad industrial; las citaciones y explicaciones ayudan a dicha declaración
- VI ☐ Ciertos documentos citados
- VII ☐ Ciertos defectos en la solicitud internacional
- VIII ☐ Ciertas observaciones sobre la solicitud internacional

(Aparece sello:

Término No: h2g01

Llamar:

Fecha de expiración: 2004 | 04 | 23)

3. Por medio de la presente se invita al solicitante a responder a este concepto.

84

85

Cuando? Ver el límite de tiempo indicado arriba. El solicitante puede, antes de la fecha de expiración del límite de tiempo, solicitar a esta autoridad otorgar una extensión, ver Regla 66.2(d)

Cómo? Mediante la presentación de una respuesta escrita, acompañada, cuando sea apropiado, por correcciones, de acuerdo con la regla 66.3.

Para la forma y el idioma de las correcciones, ver regla 66.8 y 66.9

También: Para una oportunidad adicional de presentar correcciones, ver Regla 66.4

Para la obligación del examinador de considerar correcciones y/o argumentos, ver Regla 66.4 bis.

Para una comunicación informal con el examinador, ver Regla 66.6.

85

Si no se presenta respuesta, el reporte de examen preliminar internacional se establecerá sobre la base de este concepto.

4. la fecha final mediante la cual el reporte de examen preliminar internacional se debe establecer de acuerdo con la regla 69.2 es: 21/04/2004.

Nombre y dirección de correspondencia de la autoridad examinadora preliminar internacional:

European Patent Office
D-80298 Munich
Tel. (+49 89) 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d
Fax: (+49 89) 2399 - 4465

Oficial Autorizado/examinador

Baekelmans, D

Oficial de Formalidades (incl. Extensiones de límites de tiempo)

Le Bolloc, C

Teléfono No. (+49-89) 2399 8091

Aparece sello de la oficina de patentes Europea

CONCEPTO ESCRITO

Solicitud Internacional No.

PCT/EP02/14518

I. Bases del Reporte

1. Con respecto a los **elementos** de la solicitud internacional: *(reemplazo de las hojas que han sido suministradas a la Oficina de recepción en respuesta a una invitación de acuerdo con el Artículo 14 se refieren a en este concepto como "presentadas originalmente")*:

Descripción, páginas:

1-12 como se presentó originalmente

Reivindicaciones, Números:

1-9 como se presentó originalmente

2. Con respecto al **idioma**, todos los elementos marcados anteriormente estuvieron disponibles o fueron suministrados a esta Autoridad en el idioma en el que la solicitud internacional se presentó, a menos que se indique lo contrario de acuerdo con este ítem.

Estos elementos es tuvieron disponibles o fueron
suministrados a esta Autoridad en el siguiente idioma:

,que es:

- ☐ el idioma de una traducción suministrada para
propósitos de búsqueda internacional (de acuerdo con
la regla 23.1(b)).
- ☐ el idioma de publicación de la solicitud d
internacional (de acuerdo con la regla 48.3(b)).
- ☐ el idioma de la traducción suministrado para
propósitos de examen preliminar internacional (de
acuerdo con la regla 55.2 y/o 55.3).

3. Con respecto a cualquier **secuencia de ácido amino y/o
nucleótido** descrito en la solicitud internacional, el
concepto escrito se emitió sobre la base de la lista
de secuencia:

- ☐ Contenida en la solicitud internacional en
forma impresa
- ☐ Presentada junto con la solicitud internacional
en forma legible por computador

- ☐ Suministrada posteriormente a esta Autoridad en forma escrita
- ☐ Suministrada posteriormente a esta Autoridad en forma escrita forma legible por computador
- ☐ La declaración de que el listado de secuencias escrito suministrado posteriormente no va más allá de la descripción en la solicitud internacional como se presentó se ha suministrado.
- ☐ La declaración de que la información registrada en forma legible por computador es idéntica al listado de secuencias escrito que se ha suministrado.

4. Las correcciones han dado como resultado la cancelación de:

- ☐ la descripción, páginas:
- ☐ las reivindicaciones, Nos.:
- ☐ Los dibujos, hojas:

5. ☐ Este reporte ha sido emitido como si (algunas de) las correcciones no hubieran sido hechas, ya que ellas han sido consideradas que van más allá de la

descripción como se presentó, como se indicó en la casilla complementaria (Regla 70.2(c)):

6. Observaciones adicionales, si es necesario:

V. Declaración motivada de acuerdo con el Artículo 35(2) con respecto a novedad, nivel inventivo o aplicabilidad industrial; las citas y explicaciones ayudan a dicha declaración

1. Declaración

Novedad (N)

Reivindicaciones 1-9 (NO)

Nivel inventivo (IS)

Reivindicaciones 1-9 (NO)

Aplicabilidad Industrial (IA)

Reivindicaciones 1-9 (SI)

2. Citaciones y Explicaciones

Ver hoja separada

Del PCT/IPEA/408 (Enero 2004)

CONCEPTO ESCRITO

HOJA SEPARADA

Solicitud Internacional No.

PCT/EP02/14518

Re ítem V

1. Se hace referencia a los siguientes documentos:

D1=WO-A-0017245

2. El documento D1 describe (las referencias en paréntesis aplican a este documento):

- un proceso para polimerizar monómero de cloruro de vinilo y opcionalmente monómeros adicionales que utilizan uno o más peróxidos orgánicos con al menos parte del peróxido que es dosificado a la mezcla de polimerización en la temperatura de reacción, caracterizado en que todos los peróxidos orgánicos tienen una vida media de 0,05 horas a 1,0 horas a la temperatura de polimerización (página 13, reivindicación 1; página 3, líneas 12-24),

- el dicho proceso que se está llevando a cabo en tal forma que el calor de la polimerización es virtualmente constante durante el tiempo (página 2, línea 1-9),
- el dicho proceso en donde el iniciador se dosifica continuamente, (página 13, reivindicación 2),
- el (co)polímero basado en el cloruro de vinilo obtenible mediante dicho proceso (página 13, reivindicación 6),
- el uso de dicho (co)polímero de cloruro de vinilo en un proceso de formación que involucra el calentamiento del (co)polímero a su temperatura de fusión mencionada anteriormente (página 14, reivindicación 7).

Por lo tanto la materia objeto de las reivindicaciones 1-9 no es novedosa (Artículo 33(2) PCT).

3. Adicionalmente, se señala que D1 contempla trabajar a temperaturas de reacción en donde la vida media utilizada del iniciador está aún debajo de 0,05 horas (ver página 3, líneas 12 -24) que sugiere la materia objeto de las

reivindicaciones 1 -9 de la presente solicitud
(Artículo 33(3) PCT).

4. Seda aplicabilidad industrial (Artículo
33(4) PCT).

Del PCT/Hoja Separada/408 (hoja 1) (EPO-Abril 1997)

94



Propiedad Intelectual

VÍA FACSIMILE & CORREO

Oficina de Patentes Europea

Patentlaan 2

2288 EE RIJSWIJK

Su referencia

PCT/EP02/14518

Nuestra referencia

ACD 2916 WO

Línea directa

026 3663762

Arnhem,

Abril 1, 2004

Re: Solicitud de Patente Internacional No. PCT/EP02/14518**- Akzo Nobel N.V.**

Estimados Señores,

Se hace referencia al Concepto Escrito de conformidad con
la Regla 66 PCT como fue enviada por la Autoridad
Examinadora Preliminar Internacional en Marzo 23, 2004.

94

95

El Solicitante aprecia tener ésta última oportunidad para discutir la patentabilidad de la materia objeto reivindicada actualmente antes de la publicación del Reporte de Examen Preliminar Internacional.

La Descripción de D1 fue resumida correctamente en el Concepto Escrito como se relaciona al uso de más iniciadores convencionales en un proceso de polimerización, dichos iniciadores convencionales tienen una vida media de 0,0001 a 0,05 horas. Por lo tanto, aún no hay coincidencia con las condiciones como se especifica en D1. Por consiguiente, respetuosamente se presenta que la descripción de D1 simplemente no puede destruir la novedad para la presente materia reivindicada.

De acuerdo con esto, el Solicitante requiere que la objeción de novedad sea removida.

Con respecto a la objeción de nivel inventivo del IPEA, el solicitante se refiere a su carta de Marzo 3, 2004, en donde este se explica en detalle que no hay en ninguna parte en D1 una sugerencia para usar los iniciadores

95

extremadamente rápidos como se reivindica actualmente. Por lo tanto se propone que el proceso reivindicado actualmente puede primero que todo ser considerado una alternativa para la tecnología de D1 que no se sugiere. Sin embargo, la tecnología reivindicada actualmente, es más que una alternativa, ya que el uso de estos iniciadores extremadamente rápidos también permite aún una producción más rápida, con mejor control, que resulta en un producto con aún menos peróxido residual. Por lo tanto se propone que la tecnología reivindicada también es una mejora sobre la materia objeto de D1. Adicionalmente, se presenta que existe un prejuicio contra el uso de estos iniciadores extremadamente rápidos en general, ya que ellos fueron considerados inseguros debido a su fácil descomposición.

Por último, al Solicitante le gustaría señalar que la página 3, líneas 12 -24 de D1 al cual el IPEA se refiere, claramente no sugiere la persona experta para usar iniciadores en tal una forma que las vidas medias están dentro del rango de 0,05 a 1 hora. Esto se corrobora por la siguiente línea (página 3, línea 25 -29) en donde esto se dice "Ellas pueden ser clasificadas .. sobre la base de 0,05 a 1 hora de vida media..".

97

Por lo tanto se propone respetuosamente que la materia
objeto reivindicada actualmente es tanto novedosa como
inventiva sobre la técnica citada anteriormente.

(aparece firma ilegible)

P.J.T. Alfernich

(G.A. 59)

Akzo Nobel N.V.
Velperweg 76
P.O. Box 9300
6800 SB Arnhem
Holanda
Tel. +31 (0)26 366 4433
Fax. +31 (0)26 366 3250
Reg. Comercial No. 09007809

R:\APTA\Brn\SECR\Tar\Brieven2004\April\T14666.DOC

Por favor acuse recibo.

Para responder utilice el número de facsímile +31 (0)26

366 4111

47

TRATADO DE COOPERACIÓN DE PATENTES**PCT****NOTIFICACIÓN DE REMISIÓN DEL REPORTE****DE EXAMEN PRELIMINAR INTERNACIONAL****(Regla 71.1 PCT)****De la****AUTORIDAD EXAMINADORA PRELIMINAR INTERNACIONAL****A:****Schalkwijk, Pieter C.****AKZO NOVEL N.V.****Departamento de Propiedad Intelectual****(Dept. AIP)****P.O. Box 9300****NL-6800 SB Arnhem****PAYS BAS****Fecha de correspondencia (día/mes/año)****14.05.2004**

Archivo de referencia del agente o solicitante

ACD 2916 WO

NOTIFICACIÓN IMPORTANTE

Solicitud Internacional No.

