

I.Q.



Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

SOLICITUD
PATENTE DE INVENCION
PCT

EXPEDIENTE N°

05-129972

TITULO: PROCESO DE POLIMERIZACIÓN PARA
PREPARAR (CO) POLIMEROS

CLASIFICACION INTERNACIONAL: _____

SOLICITANTE: AKZO NOBEL N.V.

DOMICILIO: ARNHEM, HOLANDA

APODERADO: BERNARDO CARDENAS MARTINEZ

BOGOTÁ, D.C. _____

PETITORIO

Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO
Radicación : 05129972 00000000 Folios: 142
Fecha (MM): 2005-12-26 16:45:28
Trámite : 011 PCT-PATENT 379 FASE NACI 411 PRESENTAC
Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

FORMULARIO UNICO DE SOLICITUD DE PATENTE PCT ENTRADA EN FASE NACIONAL

①

SOLICITUD DE:

☒

Patente de Invención

☐

Patente de Modelo de Utilidad

☐

Capítulo I

☒

Capítulo II

②

S LICITANTE
(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
O APODERADO

Nombre: BERNARDO CARDENAS MARTINEZ

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

Teléfono: 3123600

Fax: 3122410

E-Mail: general@cardenasycardenas.com

IDENTIFICACION

C.C. ☒

NIT ☐

C.E. ☐

Otro ☐

Cual

Número 79308485 TP 80-909

④

INVENTOR(ES)
(72)

Nombre:

1. Johannes Jacobus Theodorus de Jong
2. Johannes Willibrordus Antonius Overkamp
3. Andreas Petrus Van Swieten
4. Koen Antoon Komelis Vanduffel
5. Hans Westmijze

Dirección:

1. De Ham 13 NL-6932 Br Westervoort, Holanda
2. Aakstraat 16 NL-8152 CB Lemelerveld, Holanda
3. Reinaldstraat 6 NL-6883 HM Velp, Holanda
4. Stevinhof 18 NL-7424 AH Deventer, Holanda
5. Burg. Boreellaan 1 NL-7437 BB Bathmen, Holanda

Nacionalidad o Domicilio:

1. Holandés
2. Holandés
3. Holandés
4. Belga
5. Holandés

⑤

PCT (86)

Solicitud Internacional No. PCT/EP2004/006801

Fecha Junio 18, 2004

Publicación Internacional No. WO 2005/000918 A1

Fecha Enero 6, 2005

⑥

Título(54): PROCESO DE POLIMERIZACIÓN PARA PREPARAR (CO) POLIMEROS

⑦

Clasificación Internacional (51): C08F4/00; 2/22

⑧

Prioridad

SI

☒

NO

☐

(33) País de Origen

COMUNIDAD
EUROPEA
ESTADOS
UNIDOS DE
AMERICA

(32) Fecha

03077008.5
60/498,271

(31) N° de Solicitud

Junio 27, 2003
Agosto 27, 2003

⑨

Comprobante de Pago No.:

05-98.458

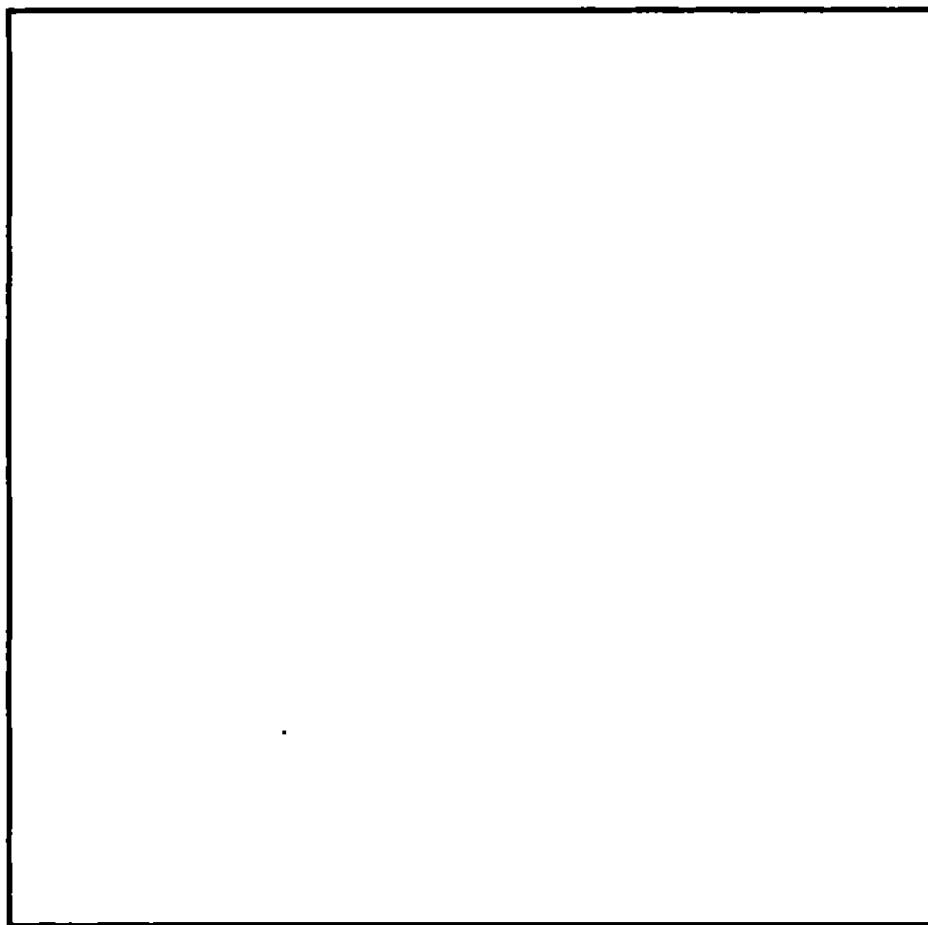
Fecha

Diciembre 20, 2005

ANEXOS

- ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud.
- ☒ Documento que acredite la existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona jurídica.
- ☒ Poderes, si fuere el caso. (Protocolo No 12.898)
- ☐ Documento de cesión del Inventor al solicitante o a su causante.
- ☐ Declaraciones
- ☒ Copia de la solicitud Internacional. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☒ Traducción de la solicitud Internacional al castellano. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☒ Copia del examen preliminar Internacional efectuado por la Autoridad Internacional de Examen Preliminar (IPEA).
- ☒ Traducción del examen preliminar Internacional efectuado por la IPEA.
- ☐ De ser el caso, copia del contrato de acceso.
- ☐ De ser el caso, documento que acredite la licencia o autorización de uso de conocimientos tradicionales de las comunidades indígenas.
- ☐ De ser el caso, certificado de depósito del material biológico.
- ☐ Arte final 12x12.
- ☐ De ser el caso, información sobre otras solicitudes de patente o títulos obtenidos en el extranjero por el mismo titular o su causante, relacionadas parcial o totalmente con la invención de esta solicitud.
- ☒ De ser el caso, modificaciones efectuadas a la solicitud Internacional.
- ☐ Otros.

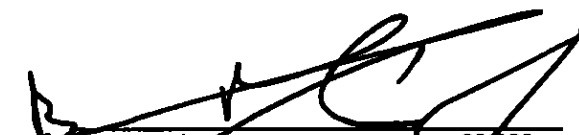
11 FIGURA CARACTERISTICA



12 Solicito la Concesión de la patente,

NOMBRE: BERNARDO CARDENAS MARTINEZ

FIRMA:


C.C. 79.308.485 BTA TP. 80.909 C.S.J.

3

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO
Radicacion : 05123972 00000000 Folios: 142
Fecha (AMD): 2005-12-26 16:45:30
Tramite : 011 PCT-PATENT 379 FASE INCI 411 PRESENTAC
Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

NIT : 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 05 - 96.458
FECHA : DICIEMBRE 20 DE 2005

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
CARDENAS Y CARDENAS P.I.	CONSIGNACION	BANCO POPULAR	050-00110-6	36561153	20/12/2005	3,024,000.00

***** 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. _____

PROCESO DE POLIMERIZACION PARA CARDENAS
PREPARAR (LO) POLIMEROS CARDENAS & CARDENAS

10 DEC 2005

3

PCT

REQUEST

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

For receiving Office use only

PCT/EP2004/006601
International Application No. 0 0 6 6 0 1

18 JUN 2004

(18.06.2004)

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 3008 P1-WO

Box No. I TITLE OF INVENTION POLYMERIZATION PROCESS FOR PREPARING (CO) POLYMERS	
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	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.)	
DE JONG, Johannes Jacobus Theodorus De Ham 13 NL-6932 BR Westervoort The Netherlands	This person is: ☐ applicant only ☒ applicant and inventor ☐ inventor only (If this check-box is marked, do not fill in below.) Applicant's registration No. with the Office
State (that is, country) of nationality: NL	State (that is, country) of residence: NL
This person is applicant for the purposes of: ☐ all designated States ☐ all designated States except the United States of America ☒ the United States of America only ☐ the States indicated in the Supplemental Box	
☒ Further applicants and/or (further) inventors are indicated on a continuation sheet.	
Box No. IV AGENT OR COMMON REPRESENTATIVE; OR ADDRESS FOR CORRESPONDENCE	
The person identified below is hereby/has been appointed to act on behalf of the applicant(s) before the competent International Authorities as: ☒ agent ☐ common representative	
Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country.)	
Schalkwijk, Pieter Cornelis Akzo Nobel N.V. Intellectual Property Department (Dept. AIP) P.O. Box 9300 NL-6800 SB Arnhem The Netherlands	Telephone No. + 31 26 366 2984 Facsimile No. + 31 26 366 4096 Teleprinter No. Agent's registration No. with the Office
☐ Address for correspondence: Mark this check-box where no agent or common representative is/has been appointed and the space above is used instead to indicate a special address to which correspondence should be sent.	

Continuation of Box No. III FURTHER APPLICANT(S) AND/OR (FURTHER) INVENTOR(S)	
<i>If none of the following sub-boxes is used, this sheet should not be included in the request.</i>	
Name and address: <i>(Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this box is the applicant's State (that is, country) of residence (if no State of residence is indicated below.)</i> OVERKAMP, Johannes Willibrordus Antonius Aakstraat 16 NL-8152 CB Lemelerveld 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> VAN SWIETEN, Andreas Petrus Reinoldstraat 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> VANDUFFEL, Koen Antoon Komelis Stevinhof 18 NL-7424 AH Deventer the Netherlands	This person is: ☐ applicant only ☒ applicant and inventor ☐ inventor only <i>(If this check-box is marked, do not fill in below.)</i> 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> WESTMIJZE, Hans Burg. Boreellaan 1 NL-7437 BB Bathmen 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	
☐ Further applicants and/or (further) inventors are indicated on another continuation sheet.	

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) 27 June 2003 (27.06.2003)	03077008.5		EP	
item (2) 27 August 2003 (27.08.2003)	60/498,271	US		
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)(iv)):

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)
27 June 2003	03077008.5	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 | : |

7

Box No. IX CHECK LIST; LANGUAGE OF FILING			
This international application contains:		This international application is accompanied by the following item(s) (mark the applicable check-boxes below and indicate in right column the number of each item):	Number of items
(a) In paper form, the following number of sheets:		1. ☒ fee calculation sheet	: 1
request (including declaration sheets)	: 4	2. ☐ original separate power of attorney	:
description (excluding sequence listing and/or tables related thereto)	: 26	3. ☐ original general power of attorney	:
claims	: 5	4. ☐ copy of general power of attorney; reference number, if any:	:
abstract	: 1	5. ☐ statement explaining lack of signature	:
drawings	:	6. ☐ priority document(s) identified in Box No. VI as item(s):	:
Sub-total number of sheets	: 36	7. ☐ translation of international application into (language):	:
sequence listing	:	8. ☐ separate indications concerning deposited microorganism or other biological material	:
tables related thereto	:	9. ☐ sequence listing in computer readable form (indicate type and number of carriers)	:
<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>		(i) ☐ copy submitted for the purposes of international search under Rule 13ter only (and not as part of the international application) :	:
Total number of sheets	: 36	(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 :	:
(b) ☐ only in computer readable form (Section 801(a)(i))		(iii) ☐ together with relevant statement as to the identity of the copy or copies with the sequence listing mentioned in left column :	:
(i) ☐ sequence listing		10. ☐ tables in computer readable form related to sequence listing (indicate type and number of carriers)	:
(ii) ☐ tables related thereto		(i) ☐ copy submitted for the purposes of international search under Section 802(b-quater) only (and not as part of the international application) :	:
(c) ☐ also in computer readable form (Section 801(a)(ii))		(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) :	:
(i) ☐ sequence listing		(iii) ☐ together with relevant statement as to the identity of the copy or copies with the tables mentioned in left column :	:
(ii) ☐ tables related thereto		11. ☐ other (specify):	:
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>			

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. Alferink (G.A. 59)	

For receiving Office use only		2. Drawings: ☐ received: ☐ not received:
1. Date of actual receipt of the purported international application: 18. 06. 2004	18 JUN 2004	
3. Corrected date of actual receipt due to later but timely received papers or drawings completing the purported international application:		
4. Date of timely receipt of the required corrections under PCT Article 11(2):		
5. International Searching Authority (if two or more are competent): ISA /	6. ☐ Transmittal of search copy delayed until search fee is paid	

For International Bureau use only	
Date of receipt of the record copy by the International Bureau:	

7

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

(19) World Intellectual Property
Organization
International Bureau



(43) International Publication Date
6 January 2005 (06.01.2005)

PCT

(10) International Publication Number
WO 2005/000916 A1

(51) International Patent Classification⁷: C08F 4/00, 2/22

(21) International Application Number:

PCT/EP2004/006601

(22) International Filing Date: 18 June 2004 (18.06.2004)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:

(03077008.5 27 June 2003 (27.06.2003) EP
(040408.271 27 August 2003 (27.08.2003) US

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

(81) Designated States (unless otherwise indicated, for every
kind of national protection available): AE, AG, AI, AM,
AN, 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, GR, GU, HT, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,
MG, MK, MN, MW, MX, MY, 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.

(71) Applicant (for all designated States except US): AKZO
NOBEL N.V. [NL/NL]; Velperweg 76, NL-6824 BM Arn-
hem (NL).

(72) Inventor; and

(75) Inventor/Applicants (for US only): DE JONG, Jo-
hannes, Jacobus, Theodorus [NL/NL]; De Ham 13,
NL-6932 BR Westervoort (NL). OVERKAMP, Jo-
hannes, Willibrordus, Antonius [NL/NL]; Aakstraat
16, NL-8152 CB Lemelerveld (NL). VAN SWIETEN,
Andreas, Petrus [NL/NL]; Reinaldstraat 6, NL-6883
HM Velp (NL). VANDUFFEL, Koen, Antoon, Cornelis
[NL/NL]; Sievinhof 18, NL-7424 AH Deventer (NL).
WESTMIJZE, Hans [NL/NL]; Burg. Borellaan 1,
NL-7437 BB Bathmen (NL).

(84) Designated States (unless otherwise indicated, for every
kind of regional protection available): ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SI, 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).

Published:

— with international search report

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guid-
ance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the begin-
ning of each regular issue of the PCT Gazette.

(54) Title: POLYMERIZATION PROCESS FOR PREPARING (CO)POLYMERS

(57) Abstract: The present invention relates to an aqueous dispersion polymerization process for preparing a (co)polymer wherein an organic peroxide is used as initiator (as a source of free radicals) during the polymerization process in conjunction with an effective amount of an organic peroxide stabilizing additive (controlling agent). The invention also relates to formulations comprising an organic peroxide and an effective amount of an organic peroxide stabilizing additive suitable for use in said polymerization process. The invention finally relates to 10 (co)polymers obtainable by the dispersion polymerization process.

WO 2005/000916 A1

POLYMERIZATION PROCESS FOR PREPARING (CO)POLYMERS

The present invention relates to an aqueous dispersion polymerization process for preparing a (co)polymer wherein one or more organic peroxides are used as
5 initiator (as a source of free radicals) in conjunction with an effective amount of one or more controlling agents. The invention also relates to formulations comprising organic peroxide(s) and an effective amount of said controlling agent(s) suitable for use in said aqueous dispersion polymerization process. The invention finally relates to (co)polymers obtainable by the dispersion
10 polymerization process.

Over the years, there has been a large number of publications describing the polymerization of ethylenically unsaturated monomers using an organic peroxide as initiator. For example, US 5,155,192 discloses storageable and/or
15 transportable compositions containing peroxydicarbonate to which an organic peroxide has been added to retard the decomposition of said peroxydicarbonate. The compositions of US 5,155,192 are suitable for use in the conventional mass, suspension, or emulsion (co)polymerization of ethylenically unsaturated monomers. In US 5,155,192 no further specifications of the
20 peroxydicarbonates to be used are given, such as their solubility or their half life.

An unwanted side effect frequently observed in conventional polymerization processes is the formation of so-called fish eyes in the (co)polymer. One
25 explanation for fish eyes is that they are caused by small quantities of polymer material having a molecular weight that differs considerably from the average molecular weight of the rest of the polymer material. Due to a difference in melt property between said polymer material and the "average" polymer material, irregularities can occur in the final shaped polymer material. It will be clear that
30 this phenomenon is undesirable, for example, for the transparency and uniformity of the final (co)polymer material, particularly in thin films. Furthermore, the presence of fish eyes may even be detrimental to the strength



of this material. The presently known conventional polymerization processes have failed to resolve the fish eye problem of (co)polymers satisfactorily.

Hence, it is an objective of the present invention to provide a new process for preparing (co)polymers overcoming the drawbacks of conventional polymerization processes, which process is pre-eminently suited for preparing a (co)polymer with reduced levels of fish eyes at high initiator loads.

US 2002/0123591 discloses the emulsion or suspension polymerization of vinyl chloride monomers, using an organic peroxide that is dosed at least partly to the polymerization mixture at the reaction temperature and wherein essentially all the peroxide has a half life of from 0.05 to 1.0 hour at the polymerization temperature. It is said that a low fish eye level is acquired using this polymerization process.

We have found that (co)polymers with a further reduced level of fish eyes are obtained in an aqueous dispersion polymerization process wherein one or more organic peroxides to be used as initiator are selected from the group consisting of diacyl peroxides, peroxyesters, specific peroxydicarbonates, and mixtures thereof, in conjunction with an effective amount of one or more suitable controlling agents selected from the group consisting of organic hydroperoxides, ethylenically unsaturated organic compounds that preferably cannot homopolymerize (i.e. form polymers obtained by self-polymerization), compounds with labile carbon-hydrogen bonds, oximes, and mixtures thereof. More preferably, it is an aqueous suspension or emulsion polymerization process. Most preferably, it is an aqueous suspension polymerization process.

We have found that the level of fish eyes is reduced more than would be expected on the basis of US 2002/0123591 by using the process according to the present invention. This is probably due to a synergetic effect caused by using the organic peroxides, controlling agents, and process conditions according to the current invention.

The term "controlling agent" is used to describe compounds and mixtures thereof that have a beneficial effect on the polymerization process wherein one or more organic peroxides are used as initiator, as a result of which a final polymer material having a reduced level of fish eyes is obtained. According to a non-binding theory, it is believed that the effect of the controlling agent can be explained at least partly by the fact that the controlling agent traps radicals initially formed by the initiator. In consequence, the remaining initiator has more time to distribute homogeneously in the polymerization reaction mixture, which eventually is beneficial to the reduction of the level of fish eyes.

10

In one embodiment of the present invention, the polymerization process is a conventional aqueous dispersion polymerization process or an aqueous dispersion polymerization process wherein at least part of the one or more organic peroxides used as initiator is dosed to the reaction mixture at the polymerization temperature, wherein the one or more organic peroxides are selected from the group consisting of diacyl peroxides, peroxyesters, peroxydicarbonates, and mixtures thereof, in conjunction with an effective amount of one or more controlling agents selected from the group consisting of organic hydroperoxides, ethylenically unsaturated organic compounds that preferably cannot homopolymerize, compounds with labile carbon-hydrogen bonds, oximes, and mixtures thereof, with the proviso that the solubility of the peroxydicarbonate(s) in water at 0°C is at least 5 ppm, as determined by the test described herein.

In a preferred embodiment of the present invention, in the polymerization process the one or more organic peroxides are selected from the group consisting of diacyl peroxides, peroxyesters, and mixtures thereof.

In a more preferred embodiment of the present invention, in the polymerization process the one or more organic peroxides are selected from the group consisting of organic peroxides having a half-life of at least 0.0001 hour and at most 1.0 hour at the polymerization temperature.

In yet another preferred embodiment of the process according to the invention, the solubility of the peroxyester and/or diacylperoxide in water at 0°C also is at least 5 ppm, as determined by the test described herein.

- 5 In a further embodiment, the present invention relates to a formulation suitable for use in an aqueous dispersion polymerization process of the present invention, said formulation comprising one or more organic peroxides selected from the group consisting of diacyl peroxides, peroxyesters, peroxydicarbonates, and mixtures thereof, and an effective amount of one or more controlling agents
- 10 selected from the group consisting of organic hydroperoxides, ethylenically unsaturated organic compounds that preferably cannot homopolymerize, compounds with labile carbon-hydrogen bonds, oximes, and mixtures thereof, with the proviso that the solubility of the peroxydicarbonate(s) in water at 0°C is at least 5 ppm, as determined by the test as described herein.

15

In a preferred embodiment of the formulation, the solubility of the peroxyester and/or diacylperoxide in water at 0°C also is at least 5 ppm, as determined by the test described herein.

- 20 In yet a further embodiment, the present invention relates to a formulation suitable for use in an aqueous dispersion polymerization process of the present invention, wherein the formulation comprises one or more organic peroxides selected from the group consisting of organic peroxides having a half-life of at least 0.0001 hour and at most 1.0 hour at the polymerization temperature.

25

In a preferred embodiment, the invention relates to a formulation suitable for use in an aqueous dispersion polymerization process of the present invention, said formulation comprising one or more organic peroxides selected from the group consisting of diacyl peroxides of formula I as described below, and an

30 effective amount of dibutyl maleate as controlling agent.

In another preferred embodiment, the invention relates to a formulation suitable for use in an aqueous dispersion polymerization process of the present invention, said formulation comprising one or more organic peroxides selected from the group of diacyl peroxides of formula I as described below, peroxyesters of formula II as described below, and mixtures thereof, and an effective amount of an organic hydroperoxide as controlling agent, provided that it does not relate to a formulation covered by patent application WO 2004/000799. More specifically, the invention relates to a formulation suitable for use in an aqueous dispersion polymerization process of the present invention, said formulation comprising one or more organic peroxides selected from the group of diacyl peroxides of formula I as described below, peroxyesters of formula II as described below, and mixtures thereof, and an effective amount of an organic hydroperoxide as controlling agent, provided that it does not relate to a formulation comprising a peroxide of the formula $R-O-C(O)-O-O-C(O)-O-R'$ wherein R and R' are independently selected from branched or non-branched, substituted or unsubstituted alkyl, alkenyl, or cycloalkyl C_1-C_{20} hydrocarbon moieties and a phlegmatizing agent according to the formula $R''HC=CHR'''$, wherein R'' and R''' are independently selected from hydrogen and the group consisting of linear or branched, substituted or unsubstituted, saturated or unsaturated C_1-C_{12} alkane moieties and R'' and R''' may be connected to form a cyclic structure. Preferably, the formulation according to this invention is phlegmatizing agent-free, which means that it contains less than 5 wt% on the total composition of the above phlegmatizing agent, preferably less than 4 wt%, more preferably less than 2 wt%, most preferably less than 1 wt%.

The controlling agent

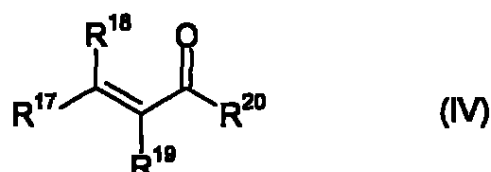
Hydroperoxides that are suitable for use as controlling agents in the present invention are well-known compounds, many of which are commercially available. They are of the general formula $ROOH$, wherein R represents an organic group, but not a hydrogen atom, more particularly wherein R represents

a branched or non-branched, substituted or unsubstituted alkyl group, alkenyl group, alkynyl group, or cycloalkyl group. R generally does not have more than 40 carbon atoms, preferably not more than 20 carbon atoms, and more preferably not more than 12 carbon atoms. As examples of suitable substituents of the R group may be mentioned the hydroperoxy group, the phenyl group, and the hydroxyl group. Examples of particularly preferred hydroperoxides include methyl hydroperoxide, ethyl hydroperoxide, n-propyl hydroperoxide, isopropyl hydroperoxide, sec-butyl hydroperoxide, isobutyl hydroperoxide, 1-phenyl-1-hydroperoxy ethane, benzyl hydroperoxide, methylethyl ketone hydroperoxide, i.e. a mixture of 2,2'-dihydroperoxy-2-2'-di-n-butyl peroxide and 2,2-dihydroperoxy butane, cyclohexanone hydroperoxide, i.e. a mixture of 1,1'-dihydroperoxy-1,1'-dicyclohexyl peroxide and 1,1-dihydroperoxy cyclohexane, and cyclohexyl hydroperoxide. It is preferred to use tertiary hydroperoxides, i.e. hydroperoxides having one or more hydroperoxy groups linked to tertiary carbon atoms. Examples of particularly preferred tertiary hydroperoxides are tert-butyl hydroperoxide (TBHP), tert-amyl hydroperoxide (TAHP), 1,1,3,3-tetramethylbutyl hydroperoxide (TMBH), 2-hydroperoxy-2-methyl pentane, 2-hydroperoxy-2-methyl-3-butene, 2-hydroperoxy-2,4,4-trimethyl pentane, 2,5-dihydroperoxy-2,5-dimethyl hexane, 2,5-dihydroperoxy-2,5-dimethyl-3-hexyn, 2,6-dihydroperoxy-4-hydroxy-2,6-dimethyl heptane, 2-hydroperoxy-4-hydroxy-2-methyl butane, 2-hydroperoxy-4-hydroxy-2-methyl pentane, 2-hydroperoxy-4-hydroxy-2-methyl heptane, 3-ethyl-3-hydroperoxy-5-hydroxy hexane, cumyl hydroperoxide (2-phenyl-2-hydroperoxy propane), m- and p-isopropylcumyl hydroperoxide, m- and p-(tert-butylperoxy isopropyl)cumyl hydroperoxide, 1-hydroperoxy-1-methyl cyclohexane, 1-hydroperoxy-5-hydroxy-1,3,3-trimethyl cyclohexane, p-menthane hydroperoxide, and pinane hydroperoxide. According to the present invention, use may also be made of mixtures of hydroperoxides as stabilizing agents. The most preferred organic hydroperoxides for the present invention are TBHP, TAHP, and TMBH.

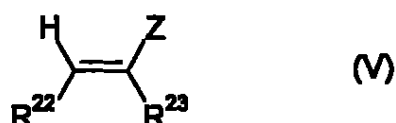
30

Examples of ethylenically unsaturated organic compounds that preferably cannot homopolymerize for use in the present invention are selected from the

group consisting of dialkyl maleates, dialkyl fumarates, α -olefins, styrene, α -methylstyrene, α -unsaturated ketones represented by formula (IV):



wherein R^{17} can be selected from hydrogen, alkyl, alkenyl, and aryl, R^{18} can be selected from hydrogen, alkyl, and aryl, R^{19} can be selected from hydrogen and alkyl, R^{20} can be selected from hydrogen, OH, and OR^{21} , and R^{21} can be selected from alkyl and aryl, or R^{17} and R^{19} can form a cycloalkenyl or oxa-cycloalkenyl moiety, and compounds represented by formula (V):



10

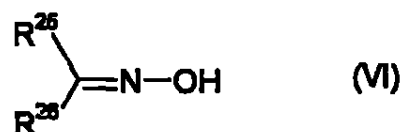
wherein R^{22} and R^{23} are the same or different and are selected from the group consisting of hydrogen, alkyl of 1 to 4 carbons, cycloalkyl of 5 to 10 carbons, aryl of 6 to 10 carbons, aralkyl of 7 to 11 carbons, alkenyl of 2 to 6 carbons, bromo and chloro; and wherein Z is $-\text{C}\equiv\text{N}$ or $-\text{C}=\text{C}-\text{R}^{24}$, wherein R^{24} is selected from the group consisting of hydrogen, alkyl of 1 to 4 carbons, cycloalkyl of 5 to 10 carbons, alkenyl of 2 to 6 carbons, aralkyl of 7 to 11 carbons, and aryl of 6 to 10 carbons. Preferred compounds are dibutyl maleates

Examples of compounds with labile carbon-hydrogen bonds that are suitable for use in the present invention are selected from the group consisting of β -dicarbonyl compounds and cyclic α -diketone compounds, including diethyl malonate and acetyl acetone, as mentioned in EP-0,810,213-A2, aliphatic aldehydes, and aromatic aldehydes. Preferred are diethyl malonate and acetyl acetone

25

12

Examples of oximes that are suitable for use in the present invention are selected from the group consisting of compounds represented by formula (VI):



- 5 wherein R^{25} and R^{26} are independently selected from the group consisting of hydrogen, branched or unbranched, substituted or unsubstituted alkyl containing 1 to 22 carbon atoms or alkenyl containing 2 to 22 carbon atoms, unsubstituted or substituted phenyl, or R^{25} and R^{26} taken together with the carbon atom to which they are attached can form a substituted or unsubstituted
- 10 cycloalkyl ring containing 4 to 8 carbon atoms; or R^{25} can be $-\text{C}(\text{R}^{27})=\text{N}-\text{OH}$ wherein R^{27} can be hydrogen, branched or unbranched, substituted or unsubstituted alkyl containing 1 to 22 carbon atoms or alkenyl containing 2 to 22 carbon atoms, unsubstituted or substituted phenyl, or R^{27} taken together with R^{26} and the carbon atom to which R^{26} is attached can form a substituted or
- 15 unsubstituted cycloalkyl ring containing 4 to 8 carbon atoms.

Preferred controlling agents for use in the present invention are hydroperoxides and ethylenically unsaturated organic compounds that preferably cannot homopolymerize. More preferred controlling agents are hydroperoxides and

20 dibutyl maleate. The most preferred controlling agents are hydroperoxides.

The (effective) amount of controlling agent to be used in the process of the present invention is dependent on the type of controlling agent and the type of organic peroxide used. Typically, the amount of controlling agent used is 0.3-45

25 wt%, based on the weight of organic peroxide. When a hydroperoxide is used as controlling agent, the amount preferably is 0.3-3 wt%, more preferably 0.5-1.5 wt%, and most preferably 0.7-1.5 wt%. When an ethylenically unsaturated compound such as dibutyl maleate is used as the controlling agent, the amount preferably is 4-45 wt%, more preferably 5 to 25 wt%, and most preferably 8-15

wt%, based on the weight of the organic peroxide. For control of a process in which diisobutyl peroxide is used and wherein the controlling agent is TBHP, the amount of TBHP used typically is in the range of 0.3-2 wt%, based on the amount of diisobutyl peroxide, whereas for control of a process in which
5 diisobutyl peroxide is used and wherein the controlling agent is dibutyl maleate, the amount of dibutyl maleate used typically is 5-20 wt%, based on the amount of diisobutyl peroxide.

