

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
12. Januar 2006 (12.01.2006)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2006/002830 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C08F 8/28** (81) Bestimmungsstaaten (*soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart*): 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, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/006818
- (22) Internationales Anmeldedatum:
23. Juni 2005 (23.06.2005)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
10 2004 031 971.5 1. Juli 2004 (01.07.2004) DE
- (71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): **WACKER POLYMER SYSTEMS GMBH & CO. KG** [DE/DE]; Johannes-Hess-Str. 24, 84489 Burghausen (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): **LUMPP, Andreas** [DE/BR]; Rua Vicente Oropallo, 130, Apto 43-B, Ed. Sta Barbara, 05351-025 Sao Paulo, S.P. (BR).
- (74) Anwälte: **SCHUDERER, Michael** usw.; Wacker-Chemie GmbH, Hanns-Seidel-Platz 4, 81737 München (DE).
- (84) Bestimmungsstaaten (*soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart*): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, 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).
- Veröffentlicht:**
— mit internationalem Recherchenbericht
- Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.*

(54) Title: METHOD FOR THE PRODUCTION OF POLYVINYL ACETALS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON POLYVINYLACETALEN

(57) Abstract: The invention relates to a method for the production of polyvinyl acetals by acetalization of partially saponified or fully saponified vinyl ester polymers of one or several monomers from the group consisting of vinyl esters of unbranched or branched alkyl carboxylic acids having 1 to 15 C atoms, with > 50 mole percent vinyl alcohol units, one or several aldehydes from the group consisting of aliphatic and aromatic aldehydes having 1 to 15 C atoms, characterized in that the partially saponified or fully saponified vinyl ester polymers are provided in a solution or in suspension in said aldehyde.

(57) Zusammenfassung: Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Polyvinylacetalen mittels Acetalisierung von teilverseiften oder vollverseiften Vinylesterpolymerisaten von einem oder mehreren Monomeren aus der Gruppe umfassend Vinylester von unverzweigten oder verzweigten Alkylcarbonsäuren mit 1 bis 15 C-Atomen, mit ≥ 50 Mol-% Vinylalkoholeinheiten, mit einem oder mehreren Aldehyden aus der Gruppe umfassend aliphatische und aromatische Aldehyde mit 1 bis 15 C-Atomen, dadurch gekennzeichnet, dass die teilverseiften oder vollverseiften Vinyl esterpolymerisate in Lösung oder in Aufschlämmung im Aldehyd vorgelegt werden.

WO 2006/002830 A1

Verfahren zur Herstellung von Polyvinylacetalen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Poly-
5 vinylacetalen mittels Acetalisierung von teilverseiften oder
vollverseiften Vinylesterpolymerisaten, sowie die Verwendung
der damit erhältlichen Verfahrensprodukte.

Die Herstellung von Polyvinylacetalen, aus den entsprechenden
10 Polyvinylalkoholen durch polymeranaloge Umsetzung mit den ent-
sprechenden Aldehyden, ist bereits seit 1924 bekannt, wobei in
der Folgezeit eine Vielzahl von Aldehyden zur Herstellung der
entsprechenden Polyvinylacetale eingesetzt worden sind. Polyvi-
nylacetale werden in einem 3-Stufenprozeß (Polyvinylacetat ->
15 Polyvinylalkohol -> Polyvinylacetal) hergestellt, wobei Produk-
te resultieren, welche neben Vinylacetalgruppen noch Vinylalko-
hol- und Vinylacetat-Einheiten enthalten. Kommerzielle Bedeu-
tung haben vor allem Polyvinylformal, Polyvinylacetacetal und
Polyvinylbutyral erlangt.

