

J.Q.



Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

SOLICITUD
PATENTE DE INVENCION
PCT

EXPEDIENTE N° **05-111200**

TITULO: AUMENTO DEL RENDIMIENTO DEL
REACTOR DE POLIMERIZACION USANDO UN
SISTEMA INICIADOR ESPECIFICO

CLASIFICACION INTERNACIONAL: _____

SOLICITANTE: AKZO NOBEL N.V..

DOMICILIO: AKZO NOBEL N.V.

APODERADO: DARIO CARDENAS NAVAS

BOGOTÁ, D.C. _____

PETITORIO

**Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA**

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO

Radicación : 05111200 00000000 Folios: 141
 Fecha (AMB): 2005-11-01 16:19:34
 Trámite : 011 PCT-PATENT 379 FASE NACI 411 PRESENTAC
 Dependencia: 2000 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

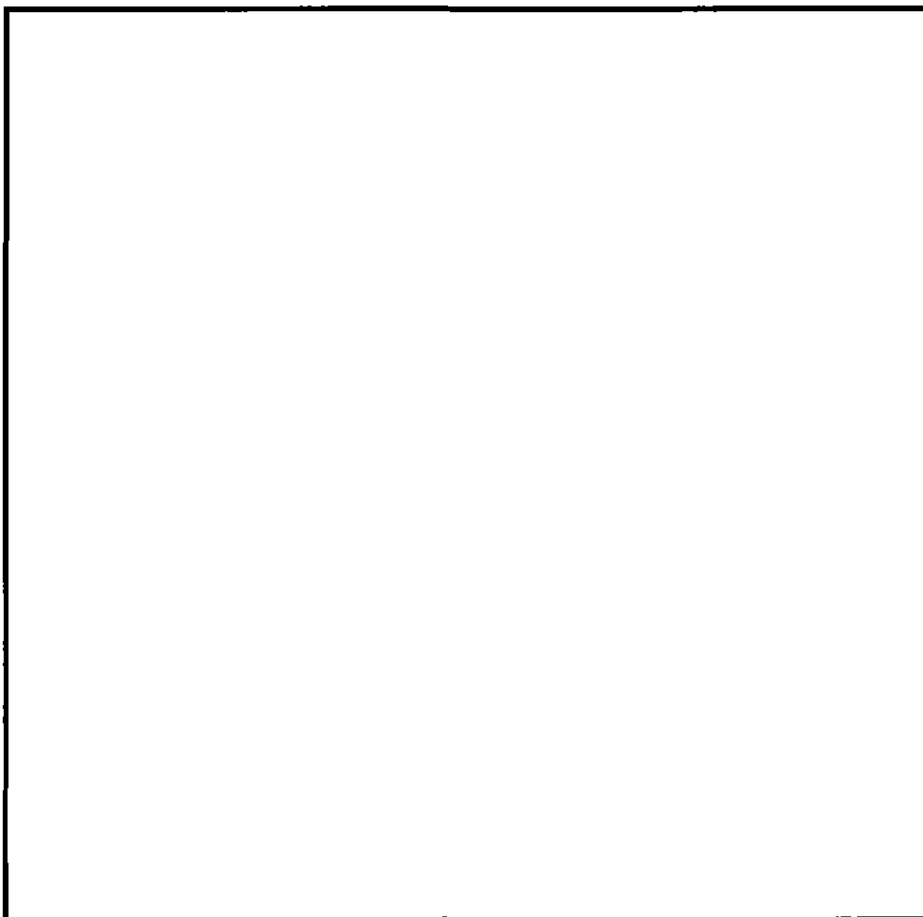
FORMULARIO UNICO DE SOLICITUD DE PATENTE PCT ENTRADA EN FASE NACIONAL

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: 3123600 Fax: 3122410 E-mail: general@cardenasycardenas.com		IDENTIFICACION C.C. ☐ NIT ☐ C.E. ☐ Otro ☒ Cual _____ Número _____				
③ REPRESENTANTE 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 17.088.829 TP 1.250				
④ INVENTOR(ES) (72)	Nombre: Dirección: Nacionalidad o Domicilio:	<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 30%;"> 1. Hans Westmijze 2. Lambertus Meulenbrugge 3. Koen Antoon Kornelis Vanduffel 4. Andreas Petrus Van Swieten </td> <td style="width: 70%;"> 1. Burg, Boreellaan 1 NL-7437 BB Bathmen, Holanda 2. Jagerskamp 46 NL-6932 BW Westervoort, Holanda 3. Stevinhof 18 NL-7424 AH Deventer, Holanda 4. Reinaldstraat 6 NL-6883 HM Velp, Holanda </td> </tr> <tr> <td> 1. Holandés 2. Holandés 3. Belga 4. Holandés </td> <td></td> </tr> </table>		1. Hans Westmijze 2. Lambertus Meulenbrugge 3. Koen Antoon Kornelis Vanduffel 4. Andreas Petrus Van Swieten	1. Burg, Boreellaan 1 NL-7437 BB Bathmen, Holanda 2. Jagerskamp 46 NL-6932 BW Westervoort, Holanda 3. Stevinhof 18 NL-7424 AH Deventer, Holanda 4. Reinaldstraat 6 NL-6883 HM Velp, Holanda	1. Holandés 2. Holandés 3. Belga 4. Holandés	
1. Hans Westmijze 2. Lambertus Meulenbrugge 3. Koen Antoon Kornelis Vanduffel 4. Andreas Petrus Van Swieten	1. Burg, Boreellaan 1 NL-7437 BB Bathmen, Holanda 2. Jagerskamp 46 NL-6932 BW Westervoort, Holanda 3. Stevinhof 18 NL-7424 AH Deventer, Holanda 4. Reinaldstraat 6 NL-6883 HM Velp, Holanda						
1. Holandés 2. Holandés 3. Belga 4. Holandés							
⑤ PCT (86) Solicitud Internacional No. <u>PCT/EP2004/004500</u> Fecha <u>Abril 27, 2004</u> Publicación Internacional No. <u>WO 2004/096871</u> Fecha <u>Noviembre 11, 2004</u>							
⑥ Título(54): AUMENTO DEL RENDIMIENTO DEL REACTOR DE POLIMERIZACIÓN USAND UN SISTEMA INICIADOR ESPECIFICO							
⑦ Clasificación Internacional (51):							
⑧ Prioridad SI ☒ NO ☐	(33) País de Origen UNIÓN EUROPEA	(32) Fecha Mayo 1, 2003	(31) N° de Solicitud 03076390.8				
⑨ Comprobante de Pago No.: <u>05 - 83,620</u> Fecha <u>Noviembre 1, 2005</u>							

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 12.896)
- ☐ 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:

C.C. 17.068.629 BTA TP. 1.250 *Urd*
C.S.J.

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO
Radicacion : 0511200 00000000
Fecha (MM): 2005-11-01 16:19:34
Tramite : 011 PCT-PATENT 379 FASE NACI 411 PRESENTAC
Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 05 - 83,620
FECHA : NOVIEMBRE 1 DE 2005

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	Vr. PAGO
CARDENAS Y CARDENAS P.I.	CONSIGNACION	BANCO POPULAR	050-00110-6	36865557	01/11/2005	6,200,000.00

***** CONCEPTO *****

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

SON: CUATROCIENTOS CUARENTA Y TRES MIL PESOS

RESPONSABLE : _____



RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

AUMENTO DEL RENDIMIENTO DEL REACTOR DE POLIMERIZACION USANDO UN SISTEMA INICIADOR ESPECIFICO

GARDENAS & GARDENAS
ABOGADOS

PATENT COOPERATION TREATY

nat. phase in TS? 4
ygd

From the
INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINING AUTHORITY

PCT

To: SCHALKWIJK, Pieter, Cornelis Akzo Nobel N.V. Intellectual Property Department P.O. Box 9300 NL-6800 SB Arnhem PAYS-BAS		route: FFS huy 1 case: Receive: E 3 JUN 2005 Akzo Nobel NV Intellectual Property Department Arnhem Date of mailing (day/month/year)		NOTIFICATION OF TRANSMITTAL OF THE INTERNATIONAL PRELIMINARY REPORT ON PATENTABILITY (PCT Rule 71.1)	
				06.06.2005	
Applicant's or agent's file reference ACD 2995 WO			IMPORTANT NOTIFICATION		
International application No. PCT/EP2004/004500		International filing date (day/month/year) 27.04.2004		Priority date (day/month/year) 01.05.2003	
Applicant AKZO NOBEL N.V.					

1. The applicant is hereby notified that this International Preliminary Examining Authority transmits herewith the international preliminary report on patentability and its annexes, if any, established on the international application.
2. A copy of the report and its annexes, if any, is being transmitted to the International Bureau for communication to all the elected Offices.
3. Where required by any of the elected Offices, the International Bureau will prepare an English translation of the report (but not of any annexes) and will transmit such translation to those Offices.

4. REMINDER

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

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

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

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

Name and mailing address of the international preliminary examining authority:  European Patent Office - P.B. 5818 Patentean 2 NL-2280 HV Rijswijk - Pays Bas Tel. +31 70 340 - 2040 Tx: 31 651 epo nl Fax: +31 70 340 - 3016		Authorized Officer de Haas, B Tel. +31 70 340-4738		
--	--	---	--	---

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY REPORT ON PATENTABILITY

(Chapter II of the Patent Cooperation Treaty)

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference ACD 2995 WO	FOR FURTHER ACTION See Form PCT/PEAA/16	
International application No. PCT/EP2004/004500	International filing date (day/month/year) 27.04.2004	Priority date (day/month/year) 01.05.2003
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C08F4/38, C08F14/06, C08F2/18, B01J19/00		
Applicant AKZO NOBEL N.V.		
1. This report is the international preliminary examination report, established by this International Preliminary Examining Authority under Article 35 and transmitted to the applicant according to Article 36. 2. This REPORT consists of a total of 7 sheets, including this cover sheet. 3. This report is also accompanied by ANNEXES, comprising: a. ☒ sent to the applicant and to the International Bureau a total of 2 sheets, as follows: ☐ sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis of this report and/or sheets containing rectifications authorized by this Authority (see Rule 70.16 and Section 807 of the Administrative Instructions). ☐ sheets which supersede earlier sheets, but which this Authority considers contain an amendment that goes beyond the disclosure in the international application as filed, as indicated in item 4 of Box No. I and the Supplemental Box. b. ☐ (sent to the International Bureau only) a total of (indicate type and number of electronic carrier(s)) , containing a sequence listing and/or tables related thereto, in computer readable form only, as indicated in the Supplemental Box Relating to Sequence Listing (see Section 802 of the Administrative Instructions).		
4. This report contains indications relating to the following items: ☒ Box No. I Basis of the opinion ☐ Box No. II Priority ☐ Box No. III Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability ☐ Box No. IV Lack of unity of invention ☒ Box No. V Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement ☐ Box No. VI Certain documents cited ☐ Box No. VII Certain defects in the international application ☐ Box No. VIII Certain observations on the international application		
Date of submission of the demand 04.11.2004	Date of completion of this report 06.06.2005	
Name and mailing address of the international preliminary examining authority:  European Patent Office - P.B. 5818 Patentlaan 2 NL-2280 HV Rijswijk - Pays Bas Tel. +31 70 340 - 2040 Tlx 31 651 epo nl Fax: +31 70 340 - 3016	Authorized Officer Kaumann, E Telephone No. +31 70 340-3840 	

**INTERNATIONAL PRELIMINARY REPORT
ON PATENTABILITY**

International application No.
PCT/EP2004/004500

Box No. I Basis of the report

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

Description, Pages

1-17 as originally filed

Claims, Numbers

1-9 received on 06.04.2005 with letter of 06.04.2005

- ☐ a sequence listing and/or any related table(s) - see Supplemental Box Relating to Sequence Listing

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

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

7

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

1. Statement

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

2. Citations and explanations (Rule 70.7):

(see separate sheet

8

Re Item V

**Reasoned statement with regard to novelty, inventive step or industrial applicability;
citations and explanations supporting such statement**

1. Subject-matter

Subject-matter of the present application is a process for the polymerisation of one or more monomers (preferably vinyl chloride) employing two polymerisation initiators of different reactivity, characterised by the amount and timing of the initiators' introduction being regulated such that the full cooling capacity of the polymerisation reactor is used. The second initiator has a half life time from 0,0001 to 1,0 hour at polymerization temperature. This second initiator is dosed at least partially after the start of the polymerization until 10 % of the monomer(s) has been polymerized in an amount that at least 92 % of the cooling capacity is used for at least a period of time wherein at least 10 wt-% of the monomer is polymerized.

The process supposedly improves the space-time yield of polymerisation, thus using the reactor under optimum conditions while, at the same time, avoiding the risk of run-away reactions (reactor overheating and auto-acceleration due to the released heat of reaction)

2. Problem and Solution

The problem to be solved was to provide a polymerization process showing improved the space-time-yield and avoids the risk of run-away reactions.

The claimed process appears to contribute a solution to this problem.

3. Prior Art

D1 = WO 00/17245 discloses a polymerization process of vinyl chloride monomers with peroxides. D1 relates to a suspension polymerization process using protective colloids. According to claim 1 of D1 one or more peroxides can be used. The only example where more than one peroxides are used is example F. In example F, Trigonox EHP and Trigonox 187, which are also used in the examples of the present application, are used in an amount of 0,05 wt-% and 0,01 wt-%.

A distinguishing feature between example F of D1 and the subject-matter of the present claims is that, according to D1, the second initiator is dosed for one hour, starting 2,5 h after the start, while according to the claimed process the second initiator is dosed at least partly from the start until 10 % of the monomer(s) have been polymerized.

D2 = DE 30 29 211 discloses a vinyl chloride polymerisation using a catalyst mixture containing cumyl-permeodecanoate and a further peroxide group containing polymerisation initiator. The second initiator can be added batchwise or continuously.

Claim 7 of D2 discloses the use of a peroxide mixture which appears to fulfills the requirements of the present claims. On page 13, lines 6 to 9, D2 discloses that the described process is a contribution to the technical problem as described in the present application.

A distinguishing feature is that D2 does not disclose the details according to the claimed process. D2 does not disclose that at most 90 mole % of the safely usable amount of the first initiator should be used and that the second initiator is to be dosed at least partly after the start of the polymerization until 10 % of the monomer(s) has been polymerized, in an amount at preferably at a variable rate, such that at least 92% of the maximum cooling capacity is used during at least a period of time wherein at least 10% by weight of the monomer is polymerized.

Therefore, D2 is only considered a generic disclosure.

D3 = US 3,778,422 discloses the polymerisation of vinyl halide with a mixture of an organic peroxy dicarbonate and an alkyl hydroperoxide (see col 2, lines 67 - 71). The polymerization is carried out in suspension (see col. 3, lines 24 to 31 and examples).

A distinguishing feature is that the total amount of peroxide initiators is already incorporated in the initial reaction mixture. No polymerization is disclosed wherein a second initiator is dosed to the reaction mixture at least partially after the start of the polymerization.

D4 = EP 0 096 365 (cited in the application) discloses in examples 3 -7 a process for the polymerization of vinyl chloride using two different peroxy compounds. Claims 4 - 10 of D4 disclose the ratio between the two catalysts. A suspension polymerization using protective colloids is disclosed on page 9, line 30 to page 10, line 33.

A distinguishing feature is that D4 discloses a process where the entire initiator system is added to the polymerization system at the beginning and also a process where it is added in three parts. In this case it is reported that the system was overheated.

D4 does not disclose the details according to the claimed process. D4 does not disclose that at most 90 mole % of the safely usable amount of the first initiator should be used and

that the second initiator is to be dosed at least partly after the start of the polymerization, in an amount at preferably at a variable rate, such that at least 92% of the maximum cooling capacity is used during at least a period of time wherein at least 10% by weight of the monomer is polymerized.

Therefore, D4 is only considered a generic disclosure.

4. Article 33(2) PCT (Novelty)

In view of the distinguishing features, outlined above novelty can be acknowledged to the present claims.

5. Article 33(3) PCT (Inventive Step)

The present application does meet the criteria of Article 33(1) PCT, because the subject-matter of claims 1 - 9 does involve an inventive step in the sense of Article 33(3) PCT. D1 is regarded as the closest prior art for the subject-matter of the present claims.

D1 disclose on page 2, lines 1 - 9 selecting the proper organic peroxide and the proper dosing conditions leads to a polymerization reaction where the heat of polymerization is virtually constant over time, which allows optimum reactor space-time yield, very efficient peroxide usage, which results in high polymer yields on the initiator and very low residual peroxide levels in the resin after polymerization.

The only difference between example F of D1 and the teaching of the present claims is, that the second initiator is dosed at a different time, namely from the start on.

No technical effect can be recognized resulting from this technical feature only.

Therefore, it appears, that it was the objective technical problem of the present application to provide an alternative in view of D1.

The claimed solution to this problem is modifying the process of example F in such a way that the second initiator is dosed (at least partly) from the start of the polymerization reaction on, while the closest example of the prior art discloses that it is dosed from a time starting 2,5 hours after the start of the polymerization reaction.

This can not be derived from D1.

Neither can this solution be derived from D1 in combination with any other prior art document on file.

Therefore, an inventive step can be acknowledged.

6. Article 33(4) PCT (Industrial Applicability)

**INTERNATIONAL PRELIMINARY
REPORT ON PATENTABILITY
(SEPARATE SHEET)**

International application No.

PCT/EP2004/004500

Since the radical polymerization of olefin is an important industrial process, industrial applicability can be acknowledged to the present claims.



Claims

1. A process to polymerize one or more monomers wherein at most 90 percent by weight of the safely useable amount of a first initiator is used and a second initiator, having a half-life from 0.0001 hour to 1.0 hour at the polymerization temperature and that is less temperature stable than said first initiator, is being dosed at least partially from the start of the polymerization until 10% of the monomer(s) has been polymerized after the start of the polymerization, in an amount, and preferably at a variable rate, such that at least 92% of the maximum cooling capacity is used during at least a period of time wherein at least 10 percent by weight of the monomer is polymerized.
2. A process according to claim 1 wherein the monomers comprise vinyl chloride.
3. A process according to claim 1 or 2 wherein the process is a suspension polymerization process, preferably a batch suspension polymerization process.
4. A process according to any one of claims 1-3 wherein the second initiator is also added intermittently and/or continuously after the start of the pressure drop and/or during the pressure drop.
5. A process according to any one of claims 1-4 wherein a protective colloid is added during the polymerization process.
6. A process according to any one of claims 1-5 wherein said first initiator has a half-life of 0.1 hour to 10 hours at the polymerization temperature and the less temperature stable initiator has a half-life of 0.0001 hour to 1.0 hour at said temperature.

R:\PTA\Bm\SECURITY\braven 2005\April\m2881.doc

006 06.04.2005 15:46:58

AMENDED SHEET

AKZO NOBEL

6-Apr-2005 14:54

~



7. A process according to any one of claims 1-6 wherein the amount of the second initiator that is used is at least 0.01% by weight, based on the weight of the monomer that is polymerized.
8. A process according to any one of claims 1-7 wherein the total amount of first and second initiator is 0.01 to 1 %w/w, based on the weight of the monomer that is polymerized.
9. A process according to any one of claims 1-7 wherein the polymerization reactor has a volume of 15 m³ or more.

RVAPTA\Bm\SECRM\Nbr\even 2005\Apr\m2881.doc

007 06.04.2005 15:47:17
NT.8771

AMENDED SHEET

AKZO Nobel

6.Apr. 2005 14:55

TO: 8/3/

PATENT COOPERATION TREATY

14

13 JAN 2005

PCT

From the INTERNATIONAL BUREAU

NOTIFICATION OF THE RECORDING
OF A CHANGE(PCT Rule 92bis.1 and
Administrative Instructions, Section 422)

To:

SCHALKWIJK, Pieter, Cornelis
Akzo Nobel N.V.
Intellectual Property Department
(Dept. AIP)
P.O. Box 9300
NL-6800 SB Arnhem
Netherlands

Date of mailing (day/month/year) 07 January 2005 (07.01.2005)	
Applicant's or agent's file reference ACD 2995 WO	IMPORTANT NOTIFICATION
International application No. PCT/EP2004/004500	International filing date (day/month/year) 27 April 2004 (27.04.2004)

1. The following indications appeared on record concerning:

☒ the applicant ☒ the inventor ☐ the agent ☐ the common representative

Name and Address

MEULENBRUGGE, Lambertus
De Gemeint 11
NL-6931 HZ Westervoort
Netherlands

State of Nationality

NL

State of Residence

NL

Telephone No.

Facsimile No.

Teleprinter No.

2. The International Bureau hereby notifies the applicant that the following change has been recorded concerning:

☐ the person ☐ the name ☒ the address ☐ the nationality ☐ the residence

Name and Address

MEULENBRUGGE, Lambertus
Jagerskamp 48
NL-6932 BW Westervoort
Netherlands

State of Nationality

NL

State of Residence

NL

Telephone No.

Facsimile No.

Teleprinter No.

3. Further observations, if necessary:

4. A copy of this notification has been sent to:

☒ the receiving Office ☐ the designated Offices concerned
☐ the International Searching Authority ☒ the elected Offices concerned
☒ the International Preliminary Examining Authority ☐ other:

The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No. (41-22) 338.88.75

Authorized officer

Catherine TOLU (Fax 338-8995)

Telephone No. (41-22) 338 8858

15

TRATADO DE COOPERACION DE PATENTES

PCT

De la
AUTORIDAD DE EVALUACION PRELIMINAR INTERNACIONAL

NOTIFICACION DEL TRAMITE DEL INFORME
PRELIMINAR INTERNACIONAL SOBRE
PATENTABILIDAD

(PCT Regla 71.1)

PARA:

SCHALKWIJK, Pieter, Comella
Akzo Nobel N. V.
Departamento de Propiedad Intelectual
P.O. Box 9300
NL-6800 SB Arnhem
Países Bajos

Fecha de Correo
(día/mes/año)

08.06.2005

Referencia de Radicación del Agente o Solicitante
ACD 2995 WO

NOTIFICACIÓN IMPORTANTE

Solicitud Internacional No.
PCT/EP2004/004500

Fecha de Radicación Internacional (día/mes/año)
27.04.2004

Fecha de prioridad (día/mes/año)
01.05.2003

Solicitante
AKZO NOBEL N. V.

1. El solicitante por este medio está notificado que esta Autoridad de Examen Preliminar Internacional transmite con el informe preliminar internacional sobre patentabilidad y sus anexos, si los hay establecidos sobre la solicitud internacional.
2. Una copia del informe y sus anexos, si los hay, está siendo transmitido a la oficina internacional para comunicar a todas las oficinas elegidas.
3. Cuando se requiera por cualquiera de las oficinas elegidas, la oficina internacional preparará una traducción al inglés del informe (pero no de los anexos) y transmitirá tal traducción a aquellas oficinas.

4. Advertencias

El solicitante debe entrar la fase nacional antes que cada oficina elegida para ejecutar ciertos actos (radicación, traducciones y pago nacional de impuestos) en los 30 meses desde la fecha de prioridad (o más tarde en algunas oficinas) (Artículo 38 (1)) (ver también las advertencias enviadas por la oficina internacional con la forma PCT/IB/301).

Cuando una traducción de la solicitud internacional debe ser suministrada a una oficina elegida, tal traducción debe contener la traducción de los anexos del informe preliminar internacional sobre patentabilidad. Es responsabilidad del solicitante preparar y suministrar tal traducción directamente a cada oficina concerniente.

Para más detalle sobre los límites de tiempo de aplicabilidad y los requerimientos de las oficinas elegidas, ver el volumen II de la guía PCT para solicitantes.

Se llama la atención del solicitante sobre el Artículo 33 (5), el cual proporciona que los criterios de novedad, nivel inventivo y aplicabilidad industrial descritos en el Artículo 33 (2) a (4) sirven meramente para los propósitos de examen preliminar internacional y que "cualquier estado contratante puede aplicar criterios adicionales o diferentes para el propósito de decidir si, en tal estado, la invención reivindicada es o no patentable" (ver también Artículo 27 (5)). Tales criterios adicionales se pueden relacionar, por ejemplo, para exenciones de patentabilidad, requerimientos para permitir la divulgación, claridad y soporte para la reivindicación.

Nombre y Dirección de Correo de la Autoridad de Examen
Preliminar Internacional

Oficina Europea de Patentes - P.B.5818 Patentlaan 2
NL-2280 HV Rijswijk - Países Bajos
Tel. + 31 70 340-2040 Tlx 31 651 epo nl
Fax + 31 70 340-3018

Oficial autorizado

de Haas, B

Tel + 31 70 340-4738

15

TRATADO DE COOPERACION DE PATENTES

PCT

INFORME PRELIMINAR INTERNACIONAL SOBRE PATENTABILIDAD
(Capítulo II del tratado de cooperación de patentes)

(PCT Artículo 36 y Regla 70)

Referencia de Radicación del Agente o Solicitante ACD 2995 WO	PARA UNA POSTERIOR ACCION Ver la forma PCT/IPA416	
Solicitud Internacional No. PCT/EP2004/004500	Fecha de Radicación Internacional (día/mes/año) 27.04.2004	Fecha de prioridad (día/mes/año) 01.05.2003
Clasificación de la patente Internacional (IPC o clasificación nacional y IPC C08F4/38, C08F14/06, C08F2/18, B01J18/00		
Solicitante AKZO NOBEL N. V.		

1. Este Informe es el informe del examen preliminar internacional, establecido por la Autoridad del Examen Preliminar Internacional bajo el Artículo 35 y se transmite al solicitante de acuerdo al Artículo 36.

2. Este INFORME consiste de un total de 7 hojas, incluyendo la hoja de la cubierta.

3. este INFORME también se acompaña con ANEXOS, que comprende.

a. ☒ (Enviar al solicitante y a la oficina internacional) un total de 2 hojas, como sigue:

☐ Las hojas de la descripción, reivindicaciones y/o dibujos que han sido enmendados y que son la base de este informe y/o hojas que contienen rectificaciones autorizadas por esta Autoridad (ver la Regla 70.16 y la sección 607 de las instrucciones administrativas).

☐ Las hojas que reemplazan las hojas más recientes, pero las cuales esta Autoridad considera tiene una enmienda que va mas allá del alcance de la divulgación en la solicitud internacional como se radica, como se indica en el punto 4 del recuadro No. I y el recuadro suplementario.

b. ☐ (Enviar a la Oficina Internacional solamente) un total de (indicar el tipo y numero de soportes electrónicos), que contienen una lista de secuencias y/o tablas relacionadas con ellas, en una forma legible en computador solamente, como se indica en el recuadro suplementario relacionado a la lista de secuencias (ver sección 802 de las Instrucciones Administrativa).

Este informe contiene indicaciones relacionadas con los siguientes puntos:

☒ Recuadro No. I Base de la opinión

☐ Recuadro No. II Prioridad

☐ Recuadro No. III No establecimiento de opinión con respecto a la novedad, nivel inventivo y aplicabilidad industrial

☐ Recuadro No. IV Carencia de unidad de invención

☒ Recuadro No. V Declaración razonada bajo la regla 35 (2) con respecto a la novedad, nivel inventivo o aplicabilidad industrial; citas y explicaciones que soportan tal declaración.

☐ Recuadro No. VI Ciertos documentos citados

☐ Recuadro No. VII Ciertos defectos en la solicitud internacional

☐ Recuadro No. VIII Ciertas observaciones sobre la solicitud internacional

Fecha de presentación de la demanda I 04.11.2004	Fecha al completar este reporte 06.06.2005
Nombre y Dirección de Correo de la Autoridad de examen Preliminar Internacional Oficina Europea de Patentes – P.B.5818 Patentaan 2 NL-2280 HV Rijswijk – Países Bajos Tel. (+ 31 70) 340-2040 Tlx 31 651 epo nl Fax (+ 31 70) 340-3016	Oficial autorizado Kaumann, E Telefono No. + 31 70 340-3640

Recuadro No. 1 Bases del Informe

1. Con respecto al idioma, este informe esta basado en la solicitud internacional en el idioma en el cual fue radicado, a menos que se indique otra cosa bajo este punto.
- ☐ Este informe esta basado en traducciones desde el idioma original en el siguiente idioma, el cual es el idioma de una traducción suministrada para los propósitos de:
- ☐ Búsqueda internacional (bajo las reglas 12.3 y 23.1 (b));
- ☐ Publicación de la solicitud internacional (bajo la Regla 12.4);
- ☐ Examen preliminar internacional (bajo las Reglas 55.2 y/o 55.3)
2. Con respecto a los elementos* de la solicitud internacional, este reporte esta basado sobre (hojas de reemplazo que han sido suministradas a la oficina que recibe como respuesta a una invitación bajo el Artículo 14 se refiere en este informe como "originalmente radicadas" y no se anexan a este informe):
- Descripción, paginas
- 1-17 Como originalmente se radico
- Reivindicaciones, números
- 1-8 Recibido el 08.04.2005 con carta de 08.04.2005
- ☐ Una lista de secuencias y/o cualquier tabla (s) relacionada(s) – ver el recuadro suplementario relacionado con la lista de secuencias
3. ☐ Las enmiendas han resultado en la cancelación de:
- ☐ La descripción, paginas
- ☐ Las reivindicaciones, Nos.
- ☐ Los dibujos, hojas/figs.
- ☐ La lista de secuencias (especificar):
- ☐ Cualquier tabla(s) relacionadas con la lista de secuencias (especificar):
4. ☐ Este informe se ha establecido como si (algo de) las enmiendas anexadas a este informe y listadas abajo no se han hecho, por lo tanto ellas tienen que ser consideradas que van mas allá del alcance de la divulgación como se radico, como se indica en el recuadro suplementario (Reglo 70.2 (c))
- ☐ La descripción, paginas
- ☐ Las reivindicaciones, Nos.
- ☐ Los dibujos, hojas/figs.
- ☐ La lista de secuencias (especificar):
- ☐ Cualquier tabla(s) relacionadas con la lista de secuencias (especificar):
- * si el ítem 4 aplica algunas o todas de estas hojas se pueden marcar con "reemplazadas"

Recuadro No. V Declaración razonada bajo el Artículo 35 (2) con respecto a la novedad, nivel inventivo o aplicabilidad industrial; citas y explicaciones que soportan tal declaración.

1. Declaración

Novedad (N)	SI : Reivindicaciones	1-0
	No : Reivindicaciones	
Nivel inventivo (IS)	SI : Reivindicaciones	1-0
	No : Reivindicaciones	
Aplicabilidad Industrial (IA)	SI : Reivindicaciones	1-0
	No : Reivindicaciones	

2. Citas y explicaciones (Regla 70.7):

Ver la hoja separada

Re Ítem V

Declaración argumentada en consideración con la novedad, nivel inventivo o aplicabilidad industrial, citas y explicaciones que dan soporte a tal declaración.

1. Materia objeto

La materia objeto de la presente solicitud es un proceso para la polimerización de uno o mas monómeros (preferiblemente cloruro de vinilo) que emplea dos iniciadores de polimerización de diferente reactividad, caracterizado porque la cantidad y tiempo de regulación de la introducción de los iniciadores siendo regulada de tal manera que se usa la capacidad de enfriamiento total del reactor de polimerización. El segundo iniciador tiene un tiempo de vida media de 0.0001 a 1,0 horas a la temperatura de polimerización. Este segundo iniciador se dosifica por lo menos parcialmente después del inicio de la polimerización de que el hasta el 10% del(os) monómero(s) se ha polimerizado en una por lo menos en 92% de la capacidad de enfriamiento se usa para al menos un periodo de tiempo en donde por lo menos el 10% p del monómero se polimeriza.