In order to control the polymerization process, all or part of the controlling agent
10 can be dosed to the reactants forming the polymerization reaction mixture. The controlling agent may be added to the polymerization reaction mixture separately or in admixture with one of the other compounds, such as in admixture with the one or more organic peroxides. In a preferred embodiment of the present invention, the controlling agent is admixed with the one or more
15 organic peroxides to be used in the polymerization reaction selected from the group consisting of diacyl peroxides, peroxyesters, peroxydicarbonates, and mixtures thereof, prior to use thereof in said reaction. This admixing results in a formulation comprising organic peroxide and controlling agent. The formulation can be a solution of organic peroxide and/or controlling agent or it can be a
20 suspension or emulsion of organic peroxide and/or controlling agent. Such a formulation has several advantages, such as improved stability of the peroxide formulation, as is described in US 5,155,192. More specifically, in order to comply with the rules relating to storage and/or transportation of organic peroxide compositions, such formulations must be stored and transported at
25 20°C below the self-accelerating decomposition temperature (SADT) of the organic peroxide. The SADT is an internationally accepted parameter from which the maximum temperature at which goods are allowed to be transported can be derived. For practical and economical reasons the maximum storage temperature should not be below approximately -20°C, meaning that the SADT
30 should be at least 0°C. This often implies a limitation with regard to the concentration of the peroxide formulation. The addition of a stabilizing controlling agent to the organic peroxide composition generally results in a

significant increase in the SADT of the stabilized organic peroxide composition. Consequently, the concentration of the organic peroxide can be increased to some extent (which lowers the SADT), or the transport temperature can be increased, which leads to reduced organic peroxide transport costs.

5

In addition to its controlling effect on the polymerization process, said controlling agent can also have a positive effect on the uncontrolled thermal decomposition behaviour of the organic peroxide. In order to test the influence of the controlling agent on the stability of an organic peroxide, a so-called mini-HAST test is performed. In a mini-HAST test as meant in this specification, typically a Dewar vessel with a volume of 100 ml is charged with 50 g of a sample comprising the organic peroxide to be tested, optionally in the presence of one or more controlling agents. Next, a Temperature v. Time profile of the sample is measured in order to determine the stabilizing effect of the respective controlling agent used. A blank sample, i.e. a sample with no controlling agent present, is also analyzed to serve as a point of reference.

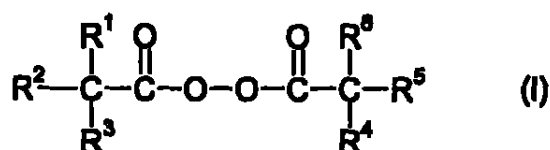
10

15

The organic peroxides

Preferred organic peroxides that are particularly suitable for the process of the present invention are selected from the group consisting of:

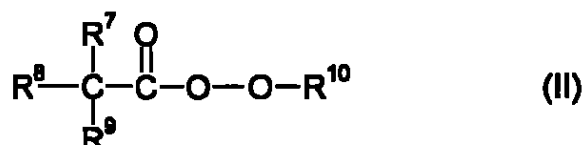
- diacyl peroxides of formula (I)



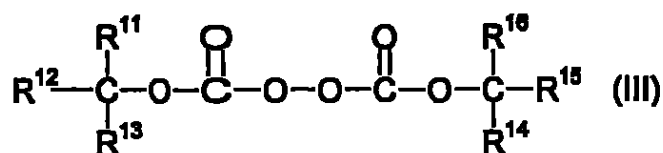
wherein R^1 - R^6 are independently selected from the group consisting of hydrogen, halogens, alkoxy groups, and saturated or unsaturated, linear or branched, substituted or unsubstituted alkyl, alkaryl, and aralkyl moieties, and wherein two of R^1 - R^3 of $\text{R}^1\text{C}(\text{R}^2)\text{R}^3$ and/or two of R^4 - R^6 of $\text{R}^4\text{C}(\text{R}^5)\text{R}^6$ can be linked to form a cyclic structure which can be saturated or

25

- unsaturated and optionally may be substituted with one or more independently chosen groups R^{28} , which R^{28} is selected from the group consisting of hydrogen, halogens, alkoxy groups, and saturated or unsaturated, linear or branched, substituted or unsubstituted alkyl, alkaryl and aralkyl moieties, with the proviso that at most one of $R^1C(R^2)R^3$ and $R^4C(R^5)R^6$ is CH_3 ,
- 5 peroxoesters of formula (II)



- wherein R^7 - R^9 are independently selected from the group consisting of hydrogen, halogens, alkoxy groups, and saturated or unsaturated, linear or branched, substituted or unsubstituted alkyl, alkaryl, and aralkyl moieties, with the proviso that $R^7C(R^8)R^9$ is not CH_3 , wherein two of R^7 - R^9 can be linked to form a cyclic structure which can be saturated or unsaturated and optionally may be substituted with one or more independently chosen groups R^{29} , which R^{29} is selected from the group consisting of hydrogen, halogens, alkoxy groups, and saturated or unsaturated, linear or branched, substituted or unsubstituted alkyl, alkaryl, and aralkyl moieties, and wherein R^{10} is selected from the group consisting of saturated or unsaturated, substituted or unsubstituted, linear or branched alkyl, alkaryl, and aralkyl moieties,
- 10 peroxycarbonates having a solubility in water at 0°C of at least 5 ppm of formula (III):



- wherein R^{11} - R^{16} are independently selected from the group consisting of hydrogen, halogens, and saturated or unsaturated, linear or branched,
- 25

44

substituted or unsubstituted alkyl, alkaryl, and aralkyl moieties, and wherein two of R^{11} - R^{13} of $R^{11}C(R^{12})R^{13}$ and/or two of R^{14} - R^{16} can be linked to form a cyclic structure which can be saturated or unsaturated and optionally may be substituted with one or more independently chosen groups R^{30} , which
5 R^{30} is selected from the group consisting of hydrogen, halogens, alkoxy groups, and saturated or unsaturated, linear or branched, substituted or unsubstituted alkyl, alkaryl, and aralkyl moieties, and mixtures of diacyl peroxide(s) of formula (I), peroxyester(s) of formula (II), and/or peroxydicarbonate(s) of formula (III).

10

More preferred peroxydicarbonate(s) of formula (III) above and mixtures thereof with peroxyester(s) of formula (II) and/or diacylperoxide(s) of formula (I) are those wherein R^{11} - R^{16} are independently selected from the group consisting of hydrogen, halogens, and saturated or unsaturated alkyl moieties wherein the
15 number of carbon atoms is at most 4, and wherein two of R^{11} - R^{13} of $R^{11}C(R^{12})R^{13}$ and/or two of R^{14} - R^{16} can be linked to form a cyclic structure which can be saturated or unsaturated and optionally may be substituted with one or more independently chosen groups R^{30} , which R^{30} is selected from the group consisting of hydrogen, halogens, alkoxy groups, and saturated or
20 unsaturated, linear or branched, substituted or unsubstituted alkyl, alkaryl, and aralkyl moieties.

If a mixture of organic peroxides is used, it is preferred to select one or more organic peroxides from the group of diacyl peroxides or the group of peroxy-
25 esters or the group of peroxydicarbonates, although it is also possible to select one or more organic peroxides from at least two of these groups of diacyl peroxides, peroxyesters, and peroxydicarbonates.

If the selection is made from the group of diacyl peroxides, particularly preferred
30 diacyl peroxides for use in the process of the present invention are selected from the group wherein R^1 - R^6 are independently selected from the group consisting of hydrogen, alkoxy groups, and saturated or unsaturated, linear or

branched alkyl, alkaryl, and aralkyl moieties, with the proviso that at most one of $R^1C(R^2)R^3$ and $R^4C(R^5)R^6$ is CH_3 . More preferred are diacyl peroxides wherein R^1-R^6 are independently selected from the group consisting of linear or branched alkyl moieties. Although R^1-R^6 may all be independently selected, it is preferred to use a symmetric diacyl peroxide. Most preferred is the use of just one diacyl peroxide, although it is also possible to use a mixture of diacyl peroxides. The most preferred diacyl peroxide for use in the process of the present invention is diisobutyryl peroxide, wherein R^1 and R^4 are hydrogen and R^2 , R^3 , R^5 , and R^6 are methyl.

10

If the selection is made from the group of peroxyesters, particularly preferred peroxyesters for use in the process of the present invention are selected from the group wherein R^7-R^9 are independently selected from the group consisting of hydrogen, alkoxy groups, and saturated or unsaturated, linear or branched alkyl, alkaryl, and aralkyl moieties, with the proviso that $R^7C(R^8)R^9$ is not CH_3 , and wherein R^{10} is selected from the group consisting of saturated or unsaturated, substituted or unsubstituted, linear or branched alkyl moieties. More preferred are peroxyesters wherein R^7-R^9 are independently selected from the group consisting of linear or branched alkyl and alkoxy moieties and wherein R^{10} is *tert*-butyl, *tert*-amyl, *tert*-octyl, or 1,1-dimethyl-3-hydroxy-butyl. Most preferred is the use of just one peroxyester, although it is also possible to use a mixture of peroxyesters. The most preferred peroxyester for use in the process of the present invention is *tert*-amyl peroxy methoxy acetate.

15

20

25

30

If the selection is made from the group of peroxydicarbonates having a solubility in water at 0°C of at least 5 ppm, particularly preferred peroxydicarbonates for use in the process of the present invention are selected from the group wherein $R^{11}-R^{16}$ are independently selected from the group consisting of hydrogen, and saturated or unsaturated, linear or branched alkyl moieties. Although $R^{11}C(R^{12})R^{13}$ and $R^{14}C(R^{15})R^{16}$ are preferably identical, the invention is not limited to these symmetrical peroxydicarbonates. Most preferred is the use of just one peroxydicarbonate, although it is also possible to use a mixture of

45

peroxydicarbonates. The most preferred peroxydicarbonates are di-sec-butyl peroxydicarbonate and diethyl peroxydicarbonate.

Although a great many combinations of one or more organic peroxides with one or more controlling agents are possible, for a very effective reduction of fish eye levels in (co)polymers one or more organic peroxides selected from the group consisting of peroxyesters, diacyl peroxides, and mixtures thereof with one or more hydroperoxides or dibutyl maleate is preferred. One or more organic peroxides selected from the group consisting of peroxyesters, diacyl peroxides, and mixtures thereof with one or more hydroperoxides are more preferred. For an even more effective reduction of fish eye levels in (co)polymers, a combination of a diacyl peroxide with a hydroperoxide is particularly preferred. Fish eye levels in (co)polymers are most effectively reduced if diisobutyryl peroxide is used as organic peroxide in combination with TBI-IP as controlling agent.

Because of their relatively high half-life period at the process temperature, many conventional initiators require long reaction times, which is undesirable for certain polymerization processes, for example continuous dosing (CD) polymerization processes, as further explained below. The term "half-life" relates to the time required for decomposition of 50% of the original amount of compound at a given temperature. The disadvantage of long reaction times cannot be eliminated satisfactorily by increasing the concentration, since this typically results in unreacted initiator ending up in the final (co)polymer. A way to overcome this problem is to use so-called "extremely fast initiators", such as diacyl peroxides of formula (I), peroxyesters of formula (II), and peroxydicarbonates of formula (III). The extremely fast initiators are characterized by very short half-life periods at the polymerization temperature. The preferred half-life of the organic peroxide used in the present invention is at least 0.0001 hour and at most 1.0 hour at the polymerization temperature. More preferably, the half-life is at most 0.8 hours, even more preferably the half-life is at most 0.5 hours, and most preferably the half-life of the organic peroxide is at

most 0.3 hours at the polymerization temperature. Particularly suitable, especially for CD polymerization processes, are organic peroxides having a half-life of 0.01-0.2 hours at the polymerization temperature.

- 5 In a preferred embodiment of the present invention, the organic peroxide (initiator) is dosed to a reactor during the polymerization process. Dosing of an extremely fast initiator to a polymerization reaction allows improved control of the polymerization rate, higher polymerization rates leading to an increased space-time yield of polymerization reactors, and results in the process leading to a
- 10 polymer with very low residual initiator levels. It is to be understood that the word "dosing" is used to describe the step of adding organic peroxide to the polymerization reaction mixture at polymerization conditions. The dosing can be done intermittently during the polymerization over a period of time wherein at least 20%, preferably at least 40%, even more preferably at least 60% of all monomer
- 15 used in the process is polymerized, meaning that at least two portions of initiator are added to the reaction mixture. Alternatively, the addition can be continuous (i.e. a continuous dosing polymerization process), meaning that for a certain period of time the initiator is continuously added to the reaction mixture. Combinations of these techniques are also possible. An example of a combination
- 20 of such techniques includes, for instance, a process wherein the initiator is first added continuously, then the addition is stopped, and then it is added continuously again. If an intermittent operation is selected, there are at least 2, preferably at least 4, more preferably at least 10, and most preferably at least 20 moments at the polymerization temperature at which the initiator is dosed. Most
- 25 preferably, the organic peroxide is dosed continuously and/or intermittently from the start of the polymerization reaction, preferably after at least 5%, more preferably at least 10%, even more preferably at least 20%, most preferably at least 30% of the monomer(s) has already been polymerized and wherein during the dosing period at least 2%, preferably at least 5%, more preferably at least
- 30 10%, even more preferably at least 20%, even more preferably still at least 30%, and most preferably at least 50% of all monomer(s) used in the process is polymerized. It is also possible to add up to 90 wt% of said organic peroxide (or

46

mixture of organic peroxides), based on the total amount of organic peroxide(s) used in the polymerization process, at the start of the polymerization. Preferably, at most 80 wt% of said maximum amount is added at the start of the polymerization, more preferably at most 70 wt%, and most preferably at most 65 wt%. As in a preferred embodiment the controlling agent is added to the reaction mixture in admixture with the one or more organic peroxides it is added to the reaction mixture in the same preferred way as the organic peroxide. If, however, the controlling agent is added to the reaction mixture separately, it also is preferably added to the polymerization reaction mixture as indicated above for the one or more organic peroxides.

The initiator used in the polymerization reaction serves as a source of free radicals. The formation of a free radical is followed by the radical's reaction with a monomer, which is the actual initiation of the polymerization. It will be obvious that for efficient progress of the polymerization reaction, it is important to have good interaction of the initiator with the monomer during the polymerization reaction. This particularly is an issue for aqueous dispersion processes such as suspension or emulsion polymerization processes, wherein the reaction mixture typically is a suspension or (micro-)emulsion of monomer in water, since in these processes an aqueous and a non-aqueous phase are present. It is noted that for the present process the solubility of the organic peroxide (the initiator) in water should be relatively low. If the solubility of the organic peroxide in the aqueous phase is too high, the result is that there is no, or only very minor, interaction of the organic peroxide with the monomer phase. On the other hand, the solubility should not be too low either, since in that case the redistribution of the organic peroxide may take too much time, as a result of which the effect of the controlling agent is negligible. Preferably, the organic peroxide used as initiator for the present polymerization process has a solubility in water of 5-10,000 ppm at 0°C, more preferably the solubility in water is 15-1,500 ppm at 0°C, and most preferably the solubility in water is 20-1,000 ppm at 0°C.

The amount of organic peroxide to be used as initiator in the polymerization process of this invention is within the range used in conventional polymerization processes. Typically, from 0.005-2 wt% of initiator, preferably 0.01-1 wt%, more preferably 0.01-0.5 wt%, based on the weight of ethylenically unsaturated monomer(s) (*vide infra*) to be polymerized, is used. It is noted that the organic peroxide used as initiator may be used in combination with other (conventional) initiators.

In a preferred embodiment of the present invention, the organic peroxide(s) is/are liquid or in solution at the polymerization temperature. The term "solution" here means a homogeneous mixture of the organic peroxide(s) in an (organic) solvent. One or more suitable solvents can be used to dissolve and dilute the initiator. Preferably, such solvents are easily removed during the steps in which the polymer is worked up after the polymerization process, as is the case for alcohols, or they are of such a nature that it is acceptable to leave them as a residue in the final polymer, as is the case for solvents that are desired plasticizers for the final polymer material. 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 and without said solvent. An example of such a solvent is isododecane. In another preferred embodiment of the present invention, the organic peroxide is dosed to the polymerization process as an organic peroxide dispersion, preferably an aqueous organic peroxide dispersion.

25

Preferred embodiments of the formulations according to the present invention are formulations of the one or more organic peroxides and the controlling agent in an (organic) solvent, wherein the solvent is a solvent as further specified in the paragraph above.

30

It is noted that when the term "polymerization temperature" is used, this is the temperature at which the majority of all monomer (i.e. more than 50 wt%,

17

preferably more than 60 wt%, most preferably more than 75 wt% of the monomer to be polymerized) is polymerized. It is known that the polymerization temperature set-point can be varied over time. Known temperature variations for polymerizations of vinyl chloride include an intentionally higher temperature when the polymerization is started and/or a higher temperature upon pressure drop, both used to increase the reactor output. If a variation in the polymerization temperature is applied, then the polymerization temperature is considered to be the average temperature over time. It is noted that also in the process of the present invention, the polymerization temperature set-point during the start-up and pressure drop stages may be higher than the average polymerization temperature set-point.

The process of the present invention is pre-eminently suited for the (co)polymerization of one or more ethylenically unsaturated monomers, such as (meth)acrylic acid (esters), styrene, vinyl acetate, acrylonitrile, vinyl chloride monomer (VCM), and the like. Preferably, the process according to the invention involves the polymerization of monomer mixtures comprising at least 50 wt% of VCM, based on the weight of all monomer(s). In this preferred process, preferred comonomers for use are of the conventional type and include vinylidene chloride, vinyl acetate, ethylene, propylene, acrylonitrile, styrene, and (meth)acrylates. More preferably, at least 80 wt% of the monomer(s) being polymerized is made up of VCM, while in the most preferred process the monomer consists essentially of VCM. As is known in the art, the polymerization temperature of such processes largely determines the molecular weight of the final polymer.

The polymerization process can be conducted as a mass process wherein the reaction mixture is predominantly monomer, as a suspension process wherein the reaction mixture typically is a suspension of monomer in water, or as an emulsion or micro-emulsion process wherein the monomer typically is emulsified in water. In the suspension or emulsion process of the invention, the usual additives may have to be used, such as surfactant(s), protective colloid(s), anti-fouling agent(s), pH-buffer(s), and the like.

The polymerization process of the invention is preferably conducted at a temperature in the range of 30-80°C, more preferably in the range of 40-70°C. For these temperature ranges an organic peroxide is selected that has a half-life of at most 0.8 hours at the process temperature. The polymerization reaction time can
5 vary from about 0.5 to about 15 hours, and is preferably from 0.8-10 hours.

A reduced level of fish eyes according to this invention means that in comparison with the exact same polymerization without the controlling agent, the number of fish eyes is reduced by at least 15%, preferably at least 20%,
10 more preferably at least 25%, most preferably at least 30%.

In absolute terms a reduced level of fish eyes preferably means a level below 120 fish eyes/10 dm², more preferably the level is below 100 fish eyes/10 dm², even more preferably below 70 fish eyes/10 dm², still more preferably below 50
15 fish eyes/10 dm², most preferably below 40 fish eyes/10 dm².

Fish eye level is determined using a method based on the method as described in O. Leuchs - Kunststoffe 50(4) 1980, 227-234. In short, using a two roll-mill Agila, PVC sheets of a thickness between 0.18 and 0.22 mm are prepared at a
20 temperature of 150 +/- 2°C. Firstly the rolls of the roll-mill are adjusted to a friction of 1:1.2 and the PVC compound is within 10 seconds transferred to the roll-mill. After 1 minute the roll distance is adjusted to 1.1 mm and mixing is continued for 7 minutes. After 8 minutes the compound is taken off the roll-mill as a 1-1.2 mm thick sheet and cooled. Subsequently the roll-mill is stopped and
25 the roll distance is adjusted to give a sheet of 0.2 mm (for the Agila mill: 0.3 and 0.4 mm) whereafter the amount of fish eyes is counted on a 100 x 100 mm square of the resulting sheet.

In a preferred embodiment of the present invention, a significantly reduced level
30 of fish eyes is observed if the polymerization process is started with a "hot start". By "hot start" is meant here that the peroxide is dosed at or close to the polymerization temperature. A significantly reduced level of fish eyes means

x

that in comparison with the exact same polymerization without the controlling agent, the number of fish eyes is reduced by at least 10, preferably at least 20, more preferably at least 50 per 10 dm².

- 5 The invention is further elucidated by the following examples.

Examples 1-6 & Comparative Examples A-C

Materials:

	Tx 187-W27.5	Diisobutryl peroxide (emulsion of 27.5 wt% of diisobutryl peroxide in water) ex Akzo Nobel
10	Tx 187-C50	Diisobutryl peroxide (solution of 50 wt% of diisobutryl peroxide in odourless mineral spirit) ex Akzo Nobel
	H ₂ O ₂	Commercially available aqueous hydrogen peroxide with an assay of 70% was used
	TMBH	1,1,3,3-tetrabutyl hydroperoxide ex Akzo Nobel (90% pure)
15	TBHP	tert-butyl hydroperoxide ex Akzo Nobel (80% in organic solvent mixture)
	DTBM	di(tert-butyl) maleate ex Degussa-Huels (100%)

Experimental part:

- 20 For mini-HAST tests of diisobutryl peroxide, 50 ml samples are weighed into 100 ml Dewar vessels. The Dewar vessel is put into a test chamber (freezer or oven) that is kept at a constant temperature of 10°C. The temperature profile of the sample in the Dewar vessel is recorded: The test is continued until the temperature of the sample exceeds 30°C (a runaway may occur). The recorded
- 25 temperature profile for Tx187-W27.5 emulsions in water is shown in Figure 1. The time it takes for the sample to warm from 10°C to 30°C and the corresponding relative stabilization are presented in Table 1.
-

Figure 1: Temperature vs. Time profile for mini-HAST for Tx187-W27.5 emulsions in water (Starting temperature of 10°C)

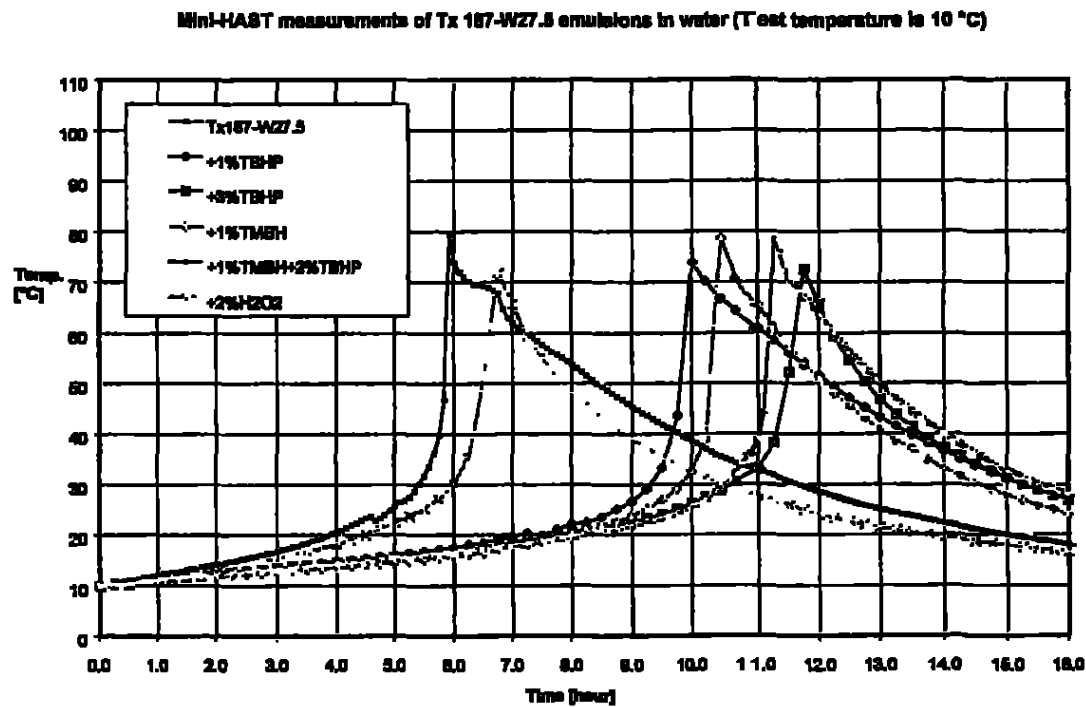


Table 1:

Example	Sample ¹	Time 10°C > 30°C (minutes)	Relative stabilization ² (%)	
			Low	High
A	Tx 187-W27.5	324	-	-
B	Tx 187-W27.5+ 2wt% H ₂ O ₂	358	10	
1	Tx 187-W27.5+ 1 wt% TBHP	563		74
2	Tx 187-W27.5 + 3 wt% TBHP	637		87
3	Tx 187-W27.5 + 1 wt% TMBH	589		82
4	Tx 187-W27.5 + 2 wt% TBHP + 1 wt% TMBH	635		96
C	Tx 187-C50	173	-	-
5	Tx 187-C50 + 1 wt% TBHP	371		114
6	Tx 187-C50 + 10 wt% DTBM	344		99

- 1
- Amount of H₂O₂, DTBM, TBHP, and/or TMBH as pure in wt%, based on the amount of Tx 187-W27.5 or Tx 187-C50
- 52
- Relative stabilization based on the amount of time that "unstabilized" Tx 187-W27.5 or Tx 187-C50 needs to heat from 10°C to 30°C (Comparative Examples A and C, respectively)

Examples 7-10 & Comparative Examples D-G

10 Materials:

- VCM
- vinyl chloride monomer ex Akzo Nobel
- Tx 187-W35
- diisobutyryl peroxide (Emulsion of 35.8 wt% of diisobutyryl peroxide in water) ex Akzo Nobel
- Tx EHP
- di(2-ethylhexyl) peroxydicarbonate ex Akzo Nobel (97%)
- 15IBDP
- isobutanoyl dodecanoyl peroxide (97% pure, prepared on a small scale)
- TMBH
- 1,1,3,3-tetrabutyl hydroperoxide ex Akzo Nobel (90%)
- TBHP
- tert-butyl hydroperoxide ex Akzo Nobel (80%)
- DTBM
- di(tert-butyl) maleate ex Degussa-Huels (100%)

Experimental part (general):

All the experiments are carried out according to a standard suspension polymerization process, using a 10 l Büchi reactor equipped with a 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 4,700 g of demineralized water and 40.2 g of a 5% (w/w) solution of Alcotex® B72 (polyvinylacetate/alcohol) in demineralized water, and pressurized with nitrogen to 15 bar. If no leaks are observed, the reactor is depressurized for 5 minutes at 75 mbar (while stirred) to remove the air and nitrogen. Subsequently, the reactor is charged with 2,870 g of VCM, followed by heating of the reactor to the desired polymerization temperature of 57°C in 30-60 minutes. After reaching a stable temperature, a peroxide initiator is dosed continuously or stepwise, either via the peroxide injecting point within 1 minute after reaching the polymerization temperature, or through the peroxide feed line during the polymerization process, or by a combination of the two possibilities, whichever is required.

Dosing of the organic peroxide through the feed line is done in such a way that the maximum rate (33 %/h) is reached in 0.5-0.65 hours. The cooling capacity is limited to a value corresponding to a maximum polymerization rate of about 33 %/h (maximum of the reference experiment). The polymerization is stopped when a pressure drop of 2 bar is observed, by cooling the reactor and degassing it. After removal of the residual VCM by evacuation, the polymer is obtained by filtration, washing, and drying. If an aqueous dispersion of a peroxide initiator is also dosed during the polymerization process, the intended volume of aqueous dispersion to be dosed has already been subtracted from the amount of demineralized water added to the reactor at the beginning of the polymerization process. This will ensure that the total amount of water present in the polymerization reaction mixture at the end of the process is approximately equal in all cases. After completion of the polymerization process, the amount of fish eyes/10 dm² is determined.

23

Using the general experimental set-up as described above, in Examples D, 7-10 Tx 187-W35 peroxide (solubility of diisobutyl peroxide in water at 0°C: 35 ppm, half life: 0.1 hr at the polymerization temperature of 57°C) was used in the amounts indicated in Table 2. The Tx 187-W35 was continuously dosed in all
5 Examples D, 7-10.

In Comparative example D, no controlling agent was used. In Examples 7 and 10, TBHP was used as controlling agent, with all TBHP being added to the reaction mixture prior to the addition of Tx 187-W35 in Example 10, whereas in Example 7 the TBHP controlling agent was added to the peroxide formulation. In Example 8,
10 TBHP and TMBH were used as controlling agents added to the peroxide formulation. Finally, in Example 9, DTBM was used as the controlling agent which was added to the peroxide formulation.

In Comparative Examples E and F, Tx EHP (solubility of di(2-ethylhexyl) peroxydicarbonate in water at 0°C: <1 ppm, half life: 2.4 hr at the polymerization
15 temperature of 57°C) was used as organic peroxide, which was added in a single shot at the beginning of the polymerization reaction at the polymerization temperature. In Comparative Example E no controlling agent was used, whereas in Comparative Example F, TBHP was used as the controlling agent which was added to the reaction mixture simultaneously with the Tx EHP.

20 In Comparative Example G, IBDP (solubility of isobutanoyl dodecanoyl peroxide in water at 0°C is 2 ppm, half life is 0.4 hr at the polymerization temperature of 57°C) was used as the organic peroxide which was added continuously at the polymerization reaction. No controlling agent was used.

The results of the experiments are presented in Table 2.

25

Table 2:

Example	Organic peroxide		Controlling agent		Fish eyes/10 dm ²
	Type	Quantity ¹	Type	Quantity ²	
D	Tx 187-W35	905 ppm	-	-	145
E	Tx EHP	550 ppm	-	-	895
F	Tx EHP	550 ppm	TBHP	5 ppm	1975
G	IBDP	2650 ppm	-	-	>2000
7	Tx 187-W35	955 ppm	TBHP	9.5 ppm	8
8	Tx 187-W35	1007 ppm	TMBH + TBHP	20 ppm + 5 ppm	20
9	Tx 187-W35	895 ppm	DTBM	90 ppm	30
10	Tx 187-W35	990 ppm	TBHP	10 ppm	20

1 Amount of organic peroxide (Tx 187-W35 in Examples 7-10 and Comparative Example D; Tx EHP in Comparative Examples E-F, IBDP in Comparative Example G), based on the amount of VCM

2 Amount of controlling agent, based on the amount of VCM

From the results presented in Table 2 it follows that the use of an organic peroxide, in conjunction with an effective amount of a controlling agent according to the invention, provides a final polymer material with a reduced level of fish eyes. This is not the case when the controlling agent is added to an organic peroxide which is not covered by the present invention (see Comparative Example F).