20 Im letzten Schritt des obengenannten 3-Stufen-Prozesses werden
die entsprechenden teilverseiften oder vollverseiften Vinyl-
esterpolymerisate durch Umsetzung mit dem entsprechenden Alde-
hyd acetalisiert. Im allgemeinen werden diese Edukte in wässri-
gem Medium aufgenommen. Nach Zugabe von sauren Katalysatoren
25 wie Salzsäure, Schwefelsäure oder Phosphorsäure, wird die Ace-
talisierungsreaktion durch Zugabe des Aldehyds gestartet. Die
Acetalisierung wird nach Abschluß der Zugabe des Aldehyds durch
Erwärmen des Ansatzes auf 20°C bis 60°C und mehrstündiges Rüh-
30 ren vervollständigt, und das pulverförmig, ausfallende Reakti-
onsprodukt durch Filtration isoliert.

Problematisch ist diese Vorgehensweise insbesondere bei
schlecht wasserlöslichen Vinylalkoholmischpolymerisaten. Auch
35 erweist sich das Standard-Verfahren der Acetalisierung in wäss-
rigem Medium als nicht geeignet für die Synthese von Acetalen
mit hohen Acetalisierungsgraden (> 80 Gew.-%), da durch das

ausfallen des Acetals dasselbe der Weiterreaktion entzogen wird. In der JP 05230129 A ist ein Verfahren beschrieben zur Synthese eines Polyvinylacetals mit hohem Acetalisierungsgrad, wobei Lösungsmittelgemische mit Dimethylsulfoxid eingesetzt werden.

Es bestand daher die Aufgabe, ein Verfahren zu entwickeln, mit dem sich auch schlecht wasserlösliche Edukte mit befriedigendem Ergebnis acetalisieren lassen.

10

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Polyvinylacetalen mittels Acetalisierung von teilverseiften oder vollverseiften Vinylesterpolymerisaten von einem oder mehreren Monomeren aus der Gruppe umfassend Vinylester von unverzweigten oder verzweigten Alkylcarbonsäuren mit 1 bis 15 C-Atomen, mit ≥ 50 Mol-% Vinylalkoholeinheiten, mit einem oder mehreren Aldehyden aus der Gruppe umfassend aliphatische und aromatische Aldehyde mit 1 bis 15 C-Atomen, dadurch gekennzeichnet, dass die teilverseiften oder vollverseiften Vinylesterpolymerisate in Lösung oder in Aufschlämmung im Aldehyd vorgelegt werden.

20

Geeignete Vinylester sind Vinylester von unverzweigten oder verzweigten Carbonsäuren mit 1 bis 15 C-Atomen. Bevorzugte Vinylester sind Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Vinyl-2-ethylhexanoat, Vinyl Laurat, Vinylpivalat und Vinylester von α -verzweigten Monocarbonsäuren mit 5 bis 11 C-Atomen, beispielsweise VeoVa9^R oder VeoVa10^R (Handelsnamen der Firma Resolution). Bevorzugt ist Vinylacetat.

30

Gegebenenfalls können die Vinylesterpolymerisate noch ein oder mehrere Monomere aus der Gruppe umfassend Methacrylsäureester und Acrylsäureester von Alkoholen mit 1 bis 15 C-Atomen, Olefine, Diene, Vinylaromaten und Vinylhalogenide enthalten. Deren Anteil wird dann so bemessen, dass der Vinylesteranteil im Mischpolymerisat ≥ 50 Mol-% beträgt.

35

Gegebenenfalls enthalten die Vinylester-Polymerisate noch 0.02 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Vinylesterpolymerisats, ein oder mehrere Monomere aus der Gruppe umfassend ethylenisch ungesättigte Monocarbonsäuren, ethylenisch ungesättigte Carbonsäureamide und Carbonsäurenitrile.