PCT/US 02/0214518

Fecha de presentación internacional (día/mes/año)

18.12.2002

Fecha de prioridad (día/mes/año)

21.12.2001

Solicitante

AKZO NOBEL N.V. et al.

1. Por medio de la presente se notifica al solicitante que la Autoridad Examinadora Preliminar Internacional remite junto con esto el reporte de examen preliminar internacional y sus anexos, si los hay, establecidos en la solicitud internacional.
2. Una copia del reporte y sus anexos, si los hay, están siendo remitidos a la Oficina Internacional para comunicación a todas las oficinas elegidas.

100

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

4. ADVERTENCIA

El solicitante debe entrar a la fase antes de que cada una de las oficinas seleccionadas para desempeñar ciertas acciones (presentar traducción es y pagar tarifas nacionales) dentro de los treinta meses a partir de la fecha de prioridad (o después en algunas oficinas) (artículo 39 (1)) (ver también la advertencia enviada por la Oficina Internacional con la forma PCT/IB/301).

Cuando una traducción de la solicitud internacional se deba suministrar 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

12

suministrar dicha traducción a cada una de las Oficinas seleccionadas concernientes.

Para detalles adicionales sobre los límites de tiempo aplicables y requerimientos de las oficinas seleccionadas, ver Volumen II de la guía del solicitante PCT.

La atención del solicitante se dirige al Artículo 33(5), el cual estipula que el criterio de novedad, nivel inventivo y aplicabilidad industrial descritos en el Artículo 33(2) a (4) solamente sirven los propósitos del examen preliminar internacional y que "cualquier Estado Contratante puede aplicar criterios adicionales o diferentes para los propósitos de decidir si, en qué estado, las invenciones reivindicadas son patentables o no", (ver también Artículo 27(5)). Tal criterio adicional se puede relacionar, por ejemplo, excepciones de patentabilidad, requerimientos para descripción promulgar la descripción y de claridad y apoyo de las reivindicaciones.

Nombre y dirección de correspondencia de la autoridad
examinadora preliminar:

European Patent Office

D-80298 Munich

Teléfono. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d

Fax: +49 89 2399 - 4465

Oficial autorizado

Kjellström

Tel. +49 89 2399 - 7242

Del PCT/IPEA/416 (Enero 2004)

(Aparece sello de la Oficina de Patentes Europea)

TRATADO DE COOPERACIÓN DE PATENTES**PCT****REPORTE DE EXAMEN PRELIMINAR INTERNACIONAL****(Artículo 36 y Regla 70 PCT)****Archivo de referencia del agente o solicitante****ACD 2916 WO****PARA ACCIÓN COMPLEMENTARIA****Ver Notificación de Reporte de Examen Preliminar
Internacional (del PCT/IPEA/416)****Solicitud Internacional No.****PCT/EP 02/14518****Fecha de presentación internacional (día/mes/año)****18.12.2002****Fecha de Prioridad (día/mes/año)****21.12.2001****Clasificación de Patente Internacional (IPC) o
clasificación nacional e IPC****C08F14/06****SOLICITANTE****AKZO NOBEL N.V. et al.**

1. Este Reporte de Examen Preliminar Internacional ha sido preparado por esta Autoridad Examinadora Preliminar Internacional y se remite al solicitante de acuerdo con el Artículo 36.

2. Este REPORTE consiste de un total de 4 hojas, incluyendo esta hoja de portada.

☐ Este reporte también se acompaña por ANEXOS, es decir hojas de la descripción, reivindicaciones y/o dibujos que han sido corregidos y son la base para este y/o hojas que contienen rectificaciones hechas antes a esta Autoridad (ver Regla 70.16 y Sección 607 de las Instrucciones Administrativas de acuerdo con el PCT).

Estos anexos consisten de un total de hojas.

3. Este Reporte contiene indicaciones relacionadas con los siguientes ítems:

I ☒ Base del Concepto

105

- II ☐ Prioridad
- III ☐ Concepto de sin fundamento c on
respecto a novedad, nivel inventivo y
aplicabilidad industrial
- IV ☐ Falta de unidad de invención
- V ☒ Declaración motivada de acuerdo con
la regla 66.2(a)(ii) con respecto a
novedad, nivel inventivo o aplicabilidad
industrial; las citaciones y explica ciones
apoyan dicha declaración
- VI ☐ Ciertos documentos citados
- VII ☐ Ciertos defectos en la solicitud
internacional
- VIII ☐ Ciertas observaciones sobre la
solicitud internacional

Fecha de presentación de la petición

01.04.2003

Fecha de terminación de este reporte

14.05.2004

105

106

Nombre y dirección de correspondencia de la autoridad
examinadora preliminar internacional:

European Patent Office

D-80298 Munich

Teléfono. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d

Fax: +49 89 2399 - 4465

Oficial autorizado

Baekelmans, D

Tel. +49 89 2399 - 6059

Del PCT/IPEA/409 (portada) (Enero 2004)

(Aparece sello de la Oficina de Patentes Europea)

106

107

REPORTE DE EXAMEN**PRELIMINAR INTERNACIONAL**

Solicitud Internacional No.

PCT/EP 02/14518

I. Bases del Reporte

1. Con respecto a los elementos de la solicitud internacional (reemplazo de las hojas que han sido suministradas a la oficina de recepción en respuesta a una invitación de acuerdo con el Artículo 14 se refieren a en este reporte como "originalmente presentadas" y no son anexadas a este reporte ya que ellas no contienen correcciones (Regla 70.16 y 70.17)):

Descripción, Páginas:

1-12 como se presentó originalmente

Reivindicaciones, Números

1-9 como se presentó originalmente

107

108

2. Con respecto al idioma, todos los elementos marcados anteriormente estuvieron disponibles o fueron suministrados a esta autoridad en el idioma en el que la solicitud internacional fue presentada, a menos de que se indique lo contrario de acuerdo con este ítem.

Estos elementos estuvieron disponibles o fueron suministrados a esta autoridad en el siguiente idioma: , el cual es:

- ☐ El idioma de una traducción suministrada para propósitos de búsqueda internacional (de acuerdo con la regla 23.1(b)).
- ☐ El idioma de la publicación de la solicitud internacional (de acuerdo con la regla 48.3(b)).
- ☐ El idioma de traducción suministrado para propósitos de examen preliminar internacional (de acuerdo con la regla 55.2 y/o 55.3)

3. Con respecto a cualquier secuencia de ácido amino y/o nucleótido descrito en la solicitud

108

internacional, el examen preliminar internacional se llevó a cabo sobre la base de la lista de secuencia:

- ☐ Contenida en la solicitud internacional en forma escrita
- ☐ Presentada junto con la solicitud internacional en forma legible por computador
- ☐ Suministrada posteriormente a esta Autoridad en forma escrita
- ☐ Suministrada posteriormente a esta Autoridad en forma escrita forma legible por computador
- ☐ La declaración de que el listado de secuencias escrito suministrado posteriormente no va más allá de la descripción en la s olicitud internacional como se presentó ha sido suministrada.
- ☐ La declaración de que la información registrada en forma legible por computador es idéntica al listado de secuencias escrito que se ha suministrado.

4. Las correcciones han resultado en la cancelación de:

- ☐ La descripción, páginas:

- ☐ Los reivindicaciones, Nos.:
- ☐ Los dibujos, hojas:

5. ☐ Este reporte ha sido establecido como si (algunas de) las correcciones no hubieran sido hechas, ya que ellas se han considerado que van más allá de la descripción como se presentó (regla 70.2(c)):

(Cualquier hoja de reemplazo que contenga tales correcciones debe ser referida bajo el ítem 1, y anexada a este reporte.)

6. Observaciones adicionales, si es necesario:

- V. Declaración motivada de acuerdo con el Artículo 35(2) con respecto a novedad, nivel inventivo o aplicabilidad industrial; las citaciones y explicaciones ayudan a dicha declaración

1. Declaración

///

Novedad (N)**Si: Reivindicaciones****No: Reivindicaciones 1-9****Nivel inventivo (IS)****Si: Reivindicaciones****No: Reivindicaciones 1-9****Aplicabilidad Industrial (IA)****Si: Reivindicaciones 1-9****No: Reivindicaciones****3. Citaciones y Explicaciones****Ver hoja separada**

///

REPORTE DE EXAMEN**PRELIMINAR INTERNACIONAL - HOJA SEPARADA**

Solicitud Internacional No.

PCT/EP 02/14518

- V. Declaración motivada de acuerdo con el Artículo 35(2) con respecto a novedad, nivel inventivo o aplicabilidad industrial; citaciones y explicaciones apoyan tal declaración

1. Declaración

Novedad (N) Sí: Reivindicaciones
 No: Reivindicaciones 1-9

Nivel inventivo (IS)

 Sí: Reivindicaciones
 No: Reivindicaciones 1-9

Aplicabilidad Industrial

 Sí: Reivindicaciones 1-9
 No: Reivindicaciones

2. Citaciones y explicaciones ver hoja separada

113

REPORTE DE EXAMEN**PRELIMINAR INTERNACIONAL - HOJA SEPARADA**

Solicitud Internacional No.

PCT/EP 02/14518

Re ítem V

1. Se hace referencia a los siguientes documentos:

D1 = WO-A-0017245

2. El documento D1 describe (la referencia en paréntesis aplica a este documento):

- un proceso para polimerizar monómero de cloruro de vinilo y opcionalmente monómeros adicionales que utilizan uno o más peróxidos orgánicos con al menos parte del peróxido que se dosifica a la mezcla de polimerización a la temperatura de reacción, caracterizado en que todos los peróxidos orgánicos tienen una vida media de entre 0.05 horas a 1,0 horas a la temperatura de

113

114

- polimerización (página 13, reivindicación 1; página 3, líneas 12-24),
- el dicho proceso que se lleva a cabo en tal una forma que el calor de polimerización es virtualmente constante durante el tiempo (página 2, líneas 1-9),
 - el dicho proceso en donde el iniciador se dosifica continuamente (página 13, reivindicación 2)
 - el (co)polímero basado en cloruro de vinilo obtenible por dicho proceso (página 13, reivindicación 6),
 - el uso de dicho (co)polímero de cloruro de vinilo en un proceso de formación que involucra el calentamiento del (co)polímero arriba de su temperatura de fusión (página 14, reivindicación 7).

La materia objeto de las reivindicaciones 1-9 por lo no es novedosa (Artículo 33(2) PCT).

3. Adicionalmente, se señala que D1 contempla el trabajo en temperaturas de reacción donde la vida media del iniciador utilizado está aún por debajo de 0,05 horas (ver página 3, líneas 12 -24) que

15

115

sugiere la materia objeto de las reivindicaciones
1-9 de la presente solicitud (Artículo 33(3)
PCT).