El proceso supuestamente mejora el rendimiento espacio – tiempo de polimerización, por lo tanto utilizando el reactor bajo condiciones óptimas a la vez que, al mismo tiempo evita el riesgo de reacciones sin control (sobrecalentamiento del reactor y auto aceleración debidos al calor de reacción liberada).

2. Problema y solución

El problema a ser resuelto fue proporcionar un proceso de polimerización que mostrara mejora en el rendimiento espacio – tiempo y que evite el riesgo de reacciones sin control.

El proceso reivindicado parece que contribuye a una solución de este problema.

3. Arte previo

D1= WO 00/17245 Divulga un proceso de polimerización de monómeros de cloruro de vinilo con peróxido. D1 se refiere a un proceso de polimerización por suspensión utilizando coloides protectores. De acuerdo con la reivindicación 1 de D1 se pueden usar uno o más peróxidos. El único ejemplo en donde se usa mas de un peróxido es el ejemplo F. en el ejemplo f, se usa Trígonox EHP y Trígonox 187, los cuales también son utilizados en los ejemplos de la presente solicitud, se usan en una cantidad de 0.05% p y 0.01% p.

Una característica distintiva entre el ejemplo F de D1 y la materia objeto de las presentes reivindicaciones es que, de acuerdo con D1, el segundo iniciador se dosifica en 1 hora, iniciando 2.5 h después del inicio, mientras que de acuerdo con el proceso reivindicado el segundo iniciador se dosifica por lo menos parcialmente desde el inicio hasta que el 10% del(os) monómero(s) ha sido polimerizados.

D2= DE 30 29 211 Divulga una polimerización de cloruro de vinilo utilizando una mezcla catalizadora que contiene cumil-perneodecanoato y un grupo peróxido adicional que contiene el iniciador de la polimerización. El segundo iniciador se puede adicionar en la forma de lotes o continuamente. La reivindicación 7 de D2 divulga el uso de una mezcla de peróxidos la cual parece que llena completamente los requerimientos de las reivindicaciones presentes. En la pagina 13 líneas 6 a 9, D2 divulga que el proceso descrito es una contribución al problema técnico como se describe en la presente solicitud.

Una característica distintiva es que D2 no divulga los detalles de acuerdo con los procesos reivindicados. D2 no divulga que a lo sumo el 90% de la cantidad que se puede usar de manera segura del primer iniciador debe ser utilizada y que el

21

segundo iniciador a ser dosificado por lo menos parcialmente después del inicio de la polimerización hasta que el 10% del(os) monómero(s) han sido polimerizados, en una cantidad preferiblemente a una tasa variable, tal que por lo menos el 92% de la capacidad máxima de enfriamiento se utiliza durante por lo menos un periodo de tiempo en donde al menos el 10% en peso del monómero se polimeriza.

Por lo tanto, D2 se considera solamente una divulgación genérica.

D3 = US 3,778,422 Divulga la polimerización de haluro de vinilo con una mezcla de un peróxidicarbonato orgánico y un hidroperóxido alquílico (ver col. 2, líneas 67 – 71). La polimerización se lleva a cabo en suspensión (ver col. 3, líneas 24 a 31 y ejemplos). Una característica distintiva es que la cantidad total de iniciadores peróxido esta ya incorporada en la mezcla de reacción inicial no se divulga polimerización en donde se dosifique un segundo iniciador a la mezcla de reacción por lo menos parcialmente después del inicio de la polimerización.

D4 = EP 0 096 365 (citado en la solicitud) Divulga en los ejemplos 3 – 7 un proceso para la polimerización de cloruro de vinilo utilizando dos compuestos peróxi diferentes. Las reivindicaciones 4 – 10 de D4 divulgan la relación entre los dos catalizadores. En la pagina 9 se divulga una polimerización en suspensión utilizando coloides protectores, línea 30 a pagina 10, línea 33.

Una característica distintiva es que D4 divulga un proceso en donde el sistema iniciador total se adiciona al sistema de polimerización al comienzo y también un proceso en donde este se adiciona en tres partes. En este caso se reportó que el sistema se sobrecalentó.

D4 no divulga los detalles de acuerdo con el proceso reivindicado. D4 no divulga que a lo sumo el 90% en moles de la cantidad que se puede usar de manera

22

22

segura del primer iniciador debe ser utilizada y que el segundo iniciador a ser dosificado por lo menos parcialmente después del inicio de la polimerización en una cantidad variable en una tasa variable, tal que por lo menos el 92% de la capacidad máxima de enfriamiento se use durante por lo menos un periodo de tiempo en donde por lo menos el 10% en peso del monómero se polimeriza.

Por lo tanto, D4 se considera solamente una divulgación genérica.

4. Artículo 33 (2) PCT (Novedad)

En vista de las características distintivas resumidas anteriormente se puede reconocer la novedad de las reivindicaciones presentes.

5. Artículo 33 (3) PCT (Nivel Inventivo)

La presente solicitud no reúne los criterios del Artículo 33 (1) PCT porque la materia objeto de la reivindicaciones 1-9 no involucra un nivel inventivo en el sentido del Artículo 33 (3) PCT.

D1 se considera como el arte previo más cercano para la materia objeto de las reivindicaciones presentes.

D1 divulga en la pagina 2, líneas 1-9 peróxidos orgánicos apropiados seleccionados y las condiciones de dosificación apropiadas que conducen a una reducción de polimerización donde el calentamiento de polimerización es virtualmente constante en el tiempo, lo cual permite un rendimiento optimo del espacio – tiempo del reactor, utilización muy eficiente del peróxido, lo cual produce rendimientos altos de polimerización sobre el iniciador y niveles muy bajos de peróxido residual en la resina después de la polimerización.

22

23

La única diferencia entre el ejemplo F de D1 y las enseñanzas de las reivindicaciones presentes es que el segundo iniciador se dosifica en un tiempo diferente, es decir desde el inicio. No se puede reconocer ningún efecto técnico resultante de esta característica técnica solamente. Por lo tanto, parece, que fue el objetivo del problema técnico de la presente solicitud para proporcionar una alternativa en vista de D1.

La solución reivindicada a este problema es modificar el proceso del ejemplo F de tal manera que el segundo iniciador se dosifica (al menos en parte) desde el inicio de la reacción de polimerización, mientras el ejemplo mas cercano del arte previo divulga que si se dosifica desde un tiempo de inicio 2.5 horas después del inicio de la reacción de polimerización.

Esto no se puede deducir de D1.

Ni esta solución puede deducirse de D1 en combinación con cualquier otro documento del arte previo en el documento radicado.

Por lo tanto no se puede reconocer un nivel inventivo.

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

Puesto que la polimerización radical de olefinas es un proceso industrial importante, la aplicabilidad industrial se puede reconocer a las reivindicaciones presentes.

23

24

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para polimerizar uno o mas monómeros en donde se usa a lo sumo el 90 por ciento en peso de la cantidad que se puede utilizar de manera segura de un primer iniciador, y un segundo iniciador, que tiene una vida media de 0.0001 horas a 1 hora a la temperatura de polimerización y que es menos estable a la temperatura que dicho primer iniciador, que se dosifica por lo menos parcialmente desde del inicio de la polimerización hasta que un 10% del(os) monómero(s) ha sido polimerizado, después del inicio de la polimerización, en una cantidad, y preferiblemente a una tasa variable, de tal manera que por lo menos el 92% de la capacidad máxima de enfriamiento se utiliza durante por lo menos un periodo de tiempo en donde por lo menos el 10% en peso del monómero se polimeriza.
2. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1 en donde los monómeros comprenden cloruro de vinilo.
3. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1 o 2 en donde el proceso es un proceso de polimerización en suspensión, preferiblemente un proceso de polimerización en suspensión por lotes.
4. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 – 3 en donde el segundo iniciador también se adiciona intermitentemente y/o continuamente después del inicio de la calda de presión y/o durante la calda de presión.
5. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 – 4 en donde se adiciona un coloide protector durante el proceso de polimerización.

24

6. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 – 5 en donde dicho primer iniciador tiene una vida media de 0.1 horas a 10 horas a la temperatura de polimerización y el iniciador menos estable a la temperatura tiene una vida media de 0.0001 horas a 1.0 horas a dicha temperatura.
7. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 – 6 en donde la cantidad del segundo iniciador que se usa es por lo menos 0.01% en peso, con base en el peso del monómero que se polimeriza.
8. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 – 7 en donde la cantidad total del primero y segundo iniciadores es 0.01 a 1% p/p con base en el peso del monómero que se polimeriza.
9. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 – 7 en donde el reactor de polimerización tiene un volumen de 15 m³ o mas.

TRATADO DE COOPERACIÓN DE PATENTES

De la OFICINA INTERNACIONAL

PCT

NOTIFICACION DEL REGISTRO
DE UN CAMBIO

(PCT Regla 92 bis. 1 e Instrucciones Administrativas, Sección 422)

Para:

SCHALKWIJK, Pieter, Cornelis
Akzo Nobel N.V.
Departamento de Propiedad Intelectual
(Dpto. AIP)
P. O. Box 9300
NL-6800 SB Arnhem
Países Bajos

Fecha de correo (día/mes/año) 07 Enero 2005 (07.01.2005)		NOTIFICACIÓN IMPORTANTE	
Referencia de radicación del solicitante o agente ACD 2995 WO		Fecha de radicación internacional (día/mes/año) 27 Abril 2004 (27.04.2004)	
Solicitud de radicación No. PST/EP2004/004500			
1. Las siguientes indicaciones aparecen en el registro concerniente:			
☒ El solicitante ☒ El inventor ☐ El agente ☐ el representante común			
Nombre y dirección MEULENBRUGGE, Lambertus De Gernelnt 11 NL -6831 HZ Westervoort Países Bajos		Estado de Nacionalidad NL	Estado de Residencia NL
		Teléfono No.	
		Facsimil No.	
		Teleimpresora No.	
2. La oficina internacional por este medio notifica al solicitante que el siguiente cambio ha sido registrado concerniente a:			
☐ La persona ☐ El Nombre ☒ La dirección ☐ La nacionalidad ☐ La Residencia			
Nombre y dirección MEULENBRUGGE, Lambertus Jegenskamp 48 NL -6832 BW Westervoort Países Bajos		Estado de Nacionalidad NL	Estado de Residencia NL
		Teléfono No.	
		Facsimil No.	
		Teleimpresora No.	
3. Otras observaciones, si es necesario			
4. Una copia de esta notificación ha sido enviada a:			
☒ La oficina receptora ☐ Las oficinas designadas concernientes ☐ La autoridad de búsqueda internacional ☒ Las oficinas elegidas concernientes ☒ La autoridad el examen preliminar internacional ☐ Otro.			
La oficina internacional de WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Ginebra 20, Suiza		Oficial autorizado	
Facsimil No. (41-22) 338.89.72		Catherine TOLLU (fax 338-8996)	
		Teléfono No. (41-22) 338 8988	



27
Intellectual Property

VIA FACSIMILE
European Patent Office
Patentlaan 2
2288 EE RIJSWIJK

Your reference
PCT/EP2004/004500

Our reference
ACD 2895 WO

Phone/Fax
Tel. +31 26 386 1399
Fax +31 26 386 4111

Arnhem,
April 08, 2005

**Re: International Patent Application No. PCT/EP2004/004500 - Akzo Nobel
N.V.**

Dear Sirs,

We refer to your first Written Opinion for the above-mentioned case dated February 7, 2005, to which a reply is due April 7, 2005.

In the Written Opinion it is argued that the claims of our application lack novelty over WO 00/17245 (D1).

Amendments

Applicant amends claim 1 in that the phrase "after the start of the polymerization" is replaced with "from the start of the polymerization until 10% of the monomer(s) has been polymerized". A basis for this addition can be found on p. 6, ll. 26-28, where it is indicated that the at least partial dosing takes place at a point in time from the start of the polymerization and that it is less preferred to dose after at least 10% of monomer has been polymerized, i.e. that it is more preferred at a point in time until 10% of monomer has been polymerized.

R:\APTA\Bm\SECRIMu\briefven 2005\April\m2881.doc
To reply please use facsimile number +31 (0)26 386 4111

Akzo Nobel N.V.
Velperweg 76
P.O. Box 8300
6800 SB Arnhem
The Netherlands
Tel. +31 (0)26 386 4433
Fax +31(0)26 386 3250
Trade reg. no. 09007809

27

The amendment of claim 1 now clarifies that starting the dosing of the second initiator does not take place at an arbitrary point in time after the start of the polymerization, but at least partly at a point in time between the start of the polymerization and the point at which 10% of the monomer has been polymerized, such that at some time in the polymerization process, the at least 92% maximum cooling capacity is used during at least a period of time wherein at least 10 % of monomer is used, as is required by the present claim 1.

Novelty

In Example F in D1 (WO/00/17245), vinyl chloride monomer is polymerized using 0.05 %w/w of Trigonox EHP-C70 with 0.01 %w/w of Trigonox 187-C30 as Initiator. The dosing time was 2.5 hours after the start of the heat-up in 1 hour. Reworking Example F (see the enclosed experimental result) wherein the second initiator Tx 187 is dosed in 1 hour after 2.5 hours from the start of the polymerization shows that the second initiator is added after 12% of the monomer has been polymerized. Hence the second initiator is not at least partially dosed at a point in time between the start of the polymerization and 10% monomer polymerization.

For completeness' sake, DE 30 29 211 (D2), US 3,778,422 (D3), and EP 0 096 365 (D4) also do not disclose the process to polymerize one or more monomers according to the amended claim 1.

Inventive step

D4 is still considered to be the closest prior art, because D4 discloses a polymerization process wherein the initiator system is added to the polymerization in three parts and in doing so, overheating of the reactor after each addition is observed (see page 14, lines 9-19, of D4). Hence D4 satisfies the requirement of being the document of the same technical field, i.e. polymerization of monomers like vinyl chloride using an initiator, suffering from the problem of not being able to control the rate of polymerization and the heat of polymerization (see p. 2, ll. 11-28 for the



problem solved by the present invention), and therefore being the most promising springboard in the problem-solution approach (in accordance with the Guidelines C-IV 9.8.1).

Starting from D4, the objective technical problem underlying the present invention is to provide a polymerization process which does not suffer from insufficient control of the heat peak of polymerization reactions and which, in addition, has a high reactor space-time yield (see page 1, lines 12-16 and 31-32, of the specification).

A distinguishing feature of the process of present claim 1 and the process disclosed in D4 is the fact that in the process according to the present invention at most 90 mole% of the safely usable amount of a first initiator is used and a second initiator is dosed at least partially from the start of the polymerization until 10% of the monomer(s) has been polymerized, in an amount, and preferably at a variable rate, such that at least 92% of the maximum cooling capacity is used during at least a period of time wherein at least 10% by weight of the monomer is polymerized.

The just-mentioned problem is solved by this distinguishing feature. In more detail, said problem is solved by selecting the proper amount of initiator that is dosed at the beginning of the polymerization and selecting the proper dosing conditions for the subsequently added initiator, as a result of which a polymerization process is obtained which has very efficient peroxide usage and very low residual peroxide levels in the resin after polymerization (see page 2, lines 12-19 and Examples 1 and 2 on pages 16 and 17 of the specification).

It is respectfully submitted that the skilled person will not find any indication in D4 that will teach him that the above-mentioned problem can be solved by dosing at most 90 mole% of the safely usable amount of the first initiator at the beginning of the polymerization and adding a second initiator at a point in time from the start of the polymerization until 10% of the monomer has been polymerized such that at least 92% of the maximum cooling capacity is used during at least a period of time wherein at least 10% by weight of the monomer is polymerized. Furthermore, on the basis of D4 the skilled person would not have expected that the dosing of the second initiator



in conjunction with the use of the first initiator according to the present invention would allow for unprecedentedly accurate control of the polymerization rate and the related polymerization heat generation by controlling the peroxide dosing rate, high space-time yield of the reactor, and very economic initiator usage (see page 3, lines 15-19 of the specification).

Accordingly, it is submitted that the subject-matter of pending claims 1-9 involves an inventive step over D4.

Since none of the documents D1, D2, and D3 teaches the dosing characteristics according to the present invention, it is submitted that the subject-matter of pending claims 1-9 also involves an inventive step over the teaching of D4 in combination with any one of these documents.

For argument's sake only, if (Comparative example F of) D1 is seen as the closest prior art, the distinguishing feature of Example F of D1 and the present invention is the at least partial dosing of the second initiator from the start of the polymerization until 10% of the monomer(s) has been polymerized. The technical effect of the distinguishing feature is that the maximum cooling capacity is used no longer only for an instant and also a better distribution of the initiators over the monomers is achieved, resulting in a polymer with improved properties (see p. 5, l. 24 - p. 6, l. 2 of the specification). Hence, the objective problem solved by the present invention is improving control over the rate of polymerization and thereby enhancing keeping the heat of polymerization at maximum cooling capacity, allowing for an optimum reactor space-time yield, efficient peroxide usage, and low residual peroxide levels in the resin after polymerization (p. 2, ll. 11-19 of the specification).

It is respectfully submitted that the skilled person will not find any indication in D1 that will teach him that the above-mentioned problem can be solved by dosing at most 80 mole% of the safely usable amount of the first initiator at the beginning of the polymerization and adding a second initiator at a point in time from the start of the polymerization until 10% of the monomer has been polymerized such that at least 92% of the maximum cooling capacity is used during at least a period of time wherein at least 10% by weight of the monomer is polymerized. Furthermore, on the basis of



D1 the skilled person would not have expected that the dosing of the second Initiator in conjunction with the use of the first Initiator according to the present invention would allow for unprecedentedly accurate control of the polymerization rate and the related polymerization heat generation by controlling the peroxide dosing rate, high space-time yield of the reactor, and very economic Initiator usage (see page 3, lines 15-19 of the specification).

Accordingly, it is submitted that the subject-matter of pending claims 1-9 involves an inventive step over D1.

Since none of the documents D2, D3, and D4 teaches the dosing characteristics according to the present invention, it is submitted that the subject-matter of pending claims 1-9 also involves an inventive step over the teaching of D1 in combination with any one of these documents.

On the basis of the above considerations, Applicant respectfully requests that the written opinion be re-considered. If the Examiner remains of the opinion that our claims do not satisfy the requirements of patentability, then we ask to be given a further opportunity to submit amendments or arguments before the IPER is issued.

Yours faithfully,


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

Encl. Amended claims
Graph of Example F of D1

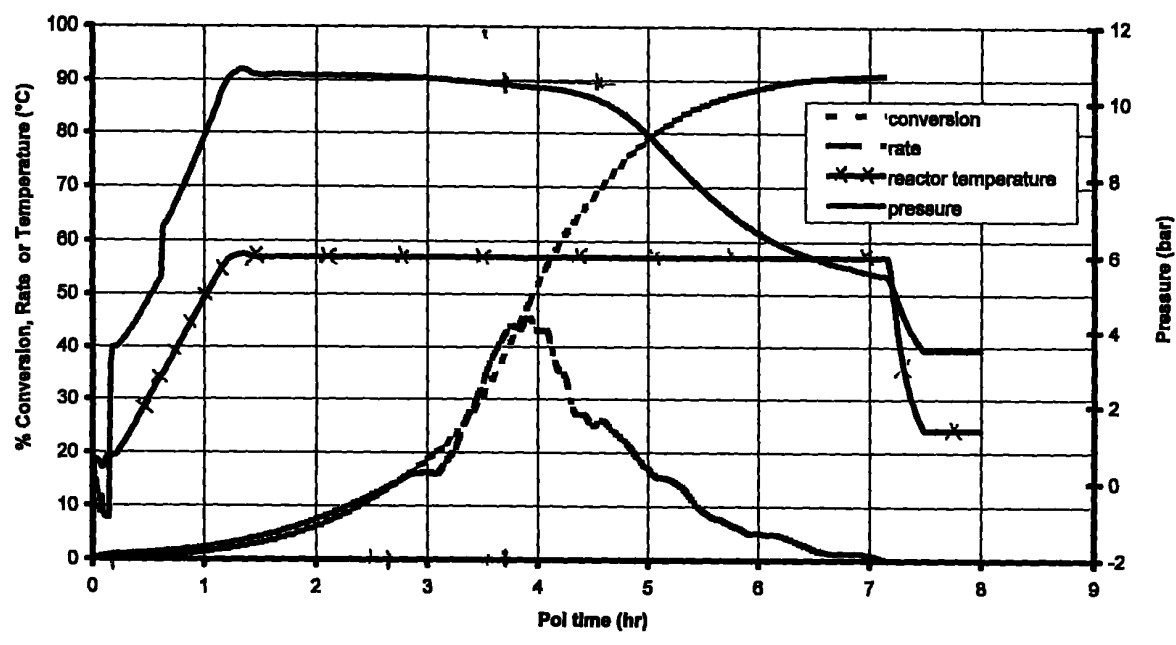
**Claims**

1. A process to polymerize one or more monomers wherein at most 90 percent by weight of the safely useable amount of a first initiator is used and a second initiator, having a half-life from 0.0001 hour to 1.0 hour at the polymerization temperature and that is less temperature stable than said first initiator, is being dosed at least partially from the start of the polymerization until 10% of the monomer(s) has been polymerized after the start of the polymerization, in an amount, and preferably at a variable rate, such that at least 92% of the maximum cooling capacity is used during at least a period of time wherein at least 10 percent by weight of the monomer is polymerized.
2. A process according to claim 1 wherein the monomers comprise vinyl chloride.
3. A process according to claim 1 or 2 wherein the process is a suspension polymerization process, preferably a batch suspension polymerization process.
4. A process according to any one of claims 1-3 wherein the second initiator is also added intermittently and/or continuously after the start of the pressure drop and/or during the pressure drop.
5. A process according to any one of claims 1-4 wherein a protective colloid is added during the polymerization process.
6. A process according to any one of claims 1-5 wherein said first initiator has a half-life of 0.1 hour to 10 hours at the polymerization temperature and the less temperature stable initiator has a half-life of 0.0001 hour to 1.0 hour at said temperature.



7. A process according to any one of claims 1-6 wherein the amount of the second Initiator that is used is at least 0.01% by weight, based on the weight of the monomer that is polymerized.
8. A process according to any one of claims 1-7 wherein the total amount of first and second Initiator is 0.01 to 1 %w/w, based on the weight of the monomer that is polymerized.
9. A process according to any one of claims 1-7 wherein the polymerization reactor has a volume of 15 m³ or more.

VCM polymerization at 57°C using
Tx EHP (0.05%) at start and Tx 187 (0.01%) was dosed at 2.5 hr polymerization time



AKZO N BEL

VIA FASCIMIL

Oficina Europea de Patentes

Patentlaan 2

2288 EE RIJSWIJK

Su referencia

PCT/EP2004/004500

Nuestra Referencia

ACD2995W

Teléfono/Fax

+31 26 3663762

+31 26 3664111

Amhem

Abril 6, 2005

Re: Solicitud de Patente Internacional No. PCT/EP2004/004500 – Akzo Nobel N.V.

Apreciados Señores.

Nos referimos a su primera Opinión Escrita sobre el caso mencionado anteriormente, con fecha 7, 2005 para la cual se debe una respuesta para **Abril 7, 2005.**

En la opinión escrita se argumenta que las reivindicaciones de nuestra solicitud carecen de novedad sobre WO 00/17245 (D1).

Enmiendas

El solicitante enmienda la reivindicación 1 en la que la frase "después del inicio de la polimerización" se reemplaza con "desde el inicio de la polimerización hasta que el 10% del monómero(s) ha sido polimerizado". Una base para esta adición se puede encontrar en la p. 6.II. 26-28, en donde se indica que al menos la dosificación parcial ocurre en un punto en el tiempo desde el inicio de la polimerización y que es menos preferido dosificar después de que ha sido polimerizado al menos el 10% del monómero, i.e., que es mas preferido en un punto en el tiempo hasta que se ha polimerizado un q0% del monómero.

La enmienda de la reivindicación 1 ahora clarifica que la iniciación de la dosificación del segundo iniciador no tiene lugar en un punto arbitrario después en el tiempo.

Akzo Nobel N. V. Velperweg 76 P. O. Box 8300 6800 SB Amhem Países Bajos Tel. +31 (0)26 366 4433 Fax. +31(0)26 366 3250 Registro Comercial no 09007809
--

del inicio de la polimerización, sino al menos parcialmente en un punto en el tiempo entre el inicio de la polimerización y el punto al cual ha sido polimerizado el 10% del monómero, tal que en algún momento en el proceso de polimerización, se utiliza por lo menos el 92% de la capacidad máxima de enfriamiento durante por lo menos un periodo de tiempo en el que por lo menos se usa el 10% del monómero, como es requerido por la presente reivindicación 1.

Novedad

En el ejemplo F en D1 (WO/00/17425), el cloruro de vinilo monómero se polimeriza utilizando 0.05% p/p de Trigonox EHP-C70 con 0.01% p/p de Trigonox 187-C30 como iniciador. el tiempo de dosificación fue 2.5 horas después del inicio del calentamiento en 1 hora. Reelaborando el ejemplo F (ver los resultados experimentales incluidos) en donde el segundo iniciador Tx187 se dosifico en 1 hora después de 2.5 horas del inicio de la polimerización, muestra que el segundo iniciador se adiciona después que el 12% del monómero ha sido polimerizado. Por lo tanto el segundo iniciador no es al menos parcialmente dosificado en un punto en el tiempo entre el inicio de la polimerización y la polimerización del 10% del monómero

Para completar las razones DE 30 29 211 (D2), US 3,778, 422 (D3), y EP 0 096 365 (D4) tampoco divulgan el proceso para polimerizar uno o más monómeros de acuerdo con la reivindicación 1 enmendada.

Nivel inventivo

D4 aun se considera el arte previo mas cercano, porque D4 divulga un proceso de polimerización en donde el sistema iniciador se adiciona a la polimerización en tres partes y haciendo esto, se observo sobrecalentamiento del reactor después de cada adición (ver pagina 14, líneas 9 a 19 de D4). Por lo tanto, D4 satisface el requerimiento de ser el documento del mismo campo técnico, i.e. polimerización de monómeros como cloruro de vinilo utilizando un iniciador, que adolece del problema de no ser capaz de controlar la tasa de polimerización y el calentamiento de polimerización (ver p. 2, ll. 11-28 para resolver el problema mediante la presente invención), y que por lo tanto es el mas prometedor trampolín en la aproximación a la solución al problema (de acuerdo con los lineamientos C-IV 9.8.1).

Partiendo de D4, el objetivo del problema técnico que subraya la presente invención es proporcionar un proceso de polimerización que no sufra de control insuficiente del pico de calor de reacciones de polimerización y el cual, en adición, tenga un rendimiento espacio – tiempo alto en el reactor (ver pagina 1, líneas 12-16 y 31-32, de la especificación).

Una característica distinguida del proceso de la presente reivindicación 1 y el proceso divulgado en D4 es el hecho de que un proceso de acuerdo con la presente invención a lo sumo 90% en moles de la cantidad que se puede utilizar de manera segura de un primer iniciador se usa y un segundo iniciador se dosifica por lo menos parcialmente desde el inicio de la polimerización hasta que el 10% del(os) monómero(s) ha sido polimerizado, en una cantidad, y preferiblemente a una tasa variable, de tal manera que por lo menos el 92% de la capacidad máxima de enfriamiento se utiliza durante por lo menos un periodo de tiempo en donde por lo menos el 10% en peso del monómero se polimeriza.

El problema justamente mencionado es resolver por esta característica distinguida. Con mayor detalle, dicho problema se resuelve seleccionando la cantidad apropiada de iniciador que se dosifica al comienzo de la polimerización y seleccionando las condiciones de dosificación apropiadas para la subsiguiente adición de iniciador, como resultado se obtiene un proceso de polimerización que tiene muy eficiente uso de peróxido, y muy bajos niveles de peróxido residual en la resina después de la polimerización (ver pagina 2, líneas 12-19 y los ejemplos 1 y 2 en las paginas 16 y 17 de la especificación).

Es respectivamente presentado que la persona versada en el arte no encontrara ninguna indicación en D4 que le enseñe que el problema anteriormente mencionado se puede resolver dosificando a lo sumo 90% en moles de la cantidad que se puede utilizar de manera segura del primer iniciador al principio de la polimerización, y adicionando un segundo iniciador en un punto en el tiempo desde el inicio de la polimerización hasta que un 10% del monómero se haya polimerizado tal que al menos el 92% de la capacidad de enfriamiento máximo se usa durante al menos un periodo de tiempo donde al menos 10% en peso del monómero se polimeriza. Además, sobre la base de D4 la persona versada no debe esperar que la dosificación del segundo iniciador en unión con el uso del primer iniciador de acuerdo con la presente invención debería permitir un control seguro no procedente de la tasa de polimerización y de la generación de calor de polimerización relacionado por controlar la tasa de dosificación de peróxido,

rendimientos altos de tiempo – espacio del reactor, y un muy económico uso de iniciador (ver pagina 3, líneas 15-19 de la especificación).

De aquí, se presenta la materia objeto de las reivindicaciones anexas 1-9 que involucra un nivel inventivo sobre D4.

Por lo tanto ninguno de los documentos D1, D2, y D3 enseña las características de dosificación de acuerdo con la presente invención, se presenta que la materia objeto de las reivindicaciones anexas 1-9 también involucra un nivel inventivo sobre la enseñanza de D4 en combinación con cualquiera de estos documentos.

En razón de este argumento solamente, si (ejemplo comparativo F de) D1 se ve como lo mas cercano al arte previo la característica distintiva del ejemplo F de D1 y la presente invención es al menos la dosificación parcial del segundo iniciador desde el inicio de la polimerización hasta que un 10% del(os) monómero(s) se haya polimerizado.

El efecto técnico de la característica distintiva es que la capacidad máxima de enfriamiento se usa no más allá solamente por un instante y también se logra una mejor distribución de los iniciadores sobre los monómeros, resultando en un polímetro con propiedades mejoradas (ver p. 5, l. 24-p. 6, l. 2 de la especificación). Por lo tanto, el problema objetivo resuelto por la presente invención es mejorar el control sobre la tasa de polimerización y por lo tanto mantener la mejora del calor de polimerización a la capacidad máxima de enfriamiento, permitiendo para un rendimiento espacio – tiempo optimo del reactor, uso eficiente de peróxido y bajos niveles de peróxido residual en la resina después de la polimerización (p. 2, ll. 11-19 de la especificación).