Solubility of organic peroxide at 0°C

The solubility of the organic peroxide is determined by mixing equal volumes of water (deuteriated) and deuteriated tetrachloroethane containing 5% (w/w) of the organic peroxide for 10 minutes at 0°C (Table 3). After phase separation, the quantity of peroxide in the water phase is determined by ¹H-NMR.

Table 3

Organic peroxide	Solubility in water 0°C
Di(2-ethylhexyl) peroxydicarbonate (Tx EHP)	< 1 ppm
Isobutanoyl dodecanoyl peroxide (IBDP)	2 ppm
Diisobutylryl peroxide (Trigonox 187)	35 ppm

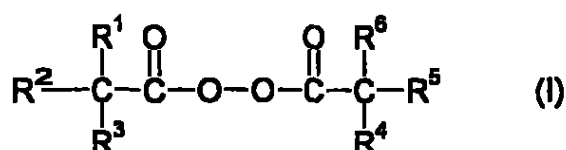
Claims

1. Polymerization process for preparing a (co)polymer wherein one or more organic peroxides selected from the group consisting of diacyl peroxides, peroxyesters, peroxydicarbonates, and mixtures thereof are used in conjunction with an effective amount of one or more organic peroxide stabilizing additives (controlling agents) selected from the group consisting of organic hydroperoxides, ethylenically unsaturated organic compounds that preferably cannot homopolymerize, compounds with labile carbon-hydrogen bonds, oximes, and mixtures thereof, with the proviso that the solubility of the peroxydicarbonate(s) in water at 0°C is at least 5 ppm, preferably the solubility of all organic peroxides in water at 0°C is at least 5 ppm, and wherein the process is a conventional aqueous dispersion polymerization process or an aqueous dispersion polymerization process wherein at least part of the one or more organic peroxides used as initiator is dosed to the reaction mixture at the polymerization temperature.
2. A polymerization process according to claim 1 wherein the one or more organic peroxides are selected from the group of diacyl peroxides, peroxyesters, and mixtures thereof
3. A polymerization process according to claim 2 wherein the one or more organic peroxides have a solubility in water at 0°C of at least 5 ppm
4. A polymerization process according to any one of claims 1 to 3 wherein the one or more organic peroxides are selected from the group consisting of organic peroxides having a half-life of at least 0.0001 hour and at most 1.0 hour at the polymerization temperature and mixtures thereof

5. A process according to any one of claims 1-4 wherein the organic peroxide used as initiator is dosed continuously and/or intermittently to the reaction mixture.
- 5 6. A process according to any one of claims 1-5 wherein the controlling agent is an organic hydroperoxide or an ethylenically unsaturated organic compound that preferably cannot homopolymerize.
- 10 7. A process according to any one of claims 1-6 wherein the controlling agent is an organic hydroperoxide or a mixture of organic hydroperoxides, said organic hydroperoxide having the general formula ROOH , wherein R represents an organic group, more particularly R represents a branched or non-branched, substituted or unsubstituted alkyl group, alkenyl group, alkynyl group or cycloalkyl group, preferably wherein the organic
- 15 hydroperoxide is a tertiary hydroperoxide selected from the group of tert-butyl hydroperoxide, tert-amyl hydroperoxide, 1,1,3,3-tetramethylbutyl hydroperoxide, 2-hydroperoxy-2-methyl pentane, 2-hydroperoxy-2-methyl-3-butene, 2-hydroperoxy-2,4,4-trimethyl pentane, 2,5-dihydroperoxy-2,5-dimethyl hexane, 2,5-dihydroperoxy-2,5-dimethyl-3-hexyn, 2,6-dihydro-
- 20 peroxy-4-hydroxy-2,6-dimethyl heptane, 2-hydroperoxy-4-hydroxy-2-methyl butane, 2-hydroperoxy-4-hydroxy-2-methyl pentane, 2-hydroperoxy-4-hydroxy-2-methyl heptane, 3-ethyl-3-hydroperoxy-5-hydroxy hexane, cumyl hydroperoxide (2-phenyl-2-hydroperoxy propane), m- and p-isopropylcumyl hydroperoxide, m- and p-(tert-butylperoxy isopropyl)cumyl hydroperoxide, 1-
- 25 hydroperoxy-1-methyl cyclohexane, 1-hydroperoxy-5-hydroxy-1,3,3-trimethyl cyclohexane, p-menthane hydroperoxide, and pinane hydroperoxide, the organic hydroperoxide most preferably being selected from tert-butyl hydroperoxide, tert-amyl hydroperoxide, and 1,1,3,3-tetramethylbutyl hydroperoxide.

8. A process according to any one of claims 1-7 wherein the diacyl peroxides, peroxyesters, and/or peroxydicarbonates are selected from the group consisting of:

- diacyl peroxides of formula (I)



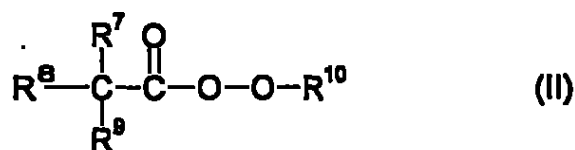
5

wherein R¹-R⁶ are independently selected from the group consisting of hydrogen, halogens, alkoxy groups, and saturated or unsaturated, linear or branched, substituted or unsubstituted alkyl, alkaryl, and aralkyl moieties, and wherein two of R¹-R³ of R¹C(R²)R³ and/or two of R⁴-R⁶ of R⁴C(R⁵)R⁶ can be linked to form a cyclic structure which can be saturated or unsaturated and optionally may be substituted with one or more independently chosen groups R^{2b}, which R^{2b} is selected from the group consisting of hydrogen, halogens, alkoxy groups, and saturated or unsaturated, linear or branched, substituted or unsubstituted alkyl, alkaryl, and aralkyl moieties, with the proviso that at most one of R¹C(R²)R³ and R⁴C(R⁵)R⁶ is CH₃,

10

15

- peroxyesters of formula (II)



20

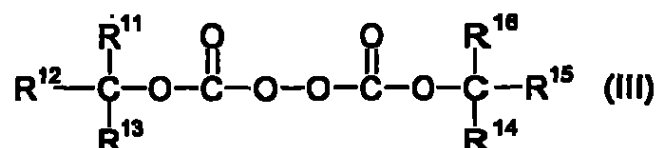
wherein R⁷-R⁹ are independently selected from the group consisting of hydrogen, halogens, alkoxy groups, and saturated or unsaturated, linear or branched, substituted or unsubstituted alkyl, alkaryl, and aralkyl moieties, with the proviso that R⁷C(R⁸)R⁹ is not CH₃, wherein two of R⁷-R⁹ can be linked to form a cyclic structure which can be saturated or unsaturated and optionally may be substituted with one or more

25

23

independently chosen groups R^{29} , which R^{29} is selected from the group consisting of hydrogen, halogens, alkoxy groups, and saturated or unsaturated, linear or branched, substituted or unsubstituted alkyl, alkaryl, and aralkyl moieties, and wherein R^{10} is selected from the group consisting of saturated or unsaturated, substituted or unsubstituted, linear or branched alkyl, alkaryl, and aralkyl moieties, and

- peroxydicarbonates of formula (III)



wherein R^{11} - R^{16} are independently selected from the group consisting of hydrogen, halogens, and saturated or unsaturated alkyl moieties wherein the number of carbon atoms is at most 4, and wherein two of R^{11} - R^{13} of $R^{11}C(R^{12})R^{13}$ and/or two of R^{14} - R^{16} can be linked to form a cyclic structure which can be saturated or unsaturated and optionally may be substituted with one or more independently chosen groups R^{30} , which R^{30} is selected from the group consisting of hydrogen, halogens, alkoxy groups, and saturated or unsaturated, linear or branched, substituted or unsubstituted alkyl, alkaryl, and aralkyl moieties.

9. A process according to any one of claims 1-8 wherein the organic peroxide is diisobutyl peroxide and the controlling agent is tert-butyl hydroperoxide.
10. A process according to any one of claims 1-9 wherein the controlling agent is dosed to the polymerization process in the form of a composition further comprising one or more organic peroxides selected from the group consisting of diacyl peroxides, peroxyesters, peroxydicarbonates, and mixtures thereof.

11. A process according to any one of claims 4-10 wherein the organic peroxide has a half-life of at most 0.8 hours at the polymerization temperature, more preferably of at most 0.5 hours, and most preferably of at most 0.3 hours.
- 5 12. (Co)polymer obtainable by the process of any one of preceding claims 1-11.
- 10 13. Formulation suitable for use in an aqueous dispersion polymerization process of any one of preceding claims 8-11, said formulation comprising one or more organic peroxides selected from the group consisting of diacyl peroxides of formula I and an effective amount of dibutyl maleate as controlling agent.
- 15 14. Formulation suitable for use in an aqueous dispersion polymerization process of any one of preceding claims 8-11, said formulation comprising one or more organic peroxides selected from the group of diacyl peroxides of formula I as described above, peroxyesters of formula II as described above, and mixtures thereof, and an effective amount of an organic hydroperoxide as controlling agent, provided that it does not relate to a
- 20 formulation comprising a peroxide of the formula $R-O-C(O)-O-O-C(O)-O-R'$ wherein R and R' are independently selected from branched or non-branched, substituted or unsubstituted, alkyl, alkenyl or cycloalkyl C_1-C_{20} hydrocarbon moieties and a phlegmatizing agent according to the formula $R''HC=CHR'''$, wherein R'' and R''' are independently selected from hydrogen and the group consisting of linear or branched, substituted or unsubstituted,
- 25 saturated or unsaturated C_1-C_{12} alkane moieties and R'' and R''' may be connected to form a cyclic structure.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/EP2004/006601

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08F4/00 C08F2/22

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C08F

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

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

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 155 192 A (BOELEMA ELTJO ET AL) 13 October 1992 (1992-10-13) cited in the application	1,3-6, 8-10,12
Y	abstract columns 1-3, line 5 - line 68 column 5, line 41 - line 52; examples	1-14
Y	US 2002/123591 A1 (VAN SWIETEN ET AL.) 5 September 2002 (2002-09-05) cited in the application abstract page 1, paragraph 6 - page 2, paragraph 19; examples	1-14
-/-		

☒ 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

6 October 2004

Date of mailing of the international search report

14/10/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentplan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 831 epo nl,
Fax (+31-70) 340-8018

Authorized officer

Droghetti, A

INTERNATI NAL SEARCH REP RT

International Application No

PCT/EP2004/006601

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 3 778 422 A (ROSEN M ET AL) 11 December 1973 (1973-12-11) abstract column 1, line 69 - column 2, line 45 column 2, line 66 - column 3, line 48; examples	1-14
Y	US 6 399 728 B1 (MYERS TERRY N ET AL) 4 June 2002 (2002-06-04) the whole document	1-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/006601

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5155192	A	13-10-1992	AT 52771 T	15-06-1990
			AU 591718 B2	14-12-1989
			AU 6452286 A	07-05-1987
			BR 8605285 A	28-07-1987
			CA 1289127 C	17-09-1991
			DE 3671220 D1	21-06-1990
			EP 0221610 A1	13-05-1987
			FI 864408 A ,B,	01-05-1987
			GR 3000716 T3	10-10-1991
			JP 1953048 C	28-07-1995
			JP 6089052 B	09-11-1994
			JP 62106903 A	18-05-1987
			NO 864313 A ,B,	04-05-1987
US 2002123591	A1	05-09-2002	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 6384155 B1	07-05-2002
			ZA 200102333 A	20-06-2002
US 3778422	A	11-12-1973	NONE	
US 6399728	B1	04-06-2002	CA 2368277 A1	01-08-2002
			DE 60102352 D1	22-04-2004
			EP 1231206 A1	14-08-2002
			HU 0200382 A2	28-12-2002
			JP 2002302480 A	18-10-2002
			NO 20020524 A	02-08-2002
			PT 1231206 T	30-07-2004
			US 2002177678 A1	28-11-2002
			AU 9718401 A	08-08-2002



27
Intellectual Property

European Patent Office
Patentlaan 2
2288 EE RIJSWIJK

Your reference
PCT/EP2004/006601

Our reference
ACD 3008 P1 WO

Phone/Fax
Tel. +31 26 3663762
Fax. +31 26 3664111

Amhem,
December 23, 2004

Re: International Patent Application No. PCT/EP2004/006601 - Akzo Nobel N.V.

Dear Sirs,

Reference is made to the Written Opinion pursuant to PCT Article 18 and Rules 43 and 44, from the International Searching Authority dated October 14, 2004, in respect of International Patent Application No. PCT/EP2004/006601. :

Re Item V.1 : Novelty over D1 of claims 1-12

Pending claim 1 of the present invention relates to a polymerisation process for preparing a (co)polymer wherein one or more organic peroxides are used in conjunction with an effective amount of one or more organic peroxide stabilising additives and wherein the process is a conventional aqueous dispersion polymerisation process or an aqueous dispersion polymerisation process wherein at least part of the one or more organic peroxides used as initiator is dosed to the reaction mixture at the polymerisation temperature.

D1 (US 5,155,192) discloses a (co)polymerisation process wherein an organic peroxide (e.g. a peroxydicarbonate) and a hydroperoxide are used as stabiliser.

R:\AFTA\8m\SECRM\Nbreven 2004\December\m2317.doc

Akzo Nobel N.V.
Velperweg 76
P.O. Box 9300
6800 SB Amhem
The Netherlands
Tel. +31 (0)26 366 4433
Fax. +31(0)26 366 3250
Trade reg. no.09007809
27



Intellectual Property

European Patent Office
 Patentlaan 2
 2288 EE RIJSWIJK

Your reference
 PCT/EP2004/006601

Our reference
 ACD 3008 P1 WO

Phone/Fax
 Tel. +31 26 3663762
 Fax +31 26 3664111

Amhem,
 December 23, 2004

Re: International Patent Application No. PCT/EP2004/006601 - Akzo Nobel N.V.

Dear Sirs,

Reference is made to the Written Opinion pursuant to PCT Article 18 and Rules 43 and 44, from the International Searching Authority dated October 14, 2004, in respect of International Patent Application No. PCT/EP2004/006601.

Re Item V.1 : Novelty over D1 of claims 1-12

Pending claim 1 of the present invention relates to a polymerisation process for preparing a (co)polymer wherein one or more organic peroxides are used in conjunction with an effective amount of one or more organic peroxide stabilising additives and wherein the process is a conventional aqueous dispersion polymerisation process or an aqueous dispersion polymerisation process wherein at least part of the one or more organic peroxides used as initiator is dosed to the reaction mixture at the polymerisation temperature.

D1 (US 5,155,192) discloses a (co)polymerisation process wherein an organic peroxide (e.g. a peroxydicarbonate) and a hydroperoxide are used as stabiliser.

Akzo Nobel N.V.
 Velperweg 78
 P.O. Box 9300
 6800 SB Amhem
 The Netherlands
 Tel. +31 (0)26 366 4433
 Fax. +31(0)26 366 3250
 Trade mark no. 00007800



In col. 5, lines 48-52, of D1 it is mentioned that "the composition [...] is generally used in an amount such that at the start of the reaction, peroxydicarbonate is present in an amount of 0.01 to 3% by weight, calculated on the monomer". However, it is not disclosed that once the reaction has started and the temperature of the reaction mixture has reached the polymerisation temperature, more of the peroxide is added. Hence, D1 does not disclose the dosing of at least part of the initiator to the reaction mixture at the polymerisation temperature (see page 15, lines 10-19). Thus, the subject-matter of claims 1-11 is novel over D1.

Pending claim 12 relates to a co-polymer obtainable by such a process. This co-polymer differs from the ones obtainable by for example the process according to D1 in that it has a reduced level of fish eyes. Accordingly, the subject-matter of claim 12 is also novel over D1.

Re Item V.1 : Inventive step for claims 1-14

D1 is taken as the closest prior art.

One of the problems underlying the present invention is to provide a process for preparing (co)polymers with a reduced level of fish eyes (see page 2, lines 4-7, of the specification).

This problem is solved by a polymerisation process wherein one or more organic peroxides to be used as initiator are selected from the group consisting of diacyl peroxides, peroxyesters, specific peroxydicarbonates, and mixtures thereof, in conjunction with an effective amount of one or more suitable controlling agents selected from the group consisting of organic hydroperoxides, ethylenically unsaturated organic compounds that preferably cannot homopolymerise (i.e. form polymers obtained by self-polymerisation), compounds with labile carbon-hydrogen bonds, oximes, and mixtures thereof, and wherein at least part of the one or more organic peroxides used as initiator is dosed to the reaction mixture at the polymerisation temperature.

It is respectfully submitted that there is no indication in D1 which would prompt the skilled person to adapt the process according to D1 by dosing at least part of the initiator



to the reaction mixture at the polymerisation temperature, thus arriving at a process falling within the scope of claim 1, to solve the above-mentioned problem by doing so.

D2 (US 2002/0123591) describes a process to polymerise vinyl chloride monomer and optional further monomers using one or more organic peroxides, with at least part of the peroxide being dosed to the polymerisation mixture at the reaction temperature. Essentially all of the organic peroxide used has a half-life from 0.05 to 1.0 hour at the polymerisation temperature. D2 does not disclose the presence of a controlling agent according to the present invention.

If the skilled person were to combine the teachings of D1 with D2, it is submitted that he would not arrive at the subject-matter of pending claim 1 in an obvious manner. In more detail, in D1, TBHP is used to stabilise the peroxydicarbonate. However, as is clear from Table 2, Comparative Example F on page 25 of the specification, the addition of TBHP to TxEHP (di(2-ethylhexyl)peroxy-dicarbonate) has a negative influence on the fish-eye level in the obtained copolymer. On the other hand, however, the dosing of Tx187 (diisobutyl peroxide) according to the present invention using TBHP as controlling agent results in a copolymer with an exceptionally reduced level of fish eyes (Example 7 in Table 2 on page 25) when compared to the dosing of Tx187 without using TBHP (Comparative Example D in Table 2).

It is therefore respectfully submitted that a skilled person would not have any reason to expect on the basis of D2 that adapting the process of D1 using the teachings of D2 would produce (co)polymers having a fish eye level which is reduced to such a large extent. Thus, the subject-matter of pending claims 1-11 involves an inventive step over D1 in view of D2.

D3 discloses a process for the polymerisation of a vinyl halide monomer in the presence of a polymerisation initiator comprising an organic peroxydicarbonate ester and an alkyl hydroperoxide. However, it does not teach the skilled person to dose at least part of an initiator to the reaction mixture at the polymerisation temperature. Accordingly, when combining the teachings of D1 with those of D3 the skilled person will not arrive at the

SP

process according to the invention. Thus, pending claims 1-11 are also inventive over D1 in view of D3.

D4 describes a process for the polymerisation of vinyl chloride comprising treating vinyl chloride with a dialkyl peroxydicarbonate containing composition. D4 also does not teach the skilled person to dose at least part of an initiator to the reaction mixture at the polymerisation temperature. Thus, the subject-matter of claims 1-11 is also inventive over D1 in view of D4.

It is furthermore submitted that pending claim 12 involves an inventive step over D1-D4, since none of these documents suggests that a (co)polymer having a level of fish eyes which is reduced to such a large extent can be obtained by means of a process according to the present invention.

Finally, it is submitted that none of documents D1-D4 discloses or suggests the specific formulations according to pending claims 13 and 14. Moreover, the skilled person will not be able to derive from any of these documents that the use of these specific formulations in the process according to the present invention would give (co)polymers with a reduced fish eye level. Thus, the subject-matter of claims 13 and 14 is also inventive over D1, optionally when combined with the teachings of D2-D4.

Re Item VII

In respect of item VII.1 of the Written Opinion, D3 (US 3,778,422) and D4 (US 6,399,728) are now identified in the description and their relevant contents are indicated (see the enclosed substitute page 1, with an amendment in hand-written form, and Insert A).

Re Item VIII

Claim 1 has been brought into conformity with the description on, for example, page 3, lines 17-20, by replacing the wording "organic peroxide" referring to the controlling agents with the phrase "one or more controlling agents".

3/

3/



Intellectual Property

Page 5 of 5

With regard to Item VIII.2 of the Written Opinion, we respectfully submit that the (effective) amount of controlling agent to be used in the process is dependent on both the type of controlling agent and the type of organic peroxide used (see page 8, lines 22-24, of the description). Therefore, it is not possible to incorporate only one preferred range for the amount of controlling agent. However, the skilled person will find clear directives for selecting an effective amount in the description on page 8, line 24 - page 9, line 7. Applicant is willing to specify in claim 1 what exactly is meant by an effective amount of controlling agent by incorporating the just-mentioned passage. However, in our view such a modified claim would be very difficult to read and it would not be concise. Therefore, it is proposed that the present claim language be maintained.

On the basis of the above considerations, Applicant respectfully requests that the written opinion be re-considered. If the Examiner has any further objections, we request to be given a further opportunity to submit amendments or arguments before the IPER is issued (see Rule 66.4b PCT).

Yours faithfully,

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

Enclosure

... introduction of fish eyes may even be detrimental to the strength

32

32

POLYMERIZATION PROCESS FOR PREPARING (CO)POLYMERS

The present invention relates to an aqueous dispersion polymerization process for preparing a (co)polymer wherein one or more organic peroxides are used as initiator (as a source of free radicals) in conjunction with an effective amount of one or more controlling agents. The invention also relates to formulations comprising organic peroxide(s) and an effective amount of said controlling agent(s) suitable for use in said aqueous dispersion polymerization process. The invention finally relates to (co)polymers obtainable by the dispersion polymerization process.

Over the years, there has been a large number of publications describing the polymerization of ethylenically unsaturated monomers using an organic peroxide as initiator. For example, US 5,155,192 discloses storageable and/or transportable compositions containing peroxydicarbonate to which an organic peroxide has been added to retard the decomposition of said peroxydicarbonate. The compositions of US 5,155,192 are suitable for use in the conventional mass, suspension, or emulsion (co)polymerization of ethylenically unsaturated monomers. In US 5,155,192 no further specifications of the peroxydicarbonates to be used are given, such as their solubility or their half life.

<INSERT A>

An unwanted side effect frequently observed in conventional polymerization processes is the formation of so-called fish eyes in the (co)polymer. One explanation for fish eyes is that they are caused by small quantities of polymer material having a molecular weight that differs considerably from the average molecular weight of the rest of the polymer material. Due to a difference in melt property between said polymer material and the "average" polymer material, irregularities can occur in the final shaped polymer material. It will be clear that this phenomenon is undesirable, for example, for the transparency and uniformity of the final (co)polymer material, particularly in thin films. Furthermore, the presence of fish eyes may even be detrimental to the strength

53

ACD 3008 R

A

US 3,778,422 pertains to a process for the production of vinyl halide polymers in which vinyl halide monomers are polymerized in the presence of an initiator that
5 comprises an organic peroxydicarbonate.

US 6,399,728 describes a process for the polymerization of vinyl chloride using a thermally stabilized initiator composition comprising at least one dialkyl peroxydicarbonate and a stabilizing effective amount of a compound of the general structure $R-O-C(=O)-CH=CH-C(=O)-O-R$.

Amended claims

1. Polymerization process for preparing a (co)polymer wherein one or more organic peroxides selected from the group consisting of diacyl peroxides, peroxyesters, peroxydicarbonates, and mixtures thereof are used in conjunction with an effective amount of one or more controlling agents selected from the group consisting of organic hydroperoxides, ethylenically unsaturated organic compounds that preferably cannot homopolymerize, compounds with labile carbon-hydrogen bonds, oximes, and mixtures thereof, with the proviso that the solubility of the peroxydicarbonate(s) in water at 0°C is at least 5 ppm, preferably the solubility of all organic peroxides in water at 0°C is at least 5 ppm, and wherein the process is a conventional aqueous dispersion polymerization process or an aqueous dispersion polymerization process wherein at least part of the one or more organic peroxides used as initiator is dosed to the reaction mixture at the polymerization temperature.
2. A polymerization process according to claim 1 wherein the one or more organic peroxides are selected from the group of diacyl peroxides, peroxyesters, and mixtures thereof
3. A polymerization process according to claim 2 wherein the one or more organic peroxides have a solubility in water at 0°C of at least 5 ppm
4. A polymerization process according to any one of claims 1 to 3 wherein the one or more organic peroxides are selected from the group consisting of organic peroxides having a half-life of at least 0.0001 hour and at most 1.0 hour at the polymerization temperature and mixtures thereof

Slower rate
wherein
applied
process
tailor made
not done in
more precise control
well i?

PATENT COOPERATION TREATY
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 3008 WO	FOR FURTHER ACTION See Form PCT/PEA416	
International application No. PCT/EP2004/006601	International filing date (day/month/year) 18.06.2004	Priority date (day/month/year) 27.06.2003
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C08F4/00, C08F2/22		
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 3 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 24.12.2004	Date of completion of this report 29.09.2005	
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 - 3018	Authorized Officer Droghetti, A Telephone No. +31 70 340-4143 	

INTERNATIONAL PRELIMINARY REPORT ON PATENTABILITY

International application No.
PCT/EP2004/006601

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

2-26	as originally filed
1	received on 24.12.2004 with letter of 23.12.2004

Claims, Numbers

5-14	as originally filed
1-4	received on 24.12.2004 with letter of 23.12.2004

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

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

**INTERNATIONAL PRELIMINARY REPORT
ON PATENTABILITY**

International application No.
PCT/EP2004/006601

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	1-14
	No: Claims	
Inventive step (IS)	Yes: Claims	
	No: Claims	1-14
Industrial applicability (IA)	Yes: Claims	1-14
	No: Claims	

2. Citations and explanations (Rule 70.7):

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

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

International application No.

PCT/EP2004/006601

Re Item V

Reference is made to the following documents:

D1: US A 5155192 (cited by the applicant)

D2: US A 2002/0123591 ("")

D3: US A 3778422

D4: US B 6399728

1. The amendments introduced with letter dated 23.12.2004 are allowable in view of Article 34(2)(b) PCT.

2. Novelty (Art. 33(2) PCT)

The subject-matter of claims 1-14 is novel in view of D1-D4. The reasons as follows.

2.1. D1 discloses a (co)polymerization process wherein an organic peroxide (e.g. the same peroxydicarbonate) and an hydroperoxide used as stabilizer are involved.

Being the same peroxydicarbonate, also the water solubility of the organic peroxide initiator has to be the same as claimed (see search report). The same consideration applies to the half-life of the peroxydicarbonate in D1.

Note that the hydroperoxide is used to stabilize the initiator composition and that this composition is used in a polymerization process in an amount such that at the start of the polymerisation the peroxydicarbonate (Initiator) is present at 0.01-3 wt%, calculated on the monomer. However there is no hint in D1 that the peroxide is added to the polymerisation mixture during the process and at the polymerisation temperature as claimed (see col. 5, lines 41-52).

The subject-matter of claims 1-14 is therefore ~~not~~ novel in view of D1.

2.2. D2 describes a polymerisation process wherein organic peroxide initiator as claimed are used.

The organic peroxide can be introduced at the polymerisation temperature as claimed (see search report). However no specific reference to the controlling agents (e.g. hydroperoxides) as claimed is present in D2.

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

International application No.

PCT/EP2004/006601

Thus the subject-matter of claims 1-14 is novel in view of D2.

2.3. D3 discloses a (co)polymerization process wherein an organic peroxide (e.g. the same peroxydicarbonate) and an hydroperoxide as claimed (stabilizer) are involved.

However there is no hint in D3 that the peroxide is added to the polymerisation mixture during the process and at the polymerisation temperature as claimed.

Thus the subject-matter of claims 1-14 is novel in view of D3.

2.4. In D4 a stabilized composition of organic peroxydicarbonate and a maleate stabilizer as claimed is described.

No hint to the addition of the organic peroxide at the polymerisation temperature during the polym. process.

Therefore the subject-matter of claims 1-14 is novel in view of D4.

3. Inventive Step (Art. 33(3) PCT)

The subject-matter of claims 1-14 does not involve an inventive step in the sense of Article 56 EPC for the following reasons.

D2, which is regarded as the closest prior art, discloses a polymerization process wherein an organic peroxide (e.g. diacyl peroxide, see examples, tables II and VII) is used as initiator in a polymerisation process. Note that in D2 the initiator has the same half-life as claimed and it is added at the polymerization temperature ("hot-start" as claimed). In this case the use of a polymerization inhibitor-stabilizer (a radical trapping compound) together with the initiator is preferred (see page 2, parag. 17 in D2; as in claim 9 and in the description on page 3, lines 1-9 of the present application).

Polymers with reduced fish eyes levels are obtained.

The present application differs from D2 in that specific stabilizers or controlling agents (e.g. hydroperoxides) are used together with the organic peroxide initiators.

According to the examples on file the use of the distinguishing feature above leads polymers with a further reduced level of fish-eye defects over D2.

Thus the problem to be solved by the present invention may therefore be regarded as the provision of

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

International application No.

PCT/EP2004/006601

polymerisation process for preparing polymers with an improved (that is reduced) level of fish eye defects. The solution proposed in claims 1-14 of the present application cannot be considered as involving an inventive step (Article 33(3) PCT) for the following reasons.

The use of a controlling agents as claimed for stabilizing the peroxide Initiators is well-known in the art (see in D1, D3 or D4).

In particular, D3 (see col. 2, lines 4-14) discloses a polymerisation process carried out in the presence of organic peroxides as claimed (e.g. peroxydicarbonates) and the same hydroperoxides, in order to obtain a more uniform polymer in molecular weight and molecular structure, and as a consequence (as explained by the applicant on page 1-2, lines 23-2) with a reduced level of fish eyes.

Note that the use of maleate stabilizer for peroxide Initiators is also well known in the art (see D4, search report).

Thus the skilled man starting from D2 and trying to provide an process for preparing polymers with a improved reduced fish eye level, would have found in D3 (and D1, D4) a hint to use controlling agents as claimed in order to solve the problem posed.

Thus the subject-matter of claims 1-14 cannot be regarded as inventive in view of D1-D4.

3. The subject-matter of claims 1-14 meets the requirements of Article 33(4) PCT, with regard to industrial applicability.

Re Item VIII (Art. 6 PCT)

1. In claim 1 the matter for which protection is sought is not defined. The claim attempts to define the subject-matter in terms of the result to be achieved (see the expression "effective amount" referring to the controlling agent). Such a definition is only allowable under the conditions elaborated in the Guidelines C-III, 4.7. In this instance, however, such a formulation is not allowable because it appears possible to define the subject-

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

International application No.

PCT/EP2004/006601

matter in more concrete terms, viz. in terms of how the effect is to be achieved (see pages 8-9, lines 22-7).
The same applies to claims 13-14.

2. The applicant is reminded that the sentences starting with the term "preferably" do not limit the scope of the claims. This applies in claims 1,7,11.