4. Se da aplicabilidad industrial (Artículo
33(4) PCT)

Del PCT/Hoja Separada/408 (Hoja 1) (EPO-Abril 1997)

113

116

DOSIFICACIÓN CONTINUA DE INICIADORES EXTREMADAMENTE
RÁPIDOS DURANTE LAS REACCIONES DE POLIMERIZACIÓN

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

Tales procesos son conocidos de la WO 00/17245, en donde los iniciadores son dosificados a un reactor de polimerización a temperaturas en donde los iniciadores tienen una vida media de desde 0,5 a 1,0 horas. Se anota que el límite inferior de este rango (que presenta la mayoría de los iniciadores más reactivos) refleja la opinión habitual de la persona experta en el campo de que uno no puede utilizar un iniciador demasiado reactivo por razones de seguridad y eficiencia. Más específicamente, hasta ahora siempre se ha esperado que los iniciadores con una vida media de 0,05 horas o menos a temperaturas convencionales de polimerización (especialmente para los iniciadores a ser utilizados a temperaturas desde 35°C a 84°C) podrían no ser manejados y transportados de manera

116

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

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

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

Los nuevos procesos se caracterizan por que se utilizan iniciadores orgánicos extremadamente rápidos en el proceso de polimerización, cuyos iniciadores tienen una vida media de 0,0001 hora a 0,050 horas a la temperatura de polimerización, más preferiblemente desde 0,001 a 0,050 horas, más preferiblemente desde 0,002 a 0,050 horas. Se anota que el termino "a 0,050 horas" no comprende el valor 0,050. La dosificación de tal iniciador permite el control mejorado del índice de

polimerización, índice de polimerización mayor , que conducen a un rendimiento de espacio -tiempo incrementado de los reactores de polimerización, y dan como resultado en que los procesos produzcan un polímero con muy bajos niveles residuales de iniciador.

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

En el proceso de acuerdo con la invención, uno o más iniciadores se pueden utilizar adicionalmente, en tanto que al menos un iniciador extremadamente rápido es dosificado durante parte del proceso de polimerización. Preferiblemente, todo el iniciador utilizado en el proceso tiene una vida media de a lo máximo 10% del tiempo de polimerización a la temperatura de polimerización (o la temperatura promedio de polimerización), de tal forma que la resina obtenida mediante este proceso está esencialmente libre de iniciador residual. Preferiblemente, el iniciador es un peróxido orgánico. En otra modalidad preferida, todos los iniciadores utilizados en el proceso de polimerización son extremadamente rápidos.

Los ejemplos preferidos de los procesos de acuerdo con la invención son procesos donde no o más de los siguientes iniciadores son utilizados:

- Peróxido de hexanoilo pivaloilo, con una vida media de menos de 0,05 h a temperaturas mayores de 38°C,
- 1,1,3 -3tetrametilbutilperóxi metoxi acetato, con una vida media de menos de 0,05 h a temperaturas mayores de 59°C,

- 2,2-bis(2,2-dimetilpropanoilperoxi)-4-metil pentano con una vida media de menos de 0,05 h a temperaturas mayores de 61°C,
- diisobutanoil peróxido, con una vida media de menos de 0,05h a temperaturas mayores de 64°C,
- bis(Pert -butilperóxi) oxalato, con una vida media de menos de 0,05 h a temperaturas mayores de menos de 67°C,
- 2 - (2,2-dimetilpropanoil peroxi) - 2 - (2-etilhexanoilperoxi)-4-metil pentano, con una vida media de menos de 0,05 h a temperaturas mayores de 69°C,
- α-cumil peroxineodecanoato (Trigonox® 99), con una vida media de menos de 0,05 h a temperaturas mayores de 81°C,
- 2,4,4-trimetilpentil-2-peroxineodecanoato, con una vida media de menos de 0,05 h a temperaturas mayores de 83°C,

Aunque ellos son dosificados a una mezcla de reacción de polimerización en o por encima de la temperatura mencionada en la cual la vida media es 0,0 5°C, más preferiblemente a una temperatura desde la temperatura mencionada en la cual la vida media es 0,05°C hasta 84°C.

Otros iniciadores también se pueden utilizar. Para propósitos de selección, los iniciadores se pueden

clasificar con base en sus vidas medias como se determinó mediante los estudios de descomposición técnica convencional en monoclorobenzeno, como es bien conocido en la técnica (ver por ejemplo el documento "Initiators for high polymers" con código 10737, obtenible de Akzo Nobel), y de acuerdo con los principios establecidos anteriormente. Sin embargo, el valor que es decisivo para la vida media del iniciador es como se presentó en dicho documento o, si no lo es, la vida media como se midió en un sistema de modelo bien mezclado siendo igual a la receta de polimerización en la cual el iniciador debe ser utilizado, pero en donde el monómero es reemplazado por 1-clorobutano.

Sí así se desea, un peróxido convencional con una vida media desde 0,05 a 5 horas, preferiblemente desde 0,05 a 3 horas, más preferiblemente desde 0,05 a 2 horas, a la temperatura de polimerización se puede utilizar en conjunto con los iniciadores extremadamente rápidos de acuerdo con la invención, pero ésta es menos preferida. Sí un iniciador convencional se utiliza, es ventajoso seleccionarlo de tal forma que al final de la polimerización, el nivel residual está a un nivel aceptablemente bajo. Típicamente, esto significa que se

utiliza un iniciador convencional, este será preferiblemente introducido dentro de la mezcla de reacción antes o justo después de la etapa de calentamiento, en donde la conversión, o el grado de polimerización, está por debajo de 80, preferiblemente por debajo de 50, más preferiblemente por debajo de 30, aún más preferiblemente por debajo de 10, y mucho más preferiblemente por debajo de el 2% de todos los monómeros utilizados en el proceso.

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

polimerización de tal manera que la capacidad de enfriamiento deseada, preferiblemente la máxima disponible, más preferiblemente la capacidad de enfriamiento máxima que es aceptable desde el punto de vista de seguridad, es igualada. Preferiblemente, al menos parte de dicha segunda etapa involucra dosificar el iniciador cuando la conversión del monómero es mayor del 40% p/p, más preferiblemente mayor de 60% p/p.

En este proceso se puede preferir utilizar iniciadores extremadamente rápidos y/o uno o más iniciadores convencionales durante la etapa de polimerización en donde el contenido del reactor se calienta hasta la temperatura de polimerización deseada, el así llamado proceso de arranque en frío, en razón a que tal uso puede incrementar el rendimiento de espacio -tiempo de los reactores.

Puede ser benéfico introducir hasta el 4% p/p, más preferiblemente hasta el 2% p/p, mucho más preferiblemente hasta el 1% p /p, de todo el iniciador extremadamente rápido inmediatamente después de la formación de la mezcla de reacción, con el fin de arrancar el proceso de polimerización. Este procedimiento

125

es particularmente preferido si una cierta cantidad de inhibidor de polimerización (un radical que atrapa especies) está presente en la mezcla de reacción. Si tal absorbedor de radical está presente, por ejemplo por que este es introducido con el monómero en donde es típicamente utilizado como un estabilizador, el iniciador inicialmente dosificado reaccionará con dicho absorbedor, evitando así un arranque retrazado de la reacción de polimerización.

El iniciador puede ser un sistema de iniciación redox. En tal caso el agente reductor, el agente oxidante, o ambos se pueden dosificar de acuerdo con la invención. Para tales sistemas redox, la vida media del sistema redox es la vida media como se midió cuando todos los componentes del sistema están presentes. Sin embargo, en vista del hecho de que los sistemas redox típicamente contienen metales pesados y/o agentes reductores no deseados, los iniciadores de la presente invención preferiblemente no son tales sistemas de iniciación redox.

La cantidad del iniciador a ser utilizado en un proceso de acuerdo con la invención está dentro del rango convencionalmente utilizado en los procesos de

125

126

polimerización. Típicamente, se utiliza desde 0,01 a 2% p/p del iniciador, preferiblemente 0,01 -1% p/p, más preferiblemente 0,01-0,5% p/p, con base en el peso de el o los monómeros a ser polimerizados.

El iniciador es dosificado a reactor en la forma pura o, preferiblemente en la forma de una solución de dispersión diluida (tal como una suspensión o emulsión). Se pueden utilizar uno o más solventes adecuados para diluir el iniciador. Preferiblemente, tales solventes son fácilmente removidos durante las etapas en las cuales el polímero es trabajado después del proceso de polimerización, como con alcoholes, o ellos son de tal naturaleza que es aceptable dejarlos como un residuo en el polímero final, como es el caso para los solventes que son plastificadores deseados para la resina final. Adicionalmente, puede ser ventajoso, pero no se requiere necesariamente, que tales solventes no afecten adversamente la estabilidad térmica del iniciador disuelto allí, como se puede verificar al analizar la temperatura de vida del iniciador en dicho solvente. Un ejemplo de tal solvente es isododecano. Si se dosifica la dispersión del iniciador, entonces ésta puede ser una dispersión de o el iniciador mismo o una solución del

126

127

iniciador, preferiblemente en dichos solventes adecuados. Preferiblemente la dispersión es una dispersión acuosa. Preferiblemente, el iniciador se dosifica en una concentración de 0,1 a 60% p/p, más preferiblemente 0,5 a 25% p/p, y más preferiblemente 2 a 15% p/p. Las soluciones o dispersiones de iniciador más diluidas aseguran la rápida mezcla del iniciador y la mezcla de polimerización, que conduce a un uso más eficiente del iniciador, que es crucial para los iniciadores extremadamente rápidos que son utilizados.

Se debe entender que la palabra "dosificación" se utiliza para describir la etapa de agregar peróxido a la mezcla de reacción de polimerización a las condiciones de polimerización. La dosificación se puede hacer intermitentemente durante la polimerización durante un periodo de tiempo en donde preferiblemente al menos el 20%, preferiblemente al menos el 40%, más preferiblemente al menos el 60% de todo el monómero utilizado en el proceso se polimeriza, significando que al menos 2 porciones del iniciador son agregadas a la mezcla de reacción, o pueden ser continuas, significando que para un cierto periodo de tiempo el iniciador es agregado continuamente a la mezcla de reacción, o cualquier

128

combinación de estas técnicas. Ejemplos de una combinación de tales técnicas incluye, por ejemplo, un proceso en donde el iniciador es primero agregado continuamente, luego la adición es detenida, y luego de nuevo esta se agrega continuamente. Si se selecciona una operación intermitente, existen al menos 2, preferiblemente al menos 4, más preferiblemente al menos 10, y más preferiblemente al menos 20 momentos en la temperatura de polimerización en la cual se dosifica el iniciador.

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

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

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

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

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

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

El hecho de que tales índices muy altos de polimerización se puedan lograr abren la posibilidad de polimerizar o copolimerizar cloruro de vinilo de acuerdo con la presente invención de una forma continua, o en una combinación de tanda y formas continuas. La persona experta no tendrá dificultad en convertir la anterior información, como se presenta para operaciones de tanda, en un modo de operación (semi-)continuo. Como un ejemplo, se anota que con el fin de lograr un buen control sobre el índice de polimerización en un reactor similar a tubo continuo, es necesario agregar el iniciador a varios puntos de adición en el reactor, con el índice de adición teniendo que ser escogido de tal forma que el índice de

132

polimerización es adecuado hasta el siguiente punto de adición. De esta manera, en tal caso típicamente una multitud de puntos de control y adición serán necesarios.