Se somete respetuosamente que la persona versada no encontrara ninguna indicación en D1 que le enseñe que el problema anteriormente mencionado se puede resolver dosificando a lo sumo 90% en moles de la cantidad que se puede utilizar de manera segura del primer iniciador al principio de la polimerización, y adicionando un segundo iniciador en un punto en el tiempo desde el inicio de la polimerización hasta que el 10% del monómero ha sido polimerizado de tal manera que se ha utilizado al menos el 92% de la capacidad máxima de enfriamiento durante por lo menos un periodo de tiempo donde el menos 10% en peso del monómero se polimeriza. Además, sobre la base de D1 la persona versada no debe esperar que la dosificación del segundo iniciador en unión con el uso del primer iniciador de acuerdo con la presente invención debería permitir un

control exacto impreciso de la tasa de polimerización y de la generación de calor de polimerización relacionado por controlar la tasa de dosificación de peróxido, rendimientos altos de tiempo – espacio del reactor, y un muy económico uso de iniciador (ver pagina 3, líneas 15-19 de la especificación).

De aquí, se presenta la materia objeto de las reivindicaciones anexas 1-9 que involucra un nivel inventivo sobre D1.

Por lo tanto ninguno de los documentos D2, D3, y D4 enseña las características de dosificación de acuerdo con la presente invención, se presenta que la materia objeto de las reivindicaciones anexas 1-9 también involucra un nivel inventivo sobre las enseñanzas de D1 en combinación con cualquiera de estos documentos.

Sobre la base de las consideraciones anteriores, el solicitante pide respetuosamente que la opinión escrita sea reconsiderada. Si el examinador mantiene la opinión que nuestras reivindicaciones no satisfacen los requerimientos de patentabilidad, entonces pedimos sea dada una oportunidad adicional para presentar enmiendas o argumentos antes de que el IPER sea emitido.

De ustedes atentamente,

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

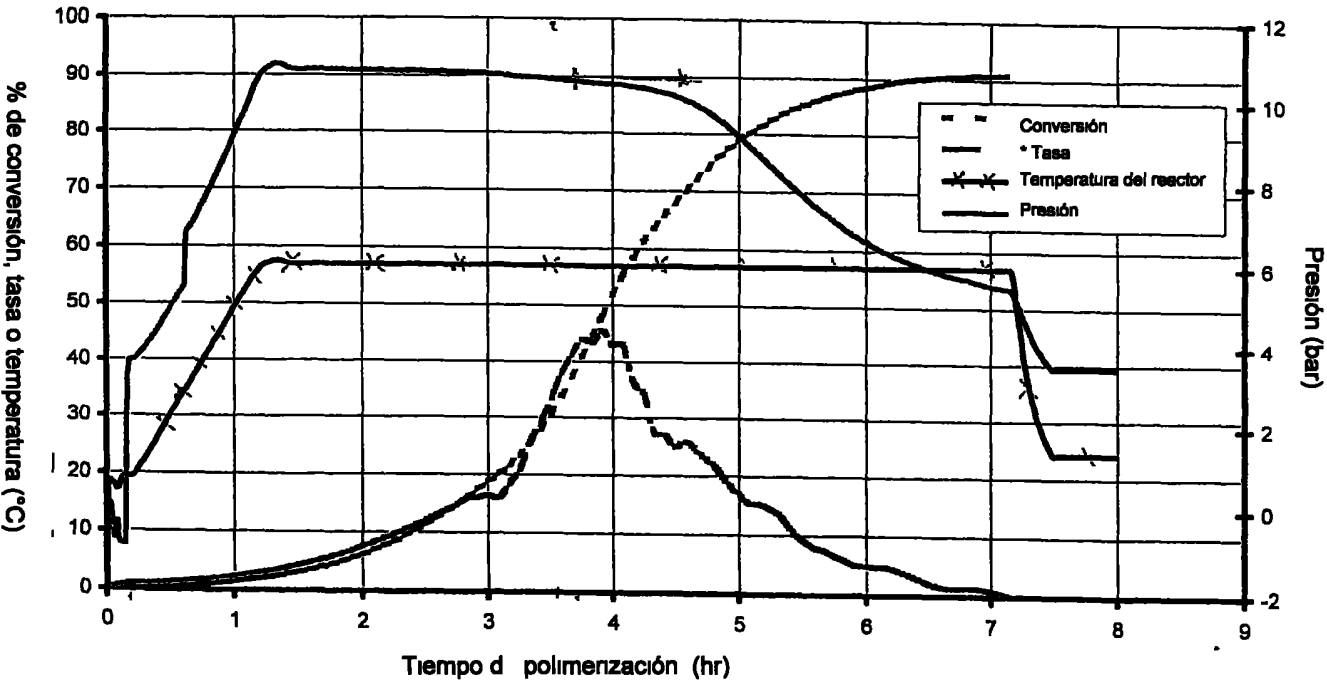
Incluimos Reivindicación enmendadas
Grafica del ejemplo F de D1

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para polimerizar uno o mas monómeros en donde se usa a lo sumo el 90% en moles de la cantidad que se puede utilizar de manera segura de un primer iniciador, y un segundo iniciador, que tiene una vida media de 0.0001 horas a 1 hora a la temperatura de polimerización y que es menos estable a la temperatura que dicho primer iniciador, que se dosifica por lo menos parcialmente desde del inicio de la polimerización hasta que un 10% del(os) monómero(s) ha sido polimerizado, después del inicio de la polimerización, en una cantidad, y preferiblemente a una tasa variable, de tal manera que por lo menos el 92% de la capacidad máxima de enfriamiento se utiliza durante por lo menos un periodo de tiempo en donde por lo menos el 10% en peso del monómero se polimeriza.
2. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1 en donde los monómeros comprenden cloruro de vinilo.
3. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1 o 2 en donde el proceso es un proceso de polimerización en suspensión, preferiblemente un proceso de polimerización en suspensión por lotes.
4. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 – 3 en donde el segundo iniciador también se adiciona intermitentemente y/o continuamente después del inicio de la caída de presión y/o durante la caída de presión.
5. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 – 4 en donde se adiciona un coloide protector durante el proceso de polimerización.

6. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 – 5 en donde dicho primer iniciador tiene una vida media de 0.1 horas a 10 horas a la temperatura de polimerización y el iniciador menos estable a la temperatura tiene una vida media de 0.0001 horas a 1.0 horas a dicha temperatura.
7. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 – 6 en donde la cantidad del segundo iniciador que se usa es por lo menos 0.01% en peso, con base en el peso del monómero que se polimeriza.
8. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 – 7 en donde la cantidad total del primero y segundo iniciadores es 0.01 a 1% p/p con base en el peso del monómero que se polimeriza.
9. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 – 7 en donde el reactor de polimerización tiene un volumen de 15 m³ o mas.

Polimerización VCM a 57° C utilizando
Al inicio Tx EHP (0.05%) y se dosificó Tx 187 (0.01%) a los 2.5 horas del tiempo de polimerización



PATENT COOPERATION TREATY

43

From the
INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINING AUTHORITY

TS, teeming proposal (Nat. Phase
after date 69.2? nec

PCT nw.T.

To: SCHALKWIJK, Pieter, Cornelis Akzo Nobel N.V. Intellectual Property Department P.O. Box 9300 NL-6800 SB Arnhem PAYS-BAS		route: <i>AKZ</i> cc: <i>AKZ</i> Date: <i>7 FEB 2005</i> Info: <i>...</i>	WRITTEN OPINION OF THE INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINING AUTHORITY (PCT Rule 66)	
Applicant's or agent's file reference ACD 2995 WO		Date of mailing (day/month/year) 07.02.2005		
International application No. PCT/EP2004/004500		International filing date (day/month/year) 27.04.2004	Priority date (day/month/year) 01.05.2003	
International Patent Classification (IPC) or both national classification and IPC C08F4/38, C08F14/06, C08F2/18, B01J19/00		Term no: <i>53606</i>		
Applicant AKZO NOBEL N.V.		Call-up: <i>1</i>		
		Exp. date: <i>2005 109 101</i>		

1. ☒ The written opinion established by the International Searching Authority: ☒ is ☐ is not considered to be a written opinion of the International Preliminary Examining Authority		
2. This second report contains indications relating to the following items: ☒ Box No. I Basis of the opinion ☐ Box No. II Priority ☐ Box No. III Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability ☐ Box No. IV Lack of unity of invention ☒ Box No. V Reasoned statement under Rule 66.2(a)(II) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement ☐ Box No. VI Certain documents cited ☐ Box No. VII Certain defects in the international application ☐ Box No. VIII Certain observations on the international application		Term no: <i>53607</i> Call-up: <i>1</i> Exp. date: <i>2005 104 107</i>
3. 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(e). 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 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. For an additional opportunity to submit amendments, see Rule 66.4. If no reply is filed, the international preliminary examination report will be established on the basis of this opinion.		reply to written opinion
4. The final date by which the international preliminary report on patentability (Chapter II of the PCT) must be established according to Rule 69.2 is: 01.09.2005		<i>11560 at 1.1.2005, nec?</i>

Name and mailing address of the international preliminary examining authority:  European Patent Office - P.B. 5818 Patentlaan 2 NL-2280 HV Rijswijk - Pays Bas Tel. +31 70 340 - 2040 Tlx 31 851 epo nl Fax +31 70 340 - 3018	Authorized Officer Kaumann, E Telephone No. +31 70 340-3840
--	---

43

**WRITTEN OPINION OF THE INTERNATIONAL
PRELIMINARY EXAMINING AUTHORITY**

International application No.
PCT/EP2004/004500

Box No. I Basis of the opinion

1. With regard to the language, this opinion is based on the International application in the language in which it was filed, unless otherwise indicated under this item.
 - ☐ This opinion is based on translations from the original language into the following language, which is the language of a translation furnished for the purposes of:
 - ☐ International search (under Rules 12.3 and 23.1(b))
 - ☐ publication of the international application (under Rule 12.4)
 - ☐ international preliminary examination (under Rules 55.2 and/or 55.3)
2. With regard to the elements of the International application, this opinion is based on *(replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this opinion as "originally filed")*:

Description, Pages

1-17 as originally filed

Claims, Numbers

1-9 as originally filed

- ☐ a sequence listing and/or any related table(s) - see Supplemental Box Relating to Sequence Listing.
3. ☐ The amendments have resulted in the cancellation of:
 - ☐ the description, pages
 - ☐ the claims, Nos.
 - ☐ the drawings, sheets/figs
 - ☐ the sequence listing *(specify)*:
 - ☐ any table(s) related to sequence listing *(specify)*:
 4. ☐ This 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, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).
 - ☐ the description, pages
 - ☐ the claims, Nos.
 - ☐ the drawings, sheets/figs
 - ☐ the sequence listing *(specify)*:
 - ☐ any table(s) related to sequence listing *(specify)*:

45

**WRITTEN OPINION OF THE INTERNATIONAL
PRELIMINARY EXAMINING AUTHORITY**

International application No.
PCT/EP2004/004500

**Box No. 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

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

45

**WRITTEN OPINION OF THE INTERNATIONAL
PRELIMINARY EXAMINING AUTHORITY
(SEPARATE SHEET)**

International application No.

PCT/EP2004/004500

Re Item V

**Reasoned statement with regard to novelty, Inventive step or Industrial applicability;
citations and explanations supporting such statement**

Subject-matter

Subject-matter of the present application is a process for the polymerisation of one or more monomers (preferably vinyl chloride) employing two polymerisation initiators of different reactivity, characterised by the amount and timing of the initiators' introduction being regulated such that the full cooling capacity of the polymerisation reactor is used. The second initiator has a half life time from 0,0001 to 1,0 hour at polymerization temperature. This second initiator is dosed at least partially after the start of the polymerization in an amount that at least 92 % of the cooling capacity is used for at least a period of time wherein at least 10 wt-% of the monomer is polymerized. The process supposedly improves the space-time yield of polymerisation, thus using the reactor under optimum conditions while, at the same time, avoiding the risk of run-away reactions (reactor overheating and auto-acceleration due to the released heat of reaction).

1. The present application does not meet the criteria of Article 33(1) PCT, because the subject-matter of claims 1 - 9 is not new in the sense of Article 33(2) PCT.

The objection raised in the Written Opinion of the international searching authority is maintained.

D1 discloses a polymerization process of vinyl chloride monomers with peroxides. In example F, two different peroxides, Trigonox EHP and Triganox 187, which are also used in the examples of the present application, are used in an amount of 0,05 wt-% and 0,01 wt-%. Moreover, D1 relates to a suspension polymerization process using protective colloids.

Applicant's argumentation in your letter of reply, dated 2.11.2004 can not be understood. As far as it can be recognized from the filed graphic of reworked example F, the graph for the reaction rate, which is probably equivalent to the cooling necessary at that moment, shows a maximum of about 46°C after 3,9 hours polymerization time.

**WRITTEN OPINION OF THE INTERNATIONAL
PRELIMINARY EXAMINING AUTHORITY
(SEPARATE SHEET)**

International application No.

PCT/EP2004/004500

An amount of 92 % thereof, i.e. a temperature of 42°C is reached from a period of 3,7 hours to 4,1 hours polymerization time. During this time, the conversion graph raises from about 38 % to 57 %, which is 19 %, thus even more than required by present claim 1.

Therefore, the subject-matter of present claims 1 to 9 lacks novelty regarding D1.

At the moment it appears that the novelty objections regarding D2, D3 and D4 could be waved.

2. The present application does not meet the criteria of Article 33(1) PCT, because the subject-matter of claims 1 - 9 does not involve an inventive step in the sense of Article 33(3) PCT.

It is obvious that the claims which are not novel also lack an inventive step.

Provided that novelty of claims 1-9 can be established with respect to the cited prior art, then evidence for an inventive step must also be provided with respect to the closest prior art. (which appears to be D1 at the time being).

3. Since the radical polymerization of olefin is an important industrial process, industrial applicability can be acknowledged to the present claims.

TRATADO DE COOPERACION DE PATENTES

De la
AUTORIDAD DEL EXAMEN PRELIMINAR INTERNACIONAL

PCT

OPINION ESCRITA DE LA
AUTORIDAD DEL EXAMEN
PRELIMINAR INTERNACIONAL
(PCT REGLA 66)

PARA: SCHALKWIJK, Pieter, Cornelia Akzo Nobel N. V. Departamento de Propiedad Intelectual P.O. Box 9300 NL-6800 SB Arnhem Países Bajos			Fecha de Correo (día/mes/año) 07.02.2005	
Referencia de Radicación del Agente o Solicitante ACD 2895 WO			Replicación debida En 2 meses De la fecha anterior del correo	
Solicitud Internacional No. PCT/EP2004/004800		Fecha de Radicación Internacional (día/mes/año) 27.04.2004		Fecha prioritaria (día/mes/año) 01.08.2003
Clasificación Internacional de Patentes (IPC) o ambas clasificación Nacional y IPC C08F4/38, C08F14/08, C08F2/18, B01J18/00				
Solicitante AKZO NOBEL N. V.				

1.	☒ La opinión escrita establecida por la autoridad de búsqueda internacional: ☒ Es ☐ No es Considerada que sea una opinión escrita de la Autoridad de examen preliminar e internacional.
2.	Este Segundo Informe contiene indicaciones relacionadas con los siguientes puntos ☒ Recuadro No. I Base de la opinión ☐ Recuadro No. II Prioridad ☐ Recuadro No. III No establecimiento de opinión con respecto a la novedad, nivel inventivo y aplicabilidad industrial ☐ Recuadro No. IV Carencia de unidad de invención ☒ Recuadro No. V Declaración razonada bajo la regla 68.2 (a) (ii) con respecto a la novedad, nivel inventivo o aplicabilidad industrial; citas y explicaciones que soportan tal declaración. ☐ Recuadro No. VI Ciertos documentos citados ☐ Recuadro No. VII Ciertos defectos en la solicitud internacional ☐ Recuadro No. VIII Ciertas observaciones sobre la solicitud internacional
3.	El solicitante se invita aquí para replicar a esta opinión ¿Cuándo? Ver el límite de tiempo indicado anteriormente. El solicitante puede, antes de la expiración de ese límite de tiempo, pedir a esta autoridad el permiso para una extensión, ver la Regla 68.2 (a). ¿Cómo? Por firmar una replicación escrita, acompañada dando sea apropiado, por enmiendas, de acuerdo a la Regla 68.2. Para la forma y el idioma de las enmiendas, ver las Reglas 68.3 y 68.5 También: Para la obligación del examinador considerar las enmiendas y/o argumentas, ver la Regla 68.4 bis. Para una comunicación informal con el examinador, ver la Regla 68.6 Para una oportunidad adicional para enviar enmiendas, ver la Regla 68.4 Si la replica no se archiva, el informe del examen preliminar internacional se establecerá sobre la base de esta opinión.
4.	La fecha final para el informe preliminar internacional sobre patentabilidad (Capítulo II del PCT) debe ser establecido de acuerdo con la Regla 69.2 es: 01.09.2005

Nombre y Dirección de Correo de la Autoridad del Examen Preliminar Internacional Oficina Europea de Patentes – P.B.5818 Patentaan 2 NL-2280 HV Rijswijk – Países Bajos Tel. + 31 70 340-2040 Tx: 31 851 epo nl Fax: + 31 70 340-3018	Oficial autorizado Kaumann, E Telefono No. +31 70 340-3840
--	--

Recuadro No. I Bases de la opinión

1. Con respecto al idioma, esta opinión esta basada en la solicitud internacional en el idioma en el cual fue radicada, a menos que se indique otra cosa bajo este punto.
- ☐ Esta opinión esta basada en traducciones desde el idioma original en el siguiente idioma, el cual es el idioma de traducción propuesto para el propósito de:
- ☐ Búsqueda internacional (bajo las reglas 12.3 y 23.1 (b))
 - ☐ Publicación de la solicitud internacional (bajo la regla 12.4)
 - ☐ Examen preliminar internacional (Bajo las Reglas 55.2 y/o 55.3)
2. Con respecto a los elementos de la solicitud internacional, esta hoja esta basada en (hojas de reemplazo que han sido dadas a la oficina receptora como respuesta a una invitación bajo el Artículo 14 como se refiere en esta opinión como "radicada originalmente"):

Descripción, Páginas

1-17 Como se radico originalmente

Reivindicaciones, números

1-8 Como se radico originalmente

☐ Una lista de secuencias y/o cualquier table(s) relacionada(s) – ver los recuadros suplementarios relacionados con la lista de secuencias

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

- ☐ La descripción, paginas
- ☐ La reivindicaciones, Nos.
- ☐ Los dibujos, hojas/figuras
- ☐ La lista de secuencias (especificar):
- ☐ Cualquier table(s) relacionada con la lista de secuencias (especificar):

4. ☐ Esta opinión se ha establecido como si (algo de) las enmiendas no se han hecho, por lo tanto ellas tienen que ser consideradas que van mas allá del alcance de la divulgación como se radico, como se indica en el recuadro suplementario (Regla 70.2 (c)).

- ☐ La descripción, paginas
- ☐ La reivindicaciones, Nos.
- ☐ Los dibujos, hojas/figuras
- ☐ La lista de secuencias (especificar):
- ☐ Cualquier table(s) relacionada con la lista de secuencias (especificar):

net

Recuadro No. V Declaración razonada bajo la Regla 68.2 (a) (II) con respecto a la novedad, y el inventivo o aplicabilidad Industrial; citas y explicaciones que soportan tal 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	

2. Citas y explicaciones:

Ver la hoja separada

51

Re Ítem V

Declaración argumentada en consideración con la novedad, nivel inventivo o aplicabilidad industrial, citas y explicaciones que dan soporte a tal declaración.

Materia objeto

La materia objeto de la presente solicitud es un proceso para la polimerización de uno o mas monómeros (preferiblemente cloruro de vinilo) que emplea dos iniciadores de polimerización de diferente reactividad, caracterizado porque la cantidad y tiempos de regulación de la introducción de los iniciadores siendo regulada de tal manera que se usa la capacidad de enfriamiento total del reactor. El segundo iniciador tiene un tiempo de vida media de 0.0001 a 1,0 horas a la temperatura de polimerización. Este segundo iniciador se dosifica por lo menos parcialmente después del inicio de la polimerización en una cantidad tal que se utiliza por lo menos el 92% de la capacidad de enfriamiento en por lo menos un periodo de tiempo en donde por lo menos el 10% p del monómero se polimeriza.

El proceso supuestamente mejora el rendimiento espacio – tiempo de polimerización utilizando así el reactor bajo condiciones óptimas a la vez que, al mismo tiempo evita el riesgo de reacciones sin control (sobrecalentamiento del reactor y auto aceleración debidos al calor de reacción liberada).

1. La presente solicitud no reúne los criterios del Artículo 33 (1) PCT, porque la materia objeto de las reivindicaciones 1-9 no es nueva en el sentido del Artículo 33 (2) PCT.

La objeción elevada en la opinión escrita por la Autoridad de Búsqueda Internacional se mantiene.

51

52

D1 Divulga un proceso de polimerización de monómeros de cloruro de vinilo con peróxido. En el ejemplo F, se utilizan dos peróxidos diferentes, Trígonox EHP y Trígonox 187, los cuales también son utilizados en los ejemplos de la presente solicitud, se usan en una cantidad de 0.05% p y 0.01% p. Más aun, D1 se refiere a un proceso de polimerización en suspensión utilizando coloides protectores.

La argumentación del solicitante en su carta de respuesta, con fecha 2.11.2004 no se puede entender. Según ésta puede ser reconocida a partir del grafico radicado del ejemplo F reevaluado, la grafica para la tasa de reacción, la cual probablemente es equivalente al enfriamiento necesario en el momento muestra un máximo cerca de 46 °C después de 3.9 horas de tiempo de polimerización.

Por lo tanto se alcanza una cantidad del 92%, i.e., a la temperatura de 42 °C en un periodo de 3.7 horas a 4.1 horas del tiempo de polimerización. Durante este tiempo, la grafica de conversión alcanza de cerca del 38% al 57%, el cual es 19% por lo tanto a un más que el requerido por la presente reivindicación 1.

Por lo tanto, la materia objeto de las presentes reivindicaciones 1 a 9 carecen de novedad respecto de D1.

En el momento parece que las objeciones sobre novedad en consideración con D2, D3 y D4 podrían ser moduladas.

2. La presente solicitud no reúne los criterios del Artículo 33 (1) PCT, porque la materia objeto de las reivindicaciones 1-9 no involucra un nivel inventivo en el sentido del Artículo 33 (3) PCT.

Es obvio que las reivindicaciones que no son novedosas también carecen de nivel inventivo.

52

Teniendo en cuenta que la novedad de las reivindicaciones 1-9 pueda ser establecida con respecto al arte previo citado, se debe también suministrar entonces evidencia para un nivel inventivo respecto del arte previo más cercano (el cual parece ser de 1 en el tiempo que era).

3. Teniendo en cuenta que la polimerización radical de olefinas es un proceso industrial importante, la aplicabilidad industrial se puede reconocer en las reivindicaciones presentes.



54
Intellectual Property

European Patent Office
Patentlaan 2
2288 EE RIJSWIJK

Your reference
PCT/EP2004/004500

Our reference
ACD 2995 WO

Phone/Fax
Tel. +31 26 3683762
Fax. +31 26 3684111

Amhem,
November 2, 2004

Re: International Patent Application No. PCT/EP2004/004500 - Akzo Nobel N.V.

Dear Sirs,

In the International Preliminary Search Report four documents are cited with an X, viz. WO 00/17245 (D1), DE 30 29 211 (D2), US 3,778,422 (D3), and EP 0 096 365 (D4). However, for the reasons presented below, it is respectfully submitted that said documents do not disclose or suggest the process to polymerise one or more monomers according to the present invention.

Re Item V, point 1

Pending claim 1 of the present invention relates to a process to polymerise one or more monomers wherein at most 90 mole% of the safely useable amount of a first Initiator is used and a second initiator, having a half-life from 0.0001 hour to 1.0 hour at the polymerisation temperature and that is less temperature stable than said first Initiator, is being dosed at least partially after the start of the polymerisation, in an amount, and preferably at a variable rate, such that at least 92% of the maximum cooling capacity is used during at least a period of time wherein at least 10% by weight of the monomer is polymerised.

R:\APTA\Bm\SECRMu\Nbreven 2004\November\m2144.doc

Akzo Nobel N.V.
Velperweg 76
P.O. Box 9300
6800 SB Arnhem
The Netherlands
Tel. +31 (0)26 368 4433
Fax. +31(0)26 368 3250
Trade reg. no.09007809

51

In example F in D1, 0.05 %w/w of Trigonox EHP-C70 is dosed at the start of the reaction together with 0.01 %w/w of Trigonox 187-C30. The dosing time was 2.5 hours after the start of the heat-up in 1 hour. Reworking Example F (see the enclosed experimental result) showed that in this case the requirement that at least 92% of the maximum cooling capacity of the polymerisation reactor is used during at least a period of time wherein at least 10% by weight of the monomer is polymerised is not met due to the late start of dosing the fast peroxide. It was found that only after 2.9 hours after the start of the heat-up, and only for an instant, the maximum cooling capacity was used. Hence, the subject-matter of claims 1-9 is novel over D1.

D2 describes a process for the polymerisation of vinyl chloride using two peroxide initiators containing cumyl peroxyneodecanoate and a further peroxide. The initiators can be dosed to the reaction mixture all at once in the beginning of the polymerisation reaction or may be dosed continuously (see page 8, lines 16-24). However, said document does not disclose that at most 90 mole% of the safely useable amount of the first initiator should be used and that the second initiator is to be dosed at least partially after the start of the polymerisation, in an amount, and preferably at a variable rate, such that at least 92% of the maximum cooling capacity is used during at least a period of time wherein at least 10% by weight of the monomer is polymerised.

Accordingly, the subject-matter of claims 1-9 is novel over D2.

D3 relates to a vinyl halide suspension polymerisation process which is carried out in an aqueous medium in the presence of an organic peroxydicarbonate and a very small amount of an alkyl hydroperoxide (see col. 1, lines 17-21, and col. 1 line 69 – col. 2-line 3). However, the total amount of peroxide initiators used for the polymerisation is already incorporated in the initial polymerisation mixture (see for instance Example 1 in col. 3). No polymerisation process is disclosed wherein a second initiator is being dosed to the reaction mixture at least partially after the start of the polymerisation. Thus, claims 1-9 are novel over D3.



D4 discloses a suspension copolymerisation of vinyl chloride and propylene by using a dual initiator system comprising a t-butyl peroxyneodecanoate and α -cumyl peroxyneodecanoate. Said entire initiator system may be added to the polymerisation reaction at the beginning of the cycle (see page 14, lines 20-23) or added in three parts. However, in the case of addition in three parts, overheating of the reactor after each addition was reported (see page 14, lines 9-19). Therefore, said document does not show a process wherein the just-mentioned dual initiator system is dosed according to present claim 1 wherein at most 90 mole% of the safely useable amount of the first initiator is used and the second initiator is being dosed at least partially after the start of the polymerisation, in an amount, and preferably at a variable rate, such that at least 92% of the maximum cooling capacity is used during at least a period of time wherein at least 10% by weight of the monomer is polymerised.

Accordingly, claims 1-9 are novel over D4.

Re Item V, point 2

In the following discussion, D4 is taken as being the closest prior art. As already indicated above, D4 discloses a polymerisation process wherein the initiator system is added to the polymerisation in three parts. In doing so, overheating of the reactor after each addition was observed (see page 14, lines 9-19, of D4)

Starting from D4, the objective technical problem underlying the present invention is to provide a polymerisation process which does not suffer from insufficient control of the heat peak of polymerisation reactions and which, in addition, has a high reactor space-time yield (see page 1, lines 12-16 and 31-32, of the specification).

A distinguishing feature of the process of present claim 1 and the process disclosed in D4 is the fact that in the process according to the present invention at most 90 mole% of the safely useable amount of a first initiator is used and a second initiator is being dosed at least partially after the start of the polymerisation, in an amount, and preferably at a variable rate, such that at least 92% of the maximum cooling capacity is used during at least a period of time wherein at least 10% by weight of the monomer is polymerised.

The just-mentioned problem is solved by this distinguishing feature. In more detail, said problem is solved by selecting the proper amount of initiator that is dosed at the beginning of the polymerisation and selecting the proper dosing conditions for the subsequently added initiator, as a result of which a polymerisation process is obtained which has very efficient peroxide usage, and very low residual peroxide levels in the resin after polymerisation (see page 2, lines 12-19 and Examples 1 and 2 on pages 16 and 17 of the specification).

It is respectfully submitted that the skilled person will not find any indication in D4 that will teach him that the above-mentioned problem can be solved by dosing at most 90 mole% of the safely useable amount of the first initiator at the beginning of the polymerisation and adding a second initiator such that at least 92% of the maximum cooling capacity is used during at least a period of time wherein at least 10% by weight of the monomer is polymerised. Furthermore, the skilled person would not have expected on the basis of D4 that the dosing of the second initiator in conjunction with the use of the first initiator according to the present invention allows for unprecedented accurate control of the polymerisation rate and related polymerisation heat generation by controlling the peroxide dosing rate, high space-time yield of the reactor, and very economic initiator usage (see page 3, lines 15-19 of the specification).

Accordingly, it is submitted that the subject-matter of pending claims 1-9 involves an inventive step over D4.

Since none of the documents D1, D2, and D3 teaches the dosing characteristics according to the present invention, it is submitted that the subject-matter of pending claims 1-9 also involves an inventive step over the teachings of D4 in combination with any one of these documents.

Re Item VIII points 1 and 2

Applicant submits that the feature "safely usable amount" is well-defined in the specification on page 4, lines 5-16 to be at most 90% by weight (%w/w) of the maximum.

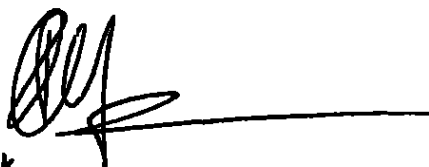
amount of Initiator that can be used in the identical process that is run at the maximum cooling capacity of the reactor and whereof the temperature is not exceeding the set temperature due to an excess of polymerisation heat. Applicant recognises that many parameters, such as the type of reactor, the applied temperature or the applied pressure, will influence the amount of initiator which can be safely used in the process according to the present invention. However, the comprehensive description as given in the patent specification on page 4, line 5-16, was incorporated to make sure that the skilled person would be able to determine the safely usable amount of initiator. It is therefore submitted that the invention is sufficiently clear to be carried out by a person skilled in the art.

Re Item VIII point 3

The requirement of the process according to the present invention that "at least 92% of the maximum cooling capacity is used during at least a period of time wherein at least 10% by weight of the monomer is polymerised" can be achieved by tuning the amount and, preferably, the addition rate of the second initiator (see page 3, lines 1-15). Since the cooling capacity employed during the polymerisation process and the amount of monomer which is polymerised can be easily determined via methods well-known in the art, it is submitted that the requirements of Article 5 and Article 6 PCT are fulfilled.