Die Vinylester-Polymerisate können in bekannter Weise hergestellt werden; vorzugsweise durch Substanzpolymerisation, Suspensionspolymerisation oder durch Polymerisation in organischen Lösungsmitteln, besonders bevorzugt in alkoholischer Lösung. Geeignete Lösungsmittel und Regler sind beispielsweise Methanol, Ethanol, Propanol, Isopropanol. Die Polymerisation wird unter Rückfluß bei einer Temperatur von 50°C bis 100°C durchgeführt und durch Zugabe gängiger Initiatoren radikalisch initiiert. Beispiele für gängige Initiatoren sind Percarbonate wie Cyclohexylperoxidicarbonat oder Perester wie t-Butylperneodecanoat oder t-Butylperpivalat. Die Einstellung des Molekulargewichts kann in bekannter Weise durch Zugabe von Regler, durch den Lösungsmittelgehalt, durch Variation der Initiatorkonzentration und durch Variation der Temperatur erfolgen. Nach Abschluß der Polymerisation wird das Lösungsmittel sowie gegebenenfalls überschüssiges Monomer und Regler abdestilliert.

Die Verseifung der Vinylester-Polymerisate erfolgt in an sich bekannter Weise, zum Beispiel nach dem Band- oder Kneterverfahren, im Alkalischen oder Säuren unter Zugabe von Säure oder Base. Vorzugsweise wird das Vinylester-Festharz in Alkohol, beispielsweise Methanol, unter Einstellen eines Feststoffgehalts von 15 bis 70 Gew.-% aufgenommen. Bevorzugt wird die Hydrolyse im Basischen durchgeführt, beispielsweise durch Zugabe von NaOH, KOH oder NaOCH₃. Die Base wird im allgemeinen in einer Menge von 1 bis 5 Mol-% pro Mol Ester-Einheiten eingesetzt. Die Hydrolyse wird bei Temperaturen von 30°C bis 70°C durchgeführt. Nach Abschluß der Hydrolyse wird das Lösungsmittel abdestilliert und der Polyvinylalkohol wird als Pulver erhalten.

Die damit erhaltenen teil- oder vollverseiften Vinylesterpolymerisate haben einen Hydrolysegrad von ≥ 50 Mol-%. Bevorzugte Bereiche sind für die teilverseiften Polyvinylalkohole Hydrolysegrade von 70 bis 90 Mol-%. Besonders bevorzugt werden voll-
5 verseifte Polyvinylalkohole mit einem Hydrolysegrad von ≥ 96 Mol-%.

Die Acetalisierung erfolgt in einem oder mehreren Aldehyden aus der Gruppe umfassend aliphatische und aromatische Aldehyde mit
10 1 bis 15 C-Atomen. Bevorzugte Aldehyde aus der Gruppe der aliphatischen Aldehyde mit 1 bis 15 C-Atomen sind Formaldehyd, Acetaldehyd, Propionaldehyd und am meisten bevorzugt Butyraldehyd, oder eine Mischung aus Butyraldehyd und Acetaldehyd. Als aromatische Aldehyde können beispielsweise Benzaldehyd oder
15 dessen Derivate verwendet werden.

Zur Acetalisierung werden die teil- oder vollverseiften Polyvinylacetate im entsprechenden Aldehyd oder Aldehydgemisch gelöst oder aufgeschlämmt. Üblicherweise werden die teil- oder voll-
20 verseiften Polyvinylacetate in einer Menge von 5 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Lösung oder Aufschlämmung, eingesetzt. Die Acetalisierung erfolgt in Gegenwart von sauren Katalysatoren wie Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure oder Phosphorsäure. Vorzugsweise wird durch Zugabe von 20 %-iger
25 Salzsäure der pH-Wert auf Werte < 1 eingestellt. Die Acetalisierung wird bei einer Temperatur von 20°C bis 60°C , vorzugsweise unter Rückfluß durchgeführt. Gegebenenfalls nach Abkühlung des Ansatzes wird der Ansatz durch Zugabe von Base neutralisiert und der überschüssige Aldehyd abdestilliert.

30 Die damit erhaltenen Polyvinylacetale werden anschließend in Alkohol, vorzugsweise Methanol oder Ethanol, gelöst und mittels Absenkung der Temperatur auf $< 5^{\circ}\text{C}$, vorzugsweise $< 0^{\circ}\text{C}$ ausgefällt und mittels Filtration isoliert.