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

132

133

EXPERIMENTACIÓN

En un experimento de polimerización de suspensión estándar, un reactor Büchi de acero inoxidable de un litro con temperatura controlada provisto con un desviador, dos agitadores de hoja plana en tres niveles, un transductor de presión, una línea de alimentación de cloruro de vinilo (VCM), y una línea de purga de nitrógeno fue cargada con: 425 g de agua desmineralizada, 5 g de solución al 5% de Alcotex® B72 (polivinilacetato/alcohol) en agua desmineralizada, y presurizada a 15 barg utilizando nitrógeno. Sino se observaban chorreaduras, el reactor se evacuaba y la presión con nitrógeno hasta de 5 barg tres veces fluía hacia fuera virtualmente todo el aire. Sino se dosifica todo el iniciador, entonces la cantidad deseada de iniciador se agrega. Luego, el reactor se evacuó y se cargó con 250 g de VCM ex Akzo Nobel Salt & Base, seguido por calentamiento del reactor a la temperatura de polimerización de 68°C en 30 -60 minutos. Después de una caída de presión en el reactor, o 4,5 horas de tiempo de reacción, cualquiera que tomará menos tiempo, la polimerización se continuaba dentro de otra media hora, y

133

134

luego el reactor se enfriaba a 20-25°C, se evacuaba, y se liberaba de virtualmente todo el VCM restante. El polímero fue obtenido después de filtración, lavando, y secando a 60°C durante 1 hora utilizando un lecho fluidizado.

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

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

134

135

EJEMPLO 1

Después de alcanzar la temperatura de polimerización, 500 ppm de peróxido de diisobutanoilo puro (calculado sobre VCM), utilizado como Trigonox® 187 a una concentración de 15 en isododecano, se dosificó a la mezcla de reacción durante un periodo de 30 minutos. Posteriormente, la velocidad de dosificación se redujo a aproximadamente 300 ppm de peróxido de diisobutanoilo por hora (utilizando la misma solución) durante un periodo de 2,5 horas de tal forma que la capacidad de enfriamiento necesaria para mantener la mezcla de reacción a la temperatura de polimerización se mantuvo constante. Se observó una caída de presión. Los resultados son mencionados en la tabla 1.

Ejemplo comparativo A

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

135

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

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

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

EJEMPLOS 2 Y 3

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

En el ejemplo 3 se polimerizo VCM en un reactor de 10 litros a 68°C, en lugar de utilizar la escala 1-|.

El índice de partida de VCM/agua fue de 1/1,4. El iniciador se dosificó como una emulsión con una concentración de 1%.

Tabla 2: los resultados de la polimerización por suspensión de VCM con Tx 187 de acuerdo con el procedimiento para dosificación continua.

	Ejemplo 2	Ejemplo 3
Temperatura de polimerización	82°C	68°C
T(1/2) iniciador	0,006 h	0,03 h
Escala	1 litro	10 litros
PVA	1,000 ppm Alcotex B72 500 pp Alcotex B78	415 ppm alcotes B72 100 ppm GH 23 (ex Gosenol)

		50 ppm Alcotes 552P
Cantidad utilizada de peróxido	1,185 ppm trígonos 187 en VCM	1,660 ppm Trígonos 187 sobre VCM
Procedimiento de dosificación	200 ppm de peróxido agregado durante 12 minutos y subsecuentemente 985 ppm durante 220 minutos	960 ppm de peróxido agregados durante 12 minutos y subsecuentemente 700 ppm de peróxido durante 50 minutos
Índice de polimerización	30%/h	90%/h
Tiempo de presión constante	147 min	50 min
Índice de caída de presión	9 bar/h	22 bar/h
Tiempo de polimerización	3h	1,2 h
Rendimiento de PVC	84%	91%

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

REIVINDICACIONES

1. Proceso para polimerizar monómero de vinil cloruro y monómeros adicionales opcionales utilizando uno o más iniciadores, con al menos parte de dichos iniciadores siendo dosificados a la mezcla de reacción polimerizante, caracterizado por que al menos un iniciador orgánico con una vida media desde 0,0001 horas hasta 0,050 horas a la temperatura de polimerización es dosificada a la mezcla de reacción polimerizante en dicha temperatura de polimerización.

2. Un proceso de acuerdo a la reivindicación 1 que comprende una etapa en donde al menos parte de la dosis de uno o más de los iniciadores es controlada de tal forma que la capacidad de enfriamiento deseada, el reactor se utiliza, preferiblemente aunque manteniendo la temperatura de la mezcla de polimerización constante.

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

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

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

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

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

141

8. Cloruro de vinilo basado en (co)polímero obtenible mediante uno cualquiera de los procesos de la reivindicación 1-6, que tiene menos de 50 partes en peso de iniciador residual, basado en un millón de partes en peso del (co)polímero, cuando se mide inmediatamente después de la polimerización y secado del (co)polímero durante 1 hora a 60°C.

9. Uso de cloruro de (co)polímero de cloruro de vinilo de acuerdo a la reivindicación 7 en un proceso de conformación que involucra el calentamiento del (co)polímero hasta arriba de su temperatura de fusión.

141

142

REPORTE DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL**Solicitud Internacional****No. PCT/EP02/14518****A. CLASIFICACIÓN DE LA MATERIA OBJETO****IPC 7 C08F14/06 C08F4/32 C08F4/38**

**De acuerdo a la Clasificación de Patentes Internacional
(IPC) o a ambos, clasificación nacional e IPC**

B. CAMPOS BUSCADOS

**Documentación mínima buscada (sistema de clasificación
seguido por símbolos de clasificación)**

IPC 7 C08F

**La documentación mínima buscada no es otra que la
documentación mínima para que el alcance de tales
documentos se incluya en los campos buscados**

142

143

La base de datos electrónica consultada durante la
búsqueda internacional (nombre de la base de datos y,
donde la búsqueda practicable de los términos de búsqueda
se utiliza)

EPO Internal, WPI Data

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS A SER IMPORTANTES

Categoría *	Citación del documento, indicación, donde es apropiado, de los trámites importantes .	Importan- cia de la reivindi- cación No.
X	WO 00 17245 A (AKZO NOBEL NV ; SCOUT JACOBUS (NL); WESTMIJZE HANS (NL); SWIETEN AN) Marzo 30 de 2000 (2000 - 03-30) Citado en la solicitud Reivindicaciones Página 3, línea 12-24 Página 2, línea 1-9 ---	1-9
A	EP 0 096 365 A (AIR PROD & CHEM) 21 Diciembre de 1983 (1983-12-21) el documento completo 25 Agosto 1999. (1999-08-25) ejemplo 3	
X	EP 0 492 712 A (AKZO NV) 1 de Julio 1992 (1992-07-01) ---	

☐ documentos adicionales se listan a continuación de la
casilla C.

143

144

☒ Los miembros de las familias de patentes se listan en el anexo.

• Categorías especiales de documentos citados:

"A" Documentos que definen el estado general de la técnica que no se considera de particular importancia

"E" Documentos anticipados pero publicados o después de la fecha de presentación internacional

"L" Documentos que pueden arrojar dudas sobre la prioridad de la(s) reivindicación(es) o que se citen para establecer la fecha de publicación de otra citación u otra razón especial (como se especifique)

"O" Documento que se refiere a una descripción oral, uso, exhibición u otros medios

"P" Documento publicado antes de la fecha de presentación internacional pero después que la fecha de prioridad reivindicada

"T" Documento posterior publicado después de la fecha de presentación internacional o fecha de prioridad y no en conflicto con la solicitud pero citado para entender el principio o teoría resaltada en la invención

"X" Documento de particular importancia; la invención reivindicada no puede ser considerada novedosa o no puede

144

145

ser considerada que implica un nivel inventivo cuando los documentos se toman solos

"Y" Documento de particular importancia; la invención reivindicada no puede ser considerada que implica un nivel inventivo cuando el documento se combina con uno u otros más de tales documentos, tales como combinación que son obvias para un experto en la técnica

"&" Documento medio de la misma familia de patentes

Fecha real de terminación de la búsqueda internacional

25 de Marzo 2003

fecha de correspondencia del reporte de búsqueda internacional

02/04/2003

Nombre y dirección de correspondencia del ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL-2280 HV Rijswijk
Teléfono. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70)340-3016

Oficial autorizado

145

146

Baekelmans, D

REPORTE DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud Internacional No.

PCT/EP 02/13487

Documento Patente citado en cada reporte	Fecha d e publicación	Miembro(s) de familia(s) de patente	Fecha de publicación
--	--------------------------	---	-------------------------

NO 0017245	A	30-03-2000	AU	5862499 A	10-04-2000
			BR	9913993 A	03-07-2001
			CA	2344824 A1	30-03-2000
			CN	1323323 T	21-11-2001
			WO	0017245 A1	30-03-2000
			EP	1124866 A1	22-08-2001
			HU	0104277 A2	28-03-2002
			JP	2002526574 T	20-08-2002
			NO	20011413 A	03-05-2001
			PL	346757 A1	25-02-2002
			SK	3982001 A3	03-12-2001
			TR	200101491 T2	21-12-2001
			US	2002123591 A1	05-09-2002
			US	6384155 B1	07-05-2002
EP 0096365	A	21-12-1983	EP	0096365 A1	21-12-1983
			JP	59001516 A	06-01-1984
EP 0492712	A	01-07-1992	CA	2058347 A1	25-06-1992
			EP	0492712 A1	01-07-1992
			JP	4318002 A	09-11-1992

146

REQUISITOS NECESARIOS PARA PRESENTACION Y AGILIZACION DEL TRAMITE

	USUARIO	RADICADOR
PATENTE DE INVENCION	()	()
MODELO DE UTILIDAD	()	()
- 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:

+-----+
|ACCION: Consultar Siguiente Anterior Ir al detalle Primero ...
|Seleccionar un(os) Registros

+-----+
|SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO SISTEMA DE REGISTRO
|Fecha 29/06/2004

+-----+
| MANTENIMIENTO DE PROTOCOLOS

|Numero : 12896

|Fecha : 21/06/1990

|Conferido: AKZON.V.

|Pais : NL HOLANDA - PAISES BAJOS

|Ciudad : 12 ARNHEM

|Represent: S Sustituir: S Desistir: S

|No. Radicacion : Clase: Secv: Seac:

+-----+
|sencia Codigo Ctr Nombre
| 1 77 A CARDENAS NAVAS DARIO
| 2 1170 VALDIRI REYES JAMES
| 3 3653 CARDENAS CABALLERO EDUARDO
| Encontrados (1/1) registro(s)
+-----+

2020
Bogotá D C

Doctor(a)
DARIO CARDENAS NAVAS.
Apoderado(a)

Oficio N° 00438

ASUNTO: Radicación N° 04-58935
Solicitud Internacional PCT/EP02/14518
Fecha inicio fase nacional 21/07/2004
Trámite 011
Evento 379
Actuación 416
Oficio N°
Folios 001



Como resultado del examen de forma, realizado con fundamento en el artículo 38 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, artículo 27 del Tratado de Cooperación en Materia de Patentes (PCT), regla 51 bis del Reglamento y Circular Única de la Superintendencia de Industria y Comercio, se le comunica que:

- La solicitud no contiene copia del documento en que consta la cesión del derecho de patente del inventor al solicitante o a su causante (Art. 26-k) Decisión 486).