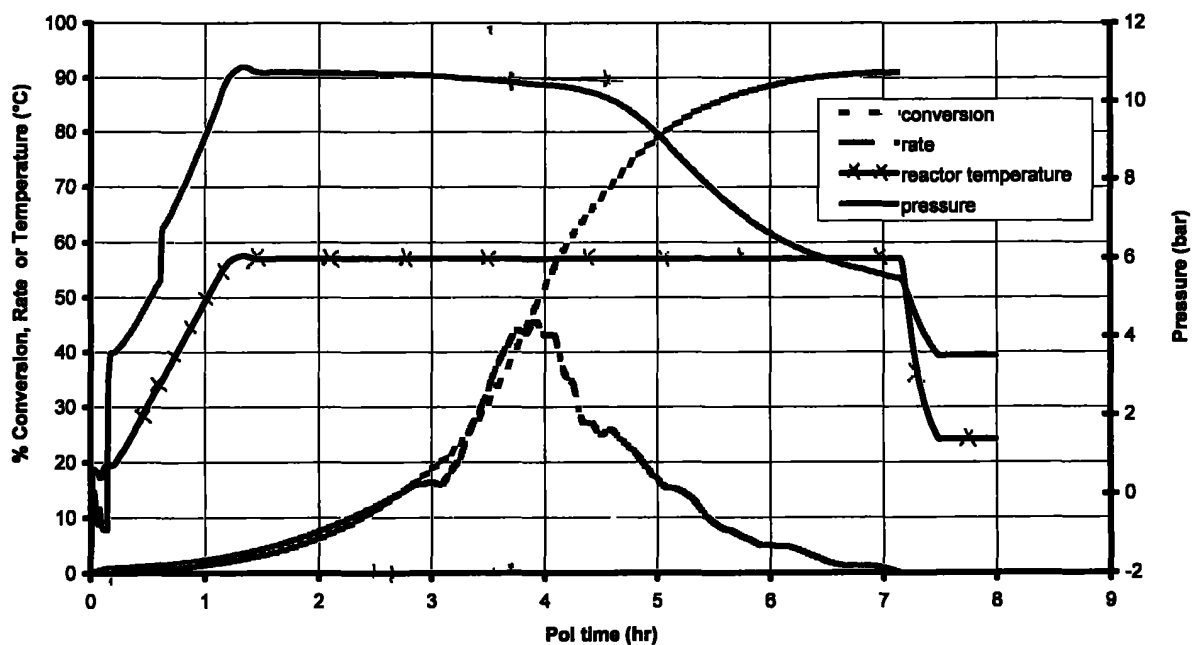
On the basis of the above considerations, Applicant respectfully requests that the written opinion be re-considered.

Yours faithfully,



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

VCM polymerization at 57°C using
Tx EHP (0.05%) at start and Tx 187 (0.01%) was dosed at 2.5 hr polymerization time



60

AKZO NOBEL

Oficina Europea de Patentes
Patentlaan 2
2288 EE RIJSWIJK

Su referencia	Nuestra Referencia	Teléfono/Fax	Amhem
PCT/EP2004/004500	ACD2995W	+31 28 3663782	Noviembre 2, 2004
		+31 28 3664111	

Re: Solicitud de Patente Internacional No. PCT/EP2004/004500 – Akzo Nobel N.V.

Apreciados Señores.

En el informe de búsqueda preliminar internacional se citan cuatro documentos con una X, viz. WO 00/17245 (D1), DE 30 29 211 (D2), US 3 778, 422 (D3), y EP 0 096 365 (D4). Sin embargo por las razones presentadas abajo respetuosamente sometemos que dichos documentos no divulgan o sugieren el proceso para polimerizar uno o más monómeros de acuerdo con la presente invención, que se dosifica casi parcialmente después del inicio de la polimerización, en una cantidad, y preferiblemente a una tasa variable, tal que se usa por lo menos el 92% de la capacidad máxima de enfriamiento durante por lo menos un periodo de tiempo en donde al menos 10% 3n peso del monómero se polimeriza.

Re ítem V. punto 1

La reivindicación 1 dependiente de la presente invención se refiere a un proceso para polimerizar uno o mas monómeros en donde se usa a lo sumo el 90% en moles de la cantidad que se puede utilizar de manera segura de un primer iniciador, y un segundo iniciador, que tiene una vida media de 0.0001 horas a 1 hora a la temperatura de polimerización y que es menos estable a la temperatura que dicho primer iniciador, que se dosifica por lo menos parcialmente después del inicio de la polimerización, en una cantidad, y preferiblemente a una tasa variable, de tal manera que por lo menos el 92% de la capacidad máxima de enfriamiento se utiliza durante por lo menos un periodo de tiempo en donde por lo menos el 10% en peso del monómero se polimeriza.

Akzo Nobel N. V. Velperweg 76 P. O. Box 9300 6800 SB Amhem Países Bajos Tel. +31 (0)28 366 4433 Fax. +31(0)28 366 3250
--

60

En el ejemplo F en D1 se dosifica Trigonox EHP-C70 al 0.05% p/p al inicio de la reacción junto con Trigonox 187-C30 al 0.01% p/p. el tiempo de dosificación fue 2.5 horas después del inicio del calentamiento en 1 hora. Reelaborando el ejemplo F (ver los resultados experimentales incluidos se muestra que en este caso el requerimiento que se usa es por lo menos el 92% de la capacidad máxima de enfriamiento del reactor de polimerización durante por lo menos un periodo de tiempo en donde al menos el 10% en peso del monómero se polimeriza, no se reúne debido al inicio tardío de la dosificación del peróxido rápido. Se encontró que solamente 2.9 horas después de iniciar el calentamiento y solamente para un caso se utilizo la capacidad máxima de enfriamiento. Por lo tanto, la materia objeto de las reivindicaciones 1 a 9 es novedosa sobre D1.

D2 describe un proceso para la polimerización del cloruro de vinilo utilizando dos iniciadores peróxido que contienen cumil peróxineodecanoato y otro peróxido. Los iniciadores se pueden dosificar a la mezcla de reacción todos de una vez al comienzo de la reacción de polimerización o se pueden dosificar continuamente (ver pagina 8, líneas 16 – 24). Sin embargo, dicho documento no divulga que a lo sumo el 90% en moles de la cantidad que se puede utilizar de manera segura del primer iniciador sea utilizada y que el segundo iniciador sea dosificado por lo menos parcialmente después del inicio de la polimerización, en una cantidad, y preferiblemente a una tasa variable, de tal manera que por lo menos el 92% de la capacidad máxima de enfriamiento se utiliza durante por lo menos un periodo de tiempo en donde por lo menos el 10% en peso del monómero se polimeriza.

En consecuencia, la materia objeto de las reivindicaciones 1-9 es novedosa sobre D2.

D3 se refiere a un proceso de polimerización en suspensión del Haluro de vinilo el cual se lleva a cabo en un medio acuoso en presencia de un peróxidicarbonato orgánico y una cantidad muy pequeña de un hidroperóxido alquilico (ver col. 1, líneas 17-21, y col. 1 línea 69 – col. 2 línea 3) . Sin embargo, la cantidad total utilizada de los iniciadores peróxido para la polimerización ya esta incorporada en la mezcla inicial de polimerización (ver para el caso ejemplo 1 col. 3). No se divulga un proceso de polimerización en donde un segundo iniciador se dosifique a la mezcla de reacción por lo menos parcialmente después del inicio de la polimerización. Por lo tanto las reivindicaciones 1-9 son novedosas sobre D3.

D4 divulga una copolimerización en suspensión del cloruro de vinilo y el propileno utilizando un sistema iniciador dual que comprende un t-butil peróxineoalcanoato y α cumil peróxineodecanoato. Dicho sistema iniciador completo se puede adicionar a la reacción de polimerización al comienzo del ciclo (ver pagina 14, líneas 20 – 23), o adicionar en tres partes. Sin embargo, en el caso de tres partes se reportó sobrecalentamiento del reactor después de cada adición (ver pagina 14, líneas 9 a 19). Por lo tanto, dicho documento no muestra un proceso en donde justo el sistema iniciador dual mencionado se dosifique de acuerdo con la presente reivindicación 1 en donde se usa a lo sumo el 90% en moles de la cantidad que se puede utilizar de manera segura de un primer iniciador, y el segundo iniciador, sea dosificado por lo menos parcialmente después del inicio de la polimerización, en una cantidad, y preferiblemente a una tasa variable, de tal manera que por lo menos el 92% de la capacidad máxima de enfriamiento se utiliza durante por lo menos un periodo de tiempo en donde por lo menos el 10% en peso del monómero se polimeriza.

En consecuencia, la reivindicaciones 1-8 son novedosas sobre D4.

Re ítem V punto 2

En la siguiente discusión, D4 se toma como el arte previo más cercano. Como ya se indicó antes, D4 divulga un proceso de polimerización en donde el sistema iniciador se adiciona a la polimerización en tres partes. Haciendo esto, se observó sobrecalentamiento del reactor después de cada adición (ver pagina 14, líneas 9-19, de D4).

Iniciando de D4, el problema técnico objeto que subraya la presente invención es proporcionar un proceso de polimerización que no adolezca de control insuficiente del pico de calentamiento de las reacciones de polimerización, y el cual en adición, tiene un rendimiento alto espacio – tiempo del reactor (ver pagina 1, líneas 12 a 16 y 31-32, de la especificación).

Una característica que distingue el proceso de la presente reivindicación 1 y el proceso divulgado en D4 es el hecho que en el proceso de acuerdo con la presente invención se usa a lo sumo el 90% en moles de la cantidad que se puede

utilizar de manera segura de un primer iniciador, y un ^a Propiedad Intelectual dosifica a lo sumo parcialmente después del inicio de la polimerización, en una cantidad, y preferiblemente a una tasa variable, de tal manera que por lo menos el 92% de la capacidad máxima de enfriamiento se utiliza durante por lo menos un periodo de tiempo en donde por lo menos el 10% en peso del monómero se polimeriza.

El problema justamente mencionado es resolver por esta característica distintiva. Con mayor detalle, dicho problema se resuelve seleccionando la cantidad apropiada de iniciador que se dosifica al comienzo de la polimerización y seleccionando las condiciones de dosificación apropiadas para la subsiguiente adición de iniciador, como resultado se obtiene un proceso de polimerización que tiene muy eficiente uso de peróxido, y muy bajos niveles de peróxido residual en la resina después de la polimerización (ver pagina 2, líneas 12-19 y los ejemplos 1 y 2 en las paginas 16 y 17 de la especificación).

Se somete respetuosamente que la persona versada en el arte no encontrará ninguna indicación en D4 que le enseñe que el problema anteriormente mencionado se puede resolver dosificando a lo sumo 90% en moles de la cantidad que se puede utilizar de manera segura del primer iniciador al principio de la polimerización, y adicionando un segundo iniciador, tal que al menos el 92% de la capacidad de enfriamiento máximo se usa durante al menos un periodo de tiempo donde al menos 10% en peso del monómero se polimeriza. Además, la persona versada no debe esperar sobre la base de D4 que la dosificación del segundo iniciador en unión con el uso del primer iniciador de acuerdo con la presente invención permita un impreciso control exacto de la tasa de polimerización y de la generación de calor de polimerización relacionado con el control la tasa de dosificación de peróxido, rendimientos altos de tiempo – espacio del reactor, y un muy económico uso de iniciador (ver pagina 3, líneas 15-19 de la especificación).

En consecuencia, se somete que la materia objeto de las reivindicaciones anexas 1-9 involucra un nivel inventivo sobre D4.

Por lo tanto ninguno de los documentos D1, D2, y D3 enseña las características de dosificación de acuerdo con la presente invención, se presenta que la materia

objeto de las reivindicaciones anexas 1-9 también invo Propiedad Intelectual sobre las enseñanzas de D4 en combinación con cualquiera de estos documentos.

Re ítem VIII puntos 1 y 2

El solicitante somete que la característica "cantidad que se puede utilizar de manera segura" esta bien definida en la especificación de la pagina 4, líneas 5-16 por ser a lo sumo 90% en peso (% p/p) de la máxima cantidad del iniciador que se puede usar en el proceso idéntico que se corre a la máxima capacidad de enfriamiento del reactor y donde la temperatura no supere la temperatura fijada debido a un exceso de calor de polimerización. El solicitante reconoce que muchos parámetros, tales como el tipo de reactor, la temperatura aplicada o la presión aplicada, influenciaran la cantidad de iniciador que se pueda utilizar de manera segura en el proceso de acuerdo con la presente invención. Sin embargo, la descripción comprensiva como se da en la especificación de la patente en la página 4, líneas 5-16 se incorporó para asegurar que la persona versada pueda ser capaz de determinar la cantidad del iniciador que se puede utilizar de manera segura. Por lo tanto se somete que la invención es suficientemente clara para ser llevada a cabo por una persona versada en el arte.

Re ítem VIII punto 3

El requerimiento del proceso de acuerdo con la presente invención que "por lo menos 92% de la capacidad de enfriamiento máximo se utiliza durante al menos un periodo de tiempo donde por lo menos 10% en peso del monómero se polimeriza" se puede lograr al graduar la cantidad y, preferiblemente, la tasa de adición del segundo iniciador (ver pagina 3, líneas 1-15). Por lo tanto la capacidad de enfriamiento empleada durante el proceso de polimerización y la cantidad de monómero que se polimeriza se puede determinar fácilmente por métodos bien conocidos en el arte, se somete que los requerimientos del Artículo 5 y el Artículo 6 PCT se cumplen completamente.

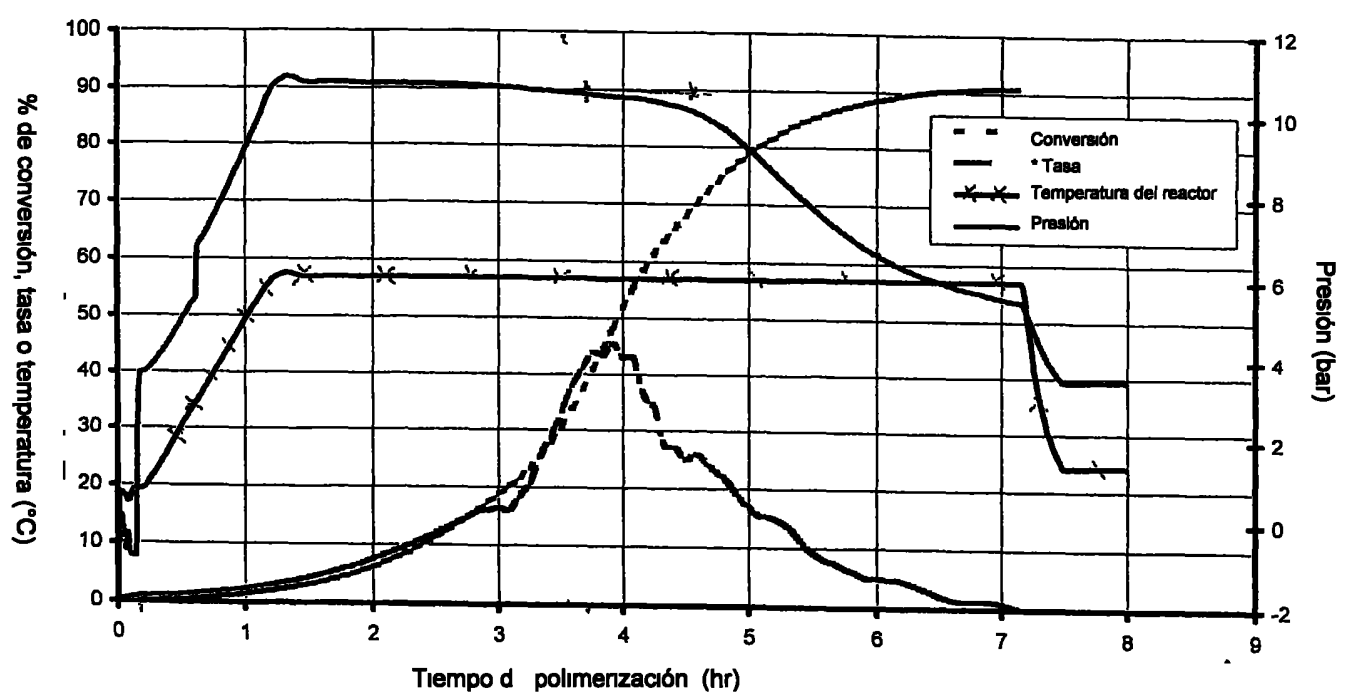
Sobre la base de las anteriores consideraciones, el solicitante respetuosamente requiere que la opinión escrita sea reconsiderada.

De ustedes atentamente,

P.J.T. Alferink

(G.A. 59)

Polimerización VCM a 57° C utilizando
Al inicio Tx EHP (0.05%) y se dosificó Tx 187 (0.01%) a los 2.5 horas del tiempo de polimerización



PATENT COOPERATION TREATY

Prelim. exam. + nat phase in TS?

From the INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY

To:

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

route: 4/1/1

Receive: 24 AUG 2004

PCT

Intellectual Property Department
NOTIFICATION OF TRANSMITTAL OF
THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT AND
THE WRITTEN OPINION OF THE INTERNATIONAL
SEARCHING AUTHORITY OR THE DECLARATION

Term no:

(file) 49898

Call-up:

2004/09/24

Exp. date:

(PCT/Rule 44/I)

Date of mailing
(day/month/year)

24/08/2004

Applicant's or agent's file reference

ACD 2995 WO

FOR FURTHER ACTION

See paragraphs 1 and 4 below

International application No.

PCT/EP2004/004500

International filing date
(day/month/year)

27/04/2004

Applicant

AKZO NOBEL N.V.

1. ☒ The applicant is hereby notified that the international search report and the written opinion of the International Searching Authority have been established and are transmitted herewith.

Filing of amendments and statement under Article 18:

The applicant is entitled, if he so wishes, to amend the claims of the International Application (see Rule 48):

When? The time limit for filing such amendments is normally 2 months from the date of transmittal of the International Search Report; however, for more details, see the notes on the accompanying sheet.

Where? Directly to the International Bureau of WIPO, 34 chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland. Facsimile No.: (41-22) 740.14.35

For more detailed instructions, see the notes on the accompanying sheet.

2. ☐ The applicant is hereby notified that no international search report will be established and that the declaration under Article 17(2)(a) to that effect and the written opinion of the International Searching Authority are transmitted herewith.

3. ☐ With regard to the protest against payment of (an) additional fee(s) under Rule 40.2, the applicant is notified that:

- ☐ the protest together with the decision thereon has been transmitted to the International Bureau together with the applicant's request to forward the texts of both the protest and the decision thereon to the designated Offices.
☐ no decision has been made yet on the protest; the applicant will be notified as soon as a decision is made.

4. Reminders

Shortly after the expiration of 18 months from the priority date, the international application will be published by the International Bureau. If the applicant wishes to avoid or postpone publication, a notice of withdrawal of the international application, or of the priority claim, must reach the International Bureau as provided in Rules 90bis.1 and 90bis.3, respectively, before the completion of the technical preparations for international publication.

The applicant may submit comments on an informal basis on the written opinion of the International Searching Authority to the International Bureau. The International Bureau will send a copy of such comments to all designated Offices unless an international preliminary examination report has been or is to be established. These comments would also be made available to the public but not before the expiration of 30 months from the priority date.

Within 18 months from the priority date, but only in respect of some designated Offices, a demand for international preliminary examination must be filed if the applicant wishes to postpone the entry into the national phase until 30 months from the priority date (in some Offices even later); otherwise, the applicant must, within 20 months from the priority date, perform the prescribed acts for entry into the national phase before those designated Offices.

In respect of other designated Offices, the time limit of 30 months (or later) will apply even if no demand is filed within 18 months.

See the Annex to Form PCT/IB/301 and, for details about the applicable time limits, Office by Office, see the PCT Applicant's Guide, Volume II, National Chapters and the WIPO Internet site.

Name and mailing address of the International Searching Authority

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL-2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 851 spo nl,
Fax: (+31-70) 340-3018

Authorized officer

Jan Boon

Term no:

49899

Call-up:

1/1

Exp. date:

2004/11/1

Form PCT/ISA/220 (January 2004)

(See notes on accompanying sheet)

67

These Notes are intended to give the basic instructions concerning the filing of amendments under Article 19. The Notes are based on the requirements of the Patent Cooperation Treaty, the Regulations and the Administrative Instructions under that Treaty. In case of discrepancy between these Notes and those requirements, the latter are applicable. For more detailed information, see also the PCT Applicant's Guide, a publication of WIPO.

In these Notes, "Article", "Rule", and "Section" refer to the provisions of the PCT, the PCT Regulations and the PCT Administrative Instructions respectively.

INSTRUCTIONS CONCERNING AMENDMENTS UNDER ARTICLE 19

The applicant has, after having received the international search report, one opportunity to amend the claims of the international application. It should however be emphasized that, since all parts of the international application (claims, description and drawings) may be amended during the international preliminary examination procedure, there is usually no need to file amendments of the claims under Article 19 except where, e.g. the applicant wants the letter to be published for the purposes of provisional protection or has another reason for amending the claims before international publication. Furthermore, it should be emphasized that provisional protection is available in some States only.

What parts of the international application may be amended?

Under Article 19, only the claims may be amended.

During the international phase, the claims may also be amended (or further amended) under Article 34 before the International Preliminary Examining Authority. The description and drawings may only be amended under Article 34 before the International Examining Authority.

Upon entry into the national phase, all parts of the international application may be amended under Article 28 or, where applicable, Article 41.

When?

Within 2 months from the date of transmittal of the international search report or 18 months from the priority date, whichever time limit expires later. It should be noted, however, that the amendments will be considered as having been received on time if they are received by the International Bureau after the expiration of the applicable time limit but before the completion of the technical preparations for international publication (Rule 46.1).

Where not to file the amendments?

The amendments may only be filed with the International Bureau and not with the receiving Office or the International Searching Authority (Rule 46.2).

Where a demand for international preliminary examination has been/is filed, see below.

How?

Either by cancelling one or more entire claims, by adding one or more new claims or by amending the text of one or more of the claims as filed.

A replacement sheet must be submitted for each sheet of the claims which, on account of an amendment or amendments, differs from the sheet originally filed.

All the claims appearing on a replacement sheet must be numbered in Arabic numerals. Where a claim is cancelled, no renumbering of the other claims is required. In all cases where claims are renumbered, they must be renumbered consecutively (Administrative Instructions, Section 205(b)).

The amendments must be made in the language in which the international application is to be published.

What documents must/should accompany the amendments?

Letter (Section 205(b)):

The amendments must be submitted with a letter.

The letter will not be published with the international application and the amended claims. It should not be confused with the "Statement under Article 19(1)" (see below, under "Statement under Article 19(1)").

The letter must be in English or French, at the choice of the applicant. However, if the language of the international application is English, the letter must be in English; if the language of the international application is French, the letter must be in French.

The letter must indicate the differences between the claims as filed and the claims as amended. It must, in particular, indicate, in connection with each claim appearing in the international application (it being understood that identical indications concerning several claims may be grouped), whether

- (i) the claim is unchanged;
- (ii) the claim is cancelled;
- (iii) the claim is new;
- (iv) the claim replaces one or more claims as filed;
- (v) the claim is the result of the division of a claim as filed.

The following examples illustrate the manner in which amendments must be explained in the accompanying letter:

1. [Where originally there were 48 claims and after amendment of some claims there are 51]:
"Claims 1 to 29, 31, 32, 34, 35, 37 to 48 replaced by amended claims bearing the same numbers; claims 30, 33 and 36 unchanged; new claims 49 to 51 added."
2. [Where originally there were 15 claims and after amendment of all claims there are 11]:
"Claims 1 to 15 replaced by amended claims 1 to 11."
3. [Where originally there were 14 claims and the amendments consist in cancelling some claims and in adding new claims]:
"Claims 1 to 6 and 14 unchanged; claims 7 to 13 cancelled; new claims 15, 16 and 17 added." or
"Claims 7 to 13 cancelled; new claims 15, 16 and 17 added; all other claims unchanged."
4. [Where various kinds of amendments are made]:
"Claims 1-10 unchanged; claims 11 to 13, 18 and 19 cancelled; claims 14, 15 and 16 replaced by amended claim 14; claim 17 subdivided into amended claims 18, 19 and 20; new claims 21 and 22 added."

"Statement under article 19(1)" (Rule 48.4)

The amendments may be accompanied by a statement explaining the amendments and indicating any impact that such amendments might have on the description and the drawings (which cannot be amended under Article 19(1)).

The statement will be published with the international application and the amended claims.

It must be in the language in which the international application is to be published.

It must be brief, not exceeding 500 words if in English or if translated into English.

It should not be confused with and does not replace the letter indicating the differences between the claims as filed and as amended. It must be filed on a separate sheet and must be identified as such by a heading, preferably by using the words "Statement under Article 19(1)."

It may not contain any disparaging comments on the international search report or the relevance of citations contained in that report. Reference to citations, relevant to a given claim, contained in the international search report may be made only in connection with an amendment of that claim.

Consequence if a demand for international preliminary examination has already been filed

If, at the time of filing any amendments under Article 19, a demand for international preliminary examination has already been submitted, the applicant must preferably, at the same time of filing the amendments with the International Bureau, also file a copy of such amendments with the International Preliminary Examining Authority (see Rule 62.2(a), first sentence).

Consequence with regard to translation of the international application for entry into the national phase

The applicant's attention is drawn to the fact that, where upon entry into the national phase, a translation of the claims as amended under Article 19 may have to be furnished to the designated/elected Offices, instead of, or in addition to, the translation of the claims as filed.

For further details on the requirements of each designated/elected Office, see Volume II of the PCT Applicant's Guide.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

(PCT Article 18 and Rules 43 and 44)

Applicant's or agent's file reference ACD 2995 WO	FOR FURTHER ACTION see Form PCT/ISA/220 as well as, where applicable, Item 5 below.	
International application No. PCT/EP2004/004500	International filing date (day/month/year) 27/04/2004	(Earliest) Priority Date (day/month/year) 01/05/2003
Applicant AKZO NOBEL N.V.		

This International Search Report has been prepared by this International Searching Authority and is transmitted to the applicant according to Article 18. A copy is being transmitted to the International Bureau.

This International Search Report consists of a total of 4 sheets.

☒ It is also accompanied by a copy of each prior art document cited in this report.

1. Basis of the report

a. With regard to the language, the international search was carried out on the basis of the international application in the language in which it was filed, unless otherwise indicated under this item.

☐ The international search was carried out on the basis of a translation of the international application furnished to this Authority (Rule 23.1(b)).

b. ☐ With regard to any nucleotide and/or amino acid sequence disclosed in the international application, see Box No. I.

2. ☐ Certain claims were found unsearchable (See Box II).

3. ☐ Unity of invention is lacking (see Box III).

4. With regard to the title,

☐ the text is approved as submitted by the applicant.

☒ the text has been established by this Authority to read as follows:

INCREASED POLYMERIZATION REACTOR OUTPUT BY USING A SPECIFIC INITIATOR SYSTEM

5. With regard to the abstract,

☒ the text is approved as submitted by the applicant.

☐ the text has been established, according to Rule 36.2(b), by this Authority as it appears in Box No. IV. The applicant may, within one month from the date of mailing of this international search report, submit comments to this Authority.

6. With regards to the drawings,

a. the figure of the drawings to be published with the abstract is Figure No. _____

☐ as suggested by the applicant.

☐ as selected by this Authority, because the applicant failed to suggest a figure.

☐ as selected by this Authority, because this figure better characterizes the invention.

b. ☐ none of the figures is to be published with the abstract.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/004500

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08F4/38 C08F14/06 C08F2/18 B01J19/00

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 B01J

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, CHEM ABS Data, PAJ

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 * whole document, particularly example F *	1-9
X	DE 30 29 211 A (HOECHST AG) 18 March 1982 (1982-03-18) page 6, line 12 - line 31 page 8, line 16 - line 24 page 10, line 5 - line 22 page 13, line 6 - line 13 claims; examples	1-9
X	US 3 778 422 A (ROSEN M ET AL) 11 December 1973 (1973-12-11) claims	1-9
	-/-	



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.

Z document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

16 August 2004

Date of mailing of the international search report

24/08/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5018 Patentkan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3018

Authorized officer

Kaumann, E

21

71

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 096 365 A (AIR PROD & CHEM) 21 December 1983 (1983-12-21) cited in the application page 5, line 9 - line 15 page 7, line 17 - page 9, line 8 claims; examples 3-7 -----	1-9

1

72

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/004500

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0017245	A	30-03-2000	AU 756065 B2	02-01-2003
			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
			ID 29411 A	30-08-2001
			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
			ZA 200102333 A	20-06-2002
DE 3029211	A	18-03-1982	DE 3029211 A1	18-03-1982
US 3778422	A	11-12-1973	NONE	
EP 0096365	A	21-12-1983	EP 0096365 A1	21-12-1983
			JP 59001516 A	06-01-1984

PATENT COOPERATION TREATY

73

From the
INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY

PCT

WRITTEN OPINION OF THE INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY (PCT Rule 43bis.1)

To:

see form PCT/ISA/220

Date of mailing
(day/month/year) see form PCT/ISA/210 (second sheet)

Applicant's or agent's file reference
see form PCT/ISA/220

FOR FURTHER ACTION
See paragraph 2 below

International application No.
PCT/EP2004/004500

International filing date (day/month/year)
27.04.2004

Priority date (day/month/year)
01.05.2003

International Patent Classification (IPC) or both national classification and IPC
C08F438, C08F1406, C08F218, B01J19/00

Applicant
AKZO NOBEL N.V.

1. This opinion contains indications relating to the following items:

- ☒ Box No. I Basis of the opinion
- ☒ Box No. II Priority
- ☐ Box No. III Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- ☐ Box No. IV Lack of unity of invention
- ☒ Box No. V Reasoned statement under Rule 43bis.1(a)(i) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- ☐ Box No. VI Certain documents cited
- ☐ Box No. VII Certain defects in the international application
- ☒ Box No. VIII Certain observations on the international application

2. FURTHER ACTION

If a demand for international preliminary examination is made, this opinion will usually be considered to be a written opinion of the International Preliminary Examining Authority ("IPEA"). However, this does not apply where the applicant chooses an Authority other than this one to be the IPEA and the chosen IPEA has notified the International Bureau under Rule 66.1bis(b) that written opinions of this International Searching Authority will not be so considered.

If this opinion is, as provided above, considered to be a written opinion of the IPEA, the applicant is invited to submit to the IPEA a written reply together, where appropriate, with amendments, before the expiration of three months from the date of mailing of Form PCT/ISA/220 or before the expiration of 22 months from the priority date, whichever expires later.

For further options, see Form PCT/ISA/220.

3. For further details, see notes to Form PCT/ISA/220.

Name and mailing address of the ISA:



European Patent Office - P.B. 5818 Patentlaan 2
NL-2280 HV Rijswijk - Pays Bas
Tel. +31 70 340 - 2040 Tx: 31 651 epo nl
Fax: +31 70 340 - 3016

Authorized Officer

Kaumann, E

Telephone No. +31 70 340-3640



24

**WRITTEN OPINION OF THE
INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY**

International application No.
PCT/EP2004/004500

Box No. 1 Basis of the opinion

1. With regard to the language, this opinion has been established on the basis of the international application in the language in which it was filed, unless otherwise indicated under this item.
 - ☐ This opinion has been established on the basis of a translation from the original language into the following language , which is the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rules 12.3 and 23.1(b)).
2. With regard to any nucleotide and/or amino acid sequence disclosed in the international application and necessary to the claimed invention, this opinion has been established on the basis of:
 - a. type of material:
 - ☐ a sequence listing
 - ☐ table(s) related to the sequence listing
 - b. format of material:
 - ☐ in written format
 - ☐ in computer readable form
 - c. time of filing/furnishing:
 - ☐ contained in the international application as filed.
 - ☐ filed together with the international application in computer readable form.
 - ☐ furnished subsequently to this Authority for the purposes of search.
3. ☐ In addition, in the case that more than one version or copy of a sequence listing and/or table relating thereto has been filed or furnished, the required statements that the information in the subsequent or additional copies is identical to that in the application as filed or does not go beyond the application as filed, as appropriate, were furnished.
4. Additional comments:

**WRITTEN OPINION OF THE
INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY**

International application No.
PCT/EP2004/004500

Box No. II Priority

1. ☒ The following document has not been furnished:
 - ☒ copy of the earlier application whose priority has been claimed (Rule 43bis.1 and 66.7(a)).
 - ☐ translation of the earlier application whose priority has been claimed (Rule 43bis.1 and 66.7(b)).