35 Mit der erfindungsgemäßen Verfahrensweise werden Polyvinylacetale zugänglich, welche sich durch sehr niedere OH-Zahl (hohen Acetalisierungsgrad), niedrige Viskosität und sehr gute Lös-

lichkeit in organischen Lösungsmitteln auszeichnen. Vorzugsweise beträgt die OH-Zahl 4 bis 12, vorzugsweise 4 bis 8 (Titrationmethode nach ASTM D 1396).

5 Die mit der erfindungsgemäßen Verfahrensweise zugänglichen Polyvinylacetale finden Verwendung als Folie in Sicherheitsgläsern und als akustische Folie, als Bindemittel in Druckfarben, als Bindemittel in Primern, als Bindemittel in Korrosionsschutzmitteln, als Bindemittel in der Keramikindustrie, spe-
10 ziell als Binder für keramische Grünkörper. Zu nennen ist auch der Einsatz als Bindemittel für Keramikpulver und Metallpulver im Spritzguß (powder injection molding), als Bindemittel für Glasfaser, und als Bindemittel für die Innenbeschichtung von Dosen, gegebenenfalls in Kombination mit Vernetzern wie Epoxid-
15 harzen.

Die nachfolgenden Beispiele dienen zur weiteren Erläuterung der Erfindung, ohne diese in irgendeiner Weise einzuschränken:

20

Beispiel 1:

120 g eines Polyvinylalkohols, mit einem Hydrolysegrad von 98 Mol-% und einer Höppler-Viskosität (DIN 53015, 4 %-ig in Wasser) von 3.4, wurden in 1250 ml Butyraldehyd aufgeschlämmt. Un-
25 ter Rühren bei 67°C Innentemperatur wurden innerhalb von 5 Minuten 15 ml einer 10 %-igen HCl-Lösung zugetropft. Die Reaktion startete sehr heftig. Danach wurde für weitere 60 Minuten am Rückfluss gekocht. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur erfolgte die Neutralisation mit 15 ml einer 10 %-igen NaOH-Lösung.

30 Die fast erstarrte Schmelze wurde in Ethanol gelöst, wobei der Festgehalt auf 10 % eingestellt wurde. Anschließend wurde zunächst auf -1°C abgekühlt und anschließend die Temperatur weiter auf -5°C abgesenkt. Währenddessen wurden 600 ml einer 10 %-igen KHCO₃-Lösung zugetropft. Das Polyvinylbutyral fiel fein
35 und weiß aus. Die OH-Zahl (Titrationmethode, nach ASTM D 1396)

betrug 4, die Viskosität der 10 %-igen Ethanollösung des Produktes (Höppler-Methode) betrug 11.2 mPas.

Beispiel 2:

5 Analog Beispiel 1 mit dem Unterschied, dass ein Polyvinylalkohol mit 98 Mol-% Hydrolysegrad und einer Höppler-Viskosität (DIN 53015, 4 %-ig in Wasser) von 2.9 eingesetzt wurde. Die OH-Zahl des Endproduktes (Titrationsmethode, nach ASTM D 1396) betrug 8, die Viskosität der 10 %-igen Ethanollösung des
10 Produktes (Höppler-Methode) betrug 9.6 mPas.

Beispiel 3:

Analog Beispiel 1 mit dem Unterschied, dass ein Polyvinylalkohol mit 98 Mol-% Hydrolysegrad und einer Höppler-Viskosität
15 (DIN 53015, 4 %-ig in Wasser) von 4.1 eingesetzt wurde. Die OH-Zahl des Endproduktes (Titrationsmethode, nach ASTM D 1396) betrug 8, die Viskosität der 10 %-igen Ethanollösung des Produktes (Höppler-Methode) betrug 13.5 mPas.