En cumplimiento de lo dispuesto por el artículo 39 de la Decisión 486, se le requiere para que dentro del término de dos meses siguientes a la fecha de notificación del presente oficio, complete los requisitos anteriormente enunciados. En caso de no dar cumplimiento al presente requerimiento, la solicitud se considerará abandonada y perderá su prelación.

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

ALIX CARMENZA CÉSPEDES DE VERGEL
Jefe de la División de Nuevas Creaciones.

El anterior requerimiento fue notificado por fijación en lista de fecha, 02 JUL 2004
202051

Señores
 SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
 DIVISIÓN DE NUEVAS CREACIONES
 E. S. D.

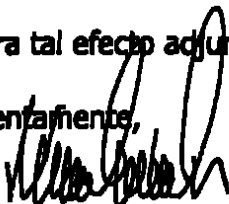
SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO
 Radicación : 04056935 00000002 Folios: 2
 Fecha (UMB): 2004-09-08 17:37:18
 Trámite : 011 PCT-PATENT 379 FASE NACI 467 SOLICITU
 Dependencia: 2000 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

Ref.: Expediente No. 04-056.935
 Solicitud de Patente PCT (Fase Nacional) titulada
 DOSIFICCIÓN CONTINUA DE INDICADORES
 EXTREMADAMENTE RÁPIDOS DURANTE LAS
 REACCIONES DE POLIMERIZACIÓN.
 Titular: Akzo Nobel N.V.

Darío Cárdenas Navas, identificado como aparece al pie de mi firma, atentamente me dirijo a ese despacho para solicitar a quien corresponda se conceda una prórroga del término conferido para dar respuesta al examen de forma y para aportar los documentos solicitados mediante Oficio No. 06438 de fecha 9 de Julio de 2004 y con vencimiento Septiembre 9, 2004.

Para tal efecto adjunto el recibo de prórroga correspondiente.

Atentamente,



Darío Cárdenas Navas
 c.c. 17.066.629 de Bogotá
 t.p. 1.250 Minjusticia LHO

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO
Radacion: 0456935 00000002 Folio: 2
Fecha (AMD): 2004-09-08 17:37:18
Tramite : 011 PCI-PATENT 379 FASE NACI 467 SOLICITU
Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

MIT : 80017A0R9-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 04 - 71,330
CIA : SEPTIEMBRE 8 DE 2004

CONSIGNACION

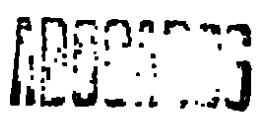
DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PBO	Vr. PAGO
CARDENAS Y CARDENAS P.I.	CONSIGNACION	BANCO POPULAR	050-00110-6	23248348	08/09/2004	2,079,000.00

CONCEPTO

CANT. HISTORICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1 30003-01-08	PRORROGA DE TERMINOS	31 PRORROGA DE TERMINOS
		63,000.00
	TOTAL :	63,000.00

SON: SESENTA Y TRES MIL PESOS

RESPONSABLE :  **CARDENAS Y CARDENAS**

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. 

Señores
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
DIVISION DE NUEVAS CREACIONES
E. S. D.

152
SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO
Radicación : 04056935 00000003 Folios: 69
Fecha (AMB): 2004-11-05 13:39:43
Trámite : 011 PCT-PATENT 379 FASE NACI 444 RESPUESTA
Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

Ref.: Expediente No. 04-056.935
Solicitud de Patente PCT (Fase Nacional) titulada DOSIFICACIÓN
CONTINUA DE INICIADORES EXTREMADAMENTE RAPIDOS
DURANTE LAS REACCIONES DE POLIMERIZACIÓN.
Titular: Akzo Nobel N.V.

Luz Helena Adarve Gómez, identificada como aparece al pie de mi firma, actuando apoderada de la sociedad Akzo Nobel N.V., por medio del presente, y dentro del término legal correspondiente, me permito aportar los documentos solicitados mediante Oficio No. 06438 de fecha 9 de Julio de 2004 cuya prórroga se presentó en término el pasado 8 de Septiembre de 2004.

Dando cumplimiento a lo solicitado, me permito aportar los siguientes documentos:

1. Copia auténtica y debidamente legalizada del documento en donde consta la cesión del derecho de la patente del Inventor al solicitante junto con la Traducción Oficial correspondiente.
2. Igualmente, pese a no haber sido solicitadas por la Oficina de Patentes, y a manera de información adjunto a la presente copia de los documentos de prioridad de la Patente de los Estados Unidos No. 60/342.434 de fecha 21 de Diciembre de 2001.

Adjunto el memorial de sustitución del Poder del Dr. Darío Cárdenas en mi favor.

Habiendo dado cumplimiento a los requerimientos incluidos en el Oficio No. 06438 de fecha 9 de Julio de 2004 atentamente solicito a ese Despacho proceda con la publicación de la solicitud de patente en referencia.

Atentamente,


Luz Helena Adarve Gómez
c.c. 41.575.435 de Bogotá
t.p. 14.884 C.S.J.

jug/correspo/akzo.patentes.continuous.doping.doc
f. P-262

NOTARIA 16 DEL CIRCULO DE
SANTAFE DE BOGOTA, D.C.
DILIGENCIA DE PRESENTACION PERSONAL
Y RECONOCIMIENTO
El Notario hace constar que el escrito que
antecede fué presentado personalmente por
Luz Helena Adarve
Gomez
Identificados con C.C. No. 41.575.435
14.884 expedidas en Bogotá
respectivamente y declara-
ron que su contenido es cierto y que son tuyas
las firmas puestas en el. En constancia firman.

03 NO

SANTAFE DE BOGOTA

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
DIVISION DE NUEVAS CREACIONES
E. S. D.

REF.: Expediente No. 04-056.935
Solicitud de Patente PCT (Fase Nacional) titulada DOSIFICACION
CONTINUA DE INICIADORES EXTREMADAMENTE RAPIDOS DURANTE LAS
REACCIONES DE POLIMERIZACION.
Titular: Akzo Nobel N.V.

En mi calidad de apoderado de la sociedad solicitante dentro del proceso de la referencia, manifiesto a éste Despacho que sustituyo el PODER a mí conferido a las doctoras LUZ HELENA ADARVE GÓMEZ, y/o JUANITA ACOSTA GÓMEZ y/o ANA MARÍA RUIZ RUEDA, mayores de edad, vecinas de ésta ciudad, identificadas con las Cédulas de Ciudadanía No. 41.575.435 de Bogotá, 52.618.636 de Usaquén y 39.790.288 de Usaquén, abogadas tituladas con Tarjetas Profesionales No. 14.884, 79.686 y 84.909 del Csj, para que cualquiera de ellas conjunta o individualmente continúe con el proceso de la referencia.

Desde ya declaro válidas y buenas todas las actuaciones realizadas por las mencionadas apoderadas.

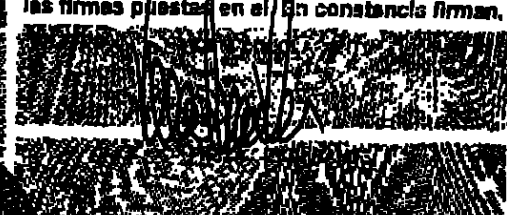
Las apoderadas aquí designadas están ampliamente facultadas para abonar todos los impuestos y efectuar cualquier otro pago determinado por la ley, para recibir documentos, valores, transigir, someter a árbitros, desistir, renunciar, sustituir el presente mandato y revocar dichas sustituciones.

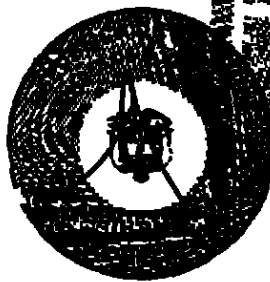
Atentamente,



DARIO CARDENAS NAVAS
C.C. 17.066.629 DE BOGOTÁ
T.P. 1.250CSJ

JAG/E:CORRESPO/ modelos. Sampow.doc

NOTARIA 16 DEL CIRCUL DE
SANTAFE DE BOGOTA, D.C.
DILIGENCIA DE PRESENTACION PERSONAL
Y RECONOCIMIENTO
El Notario hace constar que el escrito que antecede fué presentado personalmente por Dario Cardenas
Navas
identificados con C.C. No. 17066.629
1250 expedidas en Bogotá
respectivamente y declararon que su contenido es cierto y que son suyas las firmas puestas en el En constancia firman.

SANTAFE DE BOGOTA, 25 OCT 2004



ASSIGNMENT

Between the undersigned, WESTMIJZE, Hans a Dutch citizen domiciled at Burg. Boreellaan 1, NL-7437 BB Bathmen, The Netherlands; VAN SWIETEN, Andreas, Petrus a Dutch citizen domiciled at Reinaldstraat 6, NL-6883 HM Velp, The Netherlands; MEULENBRUGGE, Lambertus a Dutch citizen domiciled at De Gemeint 11, NL-6931 HZ Westervoort, The Netherlands; VANDUFFEL, Koen, Antoon, Kornelis a Belgian citizen domiciled at Stevinhof 18, NL-7424 AH Deventer, The Netherlands, henceforth the Assignor, and SCHALKWIJK, Pieter, Cornelis and VAN DEURSEN, Petrus, Hubertus, acting in their capacity of Holders of Proxy of Akzo Nobel N.V., a company legally constituted and in existence in accordance to the laws of The Netherlands, and domiciled at Velperweg 76, NL-6824 BM Arnhem, The Netherlands, henceforth the Assignee and,

A. Whereas the Assignee has applied for registration before the Colombian Patent Office, the National Phase of the following PCT patent application:

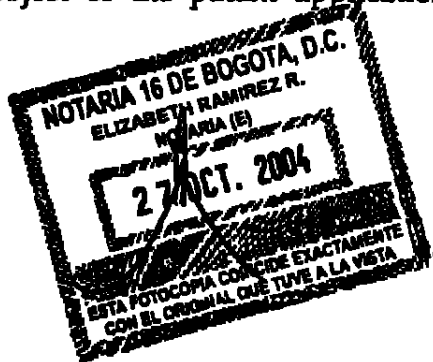
Title of the invention	File No.	Filing date
CONTINUOUS DOSING OF EXTREMELY FAST INITIATORS DURING POLYMERIZATION REACTIONS		

B. Whereas the Assignors are the inventors of the invention which is the object of the above-mentioned patent application.