ACD 3008 R

EPO - DG 1

24. 12. 2004

(87)

POLYMERIZATION PROCESS FOR PREPARING (CO)POLYMERS

The present invention relates to an aqueous dispersion polymerization process for preparing a (co)polymer wherein one or more organic peroxides are used as
 5 initiator (as a source of free radicals) in conjunction with an effective amount of one or more controlling agents. The invention also relates to formulations comprising organic peroxide(s) and an effective amount of said controlling agent(s) suitable for use in said aqueous dispersion polymerization process. The invention finally relates to (co)polymers obtainable by the dispersion
 10 polymerization process.

Over the years, there has been a large number of publications describing the polymerization of ethylenically unsaturated monomers using an organic peroxide as initiator. For example, US 5,155,192 discloses storageable and/or
 15 transportable compositions containing peroxydicarbonate to which an organic peroxide has been added to retard the decomposition of said peroxydicarbonate. The compositions of US 5,155,192 are suitable for use in the conventional mass, suspension, or emulsion (co)polymerization of ethylenically unsaturated monomers. In US 5,155,192 no further specifications of the
 20 peroxydicarbonates to be used are given, such as their solubility or their half life.

<INSERT A>

An unwanted side effect frequently observed in conventional polymerization processes is the formation of so-called fish eyes in the (co)polymer. One
 25 explanation for fish eyes is that they are caused by small quantities of polymer material having a molecular weight that differs considerably from the average molecular weight of the rest of the polymer material. Due to a difference in melt property between said polymer material and the "average" polymer material, irregularities can occur in the final shaped polymer material. It will be clear that
 30 this phenomenon is undesirable, for example, for the transparency and uniformity of the final (co)polymer material, particularly in thin films. Furthermore, the presence of fish eyes may even be detrimental to the strength

25

ACD 3008 R

A

US 3,778,422 pertains to a process for the production of vinyl halide polymers in which vinyl halide monomers are polymerized in the presence of an initiator that
5 comprises an organic peroxydicarbonate.

US 6,399,728 describes a process for the polymerization of vinyl chloride using a thermally stabilized initiator composition comprising at least one dialkyl peroxydicarbonate and a stabilizing effective amount of a compound of the general structure $R-O-C(=O)-CH=CH-C(=O)-O-R$.

R:\APTA\Chemicals\Doc\3008WO_A.doc

Printed: 28-09-2005

CLMSPAMD

EEA

ACD 3008 R

EPO - DG 1

24. 12. 2004

(87)

Amended claims

1. Polymerization process for preparing a (co)polymer wherein one or more organic peroxides selected from the group consisting of diacyl peroxides, peroxyesters, peroxydicarbonates, and mixtures thereof are used in conjunction with an effective amount of one or more controlling agents selected from the group consisting of organic hydroperoxides, ethylenically unsaturated organic compounds that preferably cannot homopolymerize, compounds with labile carbon-hydrogen bonds, oximes, and mixtures thereof, with the proviso that the solubility of the peroxydicarbonate(s) in water at 0°C is at least 5 ppm, preferably the solubility of all organic peroxides in water at 0°C is at least 5 ppm, and wherein the process is a conventional aqueous dispersion polymerization process or an aqueous dispersion polymerization process wherein at least part of the one or more organic peroxides used as initiator is dosed to the reaction mixture at the polymerization temperature.
2. A polymerization process according to claim 1 wherein the one or more organic peroxides are selected from the group of diacyl peroxides, peroxyesters, and mixtures thereof
3. A polymerization process according to claim 2 wherein the one or more organic peroxides have a solubility in water at 0°C of at least 5 ppm
4. A polymerization process according to any one of claims 1 to 3 wherein the one or more organic peroxides are selected from the group consisting of organic peroxides having a half-life of at least 0.0001 hour and at most 1.0 hour at the polymerization temperature and mixtures thereof

PATENT COOPERATION TREATY

Recd. 13 OCT 2004

PCT

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

NOTIFICATION OF TRANSMITTAL OF
THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT AND
THE WRITTEN OPINION OF THE INTERNATIONAL
SEARCHING AUTHORITY, OR THE DECLARATION

(PCT Rule 44.1)

Date of mailing (day/month/year)	14/10/2004
Applicant's or agent's file reference	ACD 3008 P1-WO
FOR FURTHER ACTION	See paragraphs 1 and 4 below
International application No.	PCT/EP2004/006601
International filing date (day/month/year)	18/06/2004
Applicant	AKZO NOBEL N.V.
Term no:	51070
Call-up:	2004/12/14
Exp. date:	1/1

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 19:

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	Authorized officer	Term no:
 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) 340-3016	Jan Boon	51071
		Call-up:
		2005/01/14
		Exp. date:

Form PCT/ISA/220 (January 2004)

(See notes on accompanying sheet)

PATENT COOPERATION TREATY

13 OCT 2004

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

Recel. 13 OCT 2004
PCT
NOTIFICATION OF TRANSMITTAL OF THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT AND THE WRITTEN OPINION OF THE INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY, OR THE DECLARATION

(PCT Rule 44.1)

Applicant's or agent's file reference ACD 3008 P1-WO	Date of mailing (day/month/year) 14/10/2004						
International application No. PCT/EP2004/006601	International filing date (day/month/year) 18/06/2004						
Applicant AKZO NOBEL N.V.	<table border="1"> <tr> <td>Term no:</td> <td>51070</td> </tr> <tr> <td>Call-up:</td> <td>2004/12/14</td> </tr> <tr> <td>Exp. date:</td> <td>1/1</td> </tr> </table>	Term no:	51070	Call-up:	2004/12/14	Exp. date:	1/1
Term no:	51070						
Call-up:	2004/12/14						
Exp. date:	1/1						

- ☒ 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 46):
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.
- ☐ 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.
- ☐ 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.
- 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. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Jan Boon	Term no: 51071
		Call-up: 1/1
		Exp. date: 2005/01/14

27

NOTES TO FORM PCT/ISA/220

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 latter 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 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/may 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.

NOTES TO FORM PCT/ISA/220 (continued)

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 15, 16 and 17; new claims 20 and 21 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.

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

(PCT Article 18 and Rules 43 and 44)

Applicant's or agent's file reference ACD 3008 P1-WO	FOR FURTHER ACTION see Form PCT/ISA/220 as well as, where applicable, Item 5 below.	
International application No. PCT/EP2004/006601	International filing date (day/month/year) 18/06/2004	(Earliest) Priority Date (day/month/year) 27/06/2003
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 3 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:

5. With regard to the abstract,



the text is approved as submitted by the applicant.



the text has been established, according to Rule 38.2(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/EP2004/006601

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08F4/00 C08F2/22

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08F

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

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

EPO-Internal, WPI 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	US 5 155 192 A (BOELEMA ELTJO ET AL) 13 October 1992 (1992-10-13) cited in the application	1,3-6, 8-10,12
Y	abstract columns 1-3, line 5 - line 68 column 5, line 41 - line 52; examples	1-14
Y	US 2002/123591 A1 (VAN SWIETEN ET AL.) 5 September 2002 (2002-09-05) cited in the application abstract page 1, paragraph 6 - page 2, paragraph 19; examples	1-14
	-/-	

☒ 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
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

6 October 2004

Date of mailing of the international search report

14/10/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.O. 5016 Patentian 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Droghetti, A

51

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/006601

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 3 778 422 A (ROSEN M ET AL) 11 December 1973 (1973-12-11) abstract column 1, line 69 - column 2, line 45 column 2, line 66 - column 3, line 48; examples	1-14
Y	US 6 399 728 B1 (MYERS TERRY N ET AL) 4 June 2002 (2002-06-04) the whole document	1-14

52

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/006601

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5155192	A	13-10-1992	AT 52771 T	15-06-1990
			AU 591718 B2	14-12-1989
			AU 6452286 A	07-05-1987
			BR 8605285 A	28-07-1987
			CA 1289127 C	17-09-1991
			DE 3671220 D1	21-06-1990
			EP 0221610 A1	13-05-1987
			FI 864408 A ,B,	01-05-1987
			GR 3000716 T3	10-10-1991
			JP 1953048 C	28-07-1995
			JP 6089052 B	09-11-1994
			JP 62106903 A	18-05-1987
			NO 864313 A ,B,	04-05-1987
US 2002123591	A1	05-09-2002	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 6384155 B1	07-05-2002
			ZA 200102333 A	20-06-2002
US 3778422	A	11-12-1973	NONE	
US 6399728	B1	04-06-2002	CA 2368277 A1	01-08-2002
			DE 60102352 D1	22-04-2004
			EP 1231206 A1	14-08-2002
			HU 0200382 A2	28-12-2002
			JP 2002302480 A	18-10-2002
			NO 20020524 A	02-08-2002
			PT 1231206 T	30-07-2004
			US 2002177678 A1	28-11-2002
			AU 9718401 A	08-08-2002

PATENT COOPERATION TREATY

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/EP2004/006601	International filing date (day/month/year) 18.06.2004	Priority date (day/month/year) 27.06.2003
--	--	--

International Patent Classification (IPC) or both national classification and IPC
C08F4/00, C08F2/22

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 Droghetti, A Telephone No. +31 70 340-4143 
---	--

54

**WRITTEN OPINION OF THE
INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY**International application No.
PCT/EP2004/006601**Box No. I 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/EP2004/006601

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	2,3,9,13,14
	No: Claims	1,4-8,10-12
Inventive step (IS)	Yes: Claims	
	No: Claims	1-14
Industrial applicability (IA)	Yes: Claims	1-14
	No: Claims	

2. Citations and explanations

see separate sheet

Box No. VII Certain defects in the international application

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

see separate sheet

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

**WRITTEN OPINION OF THE
INTERNATIONAL SEARCHING
AUTHORITY (SEPARATE SHEET)**

International application No.

PCT/EP2004/006601

Re Item V

Reference is made to the following documents:

D1: US A 5155192 (cited by the applicant)

D2: US A 2002/0123591 ("")

D3: US A 3778422

D4: US B 6399728

1. Novelty (Art. 33(2) PCT)

The subject-matter of claims 1,4-8,10-12 is not new in the sense of Article 54(1) and (2) EPC.

D1 discloses a (co)polymerization process wherein an organic peroxide (e.g. peroxydicarbonate) and an hydroperoxide used as stabilizer are involved.

Being the same peroxydicarbonate, also the water solubility of the organic peroxide initiator has to be the same as claimed (see search report). The same consideration applies to the half-life of the peroxydicarbonate in D1.

Note that the hydroperoxide is used to stabilize the initiator composition and that this composition is used in a polymerization process in an amount such that at the start of the polymerisation the peroxydicarbonate (initiator) is present at 0.01-3 wt%, calculated on the monomer. That means that part of the initiator is dosed during the polymerisation process as claimed (see col. 5, lines 41-52).

The subject-matter of claims 1,4-8,10-12 is therefore not novel in view of D1.

2. Inventive Step (Art. 33(3) PCT)

The subject-matter of claims 1-14 does not involve an inventive step in the sense of Article 56 EPC for the following reasons.

2.1. Being not novel the subject-matter of claims 1,4-8,10-12 cannot be considered as novel either.

2.2. Dependent claim 2,3 cannot be regarded as inventive in view of D1(or D3), which is considered as the closest prior art, for the following reasons. The use of peroxyesters and diacyl peroxides as initiators in

**WRITTEN OPINION OF THE
INTERNATIONAL SEARCHING
AUTHORITY (SEPARATE SHEET)**

International application No.

PCT/EP2004/006601

polymerization is a mere alternative to the peroxydicarbonate of D1, alternative which comes within the scope of the customary practice followed by persons skilled in the art, especially as the advantages thus achieved can be readily contemplated in advance (see D2).

2.3. Furthermore dependent claim 9 does not appear to contain any additional features which in combination with the features of any claim to which they refer, meet the requirements of the EPC with respect to inventive step. The reasons as follows.

The use of diacyl peroxides initiators as claimed together with a stabilizer is well known in the art. D2, for example, discloses a polymerization process wherein an organic peroxide (e.g. diacyl peroxide, see examples, tables II and VII). Note that the initiator has the same half-life as claimed and it is added at the polymerization temperature ("hot-start" as claimed), and that in this case the use of a polymerization inhibitor-stabilizer (a radical trapping compound) together with the initiator is preferred (see page 2, parag. 17 in D2; as in claim 9 and in the description on page 3, lines 1-9 of the present application). Consequently, the subject-matter of claims 2,3,9 also appears to lack an inventive step.

2.4. As for independent claims 13 and 14, the same considerations above can be applied. Note that the use of maleate stabilizer for peroxide initiators is also well known in the art (see D4, search report).

2.5. Thus the subject-matter of claims 1-14 is not regarded as inventive in view of D1-D4.

3. The subject-matter of claims 1-14 meets the requirements of Article 33(4) PCT, with regard to industrial applicability.

Re Item VII

1. Contrary to the requirements of Rule 5.1(a)(ii) PCT, the relevant background art disclosed in the documents D3 and D4 is not mentioned in the description, nor are these documents identified therein.

**WRITTEN OPINION OF THE
INTERNATIONAL SEARCHING
AUTHORITY (SEPARATE SHEET)**

International application No.

PCT/EP2004/006601

Re Item VIII (Art. 6 PCT)

1. In claim 1 the general wording "organic peroxide" referring to the controlling agents is not correct and not consistent with the description. Not each controlling agent is a peroxide (only the hydroperoxide) and in the description this definition is never used for defining the one or more controlling agent used in the polymerization (see for example page 3, lines 17-20; page 4, lines 9-12; page 2, lines 21-24).

2. In claim 1 the matter for which protection is sought is not defined. The claim attempts to define the subject-matter in terms of the result to be achieved (see the expression "effective amount" referring to the controlling agent). Such a definition is only allowable under the conditions elaborated in the Guidelines C-III, 4.7. In this instance, however, such a formulation is not allowable because it appears possible to define the subject-matter in more concrete terms, viz. in terms of how the effect is to be achieved (see pages 8-9, lines 22-7). The same applies to claims 13-14.

3. The applicant is reminded that the sentences starting with the term "preferably" do not limit the scope of the claims. This applies in claims 1,7,11.

PCT
PETITORIO

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

Para uso de la Oficina receptora únicamente

Solicitud Internacional No. PCT/EP 200 4 - 006601

18 JUN 2004

Fecha de radicación internacional (18.06.2004)

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 da) (como máximo, 12 caracteres) ACD3008 P1-WO

Recurso No. I título de la invención

PROCESO DE POLIMERIZACION PARA PREPARAR (CO)POLIMEROS

Recurso 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 fax:
+ 31 26 366 4096

No. de teleimpresora

No. de registro del solicitante en la Oficina

Estado de nacionalidad (nombre del Estado)

NL

Estado de domicilio:

NL

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
recurso suplementario

Recurso 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).

DE JONG, Johannes Jacobus Theodorus
De Ham 13
N.L. -6932 BR 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)

NL

Estado de domicilio: (nombre del Estado)

NL

Esta persona es
solicitante para
los 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
recurso suplementario

☒ Los demás solicitantes y/o (demás) inventores se indican en una hoja a continuación.

Recurso 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(los) solicitante(s) ante las autoridades internacionales competentes en:

☒ 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 fax:

+ 31 26 366 4096

No. de teleimpresora

No. de registro del solicitante con la Oficina

☐ Dirección para la correspondencia: Márquese esta casilla cuando no se nombre/ 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 servir la correspondencia

Continuación de Recuerdo No. III OTRO(S) SOLICITANTE(S) Y/U OTRO(S) INVENTOR(ES) <i>Si ninguna de las siguientes sub-recuadros se usa, esta hoja no deberá ser incluida en el peticionario</i>	
Nombre y dirección: <i>(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.</i> OVERKAMP, Johannes Willobrodrus Antonius Aakstraat 16 N.L. -8152 CB Lemeleerveld Países Bajos	Esta persona es, ☐ Solicitante únicamente ☒ Solicitante e inventor ☐ Inventor únicamente <i>(si se marca esta casilla, no se debe rellenar lo que sigue).</i> No. de registro del solicitante con la Oficina
Estado de nacionalidad: <i>(nombre del Estado)</i> NL	Estado de domicilio: <i>(nombre del Estado)</i> NL
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: <i>(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.</i> VAN SWIETEN, Andreas Petrus Reinaldstraat 6 N.L. -6883 HM Velp Países Bajos	Esta persona es, ☐ Solicitante únicamente ☒ Solicitante e inventor ☐ Inventor únicamente <i>(si se marca esta casilla, no se debe rellenar lo que sigue).</i> No. de registro del solicitante en la Oficina
Estado de nacionalidad: <i>(nombre del Estado)</i> NL	Estado de domicilio: <i>(nombre del Estado)</i> NL
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: <i>(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.</i> VANDUFFEL, Koen Antoon Kornelis Stevinhof 18 N.L. -7424 AH Deventer Países Bajos	Esta persona es, ☐ Solicitante únicamente ☒ Solicitante e inventor ☐ Inventor únicamente <i>(si se marca esta casilla, no se debe rellenar lo que sigue).</i> No. de registro del solicitante en la Oficina
Estado de nacionalidad: <i>(nombre del Estado)</i> BE	Estado de domicilio: <i>(nombre del Estado)</i> NL
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: <i>(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.</i> WESTMIJZE, Hans Burg. Boreellaan 1 N.L. -7437 BB Bathmen Países Bajos	Esta persona es, ☐ Solicitante únicamente ☒ Solicitante e inventor ☐ Inventor únicamente <i>(si se marca esta casilla, no se debe rellenar lo que sigue).</i> No. de registro del solicitante en la Oficina
Estado de nacionalidad: <i>(nombre del Estado)</i> NL	Estado de domicilio: <i>(nombre del Estado)</i> NL
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 o continuación	

61

6X

Recurso No. V DESIGNACIONES

La radicación de este peticionario 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 otorgar ambas patentes Regional y Nacional.

Sin embargo,

☐ DE Alemania no está designada para cualquier clase de protección nacional

☐ KR República de Corea no está designada para ninguna clase de protección nacional

☐ RU La Federación Rusa no está 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 crese el efecto, bajo la ley nacional de una solicitud nacional reciente de cuya prioridad se reivindica. Ver en las notas del recurso No. I' lo relacionado con las consecuencias de tales provisiones de la ley nacional en estos y otros ciertos estados.)

Recurso No. VI REIVINDICACIÓN DE PRIORIDAD

Se reivindica la prioridad de las siguientes solicitudes anteriores.

Fecha de radicación de la solicitud más reciente (día/mes/año)	Número de la Solicitud más reciente	Si la solicitud más reciente es:		
		Solicitud nacional: País o miembro de WTO	Solicitud regional: Oficina regional	Solicitud internacional: Oficina receptora
Punto (1) 27 Junio 2003 (27.06.2003)	030077008.5		EP	
Punto (2) 27 Agosto 2003 (27.08.2003)	60/498,271	US		
Punto (3)				

☐ En el recurso suplementario, están indicadas otras reivindicaciones prioritarias.

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 radicada ante la oficina que a los fines de la presente solicitud internacional es la Oficina receptora) identificada(s) como anteriormente:

☐ Todas las Puntos

☒ Punto (1)

☐ Punto (2)

☐ Punto (3)

☐ Otra vez Recurso suplementario

* Si la solicitud más 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 más reciente (Regla 4.10 b) ii):

Recurso 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, indique el nombre de la Autoridad elegida; se puede utilizar el código de dos letras):

ISA / EP.....

Peticion para que se utilicen los resultados de la búsqueda más reciente: referencia a esa búsqueda (si una búsqueda más reciente ha sido realizado por o pedido a la Autoridad de búsqueda internacional):

Fecha (día/mes/año)	Número	País (u Oficina regional)
27 Junio 2003	03077008.5	EP

Recurso No. VIII DECLARACIONES

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

☐ Recurso No. VIII (i)

Declaración sobre la identidad del inventor.

☐ Recurso No. VIII (ii)

Declaración sobre el derecho del solicitante, en la fecha de radicación internacional, para solicitar y que le sea concedida una patente

☐ Recurso No. VIII (iii)

Declaración sobre el derecho del solicitante, en la fecha de radicación internacional, para reivindicar la prioridad de la solicitud más reciente.

☐ Recurso No. VIII (iv)

Declaración del inventor (solamente para propósitos de la designación en los Estados Unidos de América

☐ Recurso No. VIII (v)

Declaración sobre las divulgaciones no prejudiciales o las excepciones a la Falta de novedad

Formulario PCT/RO/101 (segunda hoja) (enero de 2004)

Ver las Notas al formulario del peticionario

62

Recuadro No. IX LISTA DE VERIFICACIÓN: IDIOMA DE RADICACIÓN																																															
La presente solicitud internacional contiene: La solicitud internacional contiene: a. En formato de papel, el siguiente número de hojas: <table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 80%;">petitorio (incluidas las hojas de declaración)</td> <td style="width: 20%; text-align: right;">4</td> </tr> <tr> <td>descripción (excluida la parte de lista de secuencias y/o tablas relacionadas con ellas):</td> <td style="text-align: right;">26</td> </tr> <tr> <td>Reivindicaciones:</td> <td style="text-align: right;">5</td> </tr> <tr> <td>resumen:</td> <td style="text-align: right;">1</td> </tr> <tr> <td>dibujos:</td> <td></td> </tr> <tr> <td>Número subtotal de hojas:</td> <td style="text-align: right;">36 hojas</td> </tr> </table> Lista de secuencias Tablas relacionadas con ellas: (para ambas, 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: 36 hojas b) ☐ Solamente en formato legible en computador (sección 802 (a) (b)) i) ☐ Listado de secuencias ii) ☐ Tablas relacionadas con ellas c) ☐ También forma legible en computador (sección 802 (a) (b)) i) ☐ Listado de secuencias ii) ☐ Tablas relacionadas con ellas Tipo y número de soportes (disquete, CD-ROM, CD-R u otros) en los cuales está 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):	petitorio (incluidas las hojas de declaración)	4	descripción (excluida la parte de lista de secuencias y/o tablas relacionadas con ellas):	26	Reivindicaciones:	5	resumen:	1	dibujos:		Número subtotal de hojas:	36 hojas	La presente solicitud internacional va acompañada de(los) siguiente(s) punto(s) (marque las casillas que procedan e indicar en la columna de la derecha, el número de cada punto): <table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 80%;">1. ☒ Hoja de cálculo de tasas</td> <td style="width: 20%; text-align: right;">1</td> </tr> <tr> <td>2. ☐ Poder separado original del abogado</td> <td></td> </tr> <tr> <td>3. ☐ Poder general original del abogado</td> <td></td> </tr> <tr> <td>4. ☐ Copia del poder general del abogado; número de referencia, si hay alguno</td> <td></td> </tr> <tr> <td>5. ☐ Declaración explicativa de la manuscritura de firma</td> <td></td> </tr> <tr> <td>6. ☐ Documento(s) de prioridad identificado(s) en el Recuadro No. VI como punto o puntos.....</td> <td></td> </tr> <tr> <td>7. ☐ Traducción de la solicitud internacional al (idioma).....</td> <td></td> </tr> <tr> <td>8. ☐ Indicaciones separadas relativas a microorganismos depositados u otro material biológico</td> <td></td> </tr> <tr> <td>9. ☐ Lista de secuencias en formato legible (indicar el tipo y el número de soportes)</td> <td></td> </tr> <tr> <td colspan="2">i) ☐ Copia presentada para la búsqueda internacional según la Regla 13er solo (y no como parte de la solicitud internacional)</td> </tr> <tr> <td colspan="2">ii) ☐ (sólo cuando se ha marcado la casilla b) i) o c) i) en la columna de la izquierda) copias adicionales, incluyendo, cuando proceda, la copia para los propósitos de la búsqueda internacional según la Regla 13er</td> </tr> <tr> <td colspan="2">iii) ☐ Junto a la declaración que proceda sobre la identidad de la copia o copias con la lista de secuencias mencionadas en la columna de la izquierda</td> </tr> <tr> <td>10. ☐ Tablas en forma legible en computador Relacionadas con la lista de secuencias (indicar el tipo y número de soportes)</td> <td></td> </tr> <tr> <td colspan="2">i) ☐ Copia presentada para los propósitos de la búsqueda internacional bajo la sección 802 (b-quarter) solamente (y no como parte de la solicitud internacional)</td> </tr> <tr> <td colspan="2">ii) ☐ (solamente donde la casilla b) (ii) o c) (ii) se marque en la columna de la izquierda incluyendo copias adicionales, donde proceda, la copia para los propósitos de la búsqueda internacional bajo la sección 802 (b-quarter).</td> </tr> <tr> <td colspan="2">iii) ☐ Junto con la declaración relevante sobre la identidad de la copia o copias con las tablas mencionadas en la columna de la izquierda</td> </tr> <tr> <td>11. ☐ Otros (especificar)</td> <td></td> </tr> </table>	1. ☒ Hoja de cálculo de tasas	1	2. ☐ Poder separado original del abogado		3. ☐ Poder general original del abogado		4. ☐ Copia del poder general del abogado; número de referencia, si hay alguno		5. ☐ Declaración explicativa de la manuscritura de firma		6. ☐ Documento(s) de prioridad identificado(s) en el Recuadro No. VI como punto o puntos.....		7. ☐ Traducción de la solicitud internacional al (idioma).....		8. ☐ Indicaciones separadas relativas a microorganismos depositados u otro material biológico		9. ☐ Lista de secuencias en formato legible (indicar el tipo y el número de soportes)		i) ☐ Copia presentada para la búsqueda internacional según la Regla 13er solo (y no como parte de la solicitud internacional)		ii) ☐ (sólo cuando se ha marcado la casilla b) i) o c) i) en la columna de la izquierda) copias adicionales, incluyendo, cuando proceda, la copia para los propósitos de la búsqueda internacional según la Regla 13er		iii) ☐ Junto a la declaración que proceda sobre la identidad de la copia o copias con la lista de secuencias mencionadas en la columna de la izquierda		10. ☐ Tablas en forma legible en computador Relacionadas con la lista de secuencias (indicar el tipo y número de soportes)		i) ☐ Copia presentada para los propósitos de la búsqueda internacional bajo la sección 802 (b-quarter) solamente (y no como parte de la solicitud internacional)		ii) ☐ (solamente donde la casilla b) (ii) o c) (ii) se marque en la columna de la izquierda incluyendo copias adicionales, donde proceda, la copia para los propósitos de la búsqueda internacional bajo la sección 802 (b-quarter).		iii) ☐ Junto con la declaración relevante sobre la identidad de la copia o copias con las tablas mencionadas en la columna de la izquierda		11. ☐ Otros (especificar)	
petitorio (incluidas las hojas de declaración)	4																																														
descripción (excluida la parte de lista de secuencias y/o tablas relacionadas con ellas):	26																																														
Reivindicaciones:	5																																														
resumen:	1																																														
dibujos:																																															
Número subtotal de hojas:	36 hojas																																														
1. ☒ Hoja de cálculo de tasas	1																																														
2. ☐ Poder separado original del abogado																																															
3. ☐ Poder general original del abogado																																															
4. ☐ Copia del poder general del abogado; número de referencia, si hay alguno																																															
5. ☐ Declaración explicativa de la manuscritura de firma																																															
6. ☐ Documento(s) de prioridad identificado(s) en el Recuadro No. VI como punto o puntos.....																																															
7. ☐ Traducción de la solicitud internacional al (idioma).....																																															
8. ☐ Indicaciones separadas relativas a microorganismos depositados u otro material biológico																																															
9. ☐ Lista de secuencias en formato legible (indicar el tipo y el número de soportes)																																															
i) ☐ Copia presentada para la búsqueda internacional según la Regla 13er solo (y no como parte de la solicitud internacional)																																															
ii) ☐ (sólo cuando se ha marcado la casilla b) i) o c) i) en la columna de la izquierda) copias adicionales, incluyendo, cuando proceda, la copia para los propósitos de la búsqueda internacional según la Regla 13er																																															
iii) ☐ Junto a la declaración que proceda sobre la identidad de la copia o copias con la lista de secuencias mencionadas en la columna de la izquierda																																															
10. ☐ Tablas en forma legible en computador Relacionadas con la lista de secuencias (indicar el tipo y número de soportes)																																															
i) ☐ Copia presentada para los propósitos de la búsqueda internacional bajo la sección 802 (b-quarter) solamente (y no como parte de la solicitud internacional)																																															
ii) ☐ (solamente donde la casilla b) (ii) o c) (ii) se marque en la columna de la izquierda incluyendo copias adicionales, donde proceda, la copia para los propósitos de la búsqueda internacional bajo la sección 802 (b-quarter).																																															
iii) ☐ Junto con la declaración relevante sobre la identidad de la copia o copias con las tablas mencionadas en la columna de la izquierda																																															
11. ☐ Otros (especificar)																																															
Figura de los dibujos que debe acompañar el resumen: _____ Idioma de radicación de la solicitud internacional: _____																																															
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. Alferink (G.A. 59)																																															

Para uso de la Oficina receptora únicamente		
1. Fecha efectiva de recepción de la pretendida solicitud internacional: 18 JUN 2004 (18.06.2004) 3. Fecha corregida de recepción efectiva en razón de la recepción ulterior pero dentro del plazo, de documentos o de dibujos que complementen la pretendida solicitud internacional: 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): ISA /	2. Dibujos: ☐ recibidos: ☐ no recibidos 6. ☐ Transmisión de la copia para la Búsqueda diferida hasta que se Pague la tasa de búsqueda.	
Para uso de la Oficina Internacional únicamente Fecha de recepción de la copia registrada por la Oficina Internacional: _____		

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

(19) Organización de propiedad
Intelectual Mundial
Oficina Internacional

(43) Fecha de publicación internacional
6 Enero 2005 (08.01.2005)

PCT

(10) número de publicación internacional
WO 2005/000916 A1

(51) Clasificación de la patente internacional⁷

C08F 4/00, 2/22

(21) Número de solicitud internacional:

PCT/EP2004/008801

(22) Fecha de radiación internacional:

19 Junio 2004 (19.06.2004)

(25) idioma de radiación:

inglés

(26) idioma de publicación:

inglés

(30) Fecha prioritaria:

03077008.6

27 Junio 2003 (27.06.2003)

EP

60/488.271

27 Agosto 2003 (27.08.2003)

US

(71) Solicitante (para todos los estados designados excepto US): AKZO
NOBEL, N.V. [NL/NL]; Valparweg 78, NL-6824 BM Arnhem (NL)

(72) Inventores; y

(73) Inventores / solicitantes (para US solamente): DE JONG, Johannes, Jacobus, Theodorus, [NL/NL]; De Ham 13, NL-6832 BR Westervoort (NL). OVERKAM, Johannes, Wilibrordus, Antonius [NL/NL]; Aekstraat 16, NL-6152 CB Ierselerveld (NL). VAN SWIETEN, Andreas, Petrus [NL/NL]; Reindijkstraat 6, NL-6863 BM Velp (NL). VANDUFFEL, Koen, Antoon, Kornelia [NL/NL]; Stevinhof 18, NL-7424 AH Deventer (NL). WESTMELIZE, Hans [NL/NL]; Burg. Boreelash 1, NL-7437 BB Bathmen (NL).