Consequently it has not been possible to consider the validity of the priority claim. This opinion has nevertheless been established on the assumption that the relevant date is the claimed priority date.
2. ☐ This opinion has been established as if no priority had been claimed due to the fact that the priority claim has been found invalid (Rules 43bis.1 and 64.1). Thus for the purposes of this opinion, the international filing date indicated above is considered to be the relevant date.
3. Additional observations, if necessary:

Box No. V Reasoned statement under Rule 43bis.1(a)(i) 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

Box No. VIII Certain observations on the international application

The following observations on the clarity of the claims, description, and drawings or on the question whether the claims are fully supported by the description, are made:
see separate sheet

Re Item V

Reasoned statement with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

Reference is made to the following documents:

D1: WO 00/17245

D2: DE 30 29 211

D3: US 3 778 422

D4: EP 0 096 365

Subject-matter

Subject-matter of the present application is a process for the polymerisation of one or more monomers (preferably vinyl chloride) employing two polymerisation initiators of different reactivity, characterised by the amount and timing of the initiators' introduction being regulated such that the full cooling capacity of the polymerisation reactor is used. The second initiator has a half life time from 0,0001 to 1,0 hour at polymerization temperature. This second initiator is dosed at least partially after the start of the polymerization in an amount that at least 92 % of the cooling capacity is used for at least a period of time wherein at least 10 wt-% of the monomer is polymerized. The process supposedly improves the space-time yield of polymerisation, thus using the reactor under optimum conditions while, at the same time, avoiding the risk of run-away reactions (reactor overheating and auto-acceleration due to the released heat of reaction).

1. The present application does not meet the criteria of Article 33(1) PCT, because the subject-matter of claims 1 - 9 is not new in the sense of Article 33(2) PCT.

D1 discloses a polymerization process of vinyl chloride monomers with peroxides. In example F, two different peroxides, Trigonox EHP and Trigonox 187, which are also used in the examples of the present application, are used in an amount of 0,05 wt-% and 0,01 wt-%. Moreover, D1 relates to a suspension polymerization process using protective colloids.

Therefore, the subject-matter of present claims 1 to 9 lacks novelty regarding D1.

D2 discloses a vinyl chloride polymerisation using a catalyst mixture containing cumyl

per neodecanoate and a further peroxide group containing polymerisation initiator. The second initiator can be added batchwise or continuously. Page 10, line 5 to 22 discloses the use of protective colloids.

Claim 7 of D2 discloses the use of a peroxide mixture which fulfills the requirements of the present claims. On page 13, lines 6 to 9, D2 discloses that the described process is a contribution to the technical problem as described in the present application. Therefore, the subject-matter of present claims 1 to 9 lacks novelty regarding D2.

D3 discloses the polymerisation of vinyl halide with a mixture of an organic peroxy dicarbonate and an alkyl hydroperoxide (see col 2, lines 67 - 71). The polymerization is carried out in suspension (see col. 3, lines 24 to 31).

Therefore, the subject-matter of present claims 1 to 9 lacks novelty regarding D3.

D4 discloses in examples 3 -7 a process for the polymerization of vinyl chloride using two different peroxy compounds. Claims 4 - 10 of D4 disclose the ratio between the two catalysts. A suspension polymerization using protective colloids is disclosed on page 9, line 30 to page 10, line 33.

Therefore, the subject-matter of present claims 1 to 9 lacks novelty regarding D4.

2. The present application does not meet the criteria of Article 33(1) PCT, because the subject-matter of claims 1 - 9 does not involve an inventive step in the sense of Article 33(3) PCT.

Provided that novelty of claims 1-9 can be established with respect to the cited prior art, then evidence for an inventive step must also be provided with respect to the closest prior art, and not with respect to what is labelled "comparative" in the present application.

Moreover, it must be considered customary in the present field of technology to optimise the polymerisations with respect to their space-time yield, their overall yield, usage of peroxide initiator, etc. -see also D1, l. 4-9-, so that a mere variation of habitually modified parameters is unlikely to be recognisable as inventive in the absence of any technical effect, which must be substantiated.

3. Since the radical polymerization of olefin is an important industrial process, industrial applicability can be acknowledged to the present claims.

Re Item VIII

Certain observations on the International application

The application does not meet the requirements of Articles 5 and 6 PCT, because **claims 1 - 9 are not clear.**

1. In claim 1, the relative term "...safely usable amount..." has no well-recognised meaning and leaves the reader in doubt as to the precise meaning of the technical feature to which it refers, thereby rendering the definition of the subject-matter of claim 1 un-clear. This equally applies to dependent claims 2-9.

2. Moreover, from what can currently be understood as "...safely usable amount...", this parameter is likely to vary from reactor to reactor as well as with the given conditions in which the reaction is conducted (e.g. temperature, pressure). The applicant should therefore define according to which algorithm this amount has to be calculated in view of making sure that the teachings of the present application can be carried out by a person skilled in the art, Article 5 PCT.

3. Present claim 1 is unclear because the feature "such that at least 92 % of the maximum cooling capacity is used during at least a period of time wherein at least 10 % by weight of the monomer is polymerized" merely appears to describe the underlying technical problem and thus the result to be achieved (PCT Guidelines, Section IV, chapter III, 4.7).

It is not clear how this requirement can be achieved, if it is not the automatic result of the disclosed process.

TRATADO DE COOPERACION DE PATENTES
PCT
INFORME DE BUSQUEDA INTERNACIONAL
(PCT Artículo 18 y Reglas 43 y 44)

Referencia de Radicación del Agente o Solicitante ACD 2995 WO	PARA UNA POSTERIOR ACCION	Ver la forma PCT/ISA/220 como también, donde sea aplicable, el punto 5 más adelante
Solicitud Internacional No. PCT/EP2004/004500	Fecha de Radicación Internacional (día/mes/año) 27/04/2004	(Más reciente) Fecha prioritaria (día/mes/año) 01.05.2003
Solicitante AKZO NOBEL N. V.		

Este informe de búsqueda internacional ha sido preparado por esta autoridad de búsqueda internacional y se ha transmitido al solicitante de acuerdo con el artículo 18. Una copia se ha transmitido a la oficina internacional.

Este informe de búsqueda internacional tiene un total de 4 hojas

☒ Es también acompañada por una copia de cada documento del arts previo citado en este informe.

1. Bases del informe

a. Con respecto al idioma, la búsqueda internacional se llevo a cabo sobre la base de la solicitud internacional en el idioma en el cual se radico, a menos que se indique de otra manera bajo este punto.

☐ La búsqueda internacional se llevo a cabo sobre la base de una traducción de la solicitud internacional suministrada a esta autoridad (regla 23.1 (b))

b. ☐ con respecto a cualquier nucleótido y/o secuencia de aminoácidos divulgada en la solicitud internacional, ver el recuadro No. I.

2. ☐ Ciertas reivindicaciones no se encontraron en la búsqueda (ver el recuadro II)

3. ☐ Carente de unidad de invención (ver el recuadro III)

4. Con respecto a título,

☐ El texto se aprobó como lo pidió el solicitante

☒ El texto se ha establecido por esta autoridad para leerlo como sigue:

AUMENTO DEL RENDIMIENTO DEL REACTOR DE POLIMERIZACION USANDO UN SISTEMA INICIADOR ESPECIFICO

5. Con respecto al resumen,

☒ El texto se aprobó como lo pidió el solicitante

☐ El texto se ha establecido, de acuerdo con la regla 38.2 (b), por esta autoridad como aparece en el recuadro No. IV. El solicitante puede, dentro de un mes a partir de la fecha del correo de este informe de búsqueda internacional pedir los comentarios a esta autoridad.

6. Con respecto a los dibujos,

a. La figura de los dibujos a ser publicada con el resumen es la figura No. _____

☐ Como lo sugirió el solicitante.

☐ Como lo selecciono esta autoridad, porque el solicitante fallo al sugerir una figura.

☐ Como lo selecciono esta autoridad, porque esta figura caracteriza mejor la invención.

b. ☐ Ninguna de las figuras se publica con el resumen

TRATADO DE COOPERACION DE PATENTES

De la
AUTORIDAD DE BUSQUEDA INTERNACIONAL

PCT

Para:

AKZO NOBEL N. V.
Attn. Schalkwijk, Pieter C
Departamento de Propiedad Intelectual
(Dep. AIP)
P.O. Box 9300
NL-8800 SB Amhem
Países Bajos

NOTIFICACION DE TRANSMISION DEL INFORME DE BUSQUEDA INTERNACIONAL Y DE LA OPINION ESCRITA DE LA AUTORIDAD DE BUSQUEDA INTERNACIONAL, O LA DECLARACION

Referencia de Radicación del Agente o Solicitante ACD 2985 WO	Fecha de Correo (día/mes/año) 24/06/2004
Solicitud Internacional No. PCT/EP2004/004500	Para otra acción Ver los parágrafos 1 y 4 mas adelante
Solicitante AKZO NOBEL N. V.	Fecha de Radicación Internacional (día/mes/año) 27.04.2004

1. ☒ El solicitante aquí se notifica que el Informe Internacional de búsqueda y la opinión escrita de la autoridad de búsqueda internacional se ha establecido y se ha transmitido aquí con esta.

Radicación de enmiendas y declaración bajo el Artículo 19:

El solicitante se intitula, al él así lo desea, para enmendar las reivindicaciones de la solicitud internacional (ver Regla 46):

¿Cuándo? El límite de tiempo para radicación de tales enmiendas es normalmente 2 meses desde la fecha de transmisión del Informe Internacional de búsqueda; sin embargo, para mas detalles, vea las notas sobre la hoja acompañante.

¿Dónde? Directamente a la oficina internacional de WIPO, 34 Chemin des Colombettes
1211 Ginebra 20, Suiza, facsimil No.: (41-22) 740.1435

Para mas instrucciones detalladas ver las notas de la hoja acompañante

2. ☐ El solicitante aquí se notifica que no se ha establecido reporte de búsqueda internacional que establecerá que la declaración bajo el artículo 17 (2) (a) a ese efecto y la opinión escrita de la autoridad de búsqueda internacional son transmitidas aquí.

3. ☐ Con respecto a la protesta contra el pago de una(s) tasa(s) adicional(es) bajo la regla 40.2, el solicitante se notifica de

☐ La protesta junto con la decisión aquí ha sido transmitida a la oficina internacional junto con el petitorio del solicitante para los textos mas adelante o ambos la protesta y la decisión de ellas a las oficinas designadas.

☐ No se ha tomado ninguna decisión aun sobre la protesta; el solicitante se notificará tan pronto como se haga la decisión.

4. Advertencias

Un poco después de la expiración de 12 meses desde la fecha de prioridad, la solicitud internacional será publicada por la oficina internacional. Si el solicitante desea evitar o posponer la publicación debe hacer llegar a la oficina internacional una nota de información de la solicitud internacional o de la reivindicación prioritaria como se proporciona en las Reglas 60 bis.1 y 60 bis.3, respectivamente, antes de completar las preparaciones técnicas para la publicación internacional.

El solicitante puede hacer comentarios sobre una base informal sobre la opinión escrita de la autoridad de búsqueda internacional a la oficina internacional. La oficina internacional enviará una copia de tales comentarios a todas las oficinas designadas a menos que el informe de examen preliminar internacional haya sido o se haya establecido. Estos comentarios se deberán estar disponibles para el público pero no antes de la expiración de 30 meses desde la fecha prioritaria.

Dentro de los 19 meses desde la fecha prioritaria, pero solamente con respecto a algunas oficinas designadas, una demanda para el examen preliminar internacional puede ser radicada si el solicitante desea posponer la entrada a la fase nacional hasta 30 meses desde la fecha prioritaria (en algunas oficinas aun mas tarde); de otra manera, el solicitante debe, dentro de los 20 meses desde la fecha prioritaria, hacer los actos prescritos para entrar en la fase nacional antes de algunas oficinas designadas.

Respecto a otras oficinas designadas, el límite de tiempo de 30 meses (o mas tarde si se aplica aun si la demanda no se ha realizado dentro de los 19 meses).

Ver el anexo a la forma PCT/IB/301 y, para detalles a cerca de los límites de tiempo aplicables, oficina por oficina, ver la guía del solicitante PCT, volumen II, Capítulos nacionales y en el sitio de Internet WIPO

Nombre y Dirección de Correo de la Autoridad del Examen
Preliminar Internacional

Oficina Europea de Patentes – P.B.5818 Patentaan 2
NL-2280 HV Rijswijk
Tel. + 31 70 340-2040 Tlx 31 851 epo nl
Fax + 31 70 340-3018

Oficial autorizado

Jan Boon

NOTAS PARA LA FORMA PCT/ISA/220

Estas Notas intentan dar las instrucciones básicas concernientes a la radicación de las enmiendas bajo el Artículo 19. Las Notas están basadas en los requerimientos del tratado de cooperación de patentes, las Regulaciones y las Instrucciones Administrativas bajo ese Tratado. En caso de discrepancia entre estas Notas y aquellos requerimientos los últimos son aplicables. Para información más detallada, ver también la Guía del Solicitante PCT, una publicación de WIPO.

En estas Notas, "Artículo", "Regla", y "Sección" se refiere a las provisiones de PCT, las Regulaciones PCT y las Instrucciones Administrativas PCT respectivamente.

INSTRUCCIONES CONCERNIENTES A ENMIENDAS BAJO EL ARTICULO 19

El Solicitante tiene, después de haber recibido el informe de búsqueda internacional, una oportunidad para enmendar las reivindicaciones de la solicitud internacional. Deberá sin embargo ser enfatizado que, desde luego todas las partes de la solicitud internacional (reivindicaciones, descripción y dibujos) se pueden enmendar durante el procedimiento de examen preliminar internacional, es usualmente no necesario radicar las enmiendas de las reivindicaciones bajo el Artículo 19 excepto donde, e.g., el solicitante desea que lo último sea publicado para los propósitos de la protección provisional o tenga otra razón para enmendar las reivindicaciones antes de la publicación internacional. Además, se debe enfatizar que la protección provisional está disponible en algunos Estados solamente.

¿Qué partes de la solicitud internacional se pueden enmendar?

Bajo el Artículo 19, solamente las reivindicaciones se pueden enmendar.

Durante la fase internacional, las reivindicaciones se pueden enmendar (o posteriormente enmendar) bajo el Artículo 34 ante la autoridad del examen preliminar internacional. La descripción y los dibujos solamente se pueden enmendar bajo el Artículo 34 ante la autoridad del examen internacional.

Sobre la entrada a la fase nacional, todas las partes de la solicitud internacional se pueden enmendar bajo el Artículo 28 o, donde sea aplicable, Artículo 41.

¿Cuándo?

En los dos meses desde la fecha de transmisión del informe de búsqueda internacional o 16 meses desde la fecha prioritaria, cualquier límite de tiempo que expire de último. Se deberá notar, sin embargo, que las enmiendas se consideraran como que han sido recibidas dentro del tiempo si ellas son recibidas por la Oficina Internacional después de la expiración del límite de tiempo aplicable pero antes de completarse las preparaciones técnicas para la publicación internacional (Regla 48.1).

¿Dónde no radicar las enmiendas?

Las enmiendas solo pueden ser radicadas con la Oficina Internacional y no con la Oficina receptora ni la Autoridad de Búsqueda Internacional (Regla 48.2)

Cuando una demanda ha sido radicada para el examen preliminar internacional, ver abajo.

¿Cómo?

Ya sea por cancelar una o mas de las reivindicaciones completas, por adición de una o mas de nuevas reivindicaciones o por enmendar un todo de una o mas de las reivindicaciones como se radican.

Se debe presentar una hoja de reemplazo por cada hija de las reivindicaciones que, sobre la cuenta de una enmienda o enmiendas, difieren de la hoja originalmente radicada.

Todas las reivindicaciones que aparecen en una hoja de reemplazo deben ser numeradas con numerales arábigos. Donde una reivindicación se cancela, se requiere no renumerar las otras reivindicaciones. En todos los casos donde las reivindicaciones se renumeran, deben ser renumeradas consecutivamente (Instrucciones Administrativas, Sección 205 (b)).

Las enmiendas se deben hacer en el idioma en el cual la solicitud internacional se publica.

¿Qué documentos deben/pueden acompañar las enmiendas?

- Carta (Sección 205) (b)):

Las enmiendas deben ser presentadas con una carta

- La carta no debe ser publicada con la solicitud internacional y las reivindicaciones enmendadas. No se deberá confundir con la "Declaración bajo el Artículo 19 (1)" (ver abajo bajo "Declaración bajo el Artículo 19 (1)").

La carta debe ser en inglés o en francés, a la escogencia del solicitante. Si el idioma de la solicitud internacional es inglés, la carta debe estar en inglés; si el idioma de la solicitud internacional es francés, la carta debe estar en francés.

NOTAS PARA LA FORMA PCT/ISA/220 (Continuación)

La carta debe indicar las diferencias entre las reivindicaciones como se radican y las reivindicaciones como se enmiendan. Debe, en particular, indicar, en conexión con cada reivindicación que aparece en la solicitud internacional (se debe entender que esas indicaciones idénticas concernientes a algunas reivindicaciones se pueden agrupar), si

- (i) La reivindicación no se cambia;
- (ii) La reivindicación se cancela;
- (iii) La reivindicación es nueva;
- (iv) La reivindicación reemplaza una o mas reivindicaciones como se radicaron;
- (v) La reivindicación es el resultado de la división de una reivindicación como se radico.

Los siguientes ejemplos ilustran la manera en la cual las enmiendas se deben explicar en la carta acompañante:

1. [Donde originalmente hay 48 reivindicaciones y después de la enmienda de algunas reivindicaciones hay 51]: "Reivindicaciones 1 a 29, 31, 32, 34, 35, 37 a 48 reemplazada por las reivindicaciones enmendadas producen los mismos números; reivindicaciones 30, 33 y 36 no cambiadas; nuevas reivindicaciones 49 a 51 adicionadas".
2. [Donde originalmente hay 15 reivindicaciones y después de la enmienda de todas las reivindicaciones hay 11]: "las reivindicaciones 1 a 15 se reemplazan por la reivindicaciones enmendadas 1 a 11"
3. [Donde originalmente hay 14 reivindicaciones y las enmiendas consisten en cancelar algunas reivindicaciones y en añadir unas nuevas reivindicaciones]: "Reivindicaciones 1 a 6 y 14 no cambiadas; reivindicaciones 7 a 13 canceladas; reivindicaciones nuevas 15, 16 y 17 adicionadas" o "Reivindicaciones 7 a 13 canceladas, reivindicaciones nuevas 15, 16 y 17 adicionadas; todas las otras reivindicaciones no cambiadas".
4. [Donde se hacen varias clases de enmiendas]: "reivindicaciones 1-10 no cambiadas; reivindicaciones 11 a 13, 16 y 19 canceladas; reivindicaciones 14, 15 y 16 reemplazadas por la reivindicación enmendada 14; la reivindicación 17 se subdivide en las reivindicaciones enmendadas 15, 16 y 17; y se adicionan nuevas reivindicaciones 20 y 21".

"Declaración bajo el Artículo 19 (1)" (Regla 48.4)

Las enmiendas se pueden acompañar por una declaración explicando las enmiendas e indicando cualquier impacto que las enmiendas puedan tener sobre la descripción y los dibujos (Lo cual no puede ser enmendado bajo el Artículo 19 (1)).

La declaración será publicada con la solicitud internacional y las reivindicaciones enmendadas.

Debe estar en el idioma en el cual la solicitud internacional esta para publicación.

Se debe ser breve, no exceder de 500 palabras si es en ingles o si se traduce el ingles.

No se debe confundir con y no reemplazar la carta indicando las diferencias entre las reivindicaciones como se radican y como se enmiendan. Debe ser radicada en una hoja separada y debe estar identificada como tal por un encabezado, preferiblemente usando las palabras "Declaración bajo el Artículo 19 (1)".

No debe contener ningún comentario despectivo sobre el informe de búsqueda internacional o la relevancia de las citas contenidas en ese informe. Referencias a las citas, relevantes a una reivindicación dada, contenidas en el informe de búsqueda internacional se pueden hacer solamente en conexión con una enmienda de esa reivindicación

Consecuencias si una demanda para el examen preliminar internacional ha sido desde entonces radicada

Si, en el tiempo de radicación cualquier demanda bajo el Artículo 19, una demanda para el examen preliminar internacional ha sido presentada el solicitante debe preferiblemente, al mismo tiempo de la radicación de las demandas en la Oficina internacional, también radicar una copia de tales enmiendas en la Autoridad del Examen Preliminar Internacional (ver Regla 62.2 (a), primera sentencia).

Consecuencia con respecto a la traducción de la solicitud internacional para entrar en la fase nacional

La atención del solicitante esta puesta en el hecho de que, donde sobre la entrada en la fase nacional, una traducción de las reivindicaciones como enmendadas bajo el Artículo 19 puede ser suministrada a las Oficinas designada/elegida, en vez de, o en edición a, la traducción de las reivindicaciones como se radicaron

Para detalles adicionales sobre los requerimientos de cada Oficina designada/elegida, ver el volumen II de la Guia del Solicitante PCT.

INFORME DE BUSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional No.
PCT/EP2004/004500

A. CLASIFICACION DE LA MATERIA OBJETO		
IPC 7	C08F4/38	C08F14/08
	C08F2/18	B01J18/00
De acuerdo con la clasificación internacional de patentes (IPC) o ambas la clasificación nacional y IPC		
B. CAMPOS BUSCADOS		
Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguida de símbolos de clasificación)		
IPC 7 C08F B01J		
Otra documentación buscada además de la documentación mínima a la extensión que tales documentos están incluidos en los campos buscados		
Base de datos electrónica consultada durante la búsqueda internacional (nombre de la base de datos y, donde sea practicado, términos de búsqueda usados)		
EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data, PAJ		
C. DOCUMENTOS QUE SE CONSIDERAN RELEVANTES		
Categoría	Cita del documento, con indicación donde sea apropiado de los pasajes relevantes	Relevante para la reivindicación No.
X	WO 00/17245 A (AKZO NOBEL NV ; SCHUT JACOBUS (NL) ; WESTMIJZE HANS (NL) ; SWIETEN AN) 30 Marzo 2000 (2000-03-30) Citado en la solicitud * Documento completo, particularmente el ejemplo F *	1-9
X	DE 30 29 211 A (HOECHST AG) 18 Marzo 1982 (1982-03-18) Página 6, Línea 12 - Línea 31 Página 8, Línea 18 - Línea 24 Página 10, Línea 5 - Línea 22 Página 13, Línea 8 - Línea 13 Reivindicaciones, ejemplos	1-9
X	US 3 778 422 A (ROSEN M ET AL) 11 Diciembre 1973 (1973-12-11) Reivindicaciones	1-9

☒ Además documentos están listados en la continuación del recuadro C.		☒ Miembros de familia de patentes son listados en anexo	
* Categorías especiales de los documentos citados: "A" Documentos que definen el estado general del arte que no se considere que sea de relevancia "E" último documento pero publicado en o después de la fecha de radicación internacional. "L" Documento que puede causar dudas sobre la(s) reivindicación(es) o el que se cita para establecer la fecha de publicación de otra cita u otra razón especial (como se especifica). "O" Documentos que se refieren a una divulgación oral, uso, exhibición u otros medios. "P" Documento publicado antes de la fecha de radicación internacional pero mas tarde de la fecha de prioridad reivindicada.		"T" Último documento publicado después de la fecha de radicación internacional o de la fecha prioritaria y que no esta en conflicto con la solicitud pero se cita para entender el principio de la teoría que subraya la invención "X" Documento de relevancia particular; la invención reivindicada no puede considerarse novedosa o no puede ser considerada que involucre un nivel inventivo cuando el documento se toma solo "Y" Documento de relevancia particular; la invención reivindicada no se puede considerar que involucre un nivel inventivo cuando el documento esté combinado con uno o más de otros documentos, tal combinación es obvia para una persona versada en el arte. "Z" Miembro de documento de la misma familia de patentes	
Fecha al completar realmente la búsqueda internacional		Fecha del correo del informe internacional de búsqueda	
18 agosto 2004		24/08/2004	
Nombre y Dirección de Correo de la ISA		Oficial autorizado	
Oficina Europea de Patentes - P.B.5818 Patentaan 2 NL-2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31 70) 340-2040 Tx: 31 661 apo nl Fax(+ 31 70) 340-3018		Kaumann, E	

INF RME DE BUSQUEDA INTERNACI NAL

Solicitud internacional No.
PCT/EP2004/004500

C. (Continuación) DOCUMENTOS QUE SE CONSIDERAN RELEVANTES		
Categoría *	Cita del documento, con indicación donde sea apropiado de los pasajes relevantes	Relevante para la reivindicación No.
X	EP 0 088 365 A (AIR PROD & CHEM) 21 Diciembre 1983 (1983-12-21) Citado en la solicitud Página 5, Línea 9 – Línea 15 Página 7, Línea 17 – Página 9, Línea 8 Reivindicaciones; ejemplos 3-7	1-9

INFORME DE BUSQUEDA INTERNACIONAL
 Información sobre los miembros de la familia de patentes

Solicitud internacional No.
 PCT/EP2004/004500

Documento patente citado en el informe de búsqueda	Fecha de Publicación	Miembro(s) de la Familia de patentes	Fecha de Publicación
WO 0017245 A	30-03-2000	AU 758085 B2 AU 5882489 A BR 9913983 A CA 2344824 A1 CN 1323323 T WO 0017245 A1 EP 1124886 A1 HU 0104277 A2 ID 29411 A JP 2002528574 T NO 20011413 A PL 346757 A1 SK 3982001 A3 TR 200101491 T2 US 2002123591 A1 US 6384155 B1 ZA 200102333 A	02-01-2003 10-04-2000 03-07-2001 30-03-2000 21-11-2001 30-03-2000 22-08-2001 28-03-2002 30-08-2001 20-08-2002 03-05-2001 25-02-2002 03-12-2001 21-12-2001 05-08-2002 07-05-2002 20-06-2002
DE 3028211 A	18-03-1982	DE 3028211 A1	18-03-1982
US 3778422 A	11-12-1973	NINGUNO	
EP 0098385 A	21-12-1983	EP 0098385 A1 JP 59001516 A	21-12-1983 08-01-1984

de

TRATADO DE C OPERACION DE PATENTES

De la
AUTORIDAD DEBUSQUEDA INTERNACIONAL

PCT

OPINION ESCRITA DE LA
AUTORIDAD DE BUSQUEDA
INTERNACIONAL
(PCT REGLA 43 bis.1)

PARA:

Ver la forma PCT/ISA/220

Fecha de Correo
(día/mes/año) ver la forma PCT/ISA/220 (segunda hoja)

Referencia de Radicación del Agente o Solicitante ver la forma PCT/ISA/220		Para una acción posterior Ver parágrafo 2 abajo	
Solicitud Internacional No. PCT/EP2004/004500	Fecha de Radicación Internacional (día/mes/año) 27.04.2004	Fecha prioritaria (día/mes/año) 01.05.2003	
Clasificación Internacional de Patentes (IPC) o ambas clasificación Nacional y IPC C08F4/38, C08F14/08, C08F2/18, B01J19/00			
Solicitante AKZO NOBEL N. V.			

1. Esta opinión contiene indicaciones que se relacionan con los siguientes puntos:

- ☒ Recuadro No. I Bases de la opinión
- ☒ Recuadro No. II Prioridad
- ☐ Recuadro No. III No establecimiento de opinión con respecto a la novedad, nivel inventivo y aplicabilidad industrial
- ☐ Recuadro No. IV Carencia de unidad de invención
- ☒ Recuadro No. V Declaración razonada bajo la regla 43bis.1 (a) (i) con respecto a la novedad, nivel inventivo o aplicabilidad industrial; citas y explicaciones que soportan tal declaración.
- ☐ Recuadro No. VI Ciertos documentos citados
- ☐ Recuadro No. VII Ciertos defectos en la solicitud internacional
- ☒ Recuadro No. VIII Ciertas observaciones sobre la solicitud internacional

2. OTRAS ACCIONES

Si se hace una demanda del examen preliminar internacional, esta opinión usualmente se considerara sea una opinión escrita de la autoridad del examen de preliminar internacional ("IPEA"). Sin embargo, esto no se aplica cuando el solicitante escoge otra autoridad que sea de IPEA y la OPEA escogida tiene notificación de la Oficina Internacional bajo la Regla 68.1bis(b) que las opiniones escritas de la Autoridad de Búsqueda internacional no sean así consideradas.

Si esta opinión, como se suministró anteriormente, consideró ser una opinión escrita de IPEA, el solicitante es invitado a registrar al IPEA una replicación escrita junto, cuando sea apropiada, con enmiendas, antes de la expiración de los tres meses desde la fecha de correo de la forma PCT/ISA/220 o antes de la expiración de los 22 meses desde la fecha de prioridad, o cualquiera que expire mas tarde.

Para otras opciones, ver la forma PCT/ISA/220.

3. Para detalles adicionales, ver las notas a la forma PCT/ISA/220

Nombre y Dirección de Correo de la ISA Oficina Europea de Patentes – P.B.5818 Patentaan 2 NL-2280 HV Rijswijk – Países Bajos Tel. + 31 70 340-2040 Tlx 31 851 epo nl Fax + 31 70 340-3016	Oficial autorizado Kaumann, E Telefono No. +31 70 340-3640
---	--

82

Recuadro No. 1 Bases de la opinión

1. Con respecto al idioma, esta opinión esta basada en la solicitud internacional en el idioma en el cual fue radicada, a menos que se indique otra cosa bajo este punto.
☐ Esta opinión esta basada en una traducción desde el idioma original en el siguiente idioma, el cual es el idioma de traducción propuesto para los propósitos de la búsqueda internacional (bajo las reglas 12.3 y 23.1 (b)):

2. Con respecto a cualquier nucleótido y/o secuencia de aminoácidos divulgado en la solicitud internacional y necesario para la invención reivindicada, esta opinión se ha establecido con base en:
 - a. Tipo de material
 - ☐ Lista de secuencias
 - ☐ Tabla(s) relacionada(s) con la lista de secuencia(s)
 - b. Formato del material
 - ☐ En formato escrito
 - ☐ En forma legible en computador
 - c. Tiempo de radicación/entrega
 - ☐ Contenido en la solicitud internacional como se radico
 - ☐ Radicado junto con la solicitud internacional en una forma legible en computador
 - ☐ Entregado subsiguientemente a esta autoridad para los propósitos de búsqueda

3. ☐ En adición, en el caso que mas de una versión o copia de una lista de secuencias y/o tabla que la relacione se ha radicado o entregado, las declaraciones requeridas de esa información en copias subsiguientes o adicionales son idénticas a la de la solicitud como se radico y no va mas allá del alcance de la solicitud como se radico, como apropiada, donde se entrego.