C. Whereas the Assignee is interested in obtaining the assignment of the above-mentioned patent invention, and the Assignors are interested in assigning it to the Assignee.

The following agreement has been entered:

First: The Assignors assign to the Assignee every and all rights belonging to the Assignors regarding the invention that is the object of the patent application mentioned in letter A. of this document.



Second: The Assignee accepts the aforementioned assignment.

Third: This assignment shall inure to and be binding on the parties, and their subsidiaries, affiliates, successors, assignees, and licenses, if any.

Signed on the 7 day of July of 2004, by


WESTMIJZE, Hans

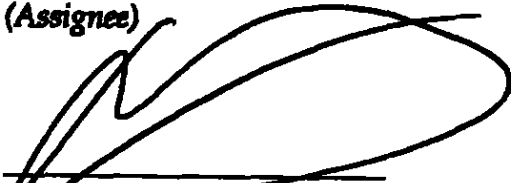

MEULENBRUGGE, Lambertus


VAN SWIETEN, Andreas Petrus


VANDUFFEL, Koen Antoon Kornelis

Akzo Nobel N.V.

(Assignee)

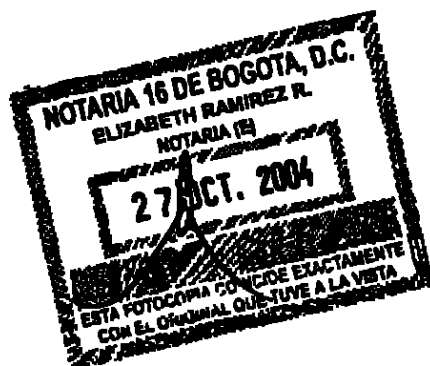


SCHALKWIJK, Pieter Cornelis
(Holder of Proxy)



VAN DEURSEN, Petrus Hubertus
(Holder of Proxy)

(This document must be duly legalized by Apostille)





The undersigned, *mr. M. Schellingerhout*
civil-law notary, residing at Arnhem,
the Netherlands, certifies the above
signature to be the genuine signature of
*A.R. van Boven, H. Westmijze, J. Meulenbruggen,
H.A. van der Vliet, P.C. Schellingerhout and P.H. van Deursen*
Thus signed at Arnhem, this *8th* day of
September 2004.



APOSTILLE

(Convention de la Haye de 5 octobre 1961)

1. Country : The Netherlands
2. This public document
has been signed by : Mr. M. Schellingerhout
3. acting in the capacity of : Civil law notary
4. bears the seal/stamp of : Mr. M. Schellingerhout

CERTIFIED

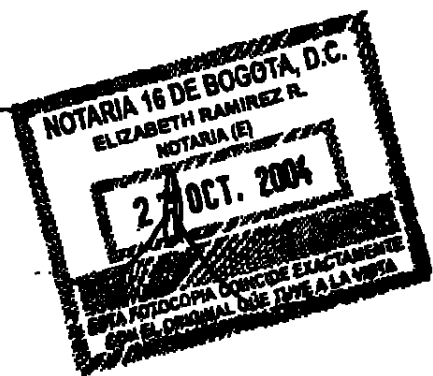
5. at Arnhem,
6. at the 8th of September 2004
7. by the registrar of the court
(ARRONDISSEMENTSRECHTBANK)

8. no. 04-778

9. Stamp



10. Signature: *M. Jansen*





KAMER VAN KOOPHANDEL
CENTRAAL GELDERLAND

157

File number: 09007809

Page 00001 Limited extract

English translation of an extract from the commercial register of the
Chamber of Commerce and Industries for Centraal Gelderland

Legal person:

Legal form	:Naamloze Vennootschap (Public Limited Liability Company)
Name	:AKZO Nobel N.V.
Statutory seat	:Arnhem
Incorporation deed	:08-05-1911
Deed of latest amendment of articles	:02-07-2001
Authorized capital	:EUR 1.600.019.200,00
Issued capital	:EUR 572.313.720,00
Paid up capital	:EUR 572.313.720,00
There are different classes of shares	:Consult the commercial register file
Other information	:See Dutch extract

Undertaking:

Tradename(s)	:AKZO Nobel N.V.
Address	:Velperweg 76, 6824BM Arnhem
Mailing address	:Postbus 9300, 6800SB Arnhem
Telephone number	:026-3664433
Date of establishment	:08-05-1911
Description of business conducted	:See Dutch extract
Empl yeas	:0

This extract contains a selection of registered incumbents

Director(s):

Name	:van der Meer, Rudolf Marinus Jacob
Date and place of birth	:27-01-1945, 's-Gravenhage
Address	:Burgemeester v d Feltzln 13, 8162MA Epe
Date of entry into office	:01-05-1993
Title	:Lid raad van bestuur
Powers	:Authorised jointly (with other directors, see articles)
Date of (present) representative authority	:01-05-1993

Name	:Strömqvist, Dag Eric
------	-----------------------

05-07-2004

Page 00002 follows.





KAMER VAN KOOPHANDEL
CENTRAAL GELDERLAND

158

File number: 09007809

Page 00002 Limited extract

Date and place of birth :22-01-1942, Skeppsholm, Sweden
Address :Wisseloordlaan 10, 1217CS Hilversum
Date of entry into office :01-07-2000
Title :Lid raad van bestuur
Powers :Authorised jointly (with other directors, see articles)

Date of (present) representative authority :01-07-2000

Name :Wilderbeek, Antonius Theodorus Maria
Date and place of birth :21-01-1950, Utrecht
Address :Coggins Lane 11, 07052 West Orange New Jersey, United States of America
Date of entry into office :01-07-2002
Title :Lid raad van bestuur
Powers :Authorised jointly (with other directors, see articles)

Date of (present) representative authority :01-07-2002

Name :Wijers, Gerardus Johannes
Date and place of birth :11-01-1951, Oostburg
Address :Wilhelminapark 7, 3581NB Utrecht
Date of entry into office :01-10-2002
Title :Voorzitter Raad van Bestuur
Powers :Authorised jointly (with other directors, see articles)

Date of (present) representative authority :01-10-2002

Name :Frohn, Robert Jozef
Date and place of birth :12-03-1960, Nijmegen
Address :Beekhuizenseweg 65, 6881AE Velp Gld
Date of entry into office :01-05-2004
Title :Lid raad van bestuur
Powers :Authorised jointly (with other directors, see articles)

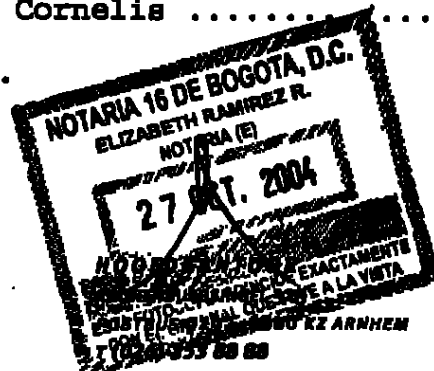
Date of (present) representative authority :01-05-2004

Authorized signatory(signatories):

Name :Schalkwijk, Pieter Cornelis

05-07-2004

Page 00003 follows.





KAMER VAN KOOPHANDEL
CENTRAAL GELDERLAND

159

File number: 09007809

Page 00003 Limited extract

Date and place of birth	:03-08-1950, Utrecht
Address	:Zoutmanlaan 5, 6881GM Velp Gld
Function and entry into office	:Holder of power of attorney for signature, ... 01-07-1986
Title	:Octrooigevolmachtigde tevens Procuratieh uder b
Powers	:Restricted power of attorney
Commencement (present) power f attorney	:01-07-1999
Name	:van Deursen, Petrus Hubertus
Date and place of birth	:01-11-1949, Balikpapan, Indonesia
Address	:Kraijesteijnlaan 19, 6891EA Rozendaal
Date of entry into office	:01-07-1999
Title	:Octrooigevolmachtigde
Powers	:Restricted power of attorney
Commencement (present) power of attorney	:01-07-1999

Issued by the chamber of commerce

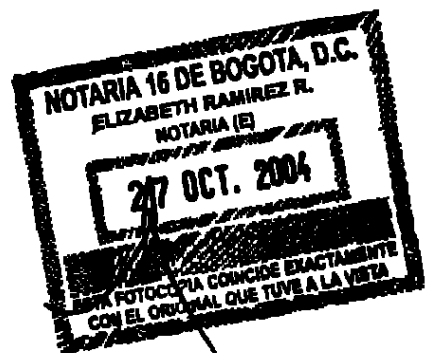
Arnhem, 05-07-2004

For extract


Mw. J.H.M. Glaap



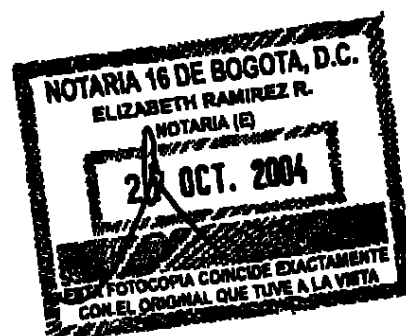
KAMER VAN KOOPHANDEL
CENTRAAL GELDERLAND



HOOFDKANTOOR
KRONENBURGSINGEL 525
POSTBUS 9292, 6800 KZ ARNHEM
T (026) 353 88 88

The English translation of the "Description of Business conducted" is:

The establishment and exploitation of industrial companies, the trade in industrial products, the participation in other companies and all activities related thereto.





KAMER VAN KOOPHANDEL
CENTRAAL GELDERLAND

161

Dossiernummer: 09007809

Blad 00001 Beperkt uittreksel

Uittreksel uit het handelsregister van de Kamer van Koophandel en Fabrieken voor Centraal Gelderland

Rechtspersoon:

Rechtsvorm	: Naamloze vennootschap
Naam	: AKZO Nobel N.V.
Statutaire zetel	: Arnhem
Akte van oprichting	: 08-05-1911
Akte laatste statuten- wijziging	: 02-07-2001
Maatschappelijk kapitaal	: EUR 1.600.019.200,00
Geplaatst kapitaal	: EUR 572.313.720,00
Gestort kapitaal	: EUR 572.313.720,00
Er zijn verschillende soor- ten aandelen	: Raadpleeg het handelsregisterdossier

Onderneming:

Handelsna(a)m(en)	: AKZO Nobel N.V.
Adres	: Velperweg 76, 6824BM Arnhem
Correspondentieadres	: Postbus 9300, 6800SB Arnhem
Telefoonnummer	: 026-3664433
Datum vestiging	: 08-05-1911
Bedrijfsomschrijving	: De oprichting en exploitatie van industriële .. bedrijven, de handel in industriële produkten, het deelnemen in andere vennootschappen en alle werkzaamheden die met een en ander in verband . staan.
Werkzame personen	: 0

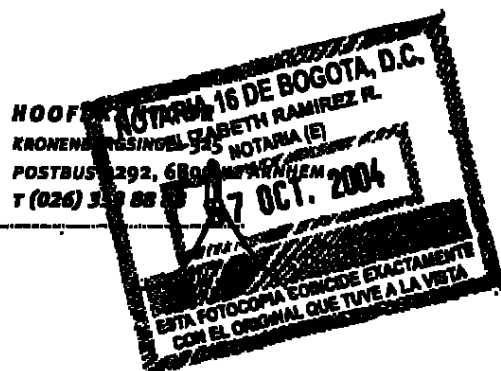
Dit uittreksel bevat een selectie van ingeschreven functionarissen

Bestuurder(s):

Naam	: van der Meer, Rudolf Marinus Jacob
Geboortedatum en -plaats	: 27-01-1945, 's-Gravenhage
Adres	: Burgemeester v d Feltzln 13, 8162MA Epe
Infunctietreding	: 01-05-1993
Titel	: Lid raad van bestuur
Bevoegdheid	: Gezamenlijk bevoegd (met andere bestuurders, .. zie statuten)
Aanvang (huidige) vertegen- woordigingsbevoegdheid	: 01-05-1993

05-07-2004

Blad 00002 volgt.