(74) Agente: SCHALKWILK, Pieter, Cornelia, Akzo Nobel N.V. Departamento de propiedad intelectual (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, NB, 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, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Estrasburgo (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 de Búsqueda internacional

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

(54) TÍTULO: PROCESO DE POLIMERIZACIÓN PARA PREPARAR (CO)POLÍMEROS

(57) RESUMEN: La presente invención se refiere a un proceso de polimerización en dispersión acuosa para preparar un (co)polímero en donde se usa como iniciador un peróxido orgánico (como una fuente de radicales libres, durante el proceso de polimerización en unión con una cantidad efectiva de un aditivo estabilizante del peróxido orgánico (agente de control). La invención también se refiere a formulaciones que comprenden un peróxido orgánico y una cantidad efectiva de un aditivo estabilizante del peróxido orgánico adecuada para usar en dicho proceso de polimerización. La invención finalmente se refiere a 10 (co)polímeros que se pueden obtener por el proceso de polimerización en dispersión.

PROCESO DE POLIMERIZACION PARA PREPARAR (CO)POLIMEROS

5 La presente invención se refiere a un proceso de polimerización en dispersión acuosa para preparar un (co)polimero en donde se utilizan uno o mas peróxidos orgánicos como iniciadores (como una fuente de radicales libres) en unión con una cantidad efectiva de uno o más agentes de control. La invención también se refiere a formulaciones que comprenden peróxido(s) orgánico(s) y una cantidad efectiva
10 de dicho(s) agente(s) de control adecuados para uso en dicho proceso de polimerización en dispersión acuosa. La invención finalmente se refiere a (co)polimeros que se pueden obtener por el proceso de polimerización en dispersión.

15 A través de los años ha habido un gran número de publicaciones que describen la polimerización de monómeros insaturados etilénicamente que utilizan un peróxido orgánico como iniciador. Por ejemplo, US 5,155,192 divulga composiciones que se pueden almacenar y/o transportar, que contienen peróxidicarbonato a los cuales se les ha adicionado un peróxido orgánico para retardar la descomposición d
20 dicho peroxidicarbonato. Las composiciones de US 5,155,192 son adecuadas para utilizar en la (co)polimerización convencional en masa, suspensión, o emulsión, de monómeros insaturados etilénicamente. En US 5, 155,192 no se da ninguna especificación de los peróxidicarbonatos a ser usados, tal como sus solubilidades o sus vidas medias.

25

Frecuentemente se observa en los procesos convencionales de polimerización un efecto colateral indeseado que es la formación de los llamados ojos de pescado en el (co)polímero. Una explicación para los ojos de pescado es que ellos son causados por pequeñas cantidades del material polimérico que tienen un peso molecular que difiere considerablemente del peso molecular promedio del resto del material del polímero. Debido a la diferencia en las propiedades de fusión entre dicho material polimérico y el "promedio" del material polimérico, pueden ocurrir irregularidades en el material polimérico formado finalmente. Será claro que dicho fenómeno es indeseable, por ejemplo, para la transparencia y uniformidad del material del (co)polímero final, particularmente en las películas delgadas. Además, la presencia de ojos de pescado puede desmejorar la resistencia de éste material. Actualmente se conoce que los procesos de polimerización fallan para resolver satisfactoriamente el problema de ojo de pescado.

Por lo tanto, es un objetivo de la presente invención proporcionar un nuevo proceso para preparar (co)polímeros que corrija los problemas de los procesos de polimerización convencionales, proceso que es pre-eminentemente adecuado para preparar un (co)polímero con niveles reducidos de ojos de pescado a cargas altas de iniciador.

US 2002/0123591 divulga la polimerización por emulsión o suspensión de monómeros de cloruro de vinilo, utilizando un peróxido orgánico que se dosifica por lo menos parcialmente a la mezcla de polimerización a la temperatura de reacción y en donde esencialmente todo el peróxido tiene una vida media de entre 0.05 a 1 hora a la temperatura de polimerización. Se dice que un nivel bajo de ojo de pescado se adquiere utilizando este proceso de polimerización.

Nosotros hemos encontrado que los (co)polímeros con un nivel más reducido de ojos de pescado se obtienen en un proceso de polimerización en dispersión acuosa en donde uno o mas de los peróxidos orgánicos a ser usados como iniciadores se seleccionan del grupo que consiste de peróxidos de diacilo, peroxiésteres, peróxidocarbonatos específicos, y mezclas de ellos, en unión con una cantidad efectiva de uno o mas agentes de control adecuados seleccionados del grupo que consiste de hidroperóxidos orgánicos, compuestos orgánicos insaturados etilénicamente que preferiblemente no se pueden homo-polimerizar (i.e. polímeros obtenidos por auto-polimerización), compuestos con enlaces carbono-hidrogeno lábiles, oximas, y mezclas de ellos. Mas preferiblemente, por un proceso de polimerización en suspensión acuosa o emulsión. Mucho mas preferiblemente por un proceso de polimerización en suspensión acuosa.

Nosotros hemos encontrado que el nivel de ojos de pescado se reduce más de lo esperado con base en US 2002/0123591 mediante el uso del proceso de acuerdo con la presente invención. Esto se debe probablemente a un efecto sinérgico causado por el uso de peróxidos orgánicos, los agentes de control, y las condiciones de proceso de acuerdo con la actual invención.

El término "agente de control" se usa para describir compuestos y mezclas de ellos que tienen un efecto benéfico sobre el proceso de polimerización en donde uno o mas peróxidos orgánicos se usan como iniciadores, como resultado de lo cual el material del polímero final obtenido tiene un nivel reducido de ojos de pescado. De acuerdo con una teoría no-enlazante, se cree que el efecto del agente de control puede ser explicado al menos parcialmente por el hecho que el agente de control atrapa los radicales formados inicialmente por el iniciador. En consecuencia, el iniciador remanente tiene más tiempo para distribuirse

homogéneamente en la mezcla de reacción de polimerización, lo cual eventualmente es benéfico para reducir el nivel de ojos de pescado.

En una incorporación de la presente invención, el proceso de polimerización en un proceso de polimerización convencional en dispersión acuosa o un proceso de polimerización en dispersión acuosa en donde por lo menos parte del uno o mas de los peróxidos orgánicos usados como iniciador se dosifica a la mezcla de reacción a la temperatura de polimerización, en donde el uno o mas de los peróxidos orgánicos se seleccionan del grupo que consiste de peróxidos de diacilo, peroxiésteres, peróxidicarbonatos, y mezclas de ellos, en unión con una cantidad efectiva de uno o mas agentes de control seleccionados del grupo que consiste de hidroperóxidos orgánicos, compuestos orgánicos insaturados etilénicamente que preferiblemente no se pueden homo-polimerizar, compuestos con enlaces carbono-hidrogeno lábiles, oximas, y mezclas de ellos, con la condición que la solubilidad de(los) peróxidicarbonato(s) en agua a 0°C es por lo menos 5 ppm, según se determina por el ensayo aquí descrito.

En una incorporación preferida de la presente invención, en el proceso de polimerización el uno o más peróxidos orgánicos se seleccionan del grupo que consiste de peróxidos de diacilo, peroxiésteres, y mezclas de ellos.

En una incorporación mas preferida de la presente invención, en el proceso de polimerización el uno o mas peróxidos orgánicos se seleccionan del grupo que consiste de peróxidos orgánicos que tienen una vida media de por lo menos 0.0001 horas y a lo sumo 1.0 horas a la temperatura de polimerización.

En aun otra incorporación preferida del proceso de acuerdo con la invención, la solubilidad del peroxiéster y/o diacilperóxido en agua a 0°C es también por lo menos de 5 ppm, según se determina por el ensayo aquí descrito.

- 5 En otra incorporación, la presente invención se relaciona con una formulación adecuada para uso en un proceso de polimerización en dispersión acuosa de la presente invención, dicha formulación comprende uno o mas peróxidos orgánicos seleccionados del grupo que consiste de peróxidos de diacilo, peroxiésteres, peróxidicarbonatos, y mezclas de ellos, y una cantidad efectiva de uno o mas
- 10 agentes de control seleccionados del grupo que consiste de hidroperóxidos orgánicos, compuestos orgánicos insaturados etilénicamente que preferiblemente no se pueden homo-polimerizar, compuestos con enlaces carbono-hidrogeno lábiles, oximas, y mezclas de ellos, con la condición que la solubilidad de(los) peroxidicarbonato(s) en agua a 0°C es por lo menos 5 ppm, según se determina
- 15 por el ensayo aquí descrito.

En una incorporación preferida de la formulación, la solubilidad del peroxiéster y/o diacil peróxido en agua a 0°C es también por lo menos de 5 ppm como se determina por el ensayo aquí descrito.

20

- En aun otra incorporación, la presente invención se refiere a una formulación adecuada para uso en un proceso de polimerización en dispersión acuosa de la presente invención, en donde la formulación comprende uno o mas peróxidos orgánicos seleccionados del grupo que consiste de peróxidos orgánicos que
- 25 tienen una vida media de por lo menos 0.0001 horas y a lo sumo 1.0 hora a la temperatura de polimerización.

70

En una incorporación preferida, la invención se refiere a una formulación adecuada para uso en un proceso de polimerización en dispersión acuosa de la presente invención, dicha formulación comprende uno o mas peróxidos orgánicos seleccionados del grupo que consiste de peróxidos de diacilo de fórmula I como se describe mas adelante, y una cantidad efectiva de maleato de dibutilo como agente de control.

En otra incorporación preferida, la invención se refiere a una formulación adecuada para uso en un proceso de polimerización en dispersión acuosa de la presente invención, dicha formulación comprende uno o mas peróxidos orgánicos seleccionados del grupo de peróxidos de diacilo de fórmula I como se describe mas adelante, peroxiésteres de fórmula II como se describe mas adelante, y mezclas de ellos, y una cantidad efectiva de un hidroperóxido orgánico como agente de control con la condición que no se relacione con una formulación cubierta por la solicitud de patente WO 2004/000799. Mas específicamente, la invención se refiere a una formulación adecuada para uso en un proceso de polimerización en dispersión acuosa de la presente invención, dicha formulación comprende uno o mas peróxidos orgánicos seleccionados del grupo de peróxidos de diacilo de fórmula I como se describe mas adelante, peroxiésteres de fórmula II como se describe mas adelante, y mezclas de ellos, y una cantidad efectiva de un hidroperóxido orgánico como agente de control con la condición que no se relacione con una formulación que comprende un peróxido de fórmula $R-O-C(O)-O-O-C(O)-O-R'$ en donde R y R' se seleccionan independientemente de mitades hidrocarbonadas alquilo, alquenilo, o cicloalquilo C_1-C_{20} ramificadas o no ramificadas, sustituidas o no sustituidas y un agente fumatizante de acuerdo con la fórmula $R''HC=CHR'''$, en donde R'' y R''' se seleccionan independientemente de hidrogeno y el grupo que consiste de mitades alcano C_1-C_{12} lineales o ramificadas, sustituidas no sustituidas, saturadas o insaturadas y R'' y R'''

70

pueden estar conectados para formar una estructura cíclica. Preferiblemente, la formulación de acuerdo con esta invención esta libre de agente flematizante, lo cual significa que contiene menos del 5 % p sobre el total de la composición del agente flematizante anterior, preferiblemente menos del 4 % p, mas
5 preferiblemente menos del 2 % p, mucho mas preferiblemente menos del 1 % p.

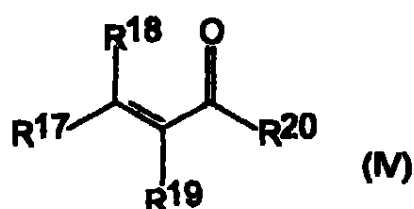
El agente de control

Los hidroperóxidos que son adecuados para uso como agentes de control en la
10 presente invención son compuestos bien conocidos, varios de los cuales están disponibles comercialmente. Ellos tienen la fórmula general ROOH, en donde R representa un grupo orgánico, pero no un átomo de hidrogeno, mas particularmente en donde R representa un grupo alquilo, grupo alquenilo, grupo alquinilo o grupo cicloalquilo ramificado o no ramificado, sustituido o no sustituido.
15 R generalmente no tiene más de 40 átomos de carbono, preferiblemente no más de 20 átomos de carbono, y más preferiblemente no más de 12 átomos de carbono. Como ejemplos de sustituyentes adecuados del grupo R se pueden mencionar el grupo hidroperóxi, el grupo fenilo, y el grupo hidroxilo. Ejemplos de hidroperóxidos particularmente preferidos incluyen hidroperóxido de metilo,
20 hidroperóxido de etilo, hidroperóxido de n-propilo, hidroperóxido de isopropilo, hidroperóxido de seg-butilo, hidroperóxido de isobutilo, 1-fenil-1-hidroperóxi etano, hidroperóxido de bencilo, hidroperóxido de metiletil cetona, i.e. una mezcla de peróxido de 2,2'-dihidroperóxi-2-2'-di-n-butilo y 2,-dihidroperóxi butano, hidroperóxido de ciclohexanona, i.e. una mezcla de peróxido de 1,1'-dihidroperóxi-
25 1,1'-diciclohexilo y 1,1-dihidroperóxi ciclohexano, e hidroperóxido de ciclohexilo. Se prefiere el uso de hidroperóxidos terciarios, i.e. hidroperóxidos que tienen uno más grupos hidroperóxi unidos a los átomos de carbono terciarios. Ejemplos de hidroperóxidos terciarios particularmente preferidos son: hidroperóxido de ter-

butilo (TBHP), hidroperóxido de ter-amilo (TAHP), hidroperóxido de 1,1,3,3-tetrametilbutilo (TMBH), 2-hidroperóxi-2-metil pentano, 2-hidroperóxi-2-metil-3-buteno, 2-hidroperóxi-2,4,4-trimetil pentano, 2,5-dihidroperóxi-2,5-dimetil hexano, 2,5dihidroperóxi-2,5-dimetil-3-hexino, 2,6-dihidroperóxi-4-hidróxi-2,6-dimetil
 5 heptano, 2-hidroperóxi-4-hidróxi-2-metil butano, 2-hidroperóxi-4-hidróxi-2-metil pentano, 2-hidroperóxi-4-hidróxi-2-metil heptano, 3-etil-3-hidroperóxi-5-hidróxi hexano, hidroperóxido de cumilo (2-fenil-2-hidroperóxi propano), hidroperóxido de m- y p-isopropilcumilo, hidroperóxido de m- y p-(ter-butilperóxi isopropil)cumilo, 1-hidroperóxi-1-metil ciclohexano, 1-hidroperóxi-5-hidróxi-1,3,3-trimetilciclohexano,
 10 hidroperóxido de p-mentano, e hidroperóxido de pinano. De acuerdo con la presente invención también se puede hacer uso de mezclas de hidropróxidos como agentes estabilizantes. Los hidroperóxidos orgánicos mas preferidos para la presente invención son el TBHP, TAHP, y TMBH.

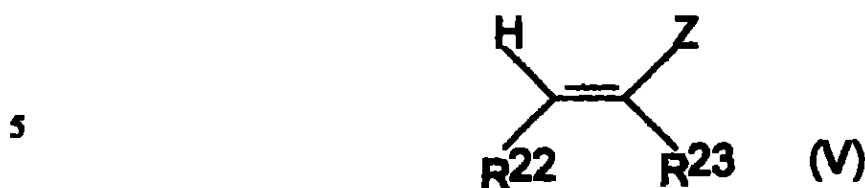
15 Ejemplos de compuestos orgánicos insaturados etilénicamente que preferiblemente no se pueden homo-polimerizar, para uso en la presente invención se seleccionan del grupo que consiste de maleatos de dialquilo, fumaratos de dialquilo, α -olefinas, estireno, α -metilestireno, cetonas α -insaturadas representados por la fórmula (IV):

20



25 En donde R^{17} se puede seleccionar de hidrógeno, alquilo, alquenilo, y arilo, R^{18} se puede seleccionar de hidrógeno, alquilo y arilo, R^{19} se puede seleccionar de hidrógeno y alquilo, R^{20} se puede seleccionar de hidrógeno, OH, y OR^{21} y R^{21} se

puede seleccionar de alquilo y arilo, o R^{17} y R^{19} pueden formar una mitad cicloalqueno u oxa-cicloalqueno, y compuestos representados por la fórmula (V):



En donde R^{22} y R^{23} son el mismo o diferentes y se seleccionan del grupo que consiste de hidrógeno, alquilo de 1 a 4 carbonos, cicloalquilo de 5 a 10 carbonos, arilo de 6 a 10 carbonos, aralquilo de 7 a 11 carbonos, alqueno de 2 a 6 carbonos, bromo y cloro; y en donde Z es $-\text{C}\equiv\text{N}$ o $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}^{24}$ donde R^{24} se selecciona del grupo que consiste de hidrógeno, alquilo de 1 a 4 carbonos, cicloalquilo de 5 a 10 carbonos, alqueno de 2 a 6 carbonos, aralquilo de 7 a 11 carbonos y arilo de 6 a 10 carbonos. Los compuestos preferidos son las maleatos de dibutilo.

10

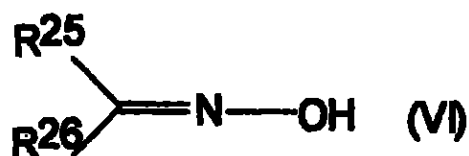
15

Ejemplos de compuestos con enlaces carbono-hidrógeno lábiles que son adecuados para uso en la presente invención se seleccionan del grupo que consiste de compuestos β -dicarbonilo y compuestos α -dicetona cíclicos, que incluyen malonato de dietilo y acetil acetona, como se menciona en EP-0,810,213-A2, aldehídos alifáticos y aldehídos aromáticos. Se prefieren el malonato de dietilo y la acetil acetona.

20

Ejemplos de oximas que son adecuadas para uso en la presente invención se seleccionan del grupo que consiste de compuestos representados por la fórmula (VI):

25



79

En donde R^{26} y R^{28} se seleccionan independientemente del grupo que consiste de hidrógeno, alquilo que contiene de 1 a 22 átomos de carbono o alquenilo que
5 contiene de 2 a 22 átomos de carbono, ramificados o no ramificados, sustituidos o no sustituidos, fenilo no sustituido o sustituido, o R^{26} y R^{28} tomados junto con el átomo de carbono al que se unen pueden formar un anillo cicloalquilo de 4 a 8 átomos de carbono sustituido o no sustituido; o R^{26} puede ser $-C(R^{27})=N-OH$ en donde R^{27} puede ser hidrógeno, alquilo que contiene de 1 a 22 átomos de carbono
10 o alquenilo que contiene de 2 a 22 átomos de carbono, ramificados o no ramificados, sustituidos o no sustituidos, fenilo no sustituido o sustituido, o R^{27} tomado junto con R^{28} y el átomo de carbono al cual se unen R^{28} pueden formar un anillo cicloalquilo que contiene de 4 a 8 átomos de carbono sustituido o no sustituido.

15

Los agentes de control preferidos para uso en la presente invención son los hidroperóxidos y los compuestos orgánicos insaturados etilénicamente que preferiblemente no se pueden homo-polimerizar. Los agentes de control más preferidos son los hidroperóxidos y el maleato de dibutilo. Los agentes de control
20 mucho mas preferidos son los hidroperóxidos.

La cantidad (efectiva) del agente de control a ser utilizado en el proceso de la presente invención depende del tipo de agente de control y del tipo de peróxido orgánico usado. Típicamente, la cantidad del agente de control utilizada es de 0.3-
25 45 % p, basado en el peso del peróxido orgánico. Cuando se usa un hidroperóxido como agente de control, la cantidad preferiblemente es de 0.3-3 % p, más preferiblemente 0.5-1.5 % p y mucho más preferiblemente 0.7-1.5 % p. Cuando se utiliza un compuesto insaturado etilénicamente tal como maleato de dibutilo como

79

agente de control, la cantidad preferiblemente es 4-45 % p, mas preferiblemente 5 a 25 % p, y mucho mas preferiblemente 8-15 % p, basado en el peso del peróxido orgánico. Para el control de un proceso en el cual se usa el peróxido de diisobutirilo y en donde el agente de control es el TBHP la cantidad de TBHP típicamente usada está en el intervalo de 0.3-2 % p, basado en la cantidad de peróxido de diisobutirilo, mientras que para el control de un proceso en el cual se usa el peróxido de diisobutirilo y en donde el agente de control es maleato de dibutilo, la cantidad de maleato de dibutilo típicamente usada es de 5-20 % p, basado en la cantidad de peróxido de diisobutirilo.

10

Con el propósito de controlar el proceso de polimerización, se puede dosificar todo o parte del agente de control a los reactivos que forman la mezcla de reacción de polimerización. El agente de control se puede adicionar a la mezcla de reacción de polimerización separadamente o mezclado con uno de los otros componentes, tal como mezclado con uno o mas peróxidos orgánicos. En una incorporación preferida de la presente invención, el agente de control se mezcla con uno o más peróxidos orgánicos a ser usados en la reacción de polimerización, seleccionados del grupo que consiste de peróxidos de diacilo, peroxiésteres, peróxidicarbonatos, y mezclas de ellos, antes del uso de éstos en dicha reacción. Esta mezcla produce una formulación que comprende peróxido orgánico y agente de control. La formulación puede ser una solución del peróxido orgánico y/o el agente de control puede ser una suspensión o emulsión del peróxido orgánico y/o el agente de control. Tal formulación tiene varias ventajas, tales como estabilidad mejorada de la formulación de peróxido, como se describe en US 5, 155,192. Mas específicamente con el propósito de cumplir con las reglas relacionadas con el almacenamiento y/o transporte de composiciones de peróxido orgánico, tales formulaciones deben ser almacenadas y transportadas a 20°C por debajo de la temperatura de descomposición auto-acelerante (SADT) del peróxido orgánico. La

15

20

25

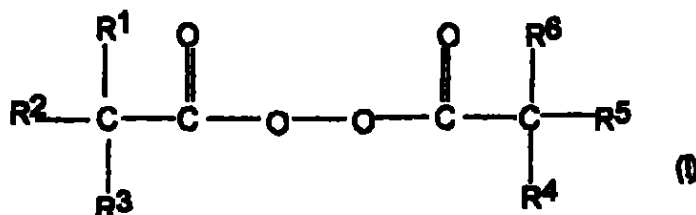
SADT es un parámetro aceptado internacionalmente a partir del cual se puede derivar la temperatura máxima a la cual se permiten los buenos manejos para ser transportados. Por razones prácticas y económicas la temperatura máxima de almacenamiento no debe estar por debajo de aproximadamente -20°C , lo que significa que la SADT debe estar por lo menos a 0°C . A menudo esto implica una limitación en lo que respecta a la concentración de la formulación del peróxido. La adición de un agente estabilizante de control a la composición de peróxido orgánico generalmente produce un aumento significativo en la SADT de la composición estabilizada del peróxido orgánico. En consecuencia, la concentración de peróxido orgánico se puede aumentar en alguna extensión (con lo cual baja la SADT) o se puede incrementar la temperatura de transporte, lo cual conduce a una disminución en los costos de transporte del peróxido orgánico.

En adición a su efecto de control sobre el proceso de polimerización, dicho agente de control también puede tener un efecto positivo sobre el comportamiento de la descomposición térmica no controlada del peróxido orgánico. Con el propósito de evaluar la influencia del agente de control sobre la estabilidad de un peróxido orgánico, se realiza un ensayo denominado mini-HAST. En un ensayo mini-HAST como se entiende en esta especificación, típicamente se carga un vaso Dewar de 100 mL de volumen con 50 g de una muestra que comprende el peróxido orgánico a ser ensayado, opcionalmente en la presencia de uno o más agentes de control. Enseguida se mide el perfil de temperatura vs tiempo de la muestra para determinar el efecto estabilizante del respectivo agente de control usado. Una muestra blanco, i.e. es una muestra que no tiene agente controlador presente, también se analiza para que sirva como un punto de referencia.

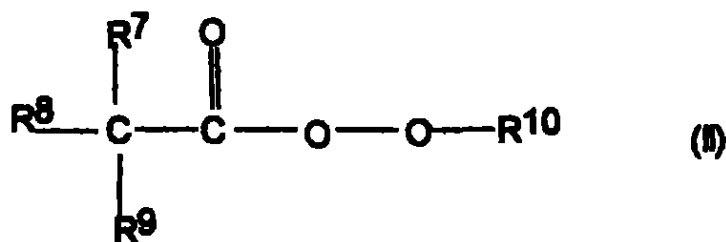
Los peróxidos orgánicos

Peróxidos orgánicos preferidos que son particularmente adecuados para el proceso de la presente invención se seleccionan del grupo que consiste de:

- 5 - Peróxidos de diacilo de fórmula (I)



- 10 Donde $\text{R}^1\text{--R}^6$ se seleccionan independientemente del grupo que consiste de hidrógeno, alógenos, grupos alcóxi, y mitades alquilo, alcarilo, y aralquilo saturadas o insaturadas, lineales o ramificadas, sustituidas o no sustituidas, y en donde dos de $\text{R}^1\text{--R}^3$ de $\text{R}^1\text{C(R}^2\text{) R}^3$ y/o dos de $\text{R}^4\text{--R}^6$ de $\text{R}^4\text{C(R}^5\text{) R}^6$ pueden estar unidos para formar una estructura cíclica la cual puede ser saturada o insaturada y
- 15 opcionalmente puede estar sustituida con uno o mas grupos R^{2a} escogidos independientemente, en los que R^{2a} se selecciona del grupo que consiste de hidrógeno, alógenos, grupos alcóxi, y mitades alquilo, alcarilo, y aralquilo saturadas o insaturadas, lineales o ramificadas, sustituidas o no sustituidas, con la condición que a lo sumo uno de $\text{R}^1\text{C(R}^2\text{) R}^3$ y $\text{R}^4\text{C(R}^5\text{) R}^6$ es CH_3 peroxiésteres
- 20 de fórmula (II):

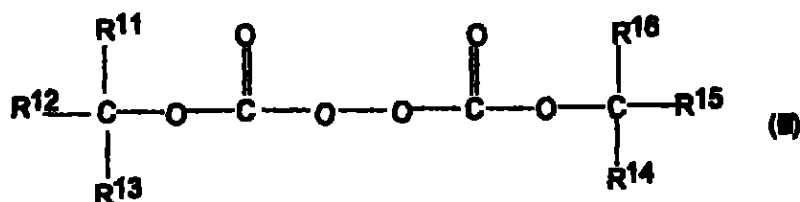


25

En donde $\text{R}^7\text{--R}^9$ se seleccionan independientemente del grupo que consiste de hidrógeno, alógenos, grupos alcóxi, y mitades alquilo, alcarilo, y aralquilo saturadas insaturadas, lineales o ramificadas, sustituidas o no sustituidas, con

78

la condición que $R^7C(R^8)R^9$ no es CH_3 , en donde dos de R^7-R^9 pueden estar unidos para formar una estructura cíclica que puede ser saturada o insaturada y opcionalmente puede estar sustituida con uno o mas grupos R^{29} escogidos independientemente, en los que R^{29} se selecciona del grupo que consiste de hidrógeno, alógenos, grupos alcóxi, y mitades alquilo, alcarilo, y aralquilo saturadas o insaturadas, lineales o ramificadas, sustituidas o no sustituidas, y en donde R^{10} se selecciona del grupo que consiste de mitades alquilo, alcarilo, y aralquilo saturadas o insaturadas, sustituidas o no sustituidas, lineales ramificadas, peróxidicarbonatos que tienen una solubilidad en agua a $0^\circ C$ de por lo menos 5 ppm de fórmula (III):



En donde $R^{11}-R^{16}$ se seleccionan independientemente del grupo que consiste de hidrógeno, alógenos y mitades alquilo, alcarilo, y aralquilo saturadas o insaturadas, lineales o ramificadas, sustituidas o no sustituidas, y en donde dos de $R^{11}-R^{13}$ de $R^{11}C(R^{12})R^{13}$ y/o dos de $R^{14}-R^{16}$ pueden estar unidos para formar una estructura cíclica la cual puede ser saturada o insaturada y opcionalmente puede estar sustituida con uno o mas grupos R^{30} escogidos independientemente, en los que R^{30} se selecciona del grupo que consiste de hidrógeno, alógenos, grupos alcóxi, y mitades alquilo, alcarilo, y aralquilo saturadas o insaturadas, lineales o ramificadas, sustituidas o no sustituidas, y mezclas de peróxido(s) de diacilo de fórmula (I), peroxéster(es) de fórmula (II), y/o peróxidicarbonato(s) de fórmula (III).

El(los) peróxidicarbonato(s) más preferidos de la fórmula (III) anterior y mezclas de ellos con peroxéster(es) de fórmula (II) y/o diacilperóxido(s) de fórmula (I) son

78

79

aquellos en donde R^{11} - R^{16} se selecciona independientemente del grupo que consiste de hidrógeno, alógenos, y mitades alquilo saturadas o insaturadas, en donde el número de átomos de carbono es a lo sumo 4, y en donde dos de R^{11} - R^{13} de $R^{11}C(R^{12})R^{13}$ y/o dos de R^{14} - R^{16} pueden estar unidos para formar una estructura cíclica la cual puede ser saturada o insaturada y opcionalmente puede estar sustituida con uno o mas grupos R^{30} escogidos independientemente, en los que R^{30} se selecciona del grupo que consiste de hidrógeno, alógenos, grupos alcóxi y mitades alquilo, alcarilo y aralquilo saturadas o insaturadas, lineales o ramificadas, sustituidas o no sustituidas.

10

Si se usa una mezcla de peróxidos orgánicos, se prefiere seleccionar uno o más peróxidos orgánicos del grupo de peróxidos de diacilo o del grupo de peroxi-ésteres o del grupo de peróxidicarbonatos, aunque también es posible seleccionar uno o más peróxidos orgánicos de por lo menos dos de éstos grupos de peróxidos de diacilo, peroxiésteres, y peróxidicarbonatos.

15

Si se hace la selección del grupo de peróxidos de diacilo, particularmente los peróxidos de diacilo preferidos para uso en el proceso de la presente invención se seleccionan del grupo en donde R^1 - R^6 se seleccionan independientemente del grupo que consiste de hidrógeno, grupos alcóxi y mitades alquilo, alcarilo y aralquilo saturadas o insaturadas, lineales o ramificadas, con la condición que a lo sumo uno de $R^1C(R^2)R^3$ y $R^4C(R^5)R^6$ es CH_2 . Los mas preferidos son los peróxidos de diacilo en donde R^1 - R^6 se seleccionan independientemente del grupo que consiste de mitades alquilo, lineales o ramificadas. Aunque R^1 - R^6 todos pueden ser seleccionados independientemente, se prefiere el uso de un peróxido de diacilo simétrico. Lo más preferido es el uso de justo un peróxido de diacilo, aun cuando también es posible usar una mezcla de peróxidos de diacilo. El peróxido de diacilo más preferido para uso en el proceso de la presente invención

20

25

21

80

es el peróxido de diisobutirilo, en donde R^1 - R^4 son hidrógeno y R^2 , R^3 , R^5 y R^6 son metilo.