20 Beispiel 4:

Es wurde analog Beispiel 1 vorgegangen, mit dem Unterschied, dass alle Komponente bei Raumtemperatur zusammengemischt wurden und zunächst auf 50°C erhitzt wurde. Die Suspension wandelte sich in eine viskose, klare Lösung, die nach 5 Minuten dünn-
25 flüssig wurde. Danach wurde über eine Stunde die Reaktion bei Rückfluss zu Ende geführt und dann nach Abkühlen entsprechend Beispiel 1 aufgearbeitet und gefällt. Die OH-Zahl des Endproduktes (Titrationsmethode, nach ASTM D 1396) betrug 6, die Viskosität der 10 %-igen Ethanollösung des
30 Produktes (Höppler-Methode) betrug 12.0 mPas.

Vergleichsbeispiel 5:

120 g des Polyvinylalkohols aus Beispiel 1 wurden zusammen mit 500 ml Wasser vorgelegt und mit 125 ml HCl (10 %-ig) gerührt und auf 0°C abgekühlt. Dann wurde über 45 Minuten 100 ml Butyraldehyd dosiert, danach die Suspension weitere 40 Minuten bei
5 0°C gehalten, bevor sie dann in 100 Minuten auf 25°C aufgeheizt wurde. Bei dieser Temperatur wurde 90 Minuten ausreagiert. Danach wurde filtriert, mit Wasser gewaschen und das Produkt getrocknet.

Die OH-Zahl des Endproduktes (Titrationsmethode, nach ASTM D
10 1396) betrug 18, die Viskosität der 10 %-igen Ethanollösung des Produktes (Höppler-Methode) betrug 25 mPas.

Vergleichsbeispiel 6:

Es wurde analog Vergleichsbeispiel 5 vorgegangen, mit dem Unterschied, dass der Polyvinylalkohol aus Beispiel 2 eingesetzt
15 wurde.

Die OH-Zahl des Endproduktes (Titrationsmethode, nach ASTM D 1396) betrug 18, die Viskosität der 10 %-igen Ethanollösung des Produktes (Höppler-Methode) betrug 16 mPas.

20

Vergleichsbeispiel 7:

Es wurde analog Vergleichsbeispiel 5 vorgegangen, mit dem Unterschied, dass der Polyvinylalkohol aus Beispiel 3 eingesetzt
wurde.

25 Die OH-Zahl des Endproduktes (Titrationsmethode, nach ASTM D 1396) betrug 18, die Viskosität der 10 %-igen Ethanollösung des Produktes (Höppler-Methode) betrug 40 mPas.

Der Vergleich von Beispiel 1, Beispiel 4 mit Vergleichsbeispiel
30 5, sowie der Vergleich von Beispiel 2 mit Vergleichsbeispiel 6 bzw. der Vergleich von Beispiel 3 mit Vergleichsbeispiel 7 zeigt, dass mit dem erfindungsgemäßen Verfahren bei gleichem Polyvinylalkohol-Edukt, ein wesentlich höherer Acetalisie-

rungsgrad (niedrigere OH-Zahl) und niedrigere Viskosität des Endproduktes erhalten werden, als bei dem Standardverfahren der Acetalisierung in wässriger Lösung/Suspension.

5 Tabelle:

Beispiel	OH-Zahl	Viskosität [mPas]
Beispiel 1	4	11.2
Vergleichsbeispiel 5	18	25
Beispiel 2	8	9.6
Vergleichsbeispiel 6	18	16
Beispiel 3	8	13.5
Vergleichsbeispiel 7	18	40
Beispiel 4	6	12

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von Polyvinylacetalen mittels
5 Acetalisierung von teilverseiften oder vollverseiften Vinylesterpolymerisaten von einem oder mehreren Monomeren aus der Gruppe umfassend Vinylester von unverzweigten oder verzweigten Alkylcarbonsäuren mit 1 bis 15 C-Atomen, mit \geq 50 Mol-% Vinylalkoholeinheiten, mit einem oder mehreren
10 Aldehyden aus der Gruppe umfassend aliphatische und aromatische Aldehyde mit 1 bis 15 C-Atomen, dadurch gekennzeichnet, dass die teilverseiften oder vollverseiften Vinylesterpolymerisate in Lösung oder in Aufschlämmung im Aldehyd vorgelegt werden.
15
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Vinylesterpolymerisate von einem oder mehreren Vinylestern aus der Gruppe umfassend Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Vinyl-2-ethylhexanoat, Vinyl Laurat, Vinylpivalat und Vinylester von α -verzweigten Monocarbonsäuren mit
20 5 bis 11 C-Atomen eingesetzt werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Aldehyde aus der Gruppe Formaldehyd, Acetaldehyd, Propionaldehyd, Butyraldehyd, sowie deren Gemische
25 ausgewählt werden.
4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Hydrolysegrad der teilverseiften oder vollverseiften Vinylesterpolymerisate \geq 50 Mol-% beträgt
30
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Hydrolysegrad teilverseiften Polyvinylester von 70 bis

90 Mol-% und für die vollverseiften Polyvinylester \geq 96 Mol-% beträgt.

- 5 6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Acetalisierung bis zum Erhalt von Produkten mit einer OH-Zahl von 4 bis 12 durchgeführt wird.
- 10 7. Verwendung der Verfahrensprodukte gemäß Anspruch 1 bis 6 als Folie in Sicherheitsgläsern und als akustische Folie.
8. Verwendung der Verfahrensprodukte gemäß Anspruch 1 bis 6 als Bindemittel in Druckfarben, Primern und Korrosionsschutzmitteln.
- 15 9. Verwendung der Verfahrensprodukte gemäß Anspruch 1 bis 6 als Bindemittel in der Keramikindustrie.
- 20 10. Verwendung der Verfahrensprodukte gemäß Anspruch 1 bis 6 als Bindemittel für Keramikpulver und Metallpulver im Spritzguß.
11. Verwendung der Verfahrensprodukte gemäß Anspruch 1 bis 6 als Bindemittel für die Innenbeschichtung von Dosen.
- 25 12. Verwendung der Verfahrensprodukte gemäß Anspruch 1 bis 6 als Bindemittel für Glasfaser.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2005/006818

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C08F8/28				
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC				
B. FIELDS SEARCHED				
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C08F				
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched				
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data				
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT				
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.		
A	DE 102 42 417 A1 (WACKER POLYMER SYSTEMS GMBH & CO. KG) 25 March 2004 (2004-03-25) paragraphs '0002!, '0003!; examples 1,2 -----	1-12		
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.				
<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.				
° Special categories of cited documents :				
<table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; border: none; vertical-align: top;"> <ul style="list-style-type: none"> *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 </td> <td style="width: 50%; border: none; vertical-align: top;"> <ul style="list-style-type: none"> *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 </td> </tr> </table>			<ul style="list-style-type: none"> *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 	<ul style="list-style-type: none"> *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
<ul style="list-style-type: none"> *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 	<ul style="list-style-type: none"> *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	Date of mailing of the international search report			
26 September 2005	06/10/2005			
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Krail, G			

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2005/006818

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
DE 10242417	A1	25-03-2004	WO 2004026917 A1	01-04-2004
			EP 1539830 A1	15-06-2005
			US 2005171280 A1	04-08-2005

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 C08F8/28		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RESEARCHIERTE GEBIETE		
Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 C08F		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie ^o	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 102 42 417 A1 (WACKER POLYMER SYSTEMS GMBH & CO. KG) 25. März 2004 (2004-03-25) Absätze '0002!, '0003!; Beispiele 1,2 -----	1-12
<input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
^o Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 26. September 2005		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts 06/10/2005
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Krail, G

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/006818

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 10242417 A1	25-03-2004	WO 2004026917 A1	01-04-2004
		EP 1539830 A1	15-06-2005
		US 2005171280 A1	04-08-2005