KAMER VAN KOOPHANDEL
CENTRAAL GELDERLAND

162

Dossiernummer: 09007809

Blad 00002 Beperkt uittreksel

Naam	: Strömqvist, Dag Eric
Geboortedatum en -plaats	: 22-01-1942, Skeppsholm, Zweden
Adres	: Wisseloordlaan 10, 1217CS Hilversum
Infunctietreding	: 01-07-2000
Titel	: Lid raad van bestuur
Bevoegdheid	: Gezamenlijk bevoegd (met andere bestuurders, .. zie statuten)

Aanvang (huidige) vertegenwoordigingsbevoegdheid	: 01-07-2000
--	--------------------

Naam	: Wilderbeek, Antonius Theodorus Maria
Geboortedatum en -plaats	: 21-01-1950, Utrecht
Adres	: Coggins Lane 11, 07052 West Orange New Jersey, Ver. Staten van Amerika
Infunctietreding	: 01-07-2002
Titel	: Lid raad van bestuur
Bevoegdheid	: Gezamenlijk bevoegd (met andere bestuurders, .. zie statuten)

Aanvang (huidige) vertegenwoordigingsbevoegdheid	: 01-07-2002
--	--------------------

Naam	: Wijers, Gerardus Johannes
Geboortedatum en -plaats	: 11-01-1951, Oostburg
Adres	: Wilhelminapark 7, 3581NB Utrecht
Infunctietreding	: 01-10-2002
Titel	: Voorzitter Raad van Bestuur
Bevoegdheid	: Gezamenlijk bevoegd (met andere bestuurders, .. zie statuten)

Aanvang (huidige) vertegenwoordigingsbevoegdheid	: 01-10-2002
--	--------------------

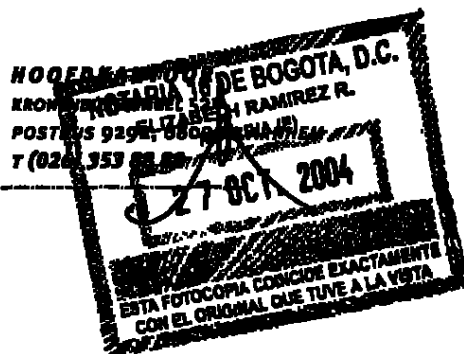
Naam	: Frohn, Robert Jozef
Geboortedatum en -plaats	: 12-03-1960, Nijmegen
Adres	: Beekhuizenseweg 65, 6881AE Velp Gld
Infunctietreding	: 01-05-2004
Titel	: Lid raad van bestuur
Bevoegdheid	: Gezamenlijk bevoegd (met andere bestuurders, .. zie statuten)

Aanvang (huidige) vertegenwoordigingsbevoegdheid	: 01-05-2004
--	--------------------

Gevolmachtigde(n):

05-07-2004

Blad 00003 volgt.





KAMER VAN KOOPHANDEL
CENTRAAL GELDERLAND

Dossiernummer: 09007809

Blad 00003 Beperkt uittreksel

Naam	:Schalkwijk, Pieter Cornelis
Geboortedatum en -plaats	:03-08-1950, Utrecht
Adres	:Zoutmanlaan 5, 6881GM Velp Gld
Functie en infunctietreding	:Procuratiehouder, 01-07-1986
Titel	:Octrooigevolmachtigde tevens Procuratiehouder b
Bevoegdheid	:Beperkte volmacht
Aanvang (huidige) volmacht	:01-07-1999

Naam	:van Deursen, Petrus Hubertus
Geboortedatum en -plaats	:01-11-1949, Balikpapan, Indonesië
Adres	:Kraijesteijnlaan 19, 6891EA Rozendaal
Infunctietreding	:01-07-1999
Titel	:Octrooigevolmachtigde
Bevoegdheid	:Beperkte volmacht
Aanvang (huidige) volmacht	:01-07-1999

Alleen geldig indien door de kamer voorzien van een ondertekening.

Arnhem, 05-07-2004

Voor uittreksel

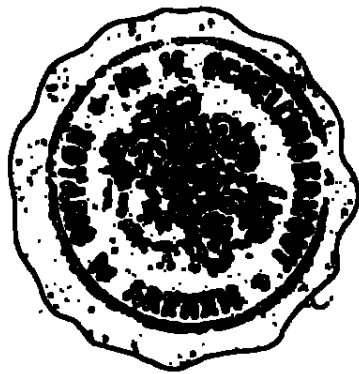
J. H. M. Glaap

Mw. J.H.M. Glaap



KAMER VAN KOOPHANDEL
CENTRAAL GELDERLAND





The undersigned, *Mr. M. Schellingerhout*
civil-law notary, residing at Arnhem,
the Netherlands, certifies the above
signature to be the genuine signature of
Mrs. H.M. Glaap
Thus signed at Arnhem, this 27th day of
July 2004.



APOSTILLE
(Convention de la Haye de 5 octobre 1961)



1. Country : The Netherlands
2. This public document
has been signed by : *M. Schellingerhout*
3. acting in the capacity of : Civil law notary
4. bears the seal/stamp of : *Mr. M. Schellingerhout*
* Notaris te Arnhem *

CERTIFIED

5. at Arnhem, 6. at the 27 July 2004

7. by the registrar of the court
(ARRONDISSEMENTSRECHTBANK)

8. no. 04/654

9. 

10. Signature: *J.M.C. van den Bora-Halverhout*

J.M.C. van den Bora-Halverhout



165

①

PA 515902

THE UNITED STATES OF AMERICA

TO ALL TO WHOM THESE PRESENTS SHALL COME:

UNITED STATES DEPARTMENT OF COMMERCE

United States Patent and Trademark Office

December 27, 2002

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

APPLICATION NUMBER: 60/342,434

FILING DATE: December 21, 2001

By Authority of the
COMMISSIONER OF PATENTS AND TRADEMARKS



M. Tarver
M. TARVER
Certifying Officer
NOTARIA 16 DE BOGOTÁ
ELIZABETH RAMIREZ R.
NOTARIA (E)
27 OCT 2004
ESTA FOTOCOPIA CONCORDA CON UN DOCUMENTO
CON EL REGISTRO DE LA OFICINA DE REGISTRO

166

Approved for use through 10/31/2002. OMB 0861-0032
U.S. Patent and Trademark Office, U.S. DEPARTMENT OF COMMERCE
Under the Paperwork Reduction Act of 1995, no person are required to respond to a collection of information unless it displays a valid OMB control number.

PROVISIONAL APPLICATION FOR PATENT COVER SHEET

This is a request for filing a PROVISIONAL APPLICATION FOR PATENT under 37 CFR 1.53(c).

Express Mail Label No.

EM 122093355US

INVENTOR(S)					
Given Name (first and middle (if any))	Family Name or Surname	Residence (City and either State or Foreign Country)			
Hans Andreas Petrus Lambertus	Westmijze Van Swieten Meulenbrugge	Bathmen, Netherlands Velp, Netherlands Westervoort, Netherlands			
☒ Additional inventors are being named on the <u>1</u> separately numbered sheets attached hereto					
TITLE OF THE INVENTION (500 characters max)					
CONTINUOUS DOSING OF ~~EXTENSIBLY~~ FAST INITIATORS DURING POLYMERIZATION REACTIONS					
Direct all correspondence to: CORRESPONDENCE ADDRESS					
☐ Customer Number		Type Customer Number here		Place Customer Number Bar Code Label here	
☒ Firm or Individual Name		Ralph Mancini			
Address		AKZO NOBEL INC.			
Address		7 Livingstone Avenue			
City		Dobbs Ferry	State	New York	ZIP 10522
Country		U.S.	Telephone	914-674-5485	Fax 914-693-4236
ENCLOSED APPLICATION PARTS (check all that apply)					
☒ Specification Number of Pages		12	☐ CD(s) Number		
☐ Drawing(s) Number of Sheets			☐ Other (specify)		
☐ Application Data Sheet. See 37 CFR 1.78					
METHOD OF PAYMENT OF FILING FEES FOR THIS PROVISIONAL APPLICATION FOR PATENT					
☐ Applicant claims small entity status. See 37 CFR 1.27.				FILING FEE AMOUNT (\$)	
☐ A check or money order is enclosed to cover the filing fees					
☒ The Commissioner is hereby authorized to charge filing fees or credit any overpayment to Deposit Account Number:		01-1350		\$160.00	
☐ Payment by credit card. Form PTO-2036 is attached.					
The invention was made by an agency of the United States Government or under a contract with an agency of the United States Government.					
☒ No.					
☐ Yes, the name of the U.S. Government agency and the Government contract number are:					

Respectfully submitted,

SIGNATURE

TYPED or PRINTED NAME Ralph J. Mancini

TELEPHONE 914-674-5485

Date 12/21/2001

REGISTRATION NO.

(If appropriate)

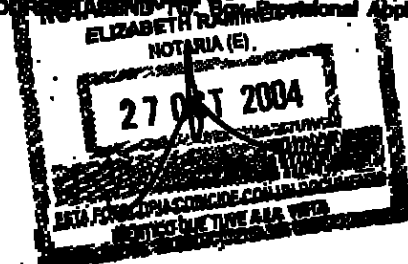
Docket Number:

34,054

ACD 2916 PRUS

USE ONLY FOR FILING A PROVISIONAL APPLICATION FOR PATENT

This collection of information is required by 37 CFR 1.51. The information is used by the public to file (and by the PTO to process) a provisional application. Confidentiality is governed by 38 U.S.C. 122 and 37 CFR 1.14. This collection is estimated to take 8 hours to complete, including gathering, preparing, and submitting the complete provisional application to the PTO. There will vary depending upon the individual case. Any comments on the amount of time you require to complete this form and/or the burden of reducing this burden, should be sent to the Chief Information Officer, U.S. Patent and Trademark Office, 1225 Jefferson Davis Highway, Washington, D.C. 20231. DO NOT SEND FEES OR COMPLETED FORMS TO THIS ADDRESS. For Provisional Application, Assistant Commissioner for Patents, Washington, D.C. 20231.