Si se hace la selección del grupo de peroxiésteres, los peroxiésteres particularmente preferidos para uso en el proceso de la presente invención se seleccionan del grupo en donde R^7 - R^9 se seleccionan independientemente del grupo que consiste de hidrógeno, grupos alcóxi, y mitades alquilo, alcarilo, y aralquilo saturadas o insaturadas, lineales o ramificadas, con la condición que R^7 C(R^8) R^9 no es metilo, y en donde R^{10} se selecciona del grupo que consiste de mitades alquilo saturadas o insaturadas, sustituidas o no sustituidas, lineales ramificadas. Los peroxiésteres mas preferidos son aquellos en donde R^7 - R^9 se seleccionan independientemente del grupo que consiste de mitades alquilo y alcóxi lineales o ramificadas y donde R^{10} es ter-butilo, ter-amilo, ter-octilo o 1,1-dimetil-3-hidróxi-butilo. Se prefiere mucho más el uso de solo un peroxiéster, aunque también es posible usar una mezcla de peroxiésteres. El peroxiéster mucho mas preferido para uso en el proceso de la presente invención es el peróxi metóxi acetato de ter-amilo.

Si se hace la selección del grupo de peróxidicarbonatos que tienen una solubilidad en agua a 0°C de por lo menos 5 ppm, los peróxidicarbonatos particularmente preferidos para uso en el proceso de la presente invención se seleccionan del grupo en donde R^{11} - R^{16} se seleccionan independientemente del grupo que consiste de hidrógeno y mitades alquilo saturadas o insaturadas, lineales o ramificadas. Aunque R^{11} C(R^{12}) R^{13} y R^{14} C(R^{15}) R^{16} preferiblemente son idénticos, la invención no se limita a estos peróxidicarbonatos simétricos. Se prefiere mucho mas el uso de un solo peróxidicarbonato, aunque también es posible usar una mezcla de peróxidicarbonatos. Los peróxidicarbonatos mucho más preferidos son el peróxidicarbonato de di-sec-butilo y el peróxidicarbonato de dietilo.

2/2

81

Aunque son posibles una gran cantidad de combinaciones de uno o mas peróxidos orgánicos con uno o mas agentes de control, para una reducción muy efectiva de los niveles de ojo de pescado en (co)polímeros se selecciona uno o mas peróxidos orgánicos del grupo que consiste de peroxiésteres, peróxidos de diacilo, y mezclas de ellos con uno o mas hidroperóxidos o se prefiere maleato de dibutilo. Son más preferidos uno o más peróxidos orgánicos seleccionados del grupo que consiste de peroxiésteres, peróxidos de diacilo, y mezclas de ellos con uno o más hidroperóxidos. Para una reducción aun más efectiva de los niveles de ojo de pescado en los (co)polímeros se prefiere particularmente una combinación de un peróxido de diacilo con un hidroperóxido. Los niveles de ojo de pescado en (co)polímeros son reducidos mucho mas efectivamente si se usa peróxido de diisobutirilo como peróxido orgánico en combinación con TBHP como agente de control.

Por causa de que sus periodos relativamente altos de vida media a la temperatura de proceso, muchos iniciadores convencionales requieren tiempos de reacción largos, lo cual es indeseable para ciertos procesos de polimerización, por ejemplo para procesos de polimerización (CD) de dosificación continua, como se explica mas adelante. El término "vida media" se refiere al tiempo requerido para la descomposición del 50 % de la cantidad original del compuesto a una temperatura dada. La desventaja de tiempos de reacción largos no se puede eliminar satisfactoriamente incrementando la concentración, puesto que esto típicamente resulta en iniciador que no reacciona y que queda en el (co)polímero final. Una manera para resolver este problema es el uso de los llamados "iniciadores extremadamente rápidos", tal como peróxidos de diacilo de fórmula (I), peroxiésteres de fórmula (II), y peróxidocarbonatos de fórmula (III). Los iniciadores extremadamente rápidos se caracterizan por periodos muy cortos de vida media a

81

82

la temperatura de polimerización. La vida media preferida de un peróxido orgánico usado en la presente invención es por lo menos 0.0001 horas y a lo sumo 1.0 horas a la temperatura de polimerización. Mas preferiblemente, la vida media es a lo sumo 0.8 horas, aun mas preferiblemente la vida media es a lo sumo 0.5 horas, y mucho mas preferiblemente la vida media del peróxido orgánico es a lo sumo 0.3 horas a la temperatura de polimerización. Especialmente para los procesos de polimerización CD, son particularmente adecuados los peróxidos orgánicos que tienen una vida media de 0.01-0.2 horas a la temperatura de polimerización.

10 En una incorporación preferida de la presente invención, el peróxido orgánico (iniciador) se dosifica al reactor durante el proceso de polimerización. La dosificación de un iniciador extremadamente rápido a una reacción de polimerización permite mejorar el control de la tasa de polimerización, tasas mas altas de polimerización conduciendo a un rendimiento espacio-tiempo mayor de los reactores de polimerización y resulta en la conducción del proceso a un polímero con niveles de iniciador residual muy bajos. Se entiende que la palabra "dosificación" se usa para describir la etapa de adición de peróxido orgánico a la mezcla de reacción de polimerización en las condiciones de polimerización. La dosificación se puede hacer intermitentemente durante la polimerización en un periodo de tiempo en donde por lo menos 20 %, preferiblemente por lo menos 40 %, aún mas preferiblemente por lo menos 60 % de todo el monómero usado en el proceso se ha polimerizado, lo que significa que por lo menos se adicionan dos porciones del iniciador a la mezcla de reacción. Alternativamente, la adición puede ser continua (i.e. un proceso de polimerización por dosificación continua) lo que significa que por un cierto periodo de tiempo se adiciona continuamente el iniciador a la mezcla de reacción. También son posibles combinaciones de estas técnicas. Un ejemplo de combinación de tales técnicas incluye, por ejemplo, un proceso en donde el iniciador primero se adiciona continuamente, luego se detiene

82

83

la adición, y luego se adiciona de nuevo continuamente. 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 los cuales se dosifica el iniciador.

- 5 Mucho mas preferiblemente, el peróxido orgánico se dosifica continuamente y/o intermitentemente desde el comienzo de la reacción de polimerización, preferiblemente después que por lo menos 5 %, mas preferiblemente por lo menos 10 %, aún mas preferiblemente por lo menos 20 %, mucho mas preferiblemente por lo menos 30 % de(los) monómero(s) ya han sido polimerizados y en donde
- 10 durante el periodo de dosificación por lo menos 2 %, preferiblemente por lo menos 5 %, mas preferiblemente por lo menos 10 %, aun más preferiblemente por lo menos 20 %, todavía mas preferiblemente hasta por lo menos 30 %, y mucho mas preferiblemente por lo menos 50 % de todo el(los) monómero(s) usados en el proceso se han polimerizado. También es posible adicionar hasta 90 % p de dicho
- 15 peróxido orgánico (o mezcla de peróxidos orgánicos), basados en la cantidad total de peróxido(s) orgánico(s) utilizados en el proceso de polimerización, al comienzo de la polimerización. Preferiblemente, a lo sumo el 80 % p de dicha cantidad máxima se adiciona al inicio de la polimerización, mas preferiblemente a lo sumo el 70 %, y mucho mas preferiblemente a lo sumo el 65 % p. Como en una
- 20 incorporación preferida el agente de control se adiciona a la mezcla de reacción mezclado con uno o más peróxidos orgánicos, este se adiciona a la mezcla de reacción de la misma manera preferida que el peróxido orgánico. Si, sin embargo, el agente de control se agrega a la mezcla de reacción separadamente, también se adiciona preferiblemente a la mezcla de reacción de polimerización como se
- 25 indicó antes para uno o más peróxidos orgánicos.

El iniciador usado en la reacción de polimerización sirve como fuente de radicales libres. La formación de un radical libre es seguida por la reacción del radical con

83

84

un monómero, lo cual es la iniciación real de la polimerización. Será obvio que para el progreso eficiente de la reacción de polimerización, es importante tener una buena interacción del iniciador con el monómero durante la reacción de polimerización. Esto particularmente es una ventaja para procesos en dispersión acuosa tal como procesos de polimerización en suspensión o emulsión, en donde la mezcla de reacción es típicamente una suspensión o (micro) emulsión del monómero en agua, por lo tanto en estos procesos están presentes una fase acuosa y una fase no acuosa. Se señala que para el proceso presente la solubilidad del peróxido orgánico (el iniciador) en agua debe ser relativamente bajo. Si la solubilidad del peróxido orgánico en la fase acuosa es demasiado alta el resultado es que no hay, o solamente muy poca, interacción del peróxido orgánico con la fase del monómero. De otro lado, la solubilidad tampoco debe ser demasiado baja, puesto que en ese caso la redistribución del peróxido orgánico puede tomar demasiado tiempo, dando como resultado que el efecto del agente de control sea insignificante. Preferiblemente, el peróxido orgánico utilizado como iniciador para el proceso de la presente invención tiene una solubilidad en agua de 5-10,000 ppm a 0°C, mas preferiblemente la solubilidad en agua es 15-1,500 ppm a 0°C, y mucho mas preferiblemente la solubilidad en agua es 20-1,000 ppm a 0°C.

20

La cantidad de peróxido orgánico a ser usado como iniciador en el proceso de polimerización de esta invención está en el intervalo usado en los procesos convencionales de polimerización. Típicamente, se usa de 0.005-2 % p de iniciador, preferiblemente 0.01-1 % p, mas preferiblemente 0.01-0.5 % p, basado en el peso de(los) monómero(s) insaturados etilénicamente (*vide infra*) a ser polimerizados. Se señala que el peróxido orgánico usado como iniciador puede ser usado en combinación con otros iniciadores (convencionales).

25

84

85

En una incorporación preferida de la presente invención el(los) peróxido(s) orgánico(s) son/están líquidos o en solución a la temperatura de polimerización. El término "solución" significa aquí una mezcla homogénea de(los) peróxido(s) orgánico(s) en un solvente (orgánico). Se pueden usar uno o más solventes
5 adecuados para disolver y diluir el iniciador. Preferiblemente, tales solventes se remueven fácilmente durante las etapas en las cuales el polímero se trabaja después del proceso de polimerización, como es el caso para los alcoholes, o ellos son de tal naturaleza que es aceptable dejarlos como un residuo en el polímero final, como es el caso para los solventes que son plastificantes deseados
10 en el material polimérico final. Además puede ser ventajoso, pero no se requiere necesariamente, que tales solventes no afecten adversamente la estabilidad térmica del iniciador disuelto en él, según se puede verificar analizando la temperatura de vida media del iniciador en dicho solvente y sin dicho solvente. Un ejemplo de tal solvente es el isododecano. En otra incorporación preferida de la
15 presente invención, el peróxido orgánico se dosifica al proceso de polimerización como una dispersión del peróxido orgánico, preferiblemente una dispersión acuosa del peróxido orgánico.

Las incorporaciones preferidas de las formulaciones de acuerdo con la presente
20 invención son formulaciones de uno o más peróxidos orgánicos y el agente de control en un solvente (orgánico), en donde el solvente es un solvente según se especificó en el párrafo anterior.

Se señala que cuando se usa el término "temperatura de polimerización", esta es
25 la temperatura a la cual la mayoría de todo el monómero (i.e. mas del 50 % p, preferiblemente mas del 60 % p, muchos mas preferiblemente mas del 75 % p del monómero a ser polimerizado) se polimeriza. Se conoce que la temperatura de polimerización fijada puede ser variada en el tiempo. Las variaciones de

85

86

temperatura conocidas para las polimerizaciones del cloruro de vinilo incluyen una temperatura intencionalmente más alta cuando se comienza la polimerización y/o una temperatura más alta por caída de presión, ambas usadas para aumentar el rendimiento del reactor. Si se aplica una variación a la temperatura de polimerización, se considera que la temperatura de polimerización es el promedio de temperatura en el tiempo. También se señala que en el proceso de la presente invención, la temperatura de polimerización fijada durante el comienzo y en las etapas de caída de presión puede ser más alta que la temperatura promedio de polimerización fijada.

10

El proceso de la presente invención es pre-eminentemente adecuado para la (co)polimerización de uno o mas monómeros insaturados etilénicamente, tales como (ésteres) del ácido (met)acrílico, estireno, acetato de vinilo, acrilonitrilo, cloruro de vinilo monómero (VCM), y similares. Preferiblemente, el proceso de acuerdo con la invención involucra la polimerización de mezclas de monómeros que comprenden por lo menos 50 % p de VCM, basados en el peso de todo el(los) monómero(s). En este proceso preferido, los comonómeros preferidos para uso son del tipo convencional e incluyen cloruro de vinilideno, acetato de vinilo, etileno, propileno, acrilonitrilo, estireno, y (met)acrilatos. Mas preferiblemente, por lo menos 80 % p de(los) monómero(s) que se polimeriza está constituido de VCM, a la vez que en el proceso mucho mas preferido el monómero consiste esencialmente de VCM. Como se conoce en el arte, la temperatura de polimerización de tales procesos determina en gran extensión el peso molecular del polímero final.

25

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

86

87

monómero en agua, o un proceso en emulsión o micro-emulsión en donde el monómero típicamente está emulsificado en agua. En el proceso en suspensión en emulsión de la invención, pueden tener que usarse los aditivos usuales, tales como surfactante(s), coloide(s) protector(es), agente(s) antiespumante(s),
5 amortiguador(es) de pH y similares.

El proceso de polimerización de la invención se realiza preferiblemente a una temperatura en el intervalo de 30-80°C, mas preferiblemente en el intervalo de 40-70°C. Para estos intervalos de temperatura se selecciona un peróxido orgánico
10 que tiene una vida media de a lo sumo 0.8 horas a la temperatura del proceso. El tiempo de reacción de polimerización puede variar entre cerca de 0.5 a cerca de 15 horas, y preferiblemente es 0.8-10 horas.

Un nivel reducido de ojos de pescado de acuerdo con ésta invención significa que
15 al comparar con exactamente la misma polimerización sin el agente de control, el número de ojos de pescado se reduce por lo menos 15 %, preferiblemente por lo menos 20 %, mas preferiblemente por lo menos 25 %, mucho mas preferiblemente por lo menos 30 %.

20 En términos absolutos un nivel reducido de ojos de pescado significa preferiblemente un nivel por debajo de 120 ojos de pescado/10 dm², mas preferiblemente el nivel está por debajo de 100 ojos de pescado/10 dm², aún mas preferiblemente por debajo de 70 ojos de pescado/10 dm², todavía mas preferiblemente por debajo de 50 ojos de pescado/10 dm², mucho mas
25 preferiblemente por debajo de 40 ojos de pescado/10 dm².

El nivel de ojo de pescado se determina utilizando un método basado en el método descrito en O. Leuchs-kunststoffe 50(4) 1960, 227-234. En pequeño,

87

88

utilizando un molino Agila de dos rodillos, se preparan hojas de PVC de un espesor entre 0.18 y 0.22 mm a una temperatura de 150 +/- 2°C. Inicialmente los rodillos del molino de rodillos se ajustan a una fricción de 1:1.2 y el compuesto de PVC está dentro 10 segundos y se transfiere al molino de rodillos. Después de un
5 minuto la distancia de los rodillos se ajusta a 1.1 mm y se continúa mezclando por 7 minutos. Después de 8 minutos el compuesto se saca del molino de rodillos como una hoja con un espesor de 1-1.2 mm y se enfría. Subsecuentemente se detiene el molino de rodillo y la distancia entre los rodillos se ajusta para dar una hoja de 0.2 mm (para el molino Agila: 0.3 y 0.4 mm) posteriormente se cuenta la
10 cantidad de ojos de pescado en un cuadrado de 100 X 100 mm en la hoja resultante.

En una incorporación preferida de la presente invención se observa un nivel de ojos de pescado significativamente reducido si el proceso de polimerización se
15 comienza con un "inicio en caliente". Por "inicio en caliente" se entiende aquí que el peróxido se dosifica a ó cerca de la temperatura de polimerización. Un nivel reducido significativamente de ojos de pescado significa que en comparación con exactamente la misma polimerización sin el agente de control, el número de ojos de pescado se reduce a por lo menos 10, preferiblemente por lo menos 20, mas
20 preferiblemente por lo menos 50 por 10 dm².

La invención además se elucida por los siguientes ejemplos.

Ejemplos 1-6 & ejemplo comparativos A-C

25

Materiales:

98

Tx 187-W27.5	Peróxido de diisobutirilo (emulsión al 27.5 % p de peróxido de diisobutirilo en agua) ex Akzo Nobel.
Tx 187-C50	Peróxido de diisobutirilo (solución al 50 % p peróxido de diisobutirilo en aceite mineral inoloro) ex Akzo Nobel.
H₂O₂	Se usó peróxido de hidrógeno acuoso disponible comercialmente con un ensayo de 70 %
TMBH	1,1,3,3-tetrabutil hidroperóxido ex Akzo Nobel (90 % puro)
TBHP	Ter-butilhidroperóxido ex Akzo Nobel (al 80 % en una mezcla de solventes orgánicos.
DTBM	Maleato de di(ter-butilo) ex Degusta-Huels (100 %).

Parte experimental:

- 5 Para los ensayos mini-HAST del peróxido de diisobutirilo, se pesaron muestras de 50 mL en vasos Dewar de 100 mL. Los vasos Dewar se colocaron en una cámara de ensayo (refrigerador u horno) que se mantuvo a una temperatura constante de 10°C. Se registró el perfil de temperatura de la muestra en el vaso Dewar. El ensayo se continuo hasta que la temperatura de la muestra excedió 30°C (puede
- 10 ocurrir un descontrol). El perfil de temperatura registrado para las emulsiones Tx 187-W27.5 en agua se muestra en la Figura 1. En la Tabla 1 se presenta el tiempo que le toma a la muestra calentarse de 10°C a 30°C y la correspondiente estabilización relativa.
- 15 **Figura 1: Temperatura vs perfil de tiempo para el mini-HAST de emulsiones en agua Tx 187-W27.5 (temperatura inicial de 10°C).**

Medidas mini-HAST de emulsiones en agua de Tx 187-W27.5 (la temperatura de prueba es 10°C)

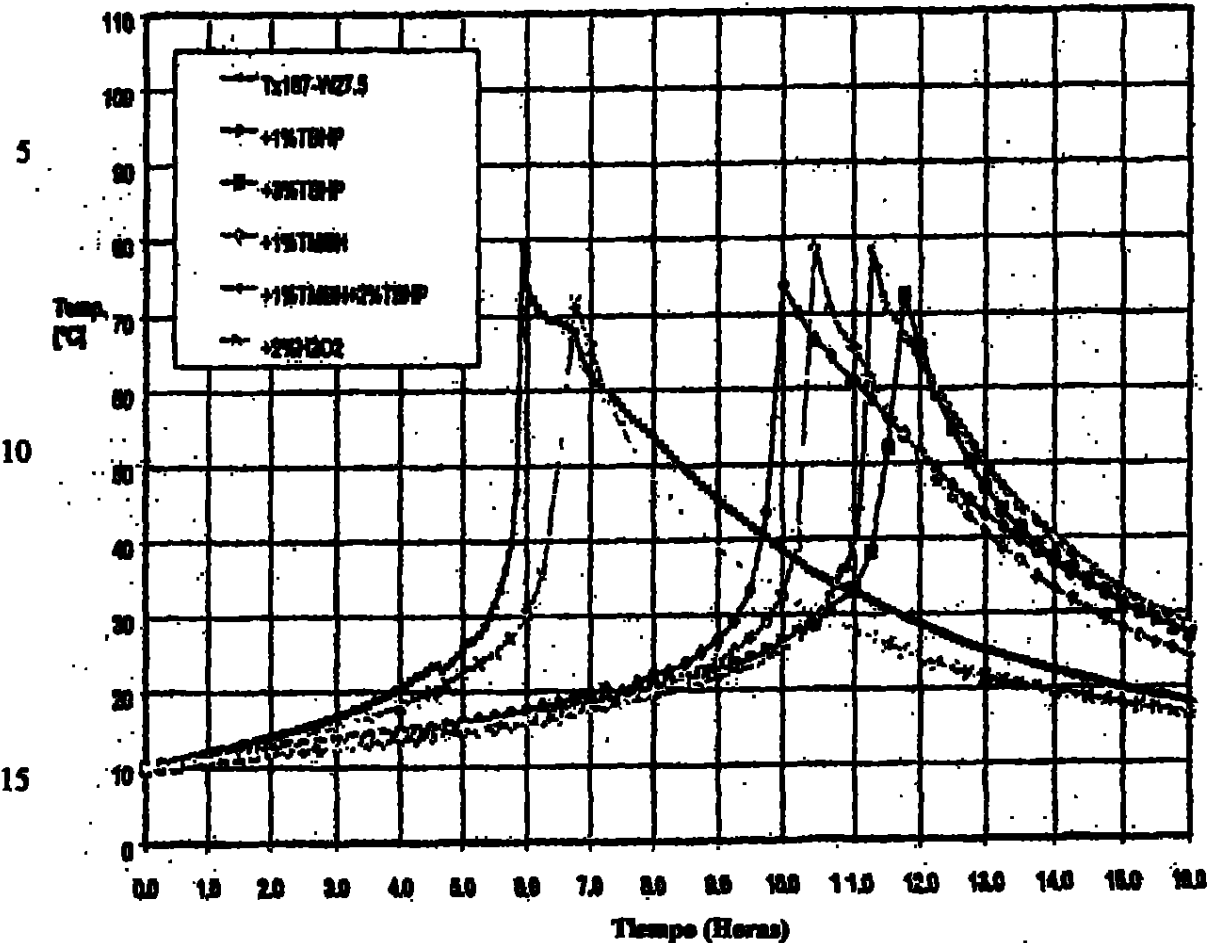


Tabla 1:

20

Ejemplo	Muestra ¹	Tiempo 10°C > 30° (minutos)	Estabilización relativa ² (%)	
			Bajo	Alto
A	Tx 187-W27.5	324	-	-
B	Tx 187-W27.5 + 2%p H ₂ O ₂	356	10	
1	Tx 187-W27.5 + 1%p TBHP	363		74
2	Tx 187-W27.5 + 3%p TBHP	637		97
3	Tx 187-W27.5 + 1%p TMBH	589		82
4	Tx 187-W27.5 + 2%p TBHP + 1%p TMBH	635		96
C	Tx 187-C50	173	-	-
5	Tx 187-C50 + 1%p TBHP	371		114
6	Tx 187-C50 + 10%p DTBM	344		99

1 Cantidad de H₂O₂, DTBM, TBHP, y/o TMVH en porcentaje puro, basado en la cantidad de Tx 187 -W27.5 o TX 187-C50.

90

- 2 Estabilización relativa basada en la cantidad de tiempo que necesita el TX 187-W27.5 o TX 187-C50 para "desestabilizarse al calentar desde 10^{0C} hasta 30^{0C} (ejemplos comparativos A y C, respectivamente).

5 **Ejemplo 7-10 & Ejemplos comparativos D-G**

Materiales:

VCM	Cloruro de vinilo monómero ex Akzo Nobel.
Tx 187-W35	Peróxido de diisobutirilo (emulsión al 35.8 % p de peróxido de diisobutirilo en agua) ex Akzo Nobel.
Tx EHP	Peróxidicarbonato de di(2-etilhexilo) ex Akzo Nobel (97 %)
IBDP	Peróxido de isobutanoil dodecanoilo (97 % puro, preparado en pequeña escala.
TMBH	1,1,3,3-tetrabutil hidroperóxido ex Akzo Nobel (90 %)
TBHP	Ter-butilhidroperóxido ex Akzo Nobel (80 %)
DTBM	Maleato de di(ter-butilo) ex Degusta-Huels (100 %).

10

Parte experimental

- 15 Todos los experimentos se llevaron a cabo de acuerdo con un proceso estándar de polimerización en suspensión, utilizando un reactor Büchi de 10 litros equipado con una placa de desviación, tres agitadores de paleta aplanada en tres niveles, un transductor de presión, una línea de alimentación de (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 4,700 g de agua desmineralizada y 40.2 g de solución al 5 % (p/p) de Alcotex® B72 (polivinilacetato/alcohol) en agua

92

desmineralizada, y se presurizo con nitrógeno a 15 bars. Sino se observan escapes, el reactor se despresuriza por 5 minutos a 75 Mbars (mientras se agita) para remover el aire y el nitrógeno. Subsiguientemente, el reactor se carga con 2,870 g de VCM seguido por calentamiento del reactor a la temperatura de
5 polimerización deseada de 57°C en 30-60 minutos. Después que se alcanza una temperatura estable, se dosifica un iniciador peróxido continuamente o por etapas, bien sea vía el punto de inyección de peróxido en un minuto después que se alcanza la temperatura de polimerización, o a través de la línea de alimentación de peróxido durante el proceso de polimerización, o por una combinación de las dos
10 posibilidades según se requiera.

La dosificación del peróxido orgánico a través de la línea de alimentación se hace de tal manera que se alcanza la tasa máxima (33 %/h) en 0.5-0.65 horas. La capacidad de enfriamiento se limita al valor correspondiente a la tasa máxima de
15 polimerización de cerca de 33 %/h (máxima del experimento de referencia). La polimerización se detiene cuando se observa una caída de presión de 2 bar, mediante enfriamiento y degasificación del reactor. Después de remover el VCM residual por evacuación, se obtiene el polímero por filtración, lavado, y secado. Si también se dosifica una dispersión acuosa de un peróxido iniciador durante el
20 proceso de polimerización el volumen determinado de la dispersión acuosa a ser dosificada ya tiene que haber sido sustraído de la cantidad de agua desmineralizada agregada al reactor al comienzo del proceso de polimerización. Esto asegurará que la cantidad total de agua presente en la mezcla de reacción de polimerización al final del proceso sea aproximadamente igual en todos los casos.
25 Después de completar el proceso de polimerización, se determinó la cantidad de ojos de pescado/10 dm².

42

Utilizando las condiciones experimentales generales descritas antes en los ejemplos de 7-10 el peróxido Tx 187-W35 (solubilidad del peróxido de diisobutirilo en agua a 0°C: 35 ppm, vida media: 0.1 h a la temperatura de polimerización de 57°C) se uso en las cantidades indicadas en la Tabla 2. El Tx 187-W35 se dosificó
5 continuamente en todos los ejemplos de 7-10.

En el ejemplo comparativo D, no se utilizó agente de control. En los ejemplos 7 y 10, se utilizó TBHP como agente de control con todo el TBHP que se adicionó a la mezcla de reacción antes de la adición del Tx 187-W35 en el ejemplo 10, mientras
10 que en el ejemplo 7 el agente de control TBHP se adicionó a la formulación del peróxido. En el ejemplo 8 el TBHP y el TMBH se utilizaron como agentes de control agregados a la formulación del peróxido. Finalmente, en el ejemplo 9 se utilizó DTBM como agente de control el cual se agregó a la formulación del peróxido.

15

En los ejemplos comparativos E y F el Tx EHP (solubilidad del peróxidicarbonato de di(2-etilhexilo) en agua a 0°C: < 1 ppm, vida media 2.4h a la temperatura de polimerización de 57°C) se uso como peróxido orgánico, el cual se agregó en una
única descarga al comienzo de la reacción de polimerización a la temperatura de
20 polimerización. En el ejemplo comparativo E no se uso agente de control, mientras que en el ejemplo comparativo F se uso TBHP como agente de control el cual se agregó a la mezcla de reacción simultáneamente con el Tx EHP.

En el ejemplo comparativo G el IBDP (solubilidad del peróxido de isobutanoilo dodecanoilo en agua a 0°C: 2 ppm, vida media: 0.4h a la temperatura de
25 polimerización de 57°C) se uso como peróxido orgánico el cual se adicionó continuamente a la reacción de polimerización. No se uso agente de control.

74

Los resultados de los experimentos se presentan en la Tabla 2.

Tabla 2:

Ejemplo	Peróxido Orgánico		Agente de control		Ojos de pescado /10 dm ²
	Tipo	Cantidad ¹	Tipo	Cantidad ²	
D	Tx 187-W35	905 ppm	-	-	145
E	Tx EHP	550 ppm	-	-	895
F	Tx EHP	550 ppm	TBHP	5 ppm	1975
G	IBDP	2850 ppm	-	-	>2000
7	Tx 187-W35	955 ppm	TBHP	9.5 ppm	8
8	Tx 187-W35	1007 ppm	TMBH + TBHP	20 ppm + 5 ppm	20
9	Tx 187-W35	895 ppm	DTBM	90 ppm	30
10	Tx 187-W35	990 ppm	TBHP	10 PPM	20

5

1. Cantidad de peróxido orgánico (Tx 187-W35 en los ejemplos 7-10 y en el ejemplo comparativo D; Tx EHP en los ejemplos comparativos E – F, IBDP en el ejemplo comparativo G), basados en la cantidad de VCM.

10

2. cantidad del agente de control, basado en la cantidad de VCM.

A partir de los resultados presentados en la Tabla 2 se establece que el uso de un peróxido orgánico, en unión con una cantidad efectiva de un agente de control de acuerdo con la invención, proporciona un material polímero con un nivel reducido de ojos de pescado. Éste no es el caso cuando el agente de control se adiciona a un peróxido orgánico que no esté cubierto por la presente invención (ver ejemplo comparativo F).

15

Solubilidad del peróxido orgánico a 0°C

20

La solubilidad del peróxido orgánico se determina mezclando volúmenes iguales de agua (deuterada) y tetracloroetano deuterado que contiene 5 % (p/p) del peróxido orgánico por 10 minutos a 0°C (Tabla 3). Después de la separación de fases, se determina la cantidad de peróxido en la fase acuosa por ¹H-NMR.

24

Tabla 3:

Peróxido orgánico	Solubilidad en agua a 0°C
Peróxidocarbonato de di(2-etilhexilo) (Tx EHP)	< 1 ppm
Peróxido de isobutanilo dodecanoilo (IBDP)	2 ppm
Peróxido de diisobutililo (Trigonox 187)	35 ppm

REIVINDICACIONES

1. El proceso de polimerización para preparar un (co)polímero en donde uno o mas peróxidos orgánicos seleccionados del grupo que consiste de peróxidos de diácilo, peroxiésteres, peróxidicarbonatos, y mezclas de ellos se usan en unión con una cantidad efectiva de uno o mas aditivos que estabilizan el peróxido orgánico (agentes de control) seleccionados del grupo que consiste de hidroperóxidos orgánicos, compuestos orgánicos insaturados etilénicamente que preferiblemente no se pueden homo-polimerizar, compuestos con enlaces carbono-hidrógeno lábiles, oximas, y mezclas de ellos, con la condición que la solubilidad del(os) peróxidicarbonato(s) en agua a 0°C es por lo menos 5 ppm, preferiblemente la solubilidad de todos los peróxidos en agua a 0°C es por lo menos 5 ppm, y en donde el proceso es un proceso de polimerización en dispersión acuosa convencional o un proceso de polimerización en dispersión acuosa en donde por lo menos parte del uno o mas peróxidos orgánicos usados como iniciadores se dosifican a la mezcla de reacción a la temperatura de polimerización.
2. Un proceso de polimerización de acuerdo con la reivindicación 1 en donde el uno o más peróxidos se seleccionan del grupo de peróxidos de diácilo, peroxiésteres, y mezclas de ellos.
3. Un proceso de polimerización de acuerdo con la reivindicación 2 en donde el uno o más peróxidos orgánicos tienen una solubilidad en agua a 0°C de por lo menos 5 ppm.