4. Comentarios Adicionales:



Recuadro No. II Prioridad

1. ☒ El siguiente documento no ha sido entregado:
- ☒ Copia de la última solicitud cuya prioridad se reivindica (regla 43 bis.1 y 66.7 (a)).
- ☐ Traducción de la última solicitud cuya prioridad se reivindica (regla 43 bis.1 y 66.7 (a)).

Por lo tanto no ha sido posible considerar la validez de la reivindicación prioritaria. Esta opinión no se ha establecido sobre suposición que el dato relevante es la fecha prioritaria reivindicada.

2. ☐ Esta opinión se ha establecido como si no se hubiera reivindicado la prioridad debido al hecho de que la reivindicación prioritaria se ha encontrado inválida (reglas 43 bis.1 y 64.1). por lo tanto para los propósitos de esta opinión, la fecha de radicación internacional indicada anteriormente se considera esa la fecha relevante.
3. Observaciones necesarias, si son necesarias:

Recuadro No. V Declaración razonada bajo la Regla 43bis.1 (a) (i) con respecto a la novedad, y el inventivo o aplicabilidad industrial; citas y explicaciones que soportan tal 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	

2. Citas y explicaciones:

Ver la hoja separada

Recuadro No. VIII ciertas observaciones de la solicitud internacional

Hacen las siguientes observaciones, sobre la claridad de las reivindicaciones, descripción, y dibujos o sobre la pregunta si las reivindicaciones se soportan completamente por la descripción

Ver la hoja separada

Re ítem V

Declaración argumentada en consideración con la novedad, nivel inventivo o aplicabilidad industrial, citas y explicaciones que dan soporte a tal declaración.

Se hace referencia a los siguientes documentos:

D1: WO 00/17245

D2: DE 3029211

D3: US3 778 422

D4: EP 0 096 365

Materia objeto

La materia objeto de la presente solicitud es un proceso para la polimerización de uno o mas monómeros (preferiblemente cloruro de vinilo) que emplea dos iniciadores de polimerización de diferente reactividad, caracterizado porque la cantidad y tiempos de regulación de la introducción de los iniciadores siendo regulada de tal manera que se usa la capacidad de enfriamiento total del reactor de polimerización. El segundo iniciador tiene un tiempo de vida media de 0.0001 a 1,0 horas a la temperatura de polimerización. Este segundo iniciador se dosifica por lo menos parcialmente después del inicio de la polimerización en una cantidad tal que se utiliza por lo menos el 92% de la capacidad de enfriamiento en por lo menos un periodo de tiempo en donde por lo menos el 10% p del monómero se polimeriza.

El proceso supuestamente mejora el rendimiento espacio – tiempo de polimerización utilizando así el reactor bajo condiciones óptimas a la vez que, al mismo tiempo evita el riesgo de reacciones sin control (sobrecalentamiento del reactor y auto aceleración debidos al calor de reacción liberada).

90

1. La presente solicitud no reúne los criterios del Artículo 33 (1) PCT, porque la materia objeto de las reivindicaciones 1-9 no es nueva en el sentido del Artículo 33 (2) PCT.

D1 Divulga un proceso de polimerización de monómeros de cloruro de vinilo con peróxido. En el ejemplo F, se utilizan dos peróxidos diferentes, Trígonox EHP y Trígonox 187, los cuales también son utilizados en los ejemplos de la presente solicitud, se usan en una cantidad de 0.05% p y 0.01% p. más aun, D1 se refiere a un proceso de polimerización en suspensión utilizando coloides protectores.

Por lo tanto, la materia objeto de las reivindicaciones presentes 1 a 9 carece de novedad respecto de D1.

D2 Divulga una polimerización de cloruro de vinilo utilizando una mezcla catalizadora que contiene cumil-permeodecanoato y un grupo peróxido adicional que contiene el iniciador de la polimerización. El segundo iniciador se puede adicionar en la forma de lotes o continuamente. En la pagina 10, líneas 5 a 22 se divulga el uso de coloides protectores.

La reivindicación 7 de D2 divulga el uso de una mezcla de peróxidos la cual llena completamente los requerimientos de las reivindicaciones presentes. En la pagina 13 líneas 6 a 9, D2 divulga que el proceso descrito es una contribución al problema técnico que se describe en la presente solicitud.

Por lo tanto, la materia objeto de las presentes reivindicaciones 1 a 9 carece de novedad respecto de D2.

✓

D3 Divulga la polimerización de haluro de vinilo con una mezcla de un peróxidicarbonato orgánico y un hidroperóxido alquílico (ver col. 2, líneas 67 – 71). La polimerización se lleva a cabo en suspensión (ver col. 3, líneas 24 a 31).

Por lo tanto, la materia objeto de las reivindicaciones 1 a 9 carece de novedad respecto de D3.

D4 Divulga en los ejemplos 3 – 7 un proceso para la polimerización de cloruro de vinilo utilizando dos compuestos peróxi diferentes. Las reivindicaciones 4 – 10 de D4 divulgan la relación entre los dos catalizadores. En la pagina 9 se divulga una polimerización en suspensión utilizando coloides protectores, línea 30 a pagina 10, línea 33.

Por lo tanto, la materia objeto de las reivindicaciones presentes 1 a 9 carecen de novedad respecto de D4.

2. La presente solicitud no reúne los criterios del Artículo 33 (1) PCT, porque la materia objeto de las reivindicaciones 1-9 no involucra un nivel inventivo en el sentido del Artículo 33 (3) PCT.

Teniendo en cuenta que la novedad de las reivindicaciones 1-9 pueda ser establecida con respecto al arte previo citado, se debe también suministrar entonces evidencia para un nivel inventivo respecto del arte previo más cercano y no respecto de los que se denominan "comparativos" en la presente solicitud.

Mas aun se debe considerar usual en el campo presente de tecnología para optimizar las polimerizaciones con respecto a sus rendimientos espacio – tiempo, sus rendimientos totales, el uso de peróxido como iniciador, etc., - ver también D1, l. 4-9 – puesto que una mera variación de los parámetros habituales modificados

es imposible que pueda ser reconocida como inventiva en ausencia de cualquier efecto técnico el cual debe ser sustentado.

3. Teniendo en cuenta que la polimerización radical de olefinas es un proceso industrial importante, la aplicabilidad industrial se puede reconocer en las reivindicaciones presentes.

Re Ítem VIII

Ciertas observaciones sobre la solicitud Internacional.

Las solicitud no reúne los requerimientos de los Artículos 5 y 6 PCT, porque las reivindicaciones 1 – 9 no son claras.

1. En la reivindicación 1, el termino "... cantidad que se puede usar seguramente..." no tiene un significado bien reconocido y deja al lector en la duda sobre el preciso significado de la característica técnica a la cual se refiere, por lo tanto la definición que se da de la materia objeto de la reivindicación 1 no es clara. Esto aplica igualmente a las reivindicaciones dependientes 2-9.

2. Mas aun, a partir de lo que se pueda entender corrientemente como "... cantidad que se puede usar seguramente..." este parámetro probablemente varia de reactor a reactor así como también con las condiciones dadas en las cuales se hace la reacción (e.g. temperatura, presión). El solicitante por lo tanto debería definir de acuerdo a cual algoritmo tiene que ser calculada esta cantidad con el propósito de asegurar que las enseñanzas de la presente solicitud puedan ser llevadas a cabo por una persona versada en el arte, Artículo 5 PCT.

3. La reivindicación presente 1 no es clara porque la característica "tal que por lo menos 92% de la capacidad máxima de enfriamiento se usa durante por lo

menos un periodo de tiempo en donde por lo menos 10% en peso del monómero se polimeriza" parece meramente describir el problema técnico subrayado y por lo tanto el resultado a ser alcanzado (Guías PCT, sección IV, capítulo III, 4.7).

No es claro como se puede alcanzar este requerimiento, si este no es un resultado automático del proceso divulgado.

PCT

REQUEST

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

For receiving Office use only

PCT/EP2004/004500

International Application No.

27 APR 2004

(27.04.2004)

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 2995 WO

Box No. I TITLE OF INVENTION

Increased polymerization reactor output by using a specific initiating system

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
NL-6824 BM Arnhem
The Netherlands

ALREADY SENT
BY FAX

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
NL-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.

CONFIRMATION COPY

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> MEULENBRUGGE, Lambertus de Gemeint 11 NL-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> 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	
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 NL-7424 AH Deventer The Netherlands ALREADY SENT BY FAX	This person is: ☐ applicant only ☒ applicant and inventor ☐ inventor only <i>(If this check-box is marked, do not fill in below.)</i> Applicant's registration No. with the Office
State (that is, country) of nationality: BE	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> VAN SWIETEN, Andreas Petrus Reinaldstraat 6 NL-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> 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	
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> Applicant's registration No. with the Office
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.	

Sheet No. 3....

Box No. V DESIGNATIONS

The filing of this request constitutes under Rule 4.9(a), the designation of all Contracting States bound by the PCT on the international filing date, for the grant of every kind of protection available and, where applicable, for the grant of both regional and national patents.

However,

- ☐ DE Germany is not designated for any kind of national protection
- ☐ KR Republic of Korea is not designated for any kind of national protection
- ☐ RU Russian Federation is not designated for any kind of national protection

(The check-boxes above may be used to exclude (irrevocably) the designations concerned in order to avoid the ceasing of the effect, under the national law, of an earlier national application from which priority is claimed. See the Notes to Box No. V as to the consequences of such national law provisions in these and certain other States.)

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) 01 May 2003 (01.05.2003)	03076390.8		EP	
item (2)		ALREADY SENT BY FAX		
item (3)				

- ☐ 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) ☐ 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 / EP.....

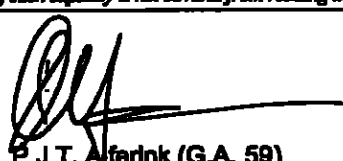
Request to use results of earlier search; reference to that search (if an earlier search has been carried out by or requested from the International Searching Authority):

Date (day/month/year)	Number	Country (or regional Office)
01 May 2003	03076390.8	EP

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: (a) In paper form, the following number of sheets: request (including declaration sheets) : 4 description (excluding sequence listing and/or tables related thereto) : 17 claims : 2 abstract : 1 drawings : : Sub-total number of sheets : 24 sequence listing : : tables related thereto : : <i>(for both, actual number of sheets if filed in paper form, whether or not also filed in computer readable form; see (c) below)</i> Total number of sheets : 24 (b) ☐ only in computer readable form (Section 801(a)(i)) (i) ☐ sequence listing (ii) ☐ tables related thereto (c) ☐ also in computer readable form (Section 801(a)(ii)) (i) ☐ sequence listing (ii) ☐ tables related thereto Type and number of carriers (diskette, CD-ROM, CD-R or other) on which are contained the ☐ sequence listing: ☐ tables related thereto: <i>(additional copies to be indicated under items 9(ii) and/or 10(ii), in right column)</i>	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): 1. ☒ fee calculation sheet : 1 2. ☐ original separate power of attorney : : 3. ☐ original general power of attorney : : 4. ☒ copy of general power of attorney; reference number, if any: G.A. 58. : 1 5. ☐ statement explaining lack of signature : : 6. ☐ priority document(s) identified in Box No. VI as item(s): : : 7. ☐ translation of international application into (language): : : 8. ☐ separate indications concerning deposited microorganism or other biological material : : 9. ☐ sequence listing in computer readable form (indicate type and number of carriers) (i) ☐ copy submitted for the purposes of international search under Rule 13ter only (and not as part of the international application) : : (ii) ☐ (only where check-box (b)(i) or (c)(i) is marked in left column) additional copies including, where applicable, the copy for the purposes of international search under Rule 13ter : : (iii) ☐ together with relevant statement as to the identity of the copy or copies with the sequence listing mentioned in left column : : 10. ☐ tables in computer readable form related to sequence listing (indicate type and number of carriers) (i) ☐ copy submitted for the purposes of international search under Section 802(b-quater) only (and not as part of the international application) : : (ii) ☐ (only where check-box (b)(ii) or (c)(ii) is marked in left column) additional copies including, where applicable, the copy for the purposes of international search under Section 802(b-quater) : : (iii) ☐ together with relevant statement as to the identity of the copy or copies with the tables mentioned in left column : : 11. ☐ other (specify): : :	Number of items
Figure of the drawings which should accompany the abstract:	Language of filing of the international application: English	
Box No. X SIGNATURE OF APPLICANT, AGENT OR COMMON REPRESENTATIVE <i>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).</i>  P.J.T. Aferink (G.A. 58)		

For receiving Office use only	
1. Date of actual receipt of the purported international application: 27 APR 2004 (27. 04. 2004)	2. Drawings: ☐ received: ☐ not received:
3. Corrected date of actual receipt due to later but timely received papers or drawings completing the purported international application:	6. ☐ Transmittal of search copy delayed until search fee is paid
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 /	For International Bureau use only Date of receipt of the record copy by the International Bureau:

Para uso de la Oficina receptora únicamente

PCT
PETITORIO

El abajo firmante, pide que la presente Solicitud Internacional sea tramitada de conformidad con el Tratado de Cooperación en materia de Patentes.

Solicitud Internacional No. PCT/EP 200 4 / 004500
27 ABR 2004 Fecha de radicación Internacional (27 04 04)
OFICINA DE PATENTES EUROPEA SOLICITUD INTERNACIONAL PCT Nombre de la oficina receptora y "Solicitud Internacional PCT".
Referencia al expediente del solicitante o del mandatario (si se desea) (como máximo, 12 caracteres) ACD2996 WO

recuadro no. I título de la invención		
Reactor de polimerización de capacidad aumentada para utilizar con un sistema iniciador específico.		
Recuadro No. II SOLICITANTE ☐ Esta persona también es inventor		
Nombre y dirección: (apellido seguido del nombre; si se trata de una persona jurídica, la designación oficial completa. En la dirección deben figurar el código postal y el nombre del país. El país de la dirección indicada en este recuadro, es el Estado de domicilio del solicitante si no se indica más abajo El Estado de domicilio). Akzo Nobel N.V Velperweg 76 N.L. -6824 BM arnhem Países Bajos	No. de teléfono: + 31 26 366 2984	
	No. de facsimila + 31 26 366 4086	
	No. de teleimpresora	
	No. de registro del solicitante en la Oficina	
Estado de nacionalidad (nombre del Estado) N L	Estado de domicilio: N L	
Esta persona es solicitante para propósitos de ☐ todos los Estados designados ☒ todos los Estados designados salvo los Estados Unidos de América ☐ los Estados Unidos de América únicamente ☐ los Estados indicados en el recuadro suplementario		
Recuadro No. III OTRO(S) SOLICITANTE(S) Y/O (OTRO(S) INVENTOR(ES))		
Nombre y dirección: (Apellido seguido del nombre; en caso de una persona jurídica, la designación oficial completa. En la dirección deben figurar el código postal y el nombre del país. El país de la dirección indicada en este recuadro, es el estado de domicilio del solicitante si no se indica más abajo el Estado de domicilio). WESTMIJZE, Hans Buró. Boreellaan 1 N.L. 7437 BB Bathmen Países Bajos	Esta persona es, ☐ Solicitante únicamente ☒ Solicitante e inventor ☐ Inventor únicamente (si se marca esta casilla, no se debe rellenar lo que sigue).	
	No. de registro del solicitante en la Oficina	
	Estado de nacionalidad: (nombre del Estado) N L	Estado de domicilio: (nombre del Estado) N L
	Esta persona es solicitante para propósitos de ☐ todos los Estados designados ☐ todos los Estados designados salvo los Estados Unidos de América ☒ los Estados Unidos de América únicamente ☐ los Estados indicados en el recuadro suplementario	
☒ Los demás solicitantes y/o (demás) inventores se indican en una hoja a continuación.		
Recuadro No. IV MANDATARIO O REPRESENTANTE COMÚN; O DIRECCIÓN PARA LA CORRESPONDENCIA		
La persona abajo identificada, se designa/ha sido designada para actuar en nombre del/ De los solicitantes (s) ante las administraciones internacionales competentes como ☒ mandatario ☐ representante común		
Nombre y dirección: (apellido seguido del nombre, si se trata de una persona jurídica, la designación oficial completa. En la dirección deben figurar el código postal y el nombre del país) Schalkwijk, Pieter Cornelis Akzo Nobel N.V. Departamento de Propiedad Intelectual (Dep. AIP) P. O. Box 9300 N. L 6800 SB Arnhem Países Bajos	No. de teléfono + 31 26 366 2984	
	Nombre de facsimila + 31 26 366 4086	
	No. de teleimpresora	
	No. de registro del solicitante en la Oficina	
☐ Dirección para la correspondencia: Márquese esta casilla cuando no se nombra/se haya nombrado ningún mandatario o representante común y el espacio de arriba se utilice en su lugar para indicar una dirección especial a la que debe enviarse la correspondencia		

Hoja No.

Continuación de recuadro No. III OTRO(S) SOLICITANTE(S) Y/U OTRO(S) INVENTOR(ES)*Si ninguno de los siguientes sub-recuadros se usa, esta hoja no deberá ser incluida en el peticionario*

Nombre y dirección: (Apellido seguido del nombre; en caso de una persona jurídica, la designación oficial completa. En la dirección deben figurar el código postal y el nombre del país. El país de la dirección indicada en este recuadro, es el estado de domicilio del solicitante si no se indica más abajo el Estado de domicilio.

MEULENBRUGGE, Lambertus
de Gemeint 11
N.L. -6931 HZ Westervoort
Países Bajos

Esta persona es,

☐ Solicitante únicamente☒ Solicitante e inventor☐ Inventor únicamente (si se marca esta casilla, no se debe rellenar lo que sigue).

No. de registro del solicitante en la Oficina

Estado de nacionalidad: (nombre del Estado)
N.L.Estado de domicilio: (nombre del Estado)
N.L.Esta persona es
solicitante para
propósitos de☐todos los Estados
Designados☐todos los Estados designados salvo
los Estados unidos de América☒los Estados Unidos de
América únicamente☐los Estados indicados en el
recuadro suplementario

Nombre y dirección: (Apellido seguido del nombre; en caso de una persona jurídica, la designación oficial completa. En la dirección deben figurar el código postal y el nombre del país. El país de la dirección indicada en este recuadro, es el estado de domicilio del solicitante si no se indica más abajo el Estado de domicilio.

VANDUFFEL, Koen Antón Kornelis
Stevinhof 18
N.L. -7424 AH Deventer
Países Bajos

Esta persona es,

☐ Solicitante únicamente☒ Solicitante e inventor☐ Inventor únicamente (si se marca esta casilla, no se debe rellenar lo que sigue).

No. de registro del solicitante en la Oficina

Estado de nacionalidad: (nombre del Estado)
BEEstado de domicilio: (nombre del Estado)
N.L.Esta persona es
solicitante para
propósitos de☐todos los Estados
Designados☐todos los Estados designados salvo
los Estados unidos de América☒los Estados Unidos de
América únicamente☐los Estados indicados en el
recuadro suplementario

Nombre y dirección: (Apellido seguido del nombre; en caso de una persona jurídica, la designación oficial completa. En la dirección deben figurar el código postal y el nombre del país. El país de la dirección indicada en este recuadro, es el estado de domicilio del solicitante si no se indica más abajo el Estado de domicilio.

VAN SWIETEL, Andreas Petrus
Reina Ldstraat 6
N.L. -6883 HM Velp
Países Bajos

Esta persona es,

☐ Solicitante únicamente☒ Solicitante e inventor☐ Inventor únicamente (si se marca esta casilla, no se debe rellenar lo que sigue).

No. de registro del solicitante en la Oficina

Estado de nacionalidad: (nombre del Estado)
N.L.Estado de domicilio: (nombre del Estado)
N.L.Esta persona es
solicitante para
propósitos de☐todos los Estados
Designados☐todos los Estados designados salvo
los Estados unidos de América☒los Estados Unidos de
América únicamente☐los Estados indicados en el
recuadro suplementario

Nombre y dirección: (Apellido seguido del nombre; en caso de una persona jurídica, la designación oficial completa. En la dirección deben figurar el código postal y el nombre del país. El país de la dirección indicada en este recuadro, es el estado de domicilio del solicitante si no se indica más abajo el Estado de domicilio.

Esta persona es,

☐ Solicitante únicamente☐ Solicitante e inventor☐ Inventor únicamente (si se marca esta casilla, no se debe rellenar lo que sigue).

No. de registro del solicitante en la Oficina

Estado de nacionalidad: (nombre del Estado)

Estado de domicilio: (nombre del Estado)

Esta persona es
solicitante para
propósitos de☐todos los Estados
Designados☐todos los Estados designados salvo
los Estados unidos de América☐los Estados Unidos de
América únicamente☐los Estados indicados en el
recuadro suplementario☐ Otros solicitantes y/o (otros) inventores se indican en otra hoja a continuación

Recuadro No. V DESIGNACIONES

La radicación de este petitorio constituye bajo la Regla 4.9 (a), la designación de todos los estados contratantes unidos por el PCT en la fecha internacional de radicación para otorgar cualquier clase de protección disponible y, donde es aplicable para la otorgar ambas patentes Regional y Nacional.

Sin embargo,

- ☐ DE Alemania no esta designada para cualquier clase de protección nacional
- ☐ KR Republica de Corea no esta designada para ninguna clase de protección nacional
- ☐ RU La Federación Rusa no esta designada para ninguna clase de protección nacional

(Las casillas anteriores se pueden utilizar para excluir irrevocablemente las designaciones concernientes con el propósito de evitar que case el efecto, bajo la ley nacional de una solicitud nacional reciente de cuya prioridad se reivindica. Ver en las notas del recuadro No. V lo relacionado con las consecuencias de tales provisiones de la ley nacional en estos y otros ciertos estados.)

Recuadro No. VI REVINDICACIÓN DE PRIORIDAD

Se reivindica la prioridad de las siguientes solicitudes recientes.

Fecha de radicación de la solicitud mas reciente (dia/mes/año)	Número de la Solicitud mas reciente	Si la solicitud mas reciente es:		
		Solicitud nacional: País o miembro de WTO	Solicitud regional: * Oficina regional	Solicitud Internacional: Oficina receptora
Punto (1) 01 Mayo 2003 (01.05.2003)	03078390.8		EP	
Punto (2)				
Punto (3)				

☐ En el recuadro suplementario, se incluyen reivindicaciones de prioridad adicional.

Se ruega a la Oficina receptora, que prepare y transmita a la Oficina Internacional, una copia certificada de la solicitud anterior de las solicitudes anteriores (sólo si la solicitud anterior ha sido presentada ante la oficina que a los fines de la presente solicitud internacional es la Oficina receptora) identificada (a) como anteriormente:

☐ Todos los Puntos ☒ Punto (1) ☐ Punto (2) ☐ Punto (3) ☐ Otros ver Recuadro suplementario

* Si la solicitud mas reciente es una solicitud ARIPO, se indicará al menos un Estado miembro del Convenio de París para la protección de la Propiedad Industrial o un Miembro de la Organización Mundial del Comercio para el que ha sido radicada la solicitud mas reciente (Regla 4.10 b) ii):.....

Recuadro No. VII AUTORIDAD DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Elección de la Autoridad encargada de la búsqueda internacional (Si dos o más autoridades de búsqueda internacional son competentes para efectuar la búsqueda internacional, indíquese el nombre de la Autoridad elegida; se puede utilizar el código de dos letras):

ISA / EP

Petición para que se utilicen los resultados de la búsqueda mas reciente: referencia a esa búsqueda (si una búsqueda mas reciente ha sido realizada por o pedida a la Autoridad de búsqueda internacional):

Fecha (dia/mes/año) Número País (u Oficina regional)
01 Mayo 2003 03078390.8 EP

Recuadro No. VIII DECLARACIONES

Las siguientes declaraciones están contenidas en los Recuadros No. VIII) (i) a (v) (marque las casillas aplicables mas abajo e indique en la columna derecha el numero de cada tipo de declaración:

- ☐ Recuadro No. VIII (i) Declaración sobre la identidad del inventor.
- ☐ Recuadro No. VIII (ii) Declaración sobre el derecho del solicitante, en la fecha de presentación internacional, para solicitar y que le sea concedida una patente
- ☐ Recuadro No. VIII (iv) Declaración del inventor (solamente para propósitos de la designación en los Estados Unidos de América
- ☐ Recuadro No. VIII. i) Declaración sobre las divulgaciones no perjudiciales o las excepciones a la Falta de novedad

Recuadro No. IV LISTA DE VERIFICACIÓN; IDIOMA DE RADICACION		
La presente solicitud internacional contiene:		Número de puntos
La solicitud internacional contiene:		
a. En formato de papel, el siguiente número de hojas:		
petitorio (incluidas las hojas de declaración)	4	
descripción (excluida la parte de lista de secuencias y/o tablas relacionadas con ellas):	17	
reivindicaciones:	2	
resumen:	1	
dibujo:		
Número subtotal de hojas:		24 hojas
Lista de secuencias		
Tablas relacionadas con ellas: (para ambos, número real de hojas, si se radicaron en formato de papel, si o no también se radicaron en formato legible por computador; ver c) abajo)		
Número total de hojas:		24 hojas
b) ☐ Solamente en formato legible en computador (sección 801 (a) (ii))		
i) ☐ Listado de secuencias		
ii) ☐ Tablas relacionadas con ellas		
c) ☐ También forma legible en computador (sección 801 (a) (ii))		
i) ☐ Listado de secuencias		
ii) ☐ Tablas relacionadas con ellas		
Tipo y número de soportes (disquete, CD-ROM, CD-R u otros) en los cuales esta contenida la:		
☐ Listado de secuencias		
☐ Tablas relacionadas con ellas		
(las copias adicionales se deben de indicar bajo los puntos 9. ii) y/o 10 ii), en la columna de la derecha):		
Figura de los dibujos que debe acompañar el resumen:		Idioma de radicación de la solicitud internacional
		Español
Recuadro No. X FIRMA DEL SOLICITANTE O DEL MANDATARIO O DEL REPRESENTANTE COMÚN		
Junto a cada firma, indicar el nombre del firmante y la capacidad en la cual firma la persona (si tal capacidad no es obvia al leer el petitorio).		
P.J.T. Altierink (G.A. 59)		
Para uso de la Oficina receptora únicamente		
1. Fecha efectiva de recepción efectiva de la pretendida solicitud internacional:		2. Dibujos:
27 ABR 2004 (27.04.2004)		☐ recibidos:
3. Fecha corregida de recepción efectiva en razón de la recepción ulterior pero dentro del plazo, de documentos o de dibujos que Completen la pretendida solicitud internacional:		☐ no recibidos
4. Fecha de recepción, dentro del plazo, de las correcciones Requeridas según el Artículo 11.2) del PCT:		
5. Autoridad internacional de búsqueda (si dos o mas son competentes):		6. ☐ Transmisión de la copia para la Búsqueda diferida hasta que se Pague la tasa de búsqueda.
ISA /		
Para uso de la Oficina Internacional únicamente		
Fecha de recepción de la copia registrada por la Oficina Internacional:		

(19) World Intellectual Property
Organization
International Bureau



(43) International Publication Date
11 November 2004 (11.11.2004)

PCT

(10) International Publication Number
WO 2004/096871 A1

- (51) International Patent Classification⁷: C08F 4/38, 14/06, 2/18, B01J 19/00
- (74) Agent: SCHALKWIJK, Pieter, Cornelis; Akzo Nobel N.V., Intellectual Property Department (Dept. AIP), P.O. Box 9300, NL-6800 SB Arnhem (NL).
- (21) International Application Number: PCT/EP2004/004500
- (81) Designated States (unless otherwise indicated, for every kind of national protection available): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, 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, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (22) International Filing Date: 27 April 2004 (27.04.2004)
- (25) Filing Language: English
- (26) Publication Language: English
- (30) Priority Data: 03076390.8 1 May 2003 (01.05.2003) EP
- (84) Designated States (unless otherwise indicated, for every kind of regional protection available): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (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, Hans [NL/NL]; Burg. Borellaan 1, NL-7437 BB Bathmen (NL). MEULENBRUGGE, Lambertus [NL/NL]; De Gemeint 11, NL-6931 HZ Westervoort (NL). VAN-DUFFEL, Koen, Antoon, Kornelis [BE/NL]; Stevinhof 18, NL-7424 AH Deventer (NL). VAN SWIETEN, Andreas, Petrus [NL/NL]; Reinaldstraat 6, NL-6883 HM Velp (NL).
- 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.

(54) Title: INCREASED POLYMERIZATION REACTOR OUTPUT BY USING A SPECIFIC INITIATOR SYSTEM

(57) Abstract: The invention pertains to a process to polymerize one or more monomers wherein at most 90%w/w of a safely useable amount of a first initiator is used and a second initiator is dosed at least after the start of the polymerization, in an amount such that essentially the full cooling capacity of the polymerization reactor is used, resulting in a cost efficient process to make polymers, particularly polymers comprising polymerized vinyl chloride.

INCREASED POLYMERIZATION REACTOR OUTPUT BY USING A SPECIFIC INITIATOR SYSTEM

The present invention relates to a process to polymerize one or more monomers
5 in a reactor with a certain cooling capacity, wherein said cooling capacity is
limiting the space-time yield of the reactor.

DE-OS-1 570 963 discloses to dose an initiator, optionally mixed with a solvent,
to the mixture to be polymerized via a stream of water. The organic peroxides
10 that are exemplified in this patent application are peroxydicarbonates and acetyl-
cyclohexyl-sulfonyl-peroxide (ACSP). This process of DE-OS-1 570 963 was
found to solve a number of problems in the industry. However, the process still
suffers from insufficient control of the heat peak of the polymerization reaction
and a related less than optimal space-time yield of the reactor due to cooling
15 capacity restrictions. Accordingly, a different process not suffering from these
drawbacks is desired.

Similarly, EP-A-0 096 365 discloses how a peroxide is added in three parts during
the polymerization. Again, difficulties in controlling the heat that is subsequently
20 generated are reported.

JP-A-07082304 discloses a process wherein a first peroxide is used at the start
of the polymerization. Later in the process, when a reflux condenser is used as
an additional cooling device, a second peroxide is dosed to the reactor to more
25 efficiently use the additional cooling capacity of the condenser. Only a limited
amount of the second peroxide can be used due to the fact that the first peroxide
is still used in a conventional amount. By doing so the polymerization time is
reduced from 5 hours and 3 minutes for the conventional process, in which only
the first peroxide is used, to 4 hours and 17 minutes for the process wherein
30 additionally the second peroxide is dosed. Although a significant improvement
over the prior art, the time gain is still considered less than desired. Even higher
time-space yield gains are being looked for.