PROVISIONAL APPLICATION COVER SHEET
Additional Page

FTC/3346 (02-01)

Approved for use through 10/31/2002. OMB 0581-0032

U.S. Patent and Trademark Office, U.S. DEPARTMENT OF COMMERCE

Under the Paperwork Reduction Act of 1995, no persons are required to respond to a collection of information unless it displays a valid OMB control number.

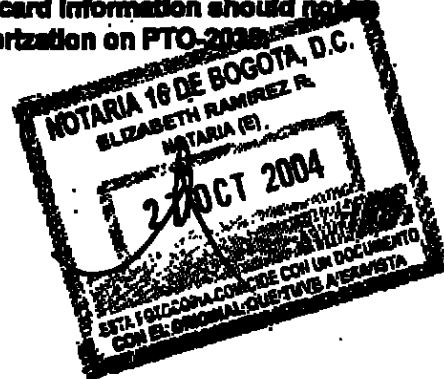
Docket Number

ACD 2016 PRUS

INVENTOR(S)/APPLICANT(S)		
Given Name (first and middle if any)	Family or Surname	Residence (City and either State or Foreign Country)
Koen Antoon Kornelis	Vanduffel	Deventer, Netherlands

Number 2 of 2

WARNING: Information on this form may become public. Credit card information should not be included on this form. Provide credit card information and authorization on PTO-2035.



ACD 2916 PRUS

Inventors:

WESTMIJZE, Hans - Bathmen - NL

SWIETEN VAN, Andreas Petrus - Velp - NL

MEULENBRUGGE, Lambertus - Westervoort - NL

5 VANDUFFEL, Koen Antoon Kornelis - Deventer - NL

CONTINUOUS DOSING OF EXTREMELY FAST INITIATORS DURING
POLYMERIZATION REACTIONS

10

The present invention relates to a process to polymerize one or more monomers by means of one or more organic initiators being dosed to the polymerization mixture at the reaction temperature.

15

Such a process is known from WO 00/17245, wherein initiators were dosed to a polymerization reactor at temperatures where the initiators have a half-life of from 0.05 to 1.0 hour. It is noted that the lower limit of this range (presenting the most reactive initiators) reflects the current opinion of the skilled person in the field that one cannot use a too reactive initiator for safety and efficiency reasons. More

20

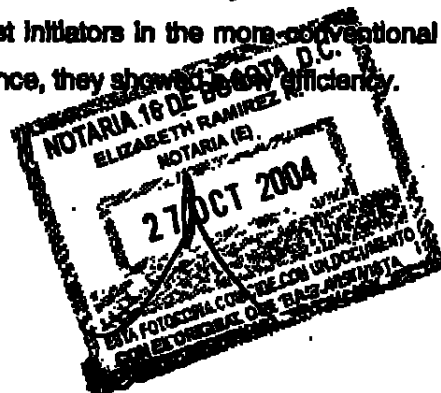
specifically, hitherto it has always been expected that initiators with a half-life of 0.05 hour or less at conventional polymerization temperatures (especially for initiators used at temperatures from 40 to 70°C) could not be handled and transported safely because of inherent instability of the products. Furthermore, these so-called "extremely fast initiators" were not expected to efficiently

25

polymerize monomers, since they were expected to give all types of side-reactions, such as hydrolysis, carboxy-inversion (for instance, wherein a peroxyester is converted to the corresponding carbonate, or a diacylperoxide to the corresponding anhydride), and other types of (in-cage) rearrangement reactions, leading to an unacceptably low initiation efficiency. Indeed, when

30

evaluating the performance of extremely fast initiators in the more conventional processes wherein all peroxide is dosed at once, they showed a low efficiency.



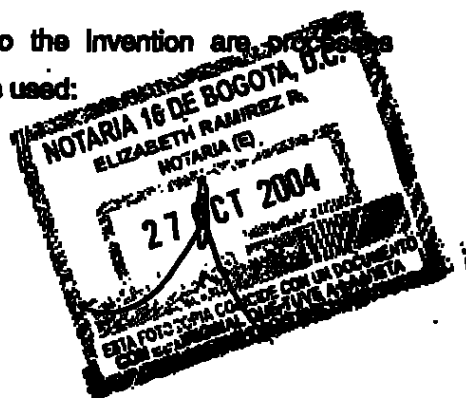
50342434.122101

The current invention relates to a new process wherein extremely fast initiators are dosed to a reactor at polymerization conditions. This process gave an unexpected high initiator efficiency and allowed an even better control of the heat of polymerization being developed, allowing optimum reactor space-time yield, and even lower residual initiator levels in the resin after polymerization, when compared to the process and products of WO 00/17245. Accordingly, a resin with even improved heat stability properties and low fish-eye levels was obtained, while the polymerization time could be shortened.

- 10 The new process is characterized in that essentially all of the organic initiator used in the polymerization process has a half-life from 0.0001 hour to 0.0500 hour at the polymerization temperature, more preferably from 0.001 to 0.050 hour, most preferably from 0.002 to 0.050 hour.
- 15 The process according to the invention is pre-eminently suited to polymerize monomer mixtures comprising vinyl chloride monomer (VCM). Preferably, the process according to the invention involves the polymerization of monomer mixtures comprising at least 50% by weight (% w/w) of VCM, based on the weight of all monomer. Comonomers that can be used are of the conventional type and include vinylidene chloride, vinyl acetate, ethylene, propylene, acrylonitrile, styrene, and (meth)acrylates. More preferably, at least 80% w/w of the monomer(s) being polymerized is made up of VCM, while in the most preferred process the monomer consists essentially of VCM. As is known in the art, the polymerization temperature of such processes to a large extent determines the molecular weight of the resulting resin.

In the process according to the invention, one or more initiators may be used, as long as essentially all initiators that are used fulfill the half-life requirement.

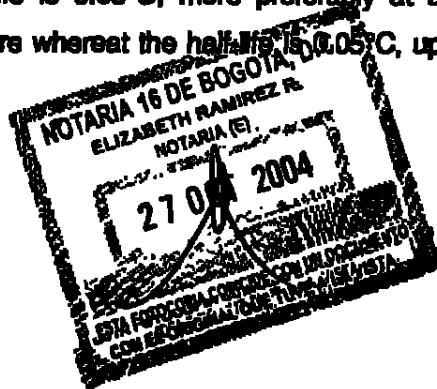
- 30 Preferred examples of processes according to the invention are, processes wherein one or more of the following initiators are used:



50342434.122101

- Hexanoyl pivaloyl peroxide, with a half-life of less than 0.05 hr at temperatures greater than 38°C,
- 1,1,3,3-tetramethylbutylperoxy methoxy acetate, with a half-life of less than 0.05 hr at temperatures greater than 59°C,
- 5 - 2,2-bis(2,2-dimethylpropanoylperoxy)-4-methyl pentane, with a half-life of less than 0.05 hr at temperatures greater than 61°C,
- diisobutanoylperoxide, with a half-life of less than 0.05 hr at temperatures greater than 64°C,
- bis(tert-butylperoxy) oxalate, with a half-life of less than 0.05 hr at temperatures greater than 67°C,
- 10 - 2-(2,2-dimethylpropanoylperoxy)-2-(2-ethylhexanoylperoxy)-4-methyl pentane, with a half-life of less than 0.05 hr at temperatures greater than 69°C,
- α -cumyl peroxyneodecanoate (Trigonox® 99), with a half-life of less than 0.05 hr at temperatures greater than 81°C,
- 15 - 2,4,4-trimethylpentyl-2-peroxyneodecanoate, with a half-life of less than 0.05 hr at temperatures greater than 83°C,
- peroxydicarbonates such as Trigonox® SBP, with a half-life of less than 0.05 hr at temperatures greater than 87°C,
- 20 - peroxydicarbonates such as Perkadox® 16, with a half-life of less than 0.05 hr at temperatures greater than 88°C,
- tert-amyl peroxyneodecanoate, with a half-life of less than 0.05 hr at temperatures greater than 88°C,
- peroxydicarbonates such as Trigonox® EHP, with a half-life of less than 0.05 hr at temperatures greater than 89°C, and
- 25 - tert-butyl peroxyneodecanoate, with a half-life of less than 0.05 hr at temperatures greater than 91°C,

while they are used in a polymerization reaction mixture at or above the mentioned temperature whereat the half-life is 0.05°C, more preferably at a temperature from the mentioned temperature whereat the half-life is 0.05°C, up to 140°C.



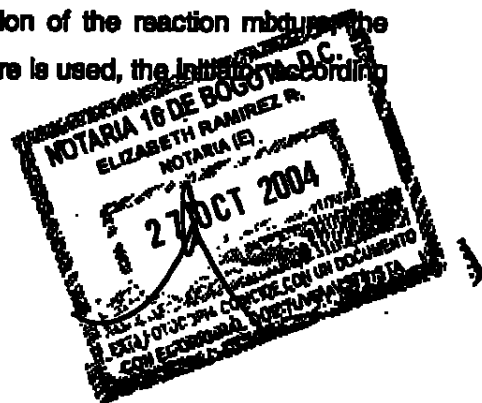
5

10

15

25

30



172

to the invention preferably is added as the last ingredient. This procedure is particularly preferred if a certain amount of polymerization inhibitor (a radical trapping species) is present in the reaction mixture. If such a radical scavenger is present, for instance because it is introduced with the monomer wherein it is typically used as a stabilizer, the initially dosed initiator will react with said scavenger, thus preventing a delayed start of the polymerization reaction.

The amount of initiator to be used in a process according to the invention is within the range conventionally used in polymerization processes. Typically, from 0.01 to 2 %w/w of initiator, preferably 0.01-1 %w/w, more preferably 0.01-0.5 %w/w, based on the weight of the monomer(s) to be polymerized, is used.

The initiator is dosed to the reactor in the pure form or, preferably, in the form of a dilute solution or dispersion (such as a suspension or emulsion). One or more suitable solvents can be used to dilute the initiator. Preferably, such solvents are easily removed during the steps working up the polymer after the polymerization process, such as alcohols, or they are of such a nature that it is acceptable to leave them as a residue in the final polymer, such as for solvents that are desired plasticizers for the final resin. Furthermore, it can be advantageous, but not necessarily required, that such solvents do not adversely affect the thermal stability of the initiator dissolved therein, as can be verified by analyzing the half-life temperature of the initiator in said solvent. An example of such a solvent is laododecane. If an initiator dispersion is dosed, then the dispersion can be of either the initiator itself or of a solution of the initiator, preferably in said suitable solvents. Preferably, the dispersion is an aqueous dispersion. Preferably, the initiator is dosed in a concentration of 0.1 to 50 %w/w, more preferably 0.5 to 25 %w/w, and most preferably 2 to 15 %w/w. The more dilute initiator solutions or dispersions ensure rapid mixing of the initiator and the polymerization mixture, which leads to a more efficient use of the initiator, which is crucial for the extremely fast initiators that are used.