97

4. Un proceso de polimerización de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 en donde el uno o mas peróxidos orgánicos se seleccionan del grupo que consiste de peróxidos orgánicos que tienen una vida media de por lo menos 0.0001 horas y a lo sumo 1.0 horas a la temperatura de polimerización y mezclas de ellos.
- 5
5. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 - 4 en donde el peróxido orgánico usado como iniciador se dosifica continuamente y/o intermitentemente a la mezcla de reacción.
- 10
6. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 - 5 en donde el agente de control es un hidroperóxido orgánico o un compuesto orgánico insaturado etilénicamente que preferiblemente no se puede homo-polimerizar.
- 15
7. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 - 6 en donde el agente de control es un hidroperóxido orgánico o una mezcla de hidroperóxidos orgánicos, dicho hidroperóxido orgánico tiene la fórmula general ROOH, en donde R representa un grupo orgánico, mas particularmente R representa un grupo alquilo, un grupo alquenilo, un grupo alquinilo, o un grupo cicloalquilo ramificado o no ramificado sustituido o no sustituido, preferiblemente en donde el hidroperóxido orgánico es un hidroperóxido terciario seleccionado del grupo de hidroperóxido de ter-butilo, hidroperóxido de ter-amilo, hidroperóxido de 1,1,3,3-tetrametilbutilo, 2-hidroperóxi-2-metil pentano, 2-hidroperóxi-2-metil-3-butano, 2-hidroperóxi-2,4,4-trimetil pentano, 2,5-dihidroperóxi-2,5-dimetil hexano, 2,5dihidroperóxi-2,5-dimetil-3-hexino, 2,6-dihidroperóxi-4-hidróxi-2,6-dimetil heptano, 2-hidroperóxi-4-hidróxi-2-metil butano, 2-
- 20
- 25

97

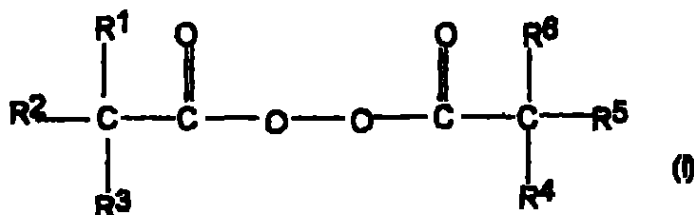
98

hidroperóxido-4-hidróxi-2-metil pentano, 2-hidroperóxido-4-hidróxi-2-metil heptano, 3-etil-3-hidroperóxido-5-hidróxi hexano, hidroperóxido de cumilo, hidroperóxido de m- y p-(ter-butilperóxido isopropil)cumilo, 1-hidroperóxido-1-metil ciclohexano, 1-hidroperóxido-5-hidróxi-1,3,3-trimetilciclohexano, hidroperóxido de p-mentano, e hidroperóxido de pinano, los hidroperóxidos orgánicos se seleccionan mucho mas preferiblemente de hidroperóxido de ter-butilo, hidroperóxido de ter-amilo, e hidroperóxido de 1,1,3,3-tetrametilbutilo.

- 10 8. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-7 en donde los peróxidos de diacilo, peroxiésteres, y/o peróxidocarbonatos se seleccionan del grupo que consiste de

- Peróxidos de diacilo de fórmula (I)

15



20

En donde $\text{R}^1 - \text{R}^6$ se seleccionan independientemente del grupo que consiste de hidrógeno, alógenos, grupos alcóxi, y mitades alquilo, alcarilo, y aralquilo saturadas o insaturadas, lineales o ramificadas, sustituidas no sustituidas, y en donde dos de $\text{R}^1 - \text{R}^3$ de $\text{R}^1\text{C}(\text{R}^2)\text{R}^3$ y/o dos de $\text{R}^4 - \text{R}^6$ de $\text{R}^4\text{C}(\text{R}^5)\text{R}^6$ pueden estar unidos para formar una estructura cíclica la cual puede ser saturada o insaturada y opcionalmente puede estar sustituida con uno o mas grupos R^{2a} escogidos independientemente, en los que R^{2a} se selecciona del grupo que consiste de hidrógeno, alógenos, grupos alcóxi, y mitades alquilo, alcarilo, y aralquilo saturadas o

25

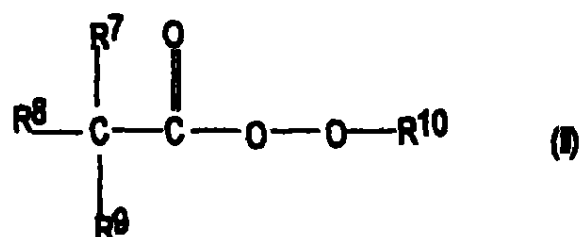
98

99

insaturadas, lineales o ramificadas, sustituidas o no sustituidas, con la condición que a lo sumo uno de $R^1C(R^2)R^3$ y $R^4C(R^5)R^6$ es CH_3 .

- Peroxiésteres de fórmula (II)

5



10

En donde R^7-R^9 se seleccionan independientemente del grupo que consiste de hidrógeno, alógenos, grupos alcóxi, y mitades alquilo, alcarilo, y aralquilo saturadas o insaturadas, lineales o ramificadas, sustituidas o no sustituidas, con la condición que $R^7C(R^8)R^9$ no es CH_3 ,

15

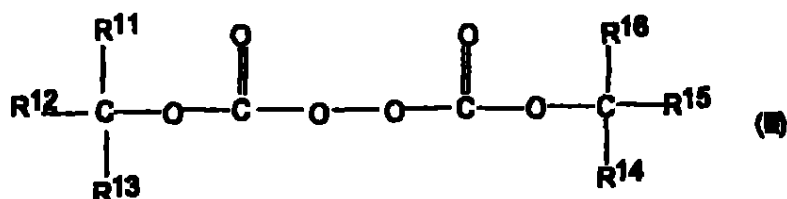
en donde dos de R^7-R^9 pueden estar unidos para formar una estructura cíclica que puede ser saturada o insaturada y opcionalmente puede estar sustituida con uno o mas grupos R^{20} escogidos independientemente, en los que R^{20} se selecciona del grupo que consiste de hidrógeno, alógenos, grupos alcóxi, y mitades alquilo, alcarilo, y aralquilo saturadas o insaturadas, lineales o ramificadas, sustituidas o no sustituidas, y en

20

donde R^{10} se selecciona del grupo que consiste de mitades alquilo, alcarilo, y aralquilo saturadas o insaturadas, sustituidas o no sustituidas, lineales o ramificadas, y

- Peróxidicarbonatos de fórmula (III)

25



99

En donde R^{11} - R^{16} se seleccionan independientemente del grupo que consiste de hidrógeno, alógenos y mitades alquilo, saturadas insaturadas en donde el número de átomos de carbono es a lo sumo 4, y en donde dos de R^{11} - R^{13} de $R^{11}C(R^{12})R^{13}$ y/o dos de R^{14} - R^{16} pueden estar unidos para formar una estructura cíclica la cual puede ser saturada o insaturada y opcionalmente puede estar sustituida con uno o mas grupos R^{30} escogidos independientemente, en los que R^{30} se selecciona del grupo que consiste de hidrógeno, alógenos, grupos alcóxi, y mitades alquilo, alcarilo, y aralquilo saturadas o insaturadas, lineales o ramificadas, sustituidas o no sustituidas.

9. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 – 8 en donde el peróxido orgánico es peróxido de diisobutilo y el agente de control es hidroperóxido de ter-butilo.
10. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 – 9 en donde el agente de control se dosifica al proceso de polimerización en forma de una composición que además comprende uno o mas peróxidos orgánicos seleccionados del grupo que consiste de peróxidos de diacilo, peroxiésteres, peróxidocarbonatos, y mezclas de ellos.
11. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 4 – 10 en donde el peróxido orgánico tiene una vida media de a lo sumo 0.8 horas a la temperatura de polimerización, mas preferiblemente de a lo sumo 0.5 horas, y mucho mas preferiblemente de a lo sumo 0.3 horas.

INFORME DE BUSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud Internacional No.
PCT/EP2004/008001

A. CLASIFICACION DE LA MATERIA OBJETO IPC 7 C08F4/00 C08F2/22		
De acuerdo con la clasificación internacional de patentes (IPC) o con la clasificación nacional y IPC		
B. CAMPOS BUSCADOS Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguida de símbolos de clasificación) IPC 7 C08F		
Otra documentación buscada además de la documentación mínima a la extensión que tales documentos están incluidos en los campos buscados		
Base de datos electrónicos consultada durante la búsqueda internacional (nombre de la base de datos y, donde sea practicado, términos de búsqueda usados) EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
C. DOCUMENTOS QUE SE CONSIDERAN RELEVANTES		
Categoría	Cita del documento, con indicación donde sea apropiado de las pasajes relevantes	Relevante para la reivindicación No.
X	US 5 155 182 A (BOELEMA ELTJO ET AL) 12 Octubre 1992 (1992-10-13) citado en la solicitud	1,3-6, 8-10,12
Y	Resumen Columna 1-3, Línea 5- Línea 68 Columna 5, Línea 41 - Línea 52; ejemplos	1-14
Y	US 2002/123591 A1 (VAN SWIETEN ET AL) Solicitado en la solicitud Resumen Página 1, párrafo 6- página 2, párrafo 19; ejemplos	1-14

☒ Además documentos están listados en la continuación del requerido 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 particular. "E" Último documento pero publicado en o después de la fecha de realización 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 realización internacional pero más tarde de la fecha de prioridad reivindicada.		"T" Último documento publicado después de la fecha de realización internacional o de la fecha prioritaria y que no este en conflicto con la solicitud pero se cita para entender el principio o 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. "S" Miembro de documento de la misma familia de patentes	
Fecha al completar realmente la búsqueda internacional 6 Octubre 2004		Fecha del envío del Informe Internacional de búsqueda 14/10/2004	
Nombre y Dirección de Correo de la ISA Oficina Europea de Patentes - P.B.5016 Patentamt 2 NL-2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31- 70) 340-2040 Tlx 31 051 epo nl, Fax (+ 31- 70) 340-3016		Oficial autorizado Droghetti, A	

INFORME DE BUSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud Internacional No.
PCT/EP2004/008801

C. (continuación) DOCUMENTOS QUE SE CONSIDERA SON RELEVANTES		
Categoría	Cita del documento, con indicación donde sea apropiada de las páginas relevantes	Relevante para la reivindicación No.
Y	US 3 776 422 A (ROSEN M ET AL) 11 Diciembre 1973 (1973-12-11) Resumen Columna 1, Línea 68 - Columna 2, Línea 45 Columna 2, Línea 68 - Columna 3, Línea 48; Ejemplos	1-14
Y	US 6 388 728 B1 (MYERS TERRY N ET AL) 4 Junio 2002 (2002-06-04) El documento total	1-14

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

Solicitud Internacional No.
PCT/EP2004/006801

Documento patentado citado en el informe de búsqueda	Fecha de Publicación	Miembro(s) de la Familia de patentes	Fecha de Publicación
US 5155192 A	13-10-1992	AT 52771 T AU 591716 B2 AU 8452286 A BR 8806285 A CA 1289127 C DE 3871220 D1 EP 0221610 A1 FI 884408 A ,B, GR 3000716 T3 JP 1853048 C JP 8088052 B JP 62108903 A NO 884313 A ,B,	15-08-1980 14-12-1989 07-05-1987 28-07-1987 17-09-1991 21-08-1990 13-05-1987 01-05-1987 10-10-1991 28-07-1986 08-11-1984 18-05-1987 04-05-1987
US 2002123591 A1	05-08-2002	AU 758088 B2 AU 5862489 A BR 9913993 A CA 2344824 A1 CN 1323323 T WO 0017245 A1 EP 1124886 A1 HU 0104277 A2 ID 28411 A JP 2002628574 T NO 20011413 A PL 348767 A1 SK 3882001 A3 TR 200101491 T2 US 6384185 B1 ZA 200102333 A	03-01-2003 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 28-02-2002 03-12-2001 21-12-2001 07-06-2002 20-08-2002
US 3778422 A	11-12-1973	NINGUNO	
US 6389728 B1	04-08-2002	CA 2388277 A1 DE 60102352 D1 EP 1231208 A1 HU 0200382 A2 JP 2002302480 A NO 20020824 A PT 1231208 T US 2002177878 A1 AU 8718401 A	01-08-2002 22-04-2004 14-08-2002 28-12-2002 18-10-2002 02-08-2002 30-07-2004 28-11-2002 08-08-2002

Oficina Europea de Patentes
Patentlaan 2
2288 EE RIJSWIJK

Su referencia	Nuestra referencia	Teléfono/Fax	Arnhem
PCT/EP2004/006601	ACD 3008 P1 WO	Tel. +31 26 3663762	Diciembre 23, 2004
		Fax. +31 26 3664111	

Ref: Solicitud de Patente Internacional No. PCT/EP2004/006601 AKZO NOBEL N.V.

Apreciados Señores:

Se hace referencia a La Opinión Escrita en cumplimiento del Artículo 18 PCT y las Reglas 43 y 44, de la Autoridad de Búsqueda Internacional de fecha Octubre 14, 2004 con respecto de la Solicitud de Patente Internacional No. PCT/EP2004/006601.

Re ítem V.1: novedad sobre D1 de las reivindicaciones 1-12.

La reivindicación 1 anexa, de la presente invención se refiere a un proceso de polimerización para preparar un (co)polímero en donde se usan uno o mas peróxidos orgánicos en unión con una cantidad efectiva de uno o mas aditivos que estabilizan el peróxido orgánico y donde el proceso es un proceso de polimerización en dispersión acuosa convencional o un proceso de polimerización en dispersión acuosa en donde por lo menos parte del uno o mas peróxidos orgánicos usados como iniciadores se dosifican a la mezcla de reacción a la temperatura de polimerización.

D1 (US 5,155,192) divulga un proceso de (co)polimerización en donde se usa un peróxido orgánico (e.g. un peróxidicarbonato) y un hidroperóxido como estabilizador. En la col. 5, líneas 48-52, de D1 se menciona que "la composición [...] se usa generalmente en una cantidad tal que al comienzo de la reacción, el peróxidicarbonato esta presente en una cantidad de 0.01 a 3 % en peso, calculado sobre el monómero". Sin embargo no se divulga que una vez que la reacción ha iniciado y que la mezcla de reacción ha alcanzado la temperatura de polimerización, se adicione mas del peróxido. Por lo tanto, D1 no divulga la dosificación de por lo menos parte del iniciador a la mezcla de reacción a la temperatura de polimerización (ver pagina 15, líneas 10-19). Por lo tanto, la materia objeto de las reivindicaciones 1-11 es novedosa sobre D1.

La reivindicación 12 anexa se refiere a un co-polímero que se puede obtener por tal proceso. Este co-polímero difiere del que se puede obtener por el ejemplo del proceso de acuerdo con D1 en que tiene un nivel reducido de ojos de pescado. En consecuencia, la materia objeto de la reivindicación 12 también es novedosa sobre D1.

Re ítem V.1: Nivel Inventivo para las reivindicaciones 1-14

D1 Se toma como el arte previo más cercano.

Uno de los problemas que subraya la presente invención es proporcionar un proceso para preparar (co)polímeros con un nivel reducido de ojos de pescado (ver pagina 2, líneas 4-7 de la especificación).

Este problema se resuelve mediante un proceso de polimerización en donde uno o mas peróxidos orgánicos a ser usados como iniciadores se seleccionan del grupo

que consiste de peróxidos de diacilo, peroxiésteres, peróxidicarbonatos específicos, y mezclas de ellos, en unión con una cantidad efectiva de uno o mas agentes de control adecuados seleccionados del grupo que consiste de hidroperóxidos orgánicos, compuestos orgánicos insaturados etilénicamente que preferiblemente no se pueden homo-polimerizar (i.e. a partir de polímeros obtenidos por auto-polimerización), compuestos con enlaces carbono-hidrogeno lábiles, oximas, y mezclas de ellos, y en donde por lo menos parte del uno o mas peróxidos orgánicos usados como iniciadores se dosifican a la mezcla de reacción a la temperatura de polimerización.

Se somete respetuosamente que no hay indicación en D1 que sugiera a una persona versada adaptar el proceso de acuerdo con D1 para dosificar por lo menos parte del iniciador a la mezcla de reacción a la temperatura de polimerización, llegando así a un proceso que caiga dentro del alcance de la reivindicación 1, para resolver el problema antes mencionado haciendo esto.

D2 (US 2002/0123591) describe un proceso para polimerizar cloruro de vinilo monómero y opcionalmente otros monómeros utilizando uno o más peróxidos orgánicos, con por lo menos parte del peróxido que se dosifica a la mezcla de polimerización a la temperatura de reacción. Esencialmente todos los peróxidos orgánicos usados tienen una vida media entre 0.05 a 1.0 horas a la temperatura de polimerización. D2 no divulga la presencia de un agente de control de acuerdo con la presente invención.

Si la persona versada fuera a combinar las enseñanzas de D1 con D2, se somete que ella no llegaría de una manera obvia a la materia objeto de la reivindicación 1 anexa. En más detalle, en D1, se usa TBHP para estabilizar el peróxidicarbonato. Sin embargo, como es claro a partir de la Tabla 2, el ejemplo comparativo F de la

página 25 de la especificación la adición de TBHP a TxEHP (di(2-etilhexil)peróxidicarbonato tiene una influencia negativa sobre el nivel de ojo de pescado en el (co)polímero obtenido. De otro lado, sin embargo, la dosificación de Tx 187 (peróxido de diisobutirilo) de acuerdo con la presente invención utilizando TBHP como agente de control resulta en un copolímero con un nivel excepcionalmente reducido de ojos de pescado (ejemplo 7 en la Tabla 2 de la página 25 cuando es comparado con la dosificación de Tx 187 sin usar TBHP (ejemplo comparativo D en la Tabla 2).

Por lo tanto se somete respetuosamente que una persona versada no tendría ninguna razón para esperar sobre la base de D2 que adaptando el proceso de D1, utilizando las enseñanzas de D2 produjera (co)polímeros que tienen un nivel de ojo de pescado que se reduce en tan gran extensión. Por lo tanto, la materia objeto de las reivindicaciones anexas 1-11 involucran un nivel inventivo sobre D1 a la vista de D2.

D3 divulga un proceso para la polimerización de un haluro de vinilo monómero en presencia de un iniciador de polimerización que comprende un éster orgánico de peróxidicarbonato y un hidroperóxido de alquilo. Sin embargo, esto no enseña a la persona versada a dosificar por lo menos parte de un iniciador a la mezcla de reacción a la temperatura de polimerización. En consecuencia, cuando se combinan las enseñanzas de D1 con aquellas de D3 la persona versada no llegaría al proceso de acuerdo con la invención. Por lo tanto, las reivindicaciones 1-11 anexas también son inventivas sobre D1 a la vista de D3.

D4 describe un proceso para la polimerización del cloruro de vinilo que comprende tratar el cloruro de vinilo con una composición que contiene peróxidicarbonatos de dialquilo. D4 tampoco enseña a la persona versada a dosificar por lo menos parte

de un iniciador a la mezcla de reacción a la temperatura de polimerización. Por lo tanto, la materia objeto de las reivindicaciones 1-12 también es inventiva sobre D1 a la vista de D4.

Además se somete que la reivindicación 12 anexa involucra un nivel inventivo sobre D1-D4, puesto que ninguno de estos documentos sugiere que un (co)polímero que tiene un nivel de ojos de pescado que se reduce a tan gran extensión se pueda obtener por medio de un proceso de acuerdo con la presente invención.

Finalmente, se somete que ninguno de los documentos D1-D4 divulga o sugiere formulaciones específicas de acuerdo con las reivindicaciones 13 y 14 anexas. Mas aún la persona versada no será capaz de derivar a partir de cualquiera de esos documentos que el uso de estas formulaciones específicas, en el proceso de acuerdo con la presente invención daría (co)polímeros con un nivel reducido de ojo de pescado. Por lo tanto, la materia objeto de las reivindicaciones 13 y 14 también es inventiva sobre D1, opcionalmente cuando se combina con las enseñanzas de D2-D4.

Re ítem VII

Respecto del ítem VII.1 de la opinión escrita, D3 (US 3,778,422) y D4 (US 6,399,726) ahora se identifican en la descripción y sus contenidos relevantes están indicados (ver la página 1 sustituta adjunta, con una enmienda en una forma escrita a mano, y la inserción A).

Re ítem VIII

La reivindicación 1 ha sido puesta de conformidad con la descripción sobre, por ejemplo, la página 3, líneas 17-20 reemplazando la expresión "peróxido orgánico" que se refiere a los agentes de control con la frase "uno o mas agentes de control".

En consideración con el ítem VIII.2 de la opinión escrita, nosotros sometemos respetuosamente que la cantidad (efectiva) del agente de control a ser usada en el proceso depende de ambos, del tipo de agente de control y del tipo de peróxido orgánico utilizado (ver página 8, líneas 22-24, de la descripción). Por lo tanto no es posible incorporar solamente un intervalo preferido para la cantidad del agente de control. Sin embargo la persona versada encontrará directivas claras para seleccionar una cantidad efectiva en la descripción de la página 8, línea 24- página 9, línea 7. El solicitante está dispuesto a especificar en la reivindicación uno qué se entiende exactamente por una cantidad efectiva del agente de control incorporando el pasaje que justo lo menciona. Sin embargo desde nuestro punto de vista tal reivindicación modificada sería muy difícil de leer y no sería concisa. Por lo tanto se propone que en la presente reivindicación se mantenga el lenguaje. Sobre la base de las consideraciones anteriores, el Solicitante pide respetuosamente que la opinión escrita se reconsidere. Si el Examinador tiene otras objeciones, nosotros solicitamos nos sea dada otra oportunidad para someter las enmiendas o argumentos antes que se publique el IPER (ver regla 68.4 v PCT).

De ustedes atentamente,

P.J.T. Alferink

(G.A. 59)

Adjunto

111

PROCESO DE POLIMERIZACION PARA PREPARAR (CO)POLIMEROS

La presente invención se refiere a un proceso de polimerización en dispersión acuosa para preparar un (co)polímero en donde se utilizan uno o mas peróxidos orgánicos como iniciadores (como una fuente de radicales libres) en unión con una cantidad efectiva de uno o más agentes de control. La invención también se refiere a formulaciones que comprenden peróxido(s) orgánico(s) y una cantidad efectiva de dicho(s) agente(s) de control adecuados para uso en dicho proceso de polimerización en dispersión acuosa. La invención finalmente se refiere a (co)polímeros que se pueden obtener por el proceso de polimerización en dispersión.

A través de los años ha habido un gran número de publicaciones que describen la polimerización de monómeros insaturados etilénicamente que utilizan un peróxido orgánico como iniciador. Por ejemplo, US 5,155,192 divulga composiciones que se pueden almacenar y/o transportar, que contienen peróxidicarbonatos a los cuales se les ha adicionado un peróxido orgánico para retardar la descomposición de dicho peróxidicarbonato. Las composiciones de US 5,155,192 son adecuadas para utilizar en la (co)polimerización convencional en masa, suspensión, o emulsión, de monómeros insaturados etilénicamente. En US 5, 155,192 no se da ninguna especificación de los peróxidicarbonatos a ser usados, tal como sus solubilidades sus vidas medias.

111

< INSERTAR A >

A

US 3.778.422 pertenece a un proceso para la producción de polímeros de haluro de vinilo en el cual los monómeros haluro de vinilo se polimerizan en presencia de un iniciador que comprende un peróxidicarbonato orgánico.

US 6.399.728 describe un proceso para la polimerización de cloruro de vinilo que utiliza una composición iniciadora estabilizada térmicamente que comprende por lo menos un peróxidicarbonato de dialquilo y una cantidad efectiva de un compuesto estabilizante de estructura general $R-O-C(=O)-CH=CH-C(=O)-O-R$.

Frecuentemente se observa en los procesos convencionales de polimerización un efecto colateral indeseado que es la formación de los llamados ojos de pescado en el (co)polímero. Una explicación para los ojos de pescado es que ellos son causados por pequeñas cantidades del material polimérico que tienen un peso molecular que difiere considerablemente del peso molecular promedio del resto del material del polímero. Debido a la diferencia en las propiedades de fusión entre dicho material polimérico y el "promedio" del material polimérico, pueden ocurrir irregularidades en el material polimérico formado finalmente. Será claro que dicho fenómeno es indeseable, por ejemplo, para la transparencia y uniformidad del material del (co)polímero final, particularmente en las películas delgadas. Además, la presencia de ojos de pescado puede desmejorar la resistencia...

Reivindicaciones enmendadas

1. El proceso de polimerización para preparar un (co)polímero en donde uno
5 más peróxidos orgánicos seleccionados del grupo que consiste de peróxidos de diacilo, peroxiésteres, peróxidocarbonatos, y mezclas de ellos se usan en unión con una cantidad efectiva de uno o más agentes de control seleccionados del grupo que consiste de hidroperóxidos orgánicos, compuestos orgánicos insaturados etilénicamente que preferiblemente no se
10 pueden homo-polimerizar, compuestos con enlaces carbono-hidrógeno lábiles, oximas, y mezclas de ellos, con la condición que la solubilidad de(los) peróxidocarbonato(s) en agua a 0°C es por lo menos 5 ppm, preferiblemente la solubilidad de todos los peróxidos orgánicos en agua a 0°C es por lo menos 5pp, y en donde el proceso es un proceso de polimerización en
15 dispersión acuosa convencional o un proceso de polimerización en dispersión acuosa en donde por lo menos parte del uno o mas peróxidos orgánicos usados como iniciador se dosifican a la mezcla de reacción a la temperatura de polimerización.
- 20 2. Un proceso de polimerización de acuerdo con la reivindicación 1 en donde el uno o más peróxidos orgánicos se seleccionan del grupo de peróxidos de diacilo, peroxiésteres, y mezclas de ellos.
3. Un proceso de polimerización de acuerdo con la reivindicación 2 en donde el
25 uno o más peróxidos orgánicos tienen una solubilidad en agua a 0°C de por lo menos 5 ppm.

114

4. Un proceso de polimerización de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 en donde el uno o mas peróxidos orgánicos se seleccionan del grupo que consiste de peróxidos orgánicos que tienen una vida media de por lo menos 0.0001 horas y a lo sumo 1.0 horas a la temperatura de polimerización y mezclas de ellos.

10

15

20

25

HOJA ENMENDADA

114

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 Notificación del Agente o Solicitante ACD 3006 P1-WO	PARA UNA POSTERIOR ACCION	Ver la forma PCT/PEAM16
Solicitud Internacional No. PCT/EP2004/006601	Fecha de Notificación Internacional (d/m/año) 18.06.2004	Fecha de prioridad (d/m/año) 27.06.2003
Clasificación de la patente internacional (IPC e clasificación nacional y IPC C08F4/00, C08F2/22		
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 36 y se transmite al solicitante de acuerdo al Artículo 38. 2. Este INFORME consiste de un total de 6 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 entendidos 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 807 de las Instrucciones administrativas). ☐ Las hojas que reemplazan las hojas más recientes, pero las cuales esta Autoridad considera tienen una extensión que va más allá del alcance de la divulgación en la solicitud internacional como se refiere, como se indica en el punto 4 del recuadro No. 1 y el recuadro suplementario. b. ☐ (Enviar a la Oficina Internacional solamente) un total de (indicar el tipo y número de soportes electrónicos), que contienen una lista de secuencias y/o tablas relacionadas con ellas, en una forma tablas en computador solamente, como se indica en el recuadro suplementario relacionado a la lista de secuencias (ver Sección 802 de las Instrucciones Administrativas).
--

4. 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 Carácter de unidad de invención ☒ Recuadro No. V Declaración razonada bajo el Artículo 36 (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 24.12.2004	Fecha al completar este reporte 29.06.2005
Nombre y Dirección de Correo de la Autoridad del examen Preliminar Internacional Oficina Europea de Patentes - P.B. 6816 Patentaan 2 NL-2280 HV Rijswijk - Países Bajos Tel. + 31 70 340 - 2040 Tx: 31 651 epo nl Fax: + 31 70 340 - 3016	Oficial autorizado Droghda, A Teléfono No. + 31 70 340-4143

116

Recuadro No. I Bases del Informe

1. Con respecto al idioma, este informe está 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 está 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 65.3)

2. Con respecto a los "elementos" de la solicitud internacional, este reporte está 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, páginas

2-28
1

Como originalmente se radicaron
Recibido el 24.12.2004 con carta de 23.12.2004

Reivindicaciones, números
5-14
1-4

Como originalmente se radicaron
Recibidas el 24.12.2004 con carta de 23.12.2004

☐ 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, páginas
☐ Las reivindicaciones, Nos. 10
☐ Los dibujos, hojas/figs.
☐ La lista de secuencias (especificar):
☐ Cualquier tabla(s) relacionada(s) 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 más allá del alcance de la divulgación como se radica, como se indica en el recuadro suplementario (Regla 70.2 (c))

- ☐ La descripción, páginas
☐ Las reivindicaciones, Nos.
☐ Los dibujos, hojas/figs.
☐ La lista de secuencias (especificar):
☐ Cualquier tabla(s) relacionada(s) con la lista de secuencias (especificar):

* Si el ítem 4 aplica algunas o todas de estas hojas se pueden marcar con "reemplazadas"

116

117

**INFORME PRELIMINAR INTERNACIONAL SOBRE
PATENTABILIDAD**

**Solicitud Internacional No.
PCT/EP2004/000001**

Resumen No. V Declaración razonada bajo el Artículo 34 (2) con respecto a la novedad, nivel inventivo o aplicabilidad industrial; citas y explicaciones que soportan tal declaración.

1. Declaración

Novedad (N)	SI: Reivindicaciones	1-14
	NO: Reivindicaciones	
Nivel inventivo (IS)	SI: Reivindicaciones	1-14
	NO: Reivindicaciones	
Aplicabilidad industrial (IA)	SI: Reivindicaciones	1-14
	NO: Reivindicaciones	

2. Citas y explicaciones (Regla 70.7):

Ver la hoja separada

Resumen No. VII Claras observaciones sobre la solicitud internacional.

Las siguientes observaciones sobre la claridad de las reivindicaciones, descripción, y dibujos o sobre la pregunta si las reivindicaciones están completamente soportadas por la descripción, se hacen.

Ver hoja separada.

117

Re ítem V

Se hace referencia a los siguientes documentos:

D1: US A 5155192 (citado por el solicitante)

D2: US A 2002/0123591 ("")

D3: US A 3778422

D4: US B 6399728

1. Las enmiendas introducidas con la carta de fecha 23.12.2004 son permisibles a la vista del Artículo 34(2)(b) PCT.

2. Novedad (Art. 33(2) PCT)

La materia objeto de las reivindicaciones 1-14 es novedosa a la vista de D1-D4.

Las razones como sigue.

2.1. D1 divulga un proceso de (co)polimerización en donde se involucran un peróxido orgánico (e.g. el mismo peróxidicarbonato) y un hidroperóxido usado como estabilizador

Siendo el mismo peróxidicarbonato, también la solubilidad en agua del iniciador peróxido orgánico tiene que ser la misma que se reivindica (ver informe de búsqueda). La misma consideración aplica a la vida media del peróxidicarbonato en D1.

Señala que el hidroperóxido usado para estabilizar la composición del iniciador y que esta composición se usa en un proceso de polimerización en una cantidad tal

119

que al comienzo de la polimerización el peróxidicarbonato (iniciador) esta presente entre 0.01-3 % p, calculado sobre el monómero. Sin embargo no hay alusión en D1 de que el peróxido se agregue a la mezcla de polimerización durante el proceso y a la temperatura de polimerización como se reivindica (ver col. 5, líneas 41-52).

Por lo tanto la materia objeto de las reivindicaciones 1-14 ~~no~~ es novedosa en vista de D1.

2.2. D2 describe un proceso de polimerización en donde como se reivindica se usa un peróxido orgánico iniciador.

El peroxido orgánico se puede introducir a la temperatura de polimerización como se reivindica (ver informe de búsqueda) sin embargo como se reivindica no esta presente ninguna referencia especifica a los agentes de control (e.g. hidroperóxidos) en D2.

Por lo tanto la materia objeto de las reivindicaciones 1-14 es novedosa a la vista de D2.

2.3. D3 divulga un proceso de (co)polimerización en donde son involucrados un peróxido orgánico (e.g. el mismo peróxidicarbonato) y un hidroperóxido según se reivindica.

Sin embargo no hay alusión en D3 a que el peróxido se agregue a la mezcla de polimerización durante el proceso y a la temperatura de polimerización como se reivindica.

119

120

Por lo tanto la materia objeto de las reivindicaciones 1-14 es novedosa a la vista de D3.

2.4. En D4 según lo reivindicado se describe una composición estabilizada del peróxidicarbonato orgánico y un estabilizador maleato.

No hay alusión a la adición del peróxido orgánico a la temperatura de polimerización durante el proceso de polimerización.

Por lo tanto la materia objeto de las reivindicaciones 1-14 es novedosa a la vista de D4.

Nivel inventivo (Art. 33(3) PCT)

La materia objeto de las reivindicaciones 1-14 no involucra un nivel inventivo en el sentido del artículo 56 EPC por las siguientes razones.

D2, que se considera el arte previo mas cercano, divulga un proceso de polimerización en donde se usa como iniciador un peróxido orgánico (e.g. peróxido de diacilo, ver ejemplos, Tablas II y VII) en un proceso de polimerización. Se señala que en D2 el iniciador tiene la misma vida media según lo reivindicado y se agrega a la temperatura de polimerización (se reivindica "inicio-caliente"). En este caso se prefiere el uso de un estabilizador inhibidor (un compuesto que atrapa radicales) de la polimerización junto con el iniciador (ver pagina 2, párrafo 17 en D2; como en la reivindicación 9 y en la descripción de la pagina 3, líneas 1-9 de la presente solicitud).

120

Se obtienen polímeros con niveles reducidos de ojos de pescado.

La presente solicitud difiere de D2 en que se usan estabilizadores específicos o agentes de control (e.g. hidroperóxidos) junto con los iniciadores peróxido orgánico.

De acuerdo con los ejemplos de archivo, el uso de las anteriores características distintivas conduce a polímeros con un nivel mas reducido de los defectos de ojos de pescado, sobre D2.

Así el problema a ser resuelto por la presente invención por lo tanto puede ser considerado como el suministro de un proceso de polimerización para preparar polímeros con un nivel mejorado (que se reduce) de los defectos de ojo de pescado.

La solución propuesta en las reivindicaciones 1-14 de la presente solicitud no puede ser considerada como que involucren un nivel inventivo (Artículo 33(3) PCT) por las siguientes razones.

El uso de agentes de control como se reivindica para la estabilización de los iniciadores peróxido es bien conocido en el arte (ver en D1, D3 o D4).

En particular, D3 (ver col. 2, líneas 4-14) divulga un proceso de polimerización que se lleva a cabo en presencia de peróxidos orgánicos según se reivindica (e.g. peróxidicarbonatos) y los mismos hidroperóxidos, con el propósito de obtener un polímero mas uniforme en peso molecular y en estructura molecular, y como una

consecuencia (según lo explicado por el solicitante en las paginas 1-2, líneas 23-2) con un nivel reducido de ojos de pescado.

Se señala que el uso del estabilizador maleato para iniciadores peróxido también es bien conocido en el arte (ver D4, informe de búsqueda).

Por lo tanto alguien versado, comenzando de D2 y tratando de proporcionar un proceso para la preparación de polímeros con un nivel reducido de ojo de pescado habría encontrado en D3 (y D1, D4) una alusión al uso de agentes de control según se reivindica con el propósito de resolver el problema propuesto

Por lo tanto la materia objeto de las reivindicaciones 1-14 no se puede considerar como inventiva a la vista de D1-D4.

3. La materia objeto de las reivindicaciones 1-14 reúne los requerimientos del Artículo 33(4) PCT, en consideración con la aplicabilidad Industrial.

Re Item VIII (Art. 6 PCT)

1. En la reivindicación 1 la materia para la cual se solicita protección no esta definida. La reivindicación intenta definir la materia objeto en términos de resultado a ser alcanzado (ver la expresión "cantidad efectiva" que se refiere al agente de control). Tal definición solamente es permisible bajo las condiciones elaboradas en las guías C-III, 4.7. En este caso, sin embargo, tal formulación no es permisible porque parece posible definir la materia objeto en términos mas concretos, viz., en términos de cómo el efecto es alcanzado (ver paginas 8-9, líneas 22-7) lo mismo aplica a las reivindicaciones 13-14.

123

2. Se recuerda al solicitante que las frases que inician con el término "preferiblemente" no limitan el alcance de las reivindicaciones. Esto aplica a las reivindicaciones 1,7,11.

425

24 12 2004

PROCESO DE POLIMERIZACION PARA PREPARAR (CO)POLIMEROS

La presente invención se refiere a un proceso de polimerización en dispersión acuosa para preparar un (co)polimero en donde se utilizan uno o mas peróxidos orgánicos como iniciadores (como una fuente de radicales libres) en unión con una cantidad efectiva de uno o más agentes de control. La invención también se refiere a formulaciones que comprenden peróxido(s) orgánico(s) y una cantidad efectiva de dicho(s) agente(s) de control adecuados para uso en dicho proceso de polimerización en dispersión acuosa. La invención finalmente se refiere a (co)polimeros que se pueden obtener por el proceso de polimerización en dispersión.

A través de los años ha habido un gran número de publicaciones que describen la polimerización de monómeros insaturados etilénicamente que utilizan un peróxido orgánico como iniciador. Por ejemplo, US 5,155,192 divulga composiciones que se pueden almacenar y/o transportar, que contienen peróxidicarbonatos a los cuales se les ha adicionado un peróxido orgánico para retardar la descomposición de dicho peróxidicarbonato. Las composiciones de US 5,155,192 son adecuadas para utilizar en la (co)polimerización convencional en masa, suspensión, o emulsión, de monómeros insaturados etilénicamente. En US 5, 155,192 no se da ninguna especificación de los peróxidicarbonatos a ser usados, tal como sus solubilidades o sus vidas medias.

< INSERTAR A >

A

124

US 3.778.422 pertenece a un proceso para la producción de polímeros de haluro de vinilo en el cual los monómeros haluro de vinilo se polimerizan en presencia de un iniciador que comprende un peróxidicarbonato orgánico.

US 6.399.728 describe un proceso para la polimerización de cloruro de vinilo que utiliza una composición iniciadora estabilizada térmicamente que comprende por lo menos un peróxidicarbonato de dialquilo y una cantidad efectiva de un compuesto estabilizante de estructura general $R-O-C(=O)-CH=CH-C(=O)-O-R$.

Frecuentemente se observa en los procesos convencionales de polimerización un efecto colateral indeseado que es la formación de los llamados ojos de pescado en el (co)polímero. Una explicación para los ojos de pescado es que ellos son causados por pequeñas cantidades del material polimérico que tienen un peso molecular que difiere considerablemente del peso molecular promedio del resto del material del polímero. Debido a la diferencia en las propiedades de fusión entre dicho material polimérico y el "promedio" del material polimérico, pueden ocurrir irregularidades en el material polimérico formado finalmente. Será claro que dicho fenómeno es indeseable, por ejemplo, para la transparencia y uniformidad del material del (co)polímero final, particularmente en las películas delgadas. Además, la presencia de ojos de pescado puede desmejorar la resistencia...

R:/APTA/Chemicals/Doc/3008WO_A.doc

HOJA DE ENMIENDA

25

Reivindicaciones enmendadas

- 5 1. El proceso de polimerización para preparar un (co)polímero en donde uno o más peróxidos orgánicos seleccionados del grupo que consiste de peróxidos de diacilo, peroxiésteres, peróxidicarbonatos, y mezclas de ellos se usan en unión con una cantidad efectiva de uno o más agentes de control seleccionados del grupo que consiste de hidroperóxidos orgánicos, compuestos orgánicos insaturados etilénicamente que preferiblemente no se pueden homo-polimerizar, compuestos con enlaces carbono-hidrógeno lábiles, oximas, y mezclas de ellos, con la condición que la solubilidad de(los) peróxidicarbonato(s) en agua a 0°C es por lo menos 5 ppm, preferiblemente la solubilidad de todos los peróxidos orgánicos en agua a 0°C es por lo menos 5pp, y en donde el proceso es un proceso de polimerización en dispersión acuosa convencional o un proceso de polimerización en dispersión acuosa en donde por lo menos parte del uno o mas peróxidos orgánicos usados como iniciador se dosifican a la mezcla de reacción a la temperatura de polimerización.
- 10 2. Un proceso de polimerización de acuerdo con la reivindicación 1 en donde el uno o más peróxidos orgánicos se seleccionan del grupo de peróxidos de diacilo, peroxiésteres, y mezclas de ellos.
- 15 3. Un proceso de polimerización de acuerdo con la reivindicación 2 en donde el uno o más peróxidos orgánicos tienen una solubilidad en agua a 0°C de por lo menos 5 ppm.
- 20
- 25

4. Un proceso de polimerización de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 en donde el uno o mas peróxidos orgánicos se seleccionan del grupo que consiste de peróxidos orgánicos que tienen una vida media de por lo menos 0.0001 horas y a lo sumo 1.0 horas a la temperatura de polimerización y mezclas de ellos.

10

15

20

25

HOJA ENMENDADA

128

TRATADO DE COOPERACION DE PATENTES

PCT

De la
AUTORIDAD DE BUSQUEDA INTERNACIONAL

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

(PCT Regla 44.1)

Para: AKZO NOBEL N. V. Afn. Schellwijk, Pieter C Departamento de Propiedad Intelectual (Dep. AIP) P.O. Box 9300 NL-6600 SB Arnhem Países Bajos		Fecha de Correo (día/mes/año)	14/10/2004
Referencia de Radicación del Agente o Solicitante ACD 3008 P1-WO		Para otra acción Ver los párrafos 1 y 4 mas adelante	
Solicitud Internacional No. PCT/EP2004/008801		Fecha de Radicación Internacional (día/mes/año) 18/08/2004	
Solicitante AKZO NOBEL N. V.			

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 informa, si 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, faxíml 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 46.2, 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 taxes más 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 18 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 80 bis.1 y 80 bis.3, respectivamente, antes de completar las preparaciones finales 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 envía 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. Tales comentarios se deberán estar disponibles para el público para no antes de la expiración de 20 meses desde la fecha prioridad.

Dentro de los 18 meses desde la fecha prioridad, 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 prioridad (en algunas oficinas aun más tarde; de otra manera, el solicitante debe, dentro de los 30 meses desde la fecha prioridad, hacer las otras provisiones para entrar en la fase nacional antes de aquellas oficinas designadas).

Respecto a otras oficinas designadas, el límite de tiempo de 30 meses (o más tarde) si se aplica aun si la demanda no se ha radicado dentro de los 18 meses.

Ver el anexo a la forma PCT/ISA/301 y, para detalles a otros 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 la Autoridad Internacional de Búsqueda Oficina Europea de Patentes - P.B.5016 Patentstrasse 2 NL-2280 HV Rijswijk Tel. + (31-70) 340-2040 Tlx: 31 851 epo nl, Fax: + (31-70) 340-3016	Oficial autorizado Jan Boon
--	--

Forma PCT/ISA/226 (Enero 2004)

(Ver notas en la hoja acompañante)

128

TRATADO DE COOPERACION DE PATENTES

De la
AUTORIDAD DE BUSQUEDA INTERNACIONAL

PCT

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

(PCT Regla 44.1)

Para:

AKZO NOBEL N. V.
Attn. Schaafsma, Pieter C
Departamento de Propiedad Intelectual
(Dep. AIP)
P.O. Box 9300
NL-6800 SB Arnhem
Países Bajos

Fecha de Correo
(día/mes/año) 14/10/2004

Referencia de Radicación del Agente o Solicitante ACD 3008 P1-WO	Para otra acción Ver los párrafos 1 y 4 más adelante
Solicitud Internacional No. PCT/EP2004/008801	Fecha de Radicación Internacional (día/mes/año) 18/08/2004
Solicitante AKZO NOBEL N. V.	

5. ☒ 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 18:
El solicitante se instruye, si él así lo desea, para enmendar las reivindicaciones de la solicitud internacional (ver Regla 48):
¿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 más detalles, ver las notas sobre la hoja acompañante.
¿Dónde? Directamente a la oficina internacional de WIPO, 34 Chemin des Colombettes
1211 Ginebra 20, Suiza, fascículo No.: (41-22) 740.1436
Para más instrucciones detalladas, ver las notas de la hoja acompañante

6. ☐ El solicitante aquí se notifica que no se ha establecido reporte de búsqueda internacional que establezca 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.

7. ☐ 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 más adelante o antes 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.

8. **Advertencias**

Un poco después de la expiración de 18 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 prepararon en las Reglas 90 bis.1 y 90 bis.3, respectivamente, antes de completar las preparaciones finales 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 envía una copia de tales comentarios a todas las oficinas designadas e indica que el informe de examen preliminar internacional haya sido o no haya establecido. Estos comentarios se deberán estar disponibles para el público poco antes de la expiración de 30 meses desde la fecha prioritaria.

Dentro de los 18 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 aun tarde); de otra manera, el solicitante debe, dentro de los 30 meses desde la fecha prioritaria, hacer los pasos necesarios para entrar en la fase nacional antes de aquellas oficinas designadas.

Respecto a otras oficinas designadas, el límite de tiempo de 30 meses (o más tarde) si es aplicable aun si la demanda no se ha radicado dentro de los 18 meses.

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

Nombre y Dirección de la Autoridad Internacional de Búsqueda Oficina Europea de Patentes - P.B.5816 Patentamt 2 NL-2280 HV Rijswijk Tel. + (31-70) 340-2040 Tx: 31 851 epo nl, Fax: + (31-70) 340-3016	Oficina autorizada Jan Boon
--	------------------------------------

Forma PCT/ISA/226 (Enero 2004)

(Ver notas en la hoja acompañante)

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 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 18 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 18, 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 46.1).

¿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 46.2)

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 edición de una o mas de nuevas reivindicaciones o por enmendar un texto de una o mas de las reivindicaciones como se radican.

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

Todas las reivindicaciones que aparezcan en una hoja de reemplazo deben ser numeradas con numerales arábigos. Donde una reivindicación es cancela, se requiere no reenumerar las otras reivindicaciones. En todos los casos donde las reivindicaciones se reenumeran, deben ser reenumeradas 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, o la correspondiente del solicitante. Sin embargo 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 más reivindicaciones como se radicaron;
- (v) La reivindicación es el resultado de la división de una reivindicación como se radica.

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 reemplazadas 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 las 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 8 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 18 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 46.4)

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 está para publicación.

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

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.

Consecuencia al una demanda para el examen preliminar internacional ha sido desde entonces ratificada

Si, en el tiempo de radicación cualquier enmienda bajo el Artículo 19, una demanda para el examen preliminar internacional ha sido presentada al 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 82.2 (a), primera sentencia).

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

La atención del solicitante está 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 pueda ser suministrada a las Oficinas designadas/legisladas, en vez de, o en adición a, la traducción de las reivindicaciones como se radicaron.

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

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

Referencia de Notificación del Agente o Solicitante ACD 3008 P1-WO	PARA UNA POSTERIOR ACCION	Ver la forma PCT/ISA/220 como modelo, donde sea aplicable, el punto 6 más adelante
Solicitud Internacional No. PCT/EP2004/008801	Fecha de Notificación Internacional (diplomática) 18/08/2004	(si las hubiera) Fecha prioritaria (diplomática) 27/08/2003
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 3 hojas

☒ Es también acompañada por una copia de cada documento del arte 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 redactó, 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 28.1 (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. ☐ Carencia 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:

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 selecciona esta autoridad, porque el solicitante falló al sugerir una figura.

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

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

INFORME DE BUSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud Internacional No.
PCT/EP2004/008801

A. CLASIFICACION DE LA MATERIA OBJETO
IPC 7 C08F4/00 C08F2/22
De acuerdo con la clasificación internacional de patentes (IPC) o según la clasificación nacional y IPC.

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

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, 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	US 5 166 192 A (BOELEMA ELTJO ET AL) 13 Octubre 1992 (1992-10-13) Citado en la solicitud Resumen Columnas 1-3, Línea 6 -- Línea 68 Columna 5, Línea 41 -- Línea 52; ejemplos	1,3-6 8-10,12 1-14
Y	US 2002/123891 A1 (VAN SWIETEN ET AL) 5 Septiembre 2002 (2002-09-05) Citado en la solicitud Resumen Página 1, Párrafo 6 -- Página 2, Párrafo 19; ejemplos	1-14
Y	— / —	

☒ Además documentos están listados en la continuación del recuadro C.		☒ Miembros de familia de patentes son listados en un solo	
* Categorías especiales de los documentos citados: "A" Documentos que definen el estado general del arte que no se considere que sea de relevancia particular. "E" Último documento para publicado en o después de la fecha de radicación internacional. "I" Documento que puede causar dudas sobre la(s) reivindicación(es) prioritaria o el que se cita para establecer la fecha de publicación de otro 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 para su cita para entender el principio o 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. "B" Miembro de documento de la misma familia de patentes	
Fecha al completar realmente la búsqueda internacional 6 Octubre 2004		Fecha del correo del Informe Internacional de búsqueda 14/10/2004	
Nombre y Dirección de Correo de la ISA Oficina Europea de Patentes - P.B.8618 Patentaan 2 NL-2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31 70) 340-2040 Tlx 31 851 epo nl Fax(+ 31 70) 340-3016		Oficial autorizado Droghetti, A	

INFORME DE BUSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud Internacional No.
PCT/EP2004/006801

(continuación) DOCUMENTOS QUE SE CONSIDERAN RELEVANTES		
Categoría	Cita del documento, con indicación donde sea apropiado de los pasajes relevantes	Relevante para la reivindicación No.
Y	US 3 778 422 A (ROSEN M ET AL) 11 Diciembre 1973 (1973-12-11) Resumen Columnas 1, Línea 68- columna 2, Línea 48 Columna 2, Línea 68 -- Columna 3, Línea 48; Ejemplos _____	1-14
Y	US 6 388 728 B1 (MYERS TERRY N ET AL) 4 Junio 2002 (2002-06-04) todo el documento _____	1-14

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

Solicitud Internacional No.
PCT/EP2004/008801

Documento patente citada en el informe de búsqueda		Fecha de Publicación	Miembro(s) de la Familia de patentes	Fecha de Publicación
US 5155192	A	13-10-1992	AT 52771 T AU 591718 B2 AU 6452286 A BR 0605285 A CA 1289127 C DE 3671220 D1 EP 0221610 A1 FI 684408 A ,B, GR 3000716 T3 JP 1953048 C JP 6089052 B JP 62108903 A NO 684313 A ,B,	15-08-1990 14-12-1999 07-05-1997 29-07-1997 17-08-1991 21-08-1990 13-05-1997 01-08-1997 10-10-1991 28-07-1995 08-11-1994 18-05-1997 04-05-1997
US 2002123591	A1	06-02-2002	AU 756086 B2 AU 5882498 A BR 9913993 A CA 2344824 A1 CN 1323323 T WO 0017245 A1 EP 1124888 A1 HU 0104277 A2 ID 29411 A JP 2002528674 T NO 20011413 A PL 348757 A1 SK 3982001 A3 TR 200101491 T2 US 6394185 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 07-08-2002 20-08-2002
US 3778422	A	11-12-1973	NINGUNO	
US 6399728	B1	04-08-2002	CA 2368277 A1 DE 60102252 D1 EP 1231208 A1 HU 0200382 A2 JP 2002302480 A NO 20020534 A PT 1231208 T US 2002177878 A1 AU 9718401 A	01-08-2002 22-04-2004 14-08-2002 28-12-2002 18-10-2002 02-08-2002 30-07-2004 28-11-2002 08-08-2002

TRATADO DE COOPERACION DE PATENTES

De la
AUTORIDAD DE BUSQUEDA INTERNACIONAL

PCT

PARA:

Ver la forma PCT/ISA/220

OPINION ESCRITA DE LA
AUTORIDAD DE BUSQUEDA
INTERNACIONAL
(PCT REGLA 43 b/s.1)

Fecha de Correo
(día/mes/año) ver la forma PCT/ISA/210 (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/EP2004/000001	Fecha de Radicación Internacional (día/mes/año) 18.08.2004	Fecha prioritaria (día/mes/año) 27.08.2003	
Clasificación Internacional de Patentes (IPC) o ambas clasificación Nacional y IPC C08F4/00, C08F2/22			
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 considerará sea una opinión escrita de la autoridad del examen preliminar internacional ("IPEA"). Sin embargo, esto no se aplica cuando el solicitante escoge otra autoridad que sea de IPEA y la IPEA escogida tiene notificación de la Oficina Internacional bajo la Regla 95.1 bis (b) que las opiniones escritas de esta 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 junta, 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 más 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. 5618 Patentamt 2 NL-2280 HV Rijswijk - Países Bajos Tel. + 31 70 340 - 2040 Tx: 31 681 epo nl Fax: + 31 70 340 - 3016	Oficial autorizado Droghda, A Teléfono No. + 31 70 340 - 4143
---	---

OPINION ESCRITA DE LA AUTORIDAD DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud Internacional No. PCT/EP2004/008881

Resumen No. 1 Bases de la opinión

1. Con respecto al idioma, esta opinión está 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 está 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 nacimiento y/o ausencia de antecedentes 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 radica
- ☐ Radicado junto con la solicitud internacional en una forma legible en computador
- ☐ Entregado subsecuentemente a esta autoridad para los propósitos de búsqueda
3. ☐ En edición, en el caso que más 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 radica y no va más allá del alcance de la solicitud como se radica, como apropiada, donde se entrega.
4. Comentarios Adicionales:

137

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 86.7 (a)).

☐ Traducción de la última solicitud cuya prioridad se reivindica (regla 43 bis.1 y 86.7 (b)).

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 84.1). por lo tanto para los propósitos de esta opinión, la fecha de radicación internacional indicada anteriormente se considera sea la fecha relevante.

3. Observaciones adicionales, si son necesarias:

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.

1. Declaración

Novedad (N)	Si: Reivindicaciones	2, 3, 9, 13, 14
	No: Reivindicaciones	1, 4-8, 10-12
Nivel inventivo (IS)	Si: Reivindicaciones	
	No: Reivindicaciones	1-14
Aplicabilidad industrial (IA)	Si: Reivindicaciones	1-14
	No: Reivindicaciones	

2. Citas y explicaciones:

Ver la hoja separada

Recuadro No. VIII citas 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

Se hace referencia a los siguientes documentos:

D1: US A 5155192 (citado por el solicitante)

D2: US A 2002/0123591 ("")

D3: US A 3778422

D4: US B 6399728

1. Novedad (Art. 33(2) PCT)

La materia objeto de las reivindicaciones 1,4-8, 10-12 no es nueva en el sentido del Artículo 54(1) y (2) EPC.

D1 divulga un proceso de (co)polimerización en donde se usa un peróxido orgánico (e.g. peróxidicarbonato y se involucra un hidroperóxido como estabilizador.

Siendo el mismo peróxidicarbonato, también la solubilidad en agua del iniciador peróxido orgánico tiene que ser la misma que se reivindica (ver informe de búsqueda). La misma consideración aplica a la vida media del peróxidicarbonato en D1.

Señala que el hidroperóxido usado para estabilizar la composición del iniciador y que esta composición se usa en un proceso de polimerización en una cantidad tal que al comienzo de la polimerización el peróxidicarbonato (iniciador) esta presente entre 0.01-3 % p, calculado sobre el monómero. Esto significa que

parte del iniciador se dosifica durante el proceso de polimerización según se reivindica (ver col. 5, líneas 41-52)

La materia objeto de las reivindicaciones 1, 4-8, 10-12, por lo tanto no es novedosa a la vista de D1

2. Nivel inventivo (Art. 33 (3)PCT)

La materia objeto de las reivindicaciones 1-14 no involucra un nivel inventivo en el sentido del Artículo 56 EPC por las siguientes razones.

2.1. No siendo novedosa la materia objeto de las reivindicaciones 1,4-8,10-12 tampoco pueden ser consideradas como novedosas.

2.2. Las reivindicaciones dependiente 2,3 no pueden ser consideradas como inventivas a la vista de D1 (o D3), los cuales se consideran como el arte previo más cercano, por las siguientes razones. El uso de peroxiésteres y peróxidos de diacilo como iniciadores en polimerización es una mera alternativa al peróxidicarbonato de D1, alternativa que cae dentro del alcance de la practica habitual seguida por personas versadas en el arte especialmente porque las ventajas así alcanzadas pueden ser fácilmente contempladas por adelantado (ver D2).

2.3. Además la reivindicación dependiente 9 no parece contener características adicionales que en combinación con las características de cualquier reivindicación a las que ellas se refiere, reúnan los requerimientos del EPC con respecto al nivel inventivo. Las razones como sigue.

El uso de iniciadores de peróxidos de diácilo como se reivindica junto con un estabilizador es bien conocido en el arte. D2, por ejemplo, divulga un proceso de polimerización en donde un peróxido orgánico (e.g. peróxido de diácilo, ver ejemplos, Tablas II y VII) señala que el iniciador tiene la misma vida media que se reivindica y se adiciona a la temperatura de polimerización (según se reivindica "inicio-caliente") y que en este caso se prefiere el uso de un estabilizador inhibidor (un compuesto que atrapa radicales) de la polimerización junto con el iniciador (ver pagina 2, párrafo 17 en D2; como en la reivindicación 9 y en la descripción de la pagina 3, líneas 1-9 de la presente solicitud).

En consecuencia, la materia objeto de las reivindicaciones 2,3,9 también parece carecer de nivel inventivo.

2.4. Para las reivindicaciones independientes 13 y 14, pueden ser aplicadas las mismas consideraciones anteriores. Se señala que el uso del estabilizador maleato para iniciadores peróxido también es conocido en el arte (ver D4, informe de búsqueda).

2.5. Por lo tanto la materia objeto de las reivindicaciones 1-14 no se consideran como inventivas a la vista de D1-D4.

3. La materia objeto de las reivindicaciones 1-14 reúne los requerimientos del Artículo 33(4) PCT, en consideración con la aplicabilidad Industrial.

Re ítem VII

Opuesto a los requerimientos de la Regla 5.1(a)(ii) PCT los antecedentes del arte relevante divulgados en los documentos D3 y D4 no se mencionan en la descripción, ninguno de estos documentos esta identificado allí.

Re ítem VIII (Art. 6 PCT)

1. En la reivindicación 1 la expresión general "peróxido orgánico" que se refiere a los agentes de control no es correcta ni consistente con la descripción. Cada agente de control no es un peróxido (solamente el hidroperóxido) y en la descripción nunca se usa esta definición para definir el uno o mas agentes de control en la polimerización (ver por ejemplo pagina 3, líneas 17-20; pagina 4, líneas 9-12; pagina 2, líneas 21-24).
2. En la reivindicación 1 la materia para la cual se solicita protección no esta definida. La reivindicación intenta definir la materia objeto en términos de resultado a ser alcanzado (ver la expresión "cantidad efectiva" que se refiere al agente de control). Tal definición solamente es permisible bajo las condiciones elaboradas en las guías C-III, 4.7. En este caso, sin embargo, tal formulación no es permisible porque parece posible definir la materia objeto en términos mas concretos, viz., en términos de cómo el efecto es alcanzado (ver paginas 8-9, líneas 22-7) lo mismo aplica a las reivindicaciones 13-14.

Se recuerda al solicitante que las frases que inician con el término "preferiblemente" no limitan el alcance de las reivindicaciones. Esto aplica a las reivindicaciones 1,7,11.

143 143

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO

Radicación : 05129972 00000000

Folios: 142

Fecha (AMB): 2005-12-26 16:45:38

Trámite : 011 PCT-PATENT 379 FREG NACI 411 PRESENTAC

Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

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.	()	()
- Datos de identificación del solicitante o de la persona que se presenta la solicitud.	()	()
- Descripción de la invención.	()	()
- Dibujos de ser estos pertinentes.	()	()
- Comprobante de Pago de las tasas establecidas.	()	()
COMPLETA <i>(✓)</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:

144 HHT

0-21

REPUBLICA DE COLOMBIA
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

Bogotá,
2020

Doctor(a)
CARDENAS MARTINEZ BERNARDO P
Apoderado(a) y/o Representante de
AKZO NOBEL N.V.

REFERENCIA	Radicación No.	5 129972
	Solicitud internacional	EP2004/06601
	Fecha inicio fase nacional	27/01/2006
	Trámite	11
	Evento	379
	Actuación	430
	Oficio No.	1479

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

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

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

Notifíquese el presente oficio conforme a lo dispuesto en el numeral 5.2, literal e), del capítulo quinto del título primero de la Circular Única No.10 de 2001.


ALIX CARMONA CESPÉDES DE VERGEL
Jefe de la división de Nuevas Creaciones

El anterior requerimiento fue notificado por fijación en lista de
fecha 1-0 FEB. 2006
adpall