CONFIRMATION COPY

104

of the polymerization and a second initiator, which is less temperature stable than the first initiator that is added at the start, said second initiator having a half-life from 0.0001 hour to 1.0 hour at the polymerization temperature, is dosed to the polymerizing mixture in an amount, and preferably at a varying rate, such that at
5 least 92, preferably at least 96, more preferably at least 98% of the maximum cooling capacity is used during at least a period of time wherein at least 10 % by weight (%w/w), preferably 20%w/w, more preferably at least 30%w/w, most preferably at least 40%w/w of the monomer is polymerized. Preferably the second initiator is dosed in such a way that the maximum cooling capacity is used
10 in a period of time wherein at least 10 % by weight (%w/w), preferably 20%w/w, more preferably at least 30%w/w, most preferably at least 40%w/w of the monomer is polymerized, whereby the actual temperature of the polymerizing mixture is kept at the desired temperature plus or minus 0.2°C, because the more the maximum cooling capacity is being used, the more efficient is the
15 polymerization process. The dosing of the second initiator in conjunction with the use of the first initiator allows for an unprecedented i) accurate control of the polymerization rate and related polymerization heat generation (and, accordingly, also the polymerization temperature) by controlling the peroxide dosing rate, ii) space-time yield of the reactor, and iii) very economic initiator usage.

20

If the amount of initiator being added at the start of the polymerization is carefully chosen and the second initiator is dosed according to the invention, then it is furthermore found possible to significantly reduce or remove the run-away safety margins that were necessary in the conventional process and the process can
25 actually run at such a rate that the heat of polymerization is very close to, or it may even temporarily exceed, the cooling capacity, without that such a run-away is observed. In this respect, reference is made to JP-A-07082304 (see Example 1) in which conventional safety margins are being maintained of more than 15% of the total cooling capacity. In a process according to the invention the actual
30 temperature of the reacting mixture typically does not reach a temperature that is more than 6°C above the desired polymerization temperature. Preferably, the overshoot of the temperature of the polymerization mixture is less than 4°C, more

than 0.02 %w/w, all based on the weight of the monomer that is polymerized in the process.

It is noted that WO 00/17245 discloses a process wherein initiators are dosed to a polymerization reactor at temperatures where essentially all the initiators have a half-life of from 0.05 to 1.0 hour. In non-prepublished application PCT/EP02/14518 extremely fast organic initiators with a half-life from 0.0001 hour to 0.050 hour at the polymerization temperature are used to give an 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. However, these processes were found to require the use of high amounts of the fast or extremely fast peroxides because the initiator efficiency is below that of a conventional peroxide that is dosed at the start. With the present process, the amount of fast or extremely fast peroxide that is used is lower than the amount as disclosed in WO 00/17245 and PCT/EP02/14518. Also the total amount of active oxygen as needed in the present process, compared to the process of WO 00/17245 and PCT/EP02/14518 with the same polymerization time, was found to be reduced. Therefore, the present process is more economical and yields a polymer with less decomposition products of the initiator, hence a product with improved organoleptic properties, particularly smell. Also, it is known that residual decomposition products typically having a molecular weight of less than 250 Dalton may lead to fogging (the decomposition products evaporate from the resin and condense on another surface), which is undesired. Also, a rework of Example F of WO 00/17245 showed that only after 2.9 hours after the start of the heat-up, and only for an instant, the maximum cooling capacity was used. It was furthermore observed that the present process allows for a better distribution of the initiators over the monomer, which, particularly when the polymerization is a dispersion polymerization, such as an emulsion or suspension polymerization, results in a polymer with improved properties. Particularly the molecular weight and/or the molecular weight distribution of the polymer and/or the number of fish-

more preferably at least 40%, and most preferably at least 60%, of all monomer used in the process is polymerized.

In the process according to the invention, one or more initiators may be used as the second initiator, preferably the initiators are selected from organic peroxides, however, they may also be selected from conventional azo-initiators. Preferred examples of peroxides to be used as a second initiator in the process according to the invention are the following:

- 1,1,3,3-tetramethylbutylperoxy methoxy acetate, or hexanoyl pivaloyl peroxide for polymerization reactions at 35-70°C, preferably 40-65°C.
 - diisobutanoylperoxide, bis(tert-butylperoxy) oxalate or 2,2-bis(2,2-dimethylpropanoylperoxy)-4-methyl pentane, for polymerization reactions at 40-85°C, preferably 45-80°C.
 - α -cumyl peroxyneodecanoate, 2-(2,2-dimethylpropanoylperoxy)-2-(2-ethylhexanoylperoxy)-4-methyl pentane or 2,4,4-trimethylpentyl-2-peroxyneodecanoate, at polymerization temperatures of 53-99°C, preferably 60-95°C, and
 - tert-amyl, tert-butyl peroxyneodecanoate or peroxydicarbonates, at polymerization temperatures of 62-107°C, preferably 75-100°C.
- Other peroxides may also be used. Their half-lives can be determined by conventional thermal decomposition studies in monochlorobenzene, as well-known in the art (see for instance the brochure "Initiators for high polymers" with code 10737 obtainable from Akzo Nobel). The term polymerization temperature as used herein is used in its conventional connotation and represent the average temperature in the period in which the majority of the monomer is polymerized. In case of doubt, it is the average temperature in the polymerization period in which not the first and not the last 5% of the monomer is polymerized.

Preferably, the first initiator that is added at the start of the polymerization, meaning when up to 10% of the monomer has polymerized, preferably when up to 5% of the monomer has polymerized, more preferably when up to 2% of the

Preferably, the second initiator that is dosed during the polymerization has a half-life (when measured in monochlorobenzene at the polymerization temperature) of from 0.0001 hour to 1.0 hour. More preferably, essentially all second initiator that is used has a half-life of 0.0005 to 0.8 hour, even more preferably 0.001 to 0.5 hour, most preferably 0.005 to 0.35 hour. The second 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 second initiator may be a single initiator or a mixture of several initiators. If a mixture is used, all initiators of said mixture should fulfill the half-life requirement. If a mixture of second initiators is used, then preferably all initiator of the mixture is less temperature stable than the first initiator. If the first initiator is a mixture of initiators, then it is preferred that the second initiator is less temperature stable than all initiators in said mixture. If both the first and second initiator consists of a mixture of initiators, then it is preferred that the most thermally stable initiator of the second mixture is less stable than the least stable initiator of the first mixture.

20

In a preferred embodiment, the invention relates to a process wherein the polymerization mixture is formulated at a temperature below the reaction (polymerization) temperature and subsequently heated to reach said desired reaction temperature. In such a cold-start process the first initiator is added at the start as defined above. However, in such a process it can be beneficial to add also some of the more reactive second initiator during the heat-up phase, since it boost the heat up of the reaction mixture. Preferably, from 0 - 80 % by weight (%w/w), more preferably 5 - 40 %w/w, most preferably 5 - 20 %w/w, of the peroxide, based on the total weight of the second initiator used during the polymerization, is present at the start of the heating-up phase, while the remainder is dosed over a period of at least 1, preferably 2, and more preferably 2-4 hours, depending on the polymerization time. More preferably, the remainder

30

- minutes, preferably up to 60 minutes, and more preferably up to 45 minutes, and with a minimum duration of 1 minute, preferably of 5 minutes, more preferably of 10 minutes, from 1 to 60% w/w, preferably from 5 to 40% w/w, of all second 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) in an amount and at a rate to control the polymerization in such a way that at least 92, preferably at least 96, more preferably at least 98% of the maximum cooling capacity is used during at least a period of time wherein at least 10 % by weight (%w/w), preferably 20%w/w, more preferably at least 30%w/w, most preferably at least 40%w/w of the monomer is polymerized. Typically, this means that a variable dosing rate is used in the second step.
- 15 The total amount of first and second 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 1 %w/w of initiator, more specifically 0.01-0.5 %w/w, based on the weight of the monomer(s) to be polymerized, is used.
- 20 The part of the second initiator that is dosed to the reactor can be 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.
- 25 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 a suitable solvent is isododecane. 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
- 30

- 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.
- 5 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.
- 10 It is noted that, due to the use of the more stable first initiator, it is not preferred to conduct the present process such that 80% or more of all monomer is polymerized within a period of 2 hours. With such short polymerization times the amount of residual first initiator would be too high.
- 15 The polymerization process can be conducted either 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. Preferably, the present process is a mass, suspension or
- 20 emulsion process. More preferably it is a suspension polymerization process. Most preferably it is a batch suspension process. 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-buffer(s), etc. may be present. Depending on
- 25 the type of polymer desired, each of the above-mentioned processes may be preferred.
- One or more protective colloids can be used in the process of the invention. Examples of suitable protective colloids are protective colloids such as polyvinyl
- 30 alcohols (PVAs), which may, for example, be (partially) saponified polyvinyl acetates with a degree of hydrolysis of at least 40%, more preferably 60%, and most preferably 82%, and a degree of hydrolysis of at most 90%, more
-

The amount of protective colloid to be used in the process according to the invention is within the lower ranges as conventionally used in polymerization processes. Typically, this range has a lower limit of 0.01% w/w of protective colloid and more preferably 0.02% w/w, and an upper limit of 1% w/w of protective colloid, preferably 0.3% w/w, and most preferably 0.15% w/w, based on the weight of the monomer(s) to be polymerized, is used. When it is said that protective colloid and initiator are added at the same time, it is meant to include not only processes wherein initiator and protective colloid are added simultaneously or together, but also processes wherein initiator and protective colloid are added or dosed in an alternating way or sequentially in random order at the polymerization temperature (each being dosed at least twice). Also it is encompassed in the process of the present invention to dose at least part of the colloid just prior to the pressure drop.

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 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 peroxide, more preferably less than 40 ppm, and most preferably, less than 25 ppm of peroxide, 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.

25

Experimental

Experiments are carried out according a standard suspension polymerisation process, using a 10 l Buchi reactor provided with one baffle; three flat-bladed stirrers at three levels, a pressure transducer, a vinyl chloride (VCM) feed line, a nitrogen purge line, a peroxide feed line and a peroxide injection point. The reactor is charged with 4700 g of demineralized water, 40.2 g of a 5 % solution of

The amount of polymer as obtained is presented as the yield on monomer (yield). The table furthermore presents some properties of the resulting polymer. P_{sd} is the average polymer particle size, and DOP is a measure for the porosity of the polymer. The time till pressure drop (CPT) as well as the time till the pressure had dropped to a value two bars below the pressure at the start of the pressure drop is also reported as a measure of the polymerization rate.

Experiment	T _x EHP (ppm)	T _x 187 (ppm)	T incr (°C)	Yield (%)	P _{sd} (μm)	DOP (%)	CPT (min)	Time to -2 bar (min)
A	656	0	0	83.4	155.3	25.9	197	226
B	656	310	6.0	89.1	154.8	24.8	139	170
1	500	410	0.8	86	153.6	25.5	146	177
2	400	450	0	86.3	161.1	25.5	154	184

From these results it follows that much faster polymerization rates are attainable without that a run away of the reaction mixture temperature is observed, when compared to conventional processes.

The PVC resulting from Experiments 1 and 2 had good organoleptic properties.

7. A process according to any one of claims 1-6 wherein the amount of the second initiator that is used is at least 0.01% by weight, based on the weight of the monomer that is polymerized.
- 5 8. A process according to any one of claims 1-7 wherein the total amount of first and second initiator is 0.01 to 1 %w/w, based on the weight of the monomer that is polymerized.
- 10 9. A process according to any one of claims 1-7 wherein the polymerization reactor has a volume of 15 m³ or more.
-

INTERNATI NAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/004500

113

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08F4/38 C08F14/06 C08F2/18 B01J19/00

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 B01J

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, CHEM ABS Data, PAJ

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 * whole document, particularly example F *	1-9
X	DE 30 29 211 A (HOECHST AG) 18 March 1982 (1982-03-18) page 6, line 12 - line 31 page 8, line 16 - line 24 page 10, line 5 - line 22 page 13, line 6 - line 13 claims; examples	1-9
X	US 3 778 422 A (ROSEN M ET AL) 11 December 1973 (1973-12-11) claims	1-9
-/-		

☒ 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.

Z document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

16 August 2004

Date of mailing of the international search report

24/08/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 851 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3018

Authorized officer

Kaumann, E

114

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/004500

114

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0017245	A	30-03-2000	AU 756065 B2	02-01-2003
			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
			ID 29411 A	30-08-2001
			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
			ZA 200102333 A	20-06-2002
DE 3029211	A	18-03-1982	DE 3029211 A1	18-03-1982
US 3778422	A	11-12-1973	NONE	
EP 0096365	A	21-12-1983	EP 0096365 A1	21-12-1983
			JP 59001516 A	06-01-1984

118

(12) SOLICITUD INTERNACIONAL PUBLICADA BAJO EL TRATADO DE COOPERACION DE PATENTES (PCT)

(18) Organización de propiedad
Intellectual Mundial
Oficina Internacional

(43) Fecha de publicación internacional
11 Noviembre 2004 (11.11.2004)

PCT

(10) numero de publicación internacional
WO 2004/096871 A1

(51) Clasificación de la patente internacional⁷
14/06,2/18,B01J 19/00 C08F 4/38

(21) Numero de solicitud internacional: PCT/EP2004/004500

(22) Fecha de radicación internacional:
27 Abril 2004 (27.04.2004)

(25) Idioma de radicación: ingles

(26) Idioma de publicación: ingles

(30) Fecha prioritaria:
03076390.8 1 de Mayo 2003 (01.05.2003) EP

(71) solicitante (para todos los estados designados excepto US): AKZO NOBEL, N.V. [NL/NL]; Valpenweg 76, NL-6824 BM Arnhem (NL)

(72) Inventores; y

(75) Inventores / solicitantes (para US solamente): WESTMIJZE, Hans [NL/NL]; Burg. Boreelkan 1, NL-7437 BB Bethmen (NL). MEULENBRUGGE, Lambertus [NL/NL]; De Gemeint 11, NL-6831 HZ Westervoort (NL). VANDUFFEL, Koen, Antoon, Kornelius [BE/NL]; Stevinhof 18, NL-7424 AH Deventer (NL). VAN SWIETEN, Andreas, Petrus [NL/NL]; Reinaldstraat 6, NL-6883 HM Velp (NL).

(74) Agente: SCHALKWILK, Pieter, Cornelia, Akzo Nobel N.V. Departamento de propiedad Intellectul (Dpto. AIP), P.O. Box 9300, NL-6800 SB Arnhem (NL).

(81) Estados designados (a menos que se indique de otra manera, para cada clase de protección nacional disponible): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, 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, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Estados designados (a menos que se indique de otra manera, para cada clase de protección regional disponible): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SI, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasia (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), Europa (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publicado:
- Con el Informe Internacional de búsqueda

Para códigos de dos letras y otras abreviaturas, refiérase a la "notas de guía sobre códigos y abreviaturas" que aparecen al principio de cada entrega regular de la gaceta PCT

(54): TITULO: AUMENTO DEL RENDIMIENTO DEL REACTOR DE POLIMERIZACIÓN USANDO UN SISTEMA INICIADOR ESPECIFICO

(57): RESUMEN: La invención pertenece a un proceso para polimerizar uno o mas monómeros donde se usa a lo sumo 80%p/p de la cantidad utilizable seguramente de el un primer iniciador y un segundo iniciador se dosifica por lo menos después del inicio de la polimerización, en una cantidad tal que esencialmente se usa la capacidad completa de enfriamiento del reactor de polimerización, resultando en un proceso eficiente en costo para hacer polímeros, particularmente polímeros que comprenden cloruro de vinilo polimerizado.

**AUMENT DEL RENDIMIENTO DEL REACTOR DE POLIMERIZACION
USANDO UN SISTEMA INICIADOR ESPECIFICO.**

La presente invención se relaciona con un proceso para polimerizar uno o más
5 monómeros en un reactor con una cierta capacidad de enfriamiento, en donde
dicha capacidad de enfriamiento está limitando el rendimiento espacio-tiempo del
reactor.

DE-OS-1 570 963 divulga la dosificación un iniciador, mezclado opcionalmente
10 con un solvente, a la mezcla a ser polimerizada vía una corriente de vapor de
agua. Los peróxidos orgánicos que se ejemplifican en esta patente son
peroxidicarbonatos y acetil-ciclohexil-sulfonil-peróxidos (ACSP). Se encontró que
el proceso de DE-OS-1 570 963 resuelve un número de problemas en la industria.
Sin embargo, el proceso aún adolece de control insuficiente del pico de calor de la
15 reacción de polimerización y de un rendimiento espacio-tiempo relacionado menos
que óptimo del reactor debido a las restricciones en la capacidad de enfriamiento.
En consecuencia, es deseable un proceso diferente que no sufra de éstos
inconvenientes.

20 Similarmente, EP-A-0 096 365 divulga como un peróxido se adiciona en tres
partes durante la polimerización. De nuevo, se reportan las dificultades en el
control del calor que se genera subsiguientemente.

JP-A-07082304 divulga un proceso en donde se usa un primer peróxido al inicio
25 de la polimerización. Más tarde en el proceso, cuando se usa el condensador de
reflujo como un dispositivo adicional de enfriamiento, se dosifica un segundo
peróxido al reactor para utilizar más eficientemente la capacidad adicional de
enfriamiento del condensador. Solamente se puede usar una cantidad limitada del
segundo peróxido debido al hecho que el primer peróxido se utiliza aún en una
30 cantidad convencional. Haciendo esto el tiempo de polimerización se reduce de 5

horas y tres minutos para el proceso convencional, en el cual solamente se usa el primer peróxido, a 4 horas y 17 minutos para el proceso en donde adicionalmente se dosifica el segundo peróxido. Aun cuando es una mejora significativa sobre el arte previo, aun se considera que el tiempo ganado es menor que el deseado.

5 Aun se busca rendimiento espacio-tiempo más alto.

Además, los procesos antes mencionados del arte previo no son muy adecuados para incrementar el rendimiento espacio-tiempo de reactores de polimerización muy grandes, particularmente aquellos de por lo menos 15 m³, mas
10 particularmente aquellos de por lo menos m³ donde los márgenes de seguridad se mantienen para prevenir el contenido de la polimerización de "que a vayan a fuera" significando que debido al acceso de desarrollo de calor el contenido del reactor se calienta por encima de la temperatura puesta, causando que se descomponga mas del peroxido convencional, lo cual causa que la tasa de polimerización se
15 incremente además, por lo tanto ocurre auto aceleración hasta tal punto que el contenido del reactor se para o se vacía o se romperá el reactor.

La presente invención se refiere a un nuevo proceso donde estos problemas han sido resueltos largamente. Mas particularmente, nosotros encontramos que por
20 selección de la cantidad apropiada de iniciador que se dosifica al inicio de la polimerización y las condiciones de dosificación apropiadas para la adición subsiguiente del iniciador, es posible obtener una reacción de polimerización donde la tasa de polimerización se puede controlar muy bien y por lo tanto el calor de polimerización se puede mantener con la máxima capacidad de enfriamiento,
25 permitiendo el rendimiento espacio - tiempo optimo del reactor, muy eficiente utilización de peroxido, t muy bajos niveles de peroxido residual en la resina después de la polimerización. Además, el hecho de que se dosifique menos de un primer iniciador convencional en el arranque de la polimerización, se encontró que la distribución de dicho primer iniciador sobre el monómero fue mejorada.
30 Especialmente para suspensión y para el proceso de polimerización de la

emulsión esto se encontró que producía en las partículas de polímero menos defectos, como ojos de pescado, que se consideran se causan por una muy alta concentración de peróxido en una gota de monómero. Este efecto también además se puede aumentar por medir ambos el iniciador y el coloide protector al mismo tiempo. Adicionalmente, la porosidad del polímero se puede mejorar y controlar mejor con la selección del coloide protector apropiado y la manera como el coloide protector y/o el peróxido se dosifican.

El nuevo proceso se caracteriza porque, comprado a un proceso que se lleva acabo a la máxima tasa con todo el iniciador adicionado en el inicio de la polimerización, solamente arriba del 90% en moles de dicho iniciador (o mezcla de iniciadores) se adicionan en el inicio de la polimerización y un segundo iniciador, que es menos estable a la temperatura que el primer iniciador se adiciona en ese comienzo, dicho segundo iniciador tiene una vida media desde 0.0001 horas a 1.0 hora a la temperatura de polimerización se dosifica a la mezcla de polimerización en una cantidad, y preferiblemente a una tasa que varia, en por lo menos 92, preferiblemente en por lo menos 96, mas preferiblemente en por lo menos 98% de la capacidad máxima de enfriamiento se utiliza durante al menos un periodo de tiempo donde al menos 10% en peso (%w/w), preferiblemente 20%w/w, mas preferiblemente al menos 30%w/w, mas preferiblemente al menos 40%w/w del monómero se polimeriza. Preferiblemente el segundo iniciador se dosifica de tal manera que se utiliza la máxima capacidad de enfriamiento en un periodo de tiempo donde al menos 10% en peso (%w/w), preferiblemente 20%w/w, mas preferiblemente al menos 30%w/w, mucho mas preferiblemente al menos 40%w/w del monómero se polimeriza, donde la temperatura real de la mezcla de polimerización se mantiene a la temperatura deseada mas o menos 0.2°C, a causa de que se utiliza la máxima capacidad de enfriamiento, es mas eficiente el proceso de polimerización. La dosificación del segundo iniciador en conjunción con el uso del primer iniciador permite hacer algo sin precedentes i) un control preciso de la tasa de polimerización y una relación de generación de calor de

polimerización (y, de acuerdo con esto, también la temperatura de polimerización) por controlar la tasa de dosificación del peróxido, ii) el rendimiento espacio – tiempo del reactor, y iii) utilización muy económica del iniciador.

- 5 Si la cantidad de iniciador que se adiciona en el inicio de la polimerización se escoge cuidadosamente y el segundo iniciador se dosifica de acuerdo con la invención, por lo tanto es además posible encontrar que se reducen significativamente o se remueven los márgenes de pérdida de seguridad que son necesarios en el proceso convencional y el proceso se puede correr a una tasa tal
- 10 que el calor de polimerización es muy cercano a, o puede ser a un temporalmente excedida, la capacidad de enfriamiento, sin que se observe una corrida hacia fuera. A este respecto, se hace referencia a JP-A-07082304 (ver ejemplo 1) en la cual los márgenes de seguridad se han mantenido a más del 15% de la capacidad de enfriamiento total. En un proceso de acuerdo con la invención la temperatura
- 15 real de la mezcla reaccionante típicamente no alcanza la temperatura que es más de 6°C por encima de la temperatura de polimerización deseada. Preferiblemente, el sobrepaso de la temperatura de la mezcla de polimerización es menos de 4°C, mas preferiblemente es menos de 2°C, a un mas preferiblemente es menos de 1°C. Mucho más preferiblemente, la temperatura real de la mezcla de
- 20 polimerización se mantiene a la temperatura deseada más o menos 0.2°C.

La cantidad de iniciador a agregar en el inicio de la polimerización debe ser a lo sumo 90% en peso (%w/w) de la cantidad máxima de dicho iniciador que se puede utilizar en el proceso idéntico que se corre a la máxima capacidad de enfriamiento

25 y donde la temperatura no excede de la temperatura puesta debido a un exceso de calor de polimerización. Si se utiliza más de la cantidad máxima de dicho iniciador, el calor de polimerización supera la capacidad transferencia de calor del reactor y el contenido del reactor se calentará hasta una temperatura por encima de la máxima temperatura de polimerización que se pueda alcanzar. Por lo tanto

30 tal sobrepaso en la temperatura causará una rápida descomposición del iniciador,

vno

120

la temperatura puede aún incrementarse además, por encima de un punto donde la reacción se descontrola y llegue a ser no controlable y peligrosa. Por esta razón la cantidad máxima de iniciador es la cantidad utilizable de manera segura. Preferiblemente es a lo sumo 80%w/w de dicha cantidad utilizable seguramente, mas preferiblemente a lo sumo 70%w/w, y mas preferiblemente a lo sumo 65%w/w. es mejor una baja cantidad del primer iniciador para controlar la tasa de polimerización (y, por lo tanto, el calor de polimerización) durante el proceso. Preferiblemente al menos 2%w/w, más preferiblemente por lo menos 5%w/w, mucho más preferiblemente por lo menos 10%w/w se usa de dicha cantidad utilizable seguramente del primer iniciador.

Se señala que el termino "capacidad máxima de enfriamiento" se usa aquí en su significado convencional, siendo la cantidad de calor que se puede remover de la mezcla de reacción de polimerización cuando 1) dicha mezcla de reacción tiene una temperatura igual a la temperatura de polimerización prefijada, 2) la capacidad de enfriamiento esta en un máximo nivel bajo las condiciones de polimerización normales (típicamente la situación donde el medio de enfriamiento fluye a la tasa máxima a su temperatura mas baja bajo condiciones normales de polimerización).

La cantidad del segundo iniciador que se utiliza es preferiblemente por lo menos 0.01% en peso (%w/w), mas preferiblemente por lo menos 0.015%w/w, y mucho mas preferiblemente mas de 0.02%w/w, todo basado en el peso del monómero que se polimeriza en el proceso.

Se señala que WO 00/017245 divulga un proceso donde los iniciadores son dosificados al reactor de polimerización a temperaturas donde esencialmente todos los iniciadores tienen una vida media desde 0.05 a 1.0 horas. En una solicitud no prepublicada PCT/EP02/14518 iniciadores orgánicos extremadamente rápidos con vidas medias desde 0.0001 horas a 0.050 horas a la temperatura de polimerización se utilizan para dar un control mejorado de la tasa de

121

polimerización, altas tasas de polimerización, permitiendo un aumento del rendimiento espacio – tiempo de los reactores de polimerización, y resulta en un proceso que produce un polímero con muy bajos niveles residuales de iniciador.

Sin embargo estos procesos se puede encontrar que requieren el uso de altas

5 cantidades de peróxidos rápidos o extremadamente rápidos porque la eficiencia del iniciador es baja a la dosificación del peróxido convencional en el inicio. Con el

presente proceso, la cantidad que se usa de peróxido rápido o extremadamente rápido es mas baja que la cantidad como se divulga en WO 00/17245 y

PCT/EP02/14518. También la cantidad total de oxígeno activo necesaria en el

10 presente proceso, comparado con el proceso de WO 00/17245 y PCT/EP02/14518

con el mismo tiempo de polimerización se encontró que era reducido. Por lo tanto,

el presente proceso es más económico y produce un polímero con menos

productos de descomposición del iniciador. Por lo tanto un producto con

propiedades organolépticas mejoradas, particularmente olfativas. También, se

15 conoce que los productos residuales de descomposición típicamente tienen un

peso molecular de menos de 250 Dalton que permiten hacer niebla (los productos

de descomposición se evaporan de la resina y se condensan sobre otras

superficies), lo cual es no deseado. También, una reelaboración del trabajo del

ejemplo F de WO 00/17245 mostró que solamente después de 2.9 horas después.

20 del inicio del calentamiento y solamente por un instante, se uso la máxima

capacidad de enfriamiento. Además se observó que el proceso presente permite

una mejor distribución de los iniciadores sobre el monómero, lo cual, es particular

cuando la polimerización es una polimerización por dispersión, tal como una

emulsión o una polimerización en suspensión, resulta en un polímero con

25 propiedades mejoradas. Particularmente el peso molecular y/o la distribución del

peso molecular del polímero y/o el número de ojos de pescado (que resultan de la

polimerización de una gota de monómero cuando una concentración muy alta de

peróxido esta presente) se encontró mejorada.

122

El proceso de acuerdo con la invención es pre-eminentemente adecuado para polimerizar mezclas de monómeros que comprenden monómero de cloruro de vinilo (VCM). Preferiblemente, el proceso de acuerdo con la invención involucra la polimerización de mezclas de monómeros que comprenden al menos 50% en peso (%w/w) de VCM, basado en el peso total de todo el monómero. Los comonómeros que se pueden utilizar son los de tipo convencional e incluyen cloruro de vinilideno, acetato de vinilo, etileno, propileno, acrilonitrilo, estireno, y (met)acrilatos. Mas preferiblemente, por lo menos 80%w/w del(os) monómero(s) al ser polimerizados son hechos de VCM mientras que en el proceso mas preferido el monómero consiste esencialmente de VCM. Como se conoce en el arte, la temperatura de polimerización de tales procesos en una gran extensión determina el peso molecular de la resina resultante.

Se debe entender que la palabra "dosificación" se usa para describir el paso de adición del iniciador a la mezcla de reacción de polimerización a las condiciones de polimerización. La dosificación se puede hacer intermitentemente durante la polimerización, significa esto que por lo menos dos porciones del iniciador se adicionan a la mezcla de reacción, o puede ser continuo, significando esto que para un cierto periodo de tiempo el iniciador se adiciona continuamente a la mezcla de reacción o cualquier combinación de estas técnicas. Ejemplos de una combinación de tales técnicas incluye, por ejemplo, un proceso donde el iniciador se adiciona primero continuamente, luego la adición se para, y luego se adiciona continuamente otra vez. Si se selecciona una operación intermitente, hay por lo menos 2, preferiblemente por lo menos 4, mas preferiblemente por lo menos 10, y mucho mas preferiblemente por lo menos 20 momentos a la temperatura de polimerización en la cual el iniciador se dosifica. Mucho mas preferiblemente, el peroxido se dosifica continuamente y/o intermitentemente desde el inicio de la reacción de polimerización, preferiblemente después de por lo menos 5%, menos preferido después de por lo menos 10%, aun menos preferido después de por lo menos 20% del(os) monómero(s) ha sido siempre polimerizado y donde durante el

123

periodo de dosificación. de por lo menos 2, preferiblemente por lo menos 5, mas preferiblemente de por lo menos 10%, mas preferiblemente al menos 20%, mas preferiblemente al menos 40%, y mucho mas preferiblemente al menos 60%, de todo el monómero utilizado en el proceso se polimeriza.

5

En el proceso de acuerdo con la invención, uno o mas iniciadores se pueden usar como un segundo iniciador, preferiblemente los iniciadores se seleccionan de peróxidos orgánicos, sin embargo, se pueden también seleccionar de iniciadores azoconvencionales. Ejemplos preferidos de peróxidos a ser utilizados como un

10 segundo iniciador en el proceso de acuerdo con la invención son los siguientes:

- Acetato de 1,1,3,3 - tetrametilbutilperoxi metoxi o peroxido de hexanoil pivaloil para reacciones de polimerización a 35-70°C, preferiblemente 40-65°C.
- Diisobutanoil peroxido, oxalato de bis(ter-butilperóxido) o 2,2-bis(2,2-dimetilpropanoilperóxi)-4-metil pentano, para reacciones de polimerización
- 15 a 40-85°C, preferiblemente a 45-80°C.
- α -cumil peróxineodecanoato, 2-(2,2-dimetilpropanoilperóxi)-2-(2-etilhexanoilperóxi)-4-metil pentano o 2,4,4-trimetilpentil-2-peróxineodecanoato, a temperaturas de polimerización de 53-99°C,
- 20 preferiblemente 60-95°C, y
- Ter-amil-ter-butil peróxineodecanoato o peroxidicarbonatos a temperaturas de polimerización de 62-107°C, preferiblemente 75-100°C.

También se pueden utilizar otros peróxidos. Sus vidas medias se pueden determinar por estudios de descomposición térmica convencional en

25 monoclorobenceno, como es bien conocido en el arte (ver por ejemplo el catalogo "iniciadores para polímeros altos con código 10737 que se puede obtener de Akzo Nobel). El termino temperatura de polimerización como aquí se usa se utiliza en su connotación convencional y representa la temperatura promedio en el periodo en el cual la mayoría del monómero se polimeriza. En

30 caso de duda, esta es la temperatura promedio en el periodo de polimerización

124

en el cual no se ha polimerizado el primer monómero ni el 5% del último monómero.

Preferiblemente, el primer iniciador que se adiciona al inicio de la polimerización, cuando significativamente hasta el 10% del monómero se ha polimerizado, preferiblemente cuando hasta el 5% del monómero se ha polimerizado, mas preferiblemente cuando hasta el 2% del monómero se ha polimerizado, aun mas preferiblemente hasta cuando el 1% se ha polimerizado, lo mas preferiblemente es cuando esencialmente nada del monómero aun ha sido polimerizado, tiene un tiempo de vida media (cuando se mide en monoclorobenceno a la temperatura de polimerización) de entre 0.1 hora hasta 10.0 horas. Mas preferiblemente, esencialmente todo el peroxido que se adiciona al inicio tiene un tiempo de vida media de 0.2 a 5.0 horas, aun mas preferiblemente de 0.4 a 2.0 horas, lo mas preferiblemente de 0.5 a 1.0 horas.

El primer iniciador puede ser una mezcla de iniciadores proporcionados tal que el peso de vida media promedio de los iniciadores en la mezcla esta en intervalo entre 0.1 – 10 horas. Como se dijo, el primer iniciador debería tener un tiempo de vida media mayor que el del segundo iniciador (a la temperatura de polimerización). Los primeros iniciadores preferidos incluyen α -cumil peróxineodecanoato, 2-(2,2-dimetilpropanoilperóxi)-2-(2-etilhexanoilperóxi)-4-metil pentano, 2,4,4-trimetilpentil 2-2peroxineodecanoato, 3-hidróxi-1,1-dimetilbutil peróxineodecanoato, ter-mil poeróxineodecanoato, ter-butil peróxineodecanoato, peroxidicarbonatos (e.g. di-(2-etilhexil)peróxidicarbonato y di-(secbutil)peróxidicarbonato), ter-butil peróxineoheptanoato, ter-butilperóxi pivalato, ter-amil peróxi pivalato, y dilauroil peróxido.

Se señala que cuando se usa el termino "temperatura de polimerización", esta es la temperatura a la cual la mayoría de todo el monómero (i.e. mas del 50% p/p, preferiblemente mas del 60% p/p, lo mas preferiblemente mas del 75% p/p del monómero que esta siendo polimerizado) es polimerizado. Se conoce que la

125

125

temperatura de polimerización fijada puede variar con el tiempo. Se conoce que las variaciones de la temperatura de polimerización para las polimerizaciones del cloruro de vinilo incluyen una temperatura intencionadamente más alta cuando se inicia la polimerización y/o una temperatura mas alta sobre la caída de presión, ambas utilizadas para aumentar la capacidad del reactor. Si se aplica una variación en la temperatura de polimerización, la temperatura de polimerización se considera que es la temperatura promedio durante todo el tiempo desde el momento que se alcanza la temperatura de polimerización hasta la caída de presión. También se señala que en el proceso de la presente invención la temperatura de polimerización se fija durante el inicio y en las etapas de la caída de presión puede ser más alta que la temperatura fijada de polimerización.

Preferiblemente, el segundo iniciador que se dosifica durante la polimerización tiene un tiempo de vida media (cuando se mide en monoclorobenceno a la temperatura de polimerización) de entre 0.0001 horas hasta 1.0 horas. Mas preferiblemente, esencialmente todo el segundo iniciador que se usa tiene un tiempo de vida media de 0.0005 a 0.8 horas, aun mas preferiblemente de 0.001 a 0.5 horas, lo mas preferiblemente de 0.005 a 0.35 horas. El segundo iniciador puede ser un sistema de iniciación redox. Para tales sistemas redox, el tiempo de vida media del sistema redox es el tiempo de vida media que se mida cuando todos los componentes del sistema están presentes. Sin embargo, en vista del hecho que los sistemas redox típicamente contienen metales pesados y/o agentes reductores indeseados, los iniciadores de la presente invención no son tales sistemas redox de iniciación. Si se utiliza una mezcla, todos los iniciadores de dicha mezcla deben cumplir totalmente los requerimientos de tiempo de vida media. Si se utiliza una mezcla de segundos iniciadores, entonces preferiblemente todo el iniciador de la mezcla es menos estable a la temperatura que el primer iniciador. Si el primer iniciador es una mezcla de iniciadores, entonces se prefiere que el segundo iniciador sea menos estable a la temperatura que todos los iniciadores en dicha mezcla. Si ambos el primero y segundo iniciador consisten de

526

126

una mezcla de iniciadores, entonces se prefiere que el iniciador mas estable térmicamente de la segunda mezcla sea menos estable que por lo menos el iniciador estable de la primera mezcla.

- 5 En una incorporación preferida, la invención se refiere a un proceso en donde la mezcla de polimerización se formula a una temperatura por debajo de la temperatura de reacción (polimerización) y subsiguientemente se calienta hasta alcanzar dicha temperatura de reacción deseada. En tales procesos de inicio en frío el iniciador se adiciona al comienzo como se definió antes. Sin embargo, en tal
- 10 proceso puede ser beneficioso adicionar también algo del el segundo iniciador mas reactivo durante la fase de aumento del calentamiento, con lo que se promueve el calentamiento de la mezcla de reacción. Preferiblemente, de 0-60% en peso (% p/p), mas preferiblemente 5-40% p/p, lo mas preferiblemente 5-20% p/p, del peroxido basado en el peso total del segundo iniciador utilizado durante la
- 15 polimerización, esta presente al inicio del a fase de calentamiento, mientras que el resto se dosifica en un periodo de por lo menos 1, preferiblemente 2, y mas preferiblemente 2-4 horas, dependiendo del tiempo de polimerización. Mas preferiblemente, el resto del peroxido se dosifica durante el tiempo que la temperatura de reacción se controla en la temperatura de reacción deseada. El
- 20 uso de una combinación del primer iniciador y una pequeña cantidad del segundo iniciador desde el comienzo permite un calentamiento e inicio de la polimerización más rápido, puesto que estos iniciadores ya estarán descompuestos (parcialmente) durante el calentamiento de la mezcla de polimerización. Cuando la mezcla de polimerización alcanza la temperatura de polimerización, se puede
- 25 dosificar el peroxido restante a la mezcla para controlar además la tasa de polimerización. Preferiblemente, la dosificación es continua, preferiblemente a una tasa variable, puesto que esto permite el control más exacto de la tasa de polimerización y una capacidad de calentamiento constante en la polimerización. La combinación del primero y el segundo iniciador asegura la más alta eficiencia
- 30 del iniciador y del rendimiento del reactor en el espacio – tiempo. Esto es

127

127

particularmente importante para reactores comerciales. Por lo tanto el proceso de polimerización de acuerdo con la invención se lleva preferiblemente a cabo en reactores de 15 m³ o más.

- 5 En otra incorporación preferida, la mezcla de reacción se formula en o cerca de la temperatura de polimerización. En este proceso, llamado aquí posteriormente proceso de inicio en caliente, no es necesario adicionar una cierta cantidad del segundo iniciador al comienzo a la vez que se dosifica el resto durante todo el tiempo. Sin embargo, también en este proceso en caliente puede ser beneficioso
- 10 adicionar hasta 30% p/p, preferiblemente hasta 20% p/p, lo mas preferiblemente hasta 10% p/p, del segundo iniciador inmediatamente después de la formación de la mezcla de reacción, el resto se dosifica durante el tiempo. Si se utiliza este procedimiento, el segundo iniciador preferiblemente se agrega como el último ingrediente. Este procedimiento se prefiere particularmente si una cierta cantidad
- 15 de inhibidor de polimerización (un radical que atrapa especies) esta presente en la mezcla de reacción. Si tal radical de limpieza esta presente, por ejemplo porque reintrodujo con el monómero en donde es usado típicamente como un estabilizador, el peroxido dosificado inicialmente reaccionara con dicho limpiador, previniendo así un inicio retrasado de la polimerización.

20

- Además se prefiere que las dos etapas estén presentes en el proceso después que se ha alcanzado la temperatura de polimerización. En una primera etapa con una duración de hasta 90 minutos, preferiblemente hasta 60 minutos, y mas preferiblemente hasta 45 minutos, y con una duración mínima de 1 minuto,
- 25 preferiblemente de 5 minutos, mas preferiblemente de 10 minutos, de 1 a 60% p/p, preferiblemente de 5 a 40% p/p, de todo el segundo iniciador se dosifica, tal que la capacidad de enfriamiento deseada, preferiblemente la máxima, mas preferiblemente la capacidad de enfriamiento máximo que sea aceptable desde un punto de vista de seguridad, se alcanza al final de esta etapa de dosificación.
- 30 Luego, en una segunda etapa, se dosifica el iniciador remanente (adicionado

128

durante el tiempo) en una cantidad y una tasa para controlar la polimerización de tal manera que por lo menos 92, preferiblemente por lo menos 96, mas preferiblemente por lo menos el 98 de la capacidad de enfriamiento máximo se utilice durante por lo menos un periodo de tiempo en donde por lo menos 10% en peso (% p/p), preferiblemente 20% p/p, mas preferiblemente al menos 30% p/p, lo mas preferiblemente en al menos 40% p/p del monómero se polimeriza. Típicamente, esto significa que una tasa de dosificación variable se utiliza en la segunda etapa.

10 La cantidad total del primero y segundo iniciador a ser utilizada en un proceso de acuerdo con la invención esta en el intervalo usado convencionalmente en procesos de polimerización. Típicamente, se usa de 0.01 a 1% p/p del iniciador, mas específicamente 0.01-05% p/p con base en el peso del monómero(s) a ser polimerizado.

15

La parte del segundo iniciador que se dosifica al segundo iniciador puede estar en forma pura o preferiblemente en forma de una solución o dispersión (tal como una suspensión o emulsión), se pueden usar uno o más solventes adecuados para diluir el iniciador. Preferiblemente tales solventes se remueven fácilmente durante

20 las etapas que trabajan el polímero después del proceso de polimerización (tales como alcoholes), o son de tal naturaleza que es aceptable dejarlos como residuo en el polímero final. Además, esto puede ser ventajoso, pero no se requiere necesariamente que tales solventes no afecten adversamente la estabilidad térmica del iniciador disuelto en ellos, como se puede verificar por análisis de la temperatura de vida media del iniciador en dicho solvente. Un ejemplo de un solvente adecuado es el isododecano. Si se dosifica una dispersión del iniciador, la dispersión puede ser bien sea del iniciador en si mismo o de una solución del iniciador, preferiblemente en dichos solventes adecuados. Preferiblemente la dispersión es una dispersión acuosa. Preferiblemente, el iniciador se dosifica en

25

30 una concentración de 0.1 a 60% p/p, mas preferiblemente 0.5 a 25% p/p, y lo mas

preferiblemente 2 a 15% p/p. las soluciones mas diluidas del iniciador o dispersiones aseguran un mezclado rápido del peroxido y la mezcla de polimerización, lo que conduce a un uso mas eficiente del peroxido.

- 5 Puede ser beneficioso dosificar el segundo iniciador junto con un coloide protector.

Para mejorar el rendimiento espacio-tiempo del proceso de polimerización, es ventajoso dosificar por lo menos una parte del segundo iniciador durante la fase del proceso después del inicio de la caída de presión y/o durante la caída de presión, donde las caídas de presión se deben a la disminución del monómero. El término "después del inicio de la caída de presión y/o durante la caída de presión" significa el tiempo durante el cual la presión disminuye en el reactor de polimerización, incluyendo los 30 minutos preferiblemente 20 minutos, más preferiblemente 10 minutos, y mucho más preferiblemente 5 minutos, antes que se observe realmente la caída de presión. Típicamente, se dice que la caída de presión ha ocurrido cuando la presión es 0.2 bar, preferiblemente 0.1 bar, mas baja que la presión (extrapolada linealmente) durante la parte más reciente de la polimerización. El segundo iniciador que se adiciona después del inicio de la caída de presión y/o durante la caída de presión tiene preferiblemente una vida media de menos de 1 hora a la temperatura de polimerización, por lo que una cantidad residual relativamente pequeña del iniciador permanecerá en el polímero formado. Con el objeto de reducir la cantidad residual aún más, se prefiere adicionar segundos iniciadores extremadamente rápidos que tengan una vida media de menos de 0.05 horas a la temperatura de polimerización. Sin embargo, se puede utilizar un iniciador más lento. En este caso se puede preferir adicionar un limpiador que sea capaz de neutralizar o destruir el iniciador residual en cualquier paso subsiguiente en tal extensión que sea aceptable la cantidad residual del iniciador en el polímero. También se contempla adicionar un limpiador cuando se utilizan peróxidos rápidos/o extremadamente rápidos.

Preferiblemente, la dosificación se puede efectuar en cualquier punto de entrada adecuado del reactor. Si se adiciona agua en el curso del proceso de polimerización, por ejemplo para compensar la disminución del contenido del reactor debido a la reacción de polimerización, puede ser ventajoso utilizar la línea a través de la cual se dosifica el agua para dosificar también el iniciador. Se señala que si la formación del iniciador es suficientemente rápida, uno puede dosificar las materias primas para dicho iniciador en la tubería o en los recipientes de sostenimiento, desde los cuales entonces el iniciador se alimenta a la mezcla de polimerización. Alternativamente, pero menos deseado, está el proceso en donde las materias primas se adicionan a la mezcla de polimerización. En todos los casos puede ser beneficioso agregar equipos de agitación y/o intercambiadores de calor a las líneas de alimentación con el objeto de optimizar la eficiencia.

Se señala que, debido al uso de primeros iniciadores más estables, se prefiere no conducir el presente proceso de tal manera que 80% o más de todo el monómero se polimerice en un período de 2 horas. Con tales tiempos de polimerización cortos la cantidad del primer iniciador residual podría ser muy alta.

El proceso de polimerización se puede conducir ya sea como un proceso en masa en donde la mezcla de reacción es predominantemente monómero o como un proceso en suspensión donde la mezcla de reacción es típicamente una suspensión de monómero en agua, o como un proceso de emulsión o micro-emulsión donde típicamente el monómero está emulsionado en agua.

Preferiblemente, el presente proceso es un proceso en masa, suspensión o emulsión. Más preferiblemente es un proceso de polimerización en suspensión. Mucho más preferiblemente es un proceso por lotes en suspensión. En estos procesos los aditivos usuales tendrán que ser usados. Por ejemplo, si el monómero está presente en la forma de una suspensión en agua pueden estar presentes los aditivos usuales como surfactante (s), coloide (s), protector (es).

agente (s) anti-suciedad, amortiguador(es) de pH, etc. Dependiendo del tipo de polímero deseado, se puede preferir cada uno de los procesos antes mencionados.

- 5 Se puede utilizar uno o más coloides protectores en el proceso de la invención. Ejemplos de coloides protectores adecuados son los coloides protectores tales como alcoholes polivinílicos (PVAs), que pueden ser por ejemplo acetatos de polivinilo saponificados (parcialmente) con un grado de hidrólisis de por lo menos 40%, más preferiblemente 60% y mucho más preferiblemente 62%, y un grado de
- 10 hidrólisis de a lo sumo 90%, más preferiblemente 85% y mucho más preferiblemente 80%. Si por ejemplo se emplean dos PVAs, ambos PVAs pueden tener un grado similar de hidrólisis. También se puede contemplar que los dos PVAs tengan un diferente grado de hidrólisis. Un primer PVA puede tener un grado de hidrólisis como el descrito anteriormente. Un segundo PVA puede tener
- 15 un grado de hidrólisis de al menos 10%, más preferiblemente 20%, y mucho más preferiblemente 30%, y un grado de hidrólisis de a lo sumo 80%, más preferiblemente 70%, y mucho más preferiblemente 60%. Si se utiliza más de un PVA, el grado indicado de hidrólisis generalmente es el grado de peso promedio de hidrólisis de los productos utilizados. Sin embargo dichos PVAs son los
- 20 coloides protectores preferidos para el proceso de acuerdo con la invención, también es posible utilizar otros coloides protectores convencionales, tales como celulósicos, polímeros solubles en agua, agentes emulsificantes solubles en aceite o agentes emulsificantes solubles en agua. Ejemplos de celulósicos son metilcelulosa, etilcelulosa, hidróxietilcelulosa, hidróxipropilcelulosa, e
- 25 hidróxipropilmetilcelulosa. Ejemplos de polímeros solubles en agua son ácido poliacrílico, gelatina, copolímeros del estireno con el ácido maléico, y polivinilpirrolidona. Agentes emulsificantes solubles en aceite son, por ejemplo, monolaurato de sorbitan, trioleato de sorbitan, monoestearato de sorbitan, triestearato de glicerina y el bloque de copolímeros óxido de etileno-óxido de
- 30 propileno. Ejemplos de agentes emulsificantes solubles en agua son monolaurato

132

de polióxietilenosorbitan, oleato de polióxietilenoglicerina, y laurato de sodio. También se puede contemplar el empleo de una combinación de dos o más de los coloides protectores antes mencionados.

- 5 El coloide protector puede estar en forma pura o puede estar diluido en un solvente apropiado, el cual en el caso del PVA preferiblemente es agua o una mezcla de agua y un alcohol. Las soluciones acuosas pueden contener por lo menos 0.05% de PVA en peso, más preferiblemente por lo menos 0.5% en peso, y mucho más preferiblemente por lo menos 1% en peso, y a lo sumo 40% de PVA
- 10 en peso, más preferiblemente a lo sumo 20% en peso, y mucho más preferiblemente a lo sumo 10% en peso. Si así se desea, la cantidad de PVA en la solución que está mezclada realmente en la mezcla de reacción puede ser aún más baja, por ejemplo cuando una solución acuosa de un coloide protector como se presentó antes, se alimenta al reactor junto con el agua adicional que se
- 15 alimenta a la mezcla de reacción.

La cantidad de coloide protector a ser usada en el proceso de acuerdo con la invención esta en los intervalos más bajos como se usa convencionalmente en los procesos de polimerización. Típicamente, este intervalo tiene un limite inferior de

20 0.01% p/p de coloide protector y mas preferiblemente de 0.02% p/p, y un limite superior de 1% p/p de coloide protector, preferiblemente 0.3% p/p, y mas preferiblemente se usa 0.15% p/p con base en el peso del monómero(s) a ser polimerizado. Cuando se adiciona dicho coloide protector y el iniciador al mismo tiempo, significa no solo incluir procesos en donde el iniciador y el coloide

25 protector se adicionan simultáneamente o juntos, sino también procesos en donde el iniciador y el coloide protector se adicionan o dosifican de manera alterna o secuencialmente al azar a la temperatura de polimerización (cada uno se dosifica por lo menos 2 veces). También se abarca en el proceso de la presente invención dosificar por lo menos parte del coloide justo antes de la caída de presión.

133

Después de la polimerización, el (co)polímero (o resina) resultante se trabajara como es usual en el arte. Los polímeros obtenidos por polimerización en suspensión de acuerdo con la invención, por ejemplo, se someterán a las etapas usuales de secado y tamizado. La resina resultante se caracteriza preferiblemente porque contiene menos de 50 ppm de peróxido de residual, mas preferiblemente menos de 40 ppm, y lo mas preferiblemente, menos de 25 ppm de peróxido, inmediatamente después de secar por una hora a 60 °C y tamizar. Se encontró que la resina muestra excelente estabilidad al calor según se midió en un horno de ensayo Metrastat ® PSD260 de acuerdo con el método ISO182-2 (1990E). La estabilidad mejorada al calor prueba que la resina difícilmente se decolora cuando se somete a etapas de procesamiento por fusión, e.g., para hacer artículos con formas.

Parte experimental

Los experimentos se llevaron a cabo de acuerdo con los procesos de polimerización estándar en suspensión, utilizando un reactor Buche de 10 l con un deflector; tres agitadores de paletas planas en tres niveles, un transductor de presión, una línea de alimentación de cloruro de vinilo (VCM), una línea de purga de nitrógeno, una línea de alimentación de peróxido y un punto de inyección de peróxido. El reactor se cargó con 4700 g de agua desmineralizada; 40.2 g de solución al 5% de Alcotes ® B72(acetato de polivinilo/alcohol) en agua desmineralizada, y se presurizo a 15 bars. Sino se observaban escapes el reactor se evacuo por 5 minutos a 75 mbars (mientras se agitaba) para remover el aire, y subsiguientemente se cargo con 2870 g de VCM (Akzo Nobel SALT & Base) seguido de calentamiento en el reactor hasta la temperatura de polimerización deseada de 57 °C en 30-60 minutos. Después de alcanzar la temperatura estable se dosifica el peróxido inicial bien sea por el punto de inyección en un minuto, la línea de alimentación de peróxido durante el proceso de polimerización o por ambos, según se requiera. La dosificación del peróxido (muy) rápido a través de

134

las líneas de alimentación se hizo de tal manera que la tasa máxima (i.e. 33 %/h) se alcanzo en 0.5 – 0.65 horas. La capacidad de enfriamiento se limito a un valor que corresponde a la tasa de polimerización máxima de cerca de 33 %/h (l máximo del experimento de referencia). La polimerización se interrumpió cuando
5 se alcanzo una calda de presión de 2 bars, por enfriamiento del reactor y de desgasificación del reactor. Después de la remoción del VCM residual por evacuación, el polímero se obtuvo por filtración, lavado y secado. Cuando se dosifico una dispersión acuosa del segundo iniciador durante el proceso, el volumen esperado dosificado se sustrajo de la cantidad de agua adicionada al
10 comienzo, de tal manera que la cantidad de agua es (mas o menos) la misma al final de la reacción.

Experimentos 1 y 2 y ejemplos comparativos A y B

15 Utilizando el procedimiento experimental descrito antes, se empleó un iniciador convencional (Trígonos ® EHP, Akzo Nobel) como primer iniciador. En el Ejemplo comparativo A este iniciador se utilizó como el único iniciador y se encontró que el uso de 656 ppm era la cantidad máxima que se podía utilizar para mantener la mezcla de reacción a la temperatura de reacción deseada de 57 °C. En el Ejemplo
20 comparativo B la cantidad máxima del iniciador inicial se combinó con una cantidad del segundo iniciador.

En los Ejemplos 1 y 2 se utilizó menos de la cantidad máxima del primer iniciador en combinación con una dispersión acuosa del segundo iniciador, Trígonos ® 187
25 de Akzo Nobel. La diferencia de la temperatura máxima que se observó y la temperatura preseleccionada de 57 °C se reporta en la tabla como T incr.

La cantidad del polímero como se obtuvo se presenta como el rendimiento sobre el monómero (rendimiento). La tabla muestra además algunas propiedades del
30 polímero resultante. Psd es el tamaño de partícula promedio del polímero, y DOP

135

135

es una medida para la porosidad del polímetro. El tiempo hasta la caída de presión (CPT) así como también el tiempo hasta que la presión había caído al valor de 2 bars por debajo de la presión al inicio de la caída de presión también se reporta como una medida de la tasa de polimerización.

5

Experimento	Tx EHP (ppm)	Tx 187 (ppm)	T Incr (°C)	Rendimiento (%)	Pad (µm)	DOP (%)	CRP (min)	Tiempo a -2 bar (min)
A	656	0	0	83.4	155.3	25.9	197	226
B	656	310	6.0	89.1	154.8	24.8	139	170
1	500	410	0.8	86	153.6	25.5	146	177
2	400	450	0	86.3	161.1	25.5	154	184

A partir de estos resultados se observa que las tasas de polimerización que se pueden alcanzar son mucho mas rápidas sin que se observe una salida de la temperatura de la mezcla de reacción, cuando se compararon los procesos convencionales.

10

El PVC resultante de los experimentos 1 y 2 tiene buenas propiedades organolépticas.

136

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para polimerizar uno o mas monómeros en donde se usa a lo sumo el 90% en moles de la cantidad que se puede utilizar de manera segura de un primer iniciador, y un segundo iniciador, que tiene una vida media de 0.0001 horas a 1 hora a la temperatura de polimerización y que es menos estable a la temperatura que dicho primer iniciador, que se dosifica por lo menos parcialmente después del inicio de la polimerización, en una cantidad, y preferiblemente a una tasa variable, de tal manera que por lo menos el 92% de la capacidad máxima de enfriamiento se utiliza durante por lo menos un periodo de tiempo en donde por lo menos el 10% en peso del monómero se polimeriza.
2. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1 en donde los monómeros comprenden cloruro de vinilo.
3. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1 o 2 en donde el proceso es un proceso de polimerización en suspensión, preferiblemente un proceso de polimerización en suspensión por lotes.
4. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 – 3 en donde el segundo iniciador también se adiciona intermitentemente y/o continuamente después del inicio de la calda de presión y/o durante la calda de presión.
5. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 – 4 en donde se adiciona un coloide protector durante el proceso de polimerización.
6. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 – 5 en donde dicho primer iniciador tiene una vida media de 0.1 horas a 10 horas a

la temperatura de polimerización y el iniciador menos estable a la temperatura tiene una vida media de 0.0001 horas a 1.0 horas a dicha temperatura.

- 5 7. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 – 6 en donde la cantidad del segundo iniciador que se usa es por lo menos 0.01% en peso, con base en el peso del monómero que se polimeriza.
8. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 – 7 en donde la cantidad total del primero y segundo iniciadores es 0.01 a 1% p/p con
10 base en el peso del monómero que se polimeriza.
9. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 – 7 en donde el reactor de polimerización tiene un volumen de 15 m³ o mas.

INFORME DE BUSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud Internacional No.
PCT/EP2004/004500

A. CLASIFICACION DE LA MATERIA OBJETO
IPC 7 C08F4/38 C08F14/08 C08F2/18 B01J19/00

De acuerdo con la clasificación internacional de patentes (IPC) o sobre la clasificación nacional y IPC

B. CAMPOS BUSCADOS
Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguida de símbolos de clasificación)
IPC 7 C08F B01J

Otra documentación buscada además de la documentación mínima a la extensión que tales documentos están incluidos en los campos buscados

Base de datos electrónica consultada durante la búsqueda internacional (nombre de la base de datos y, donde sea practicado, términos de búsqueda usados)
EPO-internal, WPI Data, CHEM ABS Data, PAJ

C. DOCUMENTOS QUE SE CONSIDERAN RELEVANTES

Categoría	Cita del documento, con indicación donde sea apropiado de los pasajes relevantes	Relevante para la reivindicación No.
X	WO 00/17245 A (AKZO NOBEL NV ; SCHUT JACOBUS (NL) ; WESTMIJZE HANS (NL) ; SWIETEN AN) 30 Marzo 2000 (2000-03-30) Citado en la solicitud * Documento completo, particularmente el ejemplo F *	1-9
X	DE 30 29 211 A (HOECHST AG) 18 Marzo 1982 (1982-03-18) Página 6, Línea 12 – Línea 31 Página 8, Línea 16 – Línea 24 Página 10, Línea 5 – Línea 22 Página 13, Línea 6 – Línea 13 Reivindicaciones, ejemplos	1-9
X	US 3 778 422 A (ROSEN M ET AL) 11 Diciembre 1973 (1973-12-11) Reivindicaciones	1-9

☒ Además documentos están listados en la continuación del recuadro C.

☒ Miembros de familia de patentes son listados en anexo

* Categorías especiales de los documentos citados:
"A" Documentos que definen el estado general del arte que no se considera que sea de relevancia
"E" último documento pero publicado en o después de la fecha de radicación internacional.
"L" Documento que pueda causar dudas sobre la(s) reivindicación(ese) o el que se cita para establecer la fecha de publicación de otra cita u otra razón especial (como se especifica).
"O" Documentos que se refieren a una divulgación oral, uso, exhibición u otros medios.
"P" Documento publicado antes de la fecha de radicación internacional pero más tarde de la fecha de prioridad reivindicada.

"T" Último documento publicado después de la fecha de radicación internacional o de la fecha prioritaria y que no este en conflicto con la solicitud pero se cita para entender el principio de la teoría que subyace la invención
"X" Documento de relevancia particular; la invención reivindicada no puede considerarse novedosa o no puede ser considerada que involucre un nivel inventivo cuando el documento se toma solo
"Y" Documento de relevancia particular; la invención reivindicada no se puede considerar que involucre un nivel inventivo cuando el documento está combinado con uno o más de otros documentos, tal combinación es obvia para una persona versada en el arte.
"G" Miembro de documento de la misma familia de patentes

Fecha al completar realmente la búsqueda internacional
16 agosto 2004

Fecha del correo del Informe Internacional de búsqueda
24/08/2004

Nombre y Dirección de Correo de la ISA
Oficina Europea de Patentes – P.B.5818
Patentlaan 2
NL-2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31 70) 340-2040 Tx: 31 651 epo nl
Fax: (+ 31 70) 340-3016

Oficial autorizado
Kaumann, E

INFORME DE BUSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud Internacional No.
PCT/EP2004/004500

C. (Continuación) DOCUMENTOS QUE SE CONSIDERAN RELEVANTES		
Categoría	Cita del documento, con indicación donde sea apropiado de los párrafos relevantes	Relevante para la reivindicación No.
X	EP 0 096 365 A (AIR PROD & CHEM) 21 Diciembre 1983 (1983-12-21) Citado en la solicitud Página 5, Línea 8 – Línea 15 Página 7, Línea 17 – Página 9, Línea 8 Reivindicaciones; ejemplos 3-7 _____	1-9

INFORME DE BUSQUEDA INTERNACIONAL

Información sobre los miembros de la familia de patentes

Solicitud Internacional No.
PCT/EP2004/004500

Documento patente citado en el informe de búsqueda	Fecha de Publicación	Miembro(s) de la Familia de patentes	Fecha de Publicación
WO 0017245 A	30-03-2000	AU 758085 B2 AU 5882489 A BR 9913993 A CA 2344824 A1 CN 1323323 T WO 0017245 A1 EP 1124866 A1 HU 0104277 A2 ID 29411 A JP 2002528574 T NO 20011413 A PL 348757 A1 SK 3982001 A3 TR 200101491 T2 US 2002123591 A1 US 6384155 B1 ZA 200102333 A	02-01-2003 10-04-2000 03-07-2001 30-03-2000 21-11-2001 30-03-2000 22-08-2001 28-03-2002 30-08-2001 20-08-2002 03-05-2001 25-02-2002 03-12-2001 21-12-2001 05-09-2002 07-05-2002 20-06-2002
DE 3029211 A	18-03-1982	DE 3029211 A1	18-03-1982
US 3778422 A	11-12-1973	NINGUNO	
EP 0098365 A	21-12-1983	EP 0098365 A1 JP 59001518 A	21-12-1983 08-01-1984

REQUISITOS NECESARIOS PARA PRESENTACION Y AGILIZACION DEL
 TRAMITE

	USUARIO	RADICADOR
PATENTE DE INVENCION <i>PCT</i> MODELO DE UTILIDAD	()	()
- Indicación de que se solicita la concesión de una patente.	()	<i>X</i>
- Datos de identificación del solicitante o de la persona que se presenta la solicitud.	()	<i>X</i>
- Descripción de la invención.	()	<i>X</i>
- Dibujos de ser estos pertinentes.	()	<i>X</i>
- Comprobante de Pago de las tasas establecidas.	()	<i>X</i>
COMPLETA <i>(X)</i> 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: