(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
6. Dezember 2007 (06.12.2007)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2007/137999 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C08F 8/28 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2007/055079

(22) Internationales Anmeldedatum:
25. Mai 2007 (25.05.2007)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2006 025 707.3 1. Juni 2006 (01.06.2006) 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)*: **BAUER, Werner** [DE/DE]; Rothäuslweg 3, 84508 Burgkirchen (DE).

(74) Anwälte: **SCHUDERER, Michael** usw.; Wacker Chemie AG, Hanns-Seidel-Platz 4, 81737 München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart)*: AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, 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, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(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, LV, MC, MT, 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: HIGHLY ACETALIZED, COARSELY GROUND POLYVINYL ACETOACETALS

(54) Bezeichnung: HOCHACETALISIERTE, GROBKÖRNIGE POLYVINYLACETACETALE

(57) Abstract: The invention relates to highly acetalized, coarse-grained polyvinyl acetals with a degree of acetalization of > 80 mol% and an average grain size of ≥ 100 µm obtainable by acetalization of partially or fully hydrolyzed polyvinyl esters with a degree of hydrolysis of ≥ 70 mol% with acetaldehyde, characterized by the fact that the acetalization is started at a temperature T_1 of $0°C \leq T_1 \leq +20°C$ and is then continued at a temperature T_2 of $> +40°C$, wherein the temperature T_2 is held for a time period of 0.05 to 4 hours and the acetalization is performed in a closed reactor.

(57) Zusammenfassung: Gegenstand der Erfindung sind hochacetalisierte, grobkörnige Polyvinylacetale mit Acetalisierungsgrad von > 80 Mol-% und einer mittleren Korngröße von ≥ 100 µm erhältlich mittels Acetalisierung von teil- oder vollverseiften Polyvinylestern mit einem Hydrolysegrad von ≥ 70 Mol-% mit Acetaldehyd, dadurch gekennzeichnet, dass die Acetalisierung bei einer Temperatur T_1 von $0°C \leq T_1 \leq +20°C$ eingeleitet wird und anschließend bei einer Temperatur T_2 von $> +40°C$ fortgesetzt wird, wobei die Temperatur T_2 über einen Zeitraum von 0,05 bis 4 Stunden gehalten wird und die Acetalisierung in einem geschlossenen Reaktor durchgeführt wird.

WO 2007/137999 A1

Hochacetalisierte, grobkörnige Polyvinylacetacetale

Die Erfindung betrifft hochacetalisierte, grobkörnige Polyvinylacetacetale, Verfahren zu deren Herstellung sowie deren Verwendung.

Die Herstellung von Polyvinylacetalen, die aus den entsprechenden Polyvinylalkoholen durch polymeranaloge Umsetzung mit den entsprechenden Aldehyden erhalten werden, ist bereits seit 1924 bekannt, wobei in der Folgezeit eine Vielzahl von Aldehyden zur Herstellung der entsprechenden Polyvinylacetale eingesetzt worden sind. Polyvinylacetale werden im Allgemeinen in einem 3-Stufenprozeß (Polyvinylacetat -> Polyvinylalkohol -> Polyvinylacetal) hergestellt, wobei Produkte resultieren, welche neben Vinylacetalgruppen noch Vinylalkohol- und Vinylacetat-Einheiten enthalten. Kommerzielle Bedeutung haben vor allem Polyvinylformal, Polyvinylacetacetal und Polyvinylbutyral (PVB) erlangt. Polyvinylacetale werden für Verbundsicherheitsglas und Glasverbunde, Hochsicherheitsglas oder Scheibenfolien eingesetzt. Unter anderem aufgrund ihrer guten Pigment-Bindekraft werden insbesondere Polyvinylbutyrale auch als Bindemittel in Lacken und speziell in Druckfarben eingesetzt.

Im letzten Schritt der Herstellung von Polyvinylacetalen wird der entsprechende teil- oder vollverseifte Polyvinylester (Polyvinylalkohol) mit dem entsprechenden Aldehyd in Gegenwart von Säure acetalisiert. Üblicherweise wird die Acetalisierungsreaktion dabei bei niederer Temperatur T_1 eingeleitet und anschließend bei höherer Temperatur T_2 fortgesetzt und abgeschlossen.

In der EP 0 271 861 A2 und EP 0 513 857 A1 wird vorgeschlagen die Acetalisierung mittels Acetaldehyd zu einem Polyvinylacetacetal in zwei verschiedenen Temperaturbereichen durchzuführen und diese Temperaturen über einen definierten Zeitraum zu halten. Konkret wird empfohlen, die Acetalisierung bei T_1 von +8°C bis +17°C einzuleiten und diese Temperatur vorzugsweise 1 bis 6 Stunden zu halten und anschließend die Acetalisierung

bei T_2 von +25°C bis +40°C fortzusetzen und diese Temperatur 2 bis 8 Stunden zu halten. Durch das Halten bei niederer Temperatur T_1 wird ein hoher Acetalisierungsgrad gewährleistet und durch das Halten bei relativ moderatem höherem Temperaturniveau T_2 soll ein einheitlicher Acetalisierungsgrad der Reaktionsprodukte sichergestellt werden. Bei Temperaturen T_2 über +40°C wird mit diesem Verfahren der Acetalisierungsgrad wieder reduziert. So zeigt das Vergleichsbeispiel B-5, dass bei einem Temperaturniveau T_2 von +50°C nur noch 71,5 Mol-% Acetalisierungsgrad erreicht werden konnten. Außerdem zeigen die Produkte, die bei Temperaturen T_2 von > +40°C hergestellt wurden, eine ungenügende Löslichkeit in nicht-alkoholischen Lösemitteln wie beispielsweise Methylethylketon (MEK).

In der EP 0 271 861 A2 ist außerdem beschrieben, dass die Korngröße des Polyvinyacetacetals maßgeblich über die Temperatur T_1 bei der Einleitung der Acetalisierung bestimmt wird. Temperaturen T_1 von +19°C und mehr führen zu sehr grobem und uneinheitlichem Korn. Außerdem zeigen die Beispiele in der EP 0 271 861 A2 keine erkennbare Abhängigkeit der Korngröße von der Temperatur T_2 zur Fortsetzung der Reaktion. Nachteilig bei diesem Verfahren ist daher, dass das Produkt mit Acetalisierungsgraden > 70 Mol-% mit einem relativ feinen Korn von 25 bis 75 µm mittlerer Korngröße anfällt und nur bei niedrigen Acetalisierungsgraden von < 70 Mol-% mittlere Korngrößen über 100 µm erreicht werden können.

In der EP 1 384 731 A1 wird empfohlen die Acetalisierung in einem Temperaturbereich T_1 von -10°C bis +30°C einzuleiten und dann die Temperatur T_2 auf 50°C bis 80°C einzustellen. Allerdings wird mit dieser Methode kein Acetalisierungsgrad > 80 Mol-% erreicht. In der EP 1 284 274 A1, der EP 1 369 439 A1 und der WO 2004/026917 A1 sind Methoden beschrieben, bei denen die Acetalisierung bei Temperaturen T_1 im Bereich von -10°C bis +30°C eingeleitet und bei Temperaturen T_2 im Bereich von +20°C bis +60°C fortgesetzt werden. Aber auch hier werden keine Acetalisierungsgrade > 80 Mol-% erhalten. Der Nachteil dieses Verfahrens bei Verwendung von Acetaldehyd liegt wie in der

EP 0 271 861 A2 beschrieben darin, dass durch die Fortsetzung der Reaktionen bei Temperaturen T_2 im Bereich von +20°C bis +40°C bei Acetalisierungsgraden von > 70 Mol-% nur relativ feine Partikel erhalten werden und dass bei Temperaturen von > +40°C nur relativ niedrige Acetalisierungsgrade von < 80 Mol-% erreicht werden können.

In der EP 1 270 608 A1 ist eine Methode beschrieben, bei der die Acetalisierung bei Temperaturen T_1 von +12°C oder +20°C eingeleitet und bei Temperaturen T_2 von +60°C oder +30°C fortgesetzt wird. Es werden allerdings nur Produkte mit Acetalisierungsgraden von < 80 Mol-% erhalten.
Der Nachteil bei Verwendung von Acetaldehyd liegt wie in der EP 0 271 861 A2 beschrieben auch hier darin, dass bei einer Temperatur T_2 von +30°C mit Acetalisierunggraden von > 70 Mol-% sehr feine Produktpartikel entstehen und dass bei Temperaturen T_2 von +60°C kein Acetalisierungsgrad von > 80 Mol-% erreicht werden kann.

In der EP 1 384 732 A1 wird empfohlen die Acetalisierung bei Temperatur T_1 von 0°C einzuleiten und dann bei Temperatur T_2 von +25°C fortzusetzen und in der EP 0 150 293 wird empfohlen die Acetalisierung bei einer Temperatur T_1 von +14,4°C einzuleiten und bei einer Temperatur T_2 von +40°C fortzusetzen. Der Nachteil dieser Methoden besteht darin, dass bei Acetalisierungsgraden von > 70 Mol-% im Falle der EP 1 384 732 A1 keine Produktfällung auftritt und im Falle der EP 0 150 293 relativ feinteilige Produkte im Bereich von 25 bis 75 µm mittlerer Partikelgröße erhalten werden.

In der EP 1 557 261 A1 sind Verfahren beschrieben, bei denen die Acetalisierung bei Temperaturen T_1 von -10°C bis +30°C eingeleitet und bei Temperaturen T_2 von +50°C bis +80°C fortgesetzt werden. Beschrieben werden Polyvinylacetale mit verschiedenen Aldehyden und mit Acetalisierungsgraden von 40 bis 90 Mol-%, aber wie bereits aus der EP 0 271 861 A2 und der EP 0 513 857 A1 bekannt ist, konnten mit Acetaldehyd bei Tem-

peraturen von > +40°C keine hohen Acetalisierungsgrade von > 80 Mol-% erreicht werden.

Es bestand daher die Aufgabe, Polyvinylacetacetale mit einem hohen Acetalisierungsgrad von > 80 Mol-% und einer mittleren Korngröße von ≥ 100 µm zur Verfügung zu stellen.

Gegenstand der Erfindung sind hochacetalisierte, grobkörnige Polyvinylacetacetale mit einem Acetalisierungsgrad von > 80 Mol-% und einer mittleren Korngröße von ≥ 100 µm erhältlich mittels Acetalisierung von teil- oder vollverseiften Polyvinylestern mit einem Hydrolysegrad von ≥ 70 Mol-% mit Acetaldehyd, dadurch gekennzeichnet, dass die Acetalisierung bei einer Temperatur T_1 von 0°C ≤ T_1 ≤ +20°C eingeleitet wird und anschließend bei einer Temperatur T_2 von > +40°C fortgesetzt wird, wobei die Temperatur T_2 über einen Zeitraum von 0,05 bis 4 Stunden gehalten wird und die Acetalisierung in einem geschlossenen Reaktor durchgeführt wird.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von hochacetalisierten, grobkörnigen Polyvinylacetacetalen mit einem Acetalisierungsgrad von > 80 Mol-% und einer mittleren Korngröße von ≥ 100 µm mittels Acetalisierung von teil- oder vollverseiften Polyvinylestern mit einem Hydrolysegrad von ≥ 70 Mol-% mit Acetaldehyd, dadurch gekennzeichnet, dass die Acetalisierung bei einer Temperatur T_1 von 0°C ≤ T_1 ≤ +20°C eingeleitet wird und anschließend bei einer Temperatur T_2 von > +40°C fortgesetzt wird, wobei die Temperatur T_2 über einen Zeitraum von 0,05 bis 4 Stunden gehalten wird und die Acetalisierung in einem geschlossenen Reaktor durchgeführt wird.

Geeignete teilverseifte oder vollverseifte Polyvinylester leiten sich von Vinylester-Polymerisaten ab, welche 70 bis 100 Mol-% Vinylester-Einheiten enthalten. Geeignete Vinylester sind Vinylester von unverzweigten oder verzweigten Carbonsäuren mit 1 bis 15 C-Atomen. Bevorzugte Vinylester sind Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Vinyl-2-ethylhexanoat,

Vinyllaurat, 1-Methylvinylacetat (Isopropenylacetat), Vinylpivalat und Vinylester von α-verzweigten Monocarbonsäuren mit 5 bis 11 C-Atomen, beispielsweise VeoVa9^{R} oder VeoVa10^{R} (Handelsnamen der Firma Resolution). Besonders bevorzugt ist Vinylacetat.

Neben den Vinylester-Einheiten können gegebenenfalls 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 copolymerisiert sein. Geeignete Monomere aus der Gruppe der Ester der Acrylsäure oder Methacrylsäure sind Ester von unverzweigten oder verzweigten Alkoholen mit 1 bis 15 C-Atomen. Bevorzugte Methacrylsäureester oder Acrylsäureester sind Methylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat, Ethylmethacrylat, Propylacrylat, Propylmethacrylat, n-, iso- und t-Butylacrylat, n-, iso- und t-Butylmethacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Norbornylacrylat. Besonders bevorzugt sind Methylacrylat, Methylmethacrylat, n-, iso- und t-Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat und Norbornylacrylat. Geeignete Diene sind 1,3-Butadien und Isopren. Beispiele für polymerisierbare Olefine sind Ethen und Propen. Als Vinylaromaten können Styrol und Vinyltoluol einpolymerisiert werden. Aus der Gruppe der Vinylhalogenide werden üblicherweise Vinylchlorid, Vinylidenchlorid oder Vinylfluorid, vorzugsweise Vinylchlorid, eingesetzt. Der Anteil dieser Comonomere wird so bemessen, dass der Anteil an Vinylestermonomer $\geq$ 70 Mol-% im Vinylester-Polymerisat beträgt.

Gegebenenfalls können noch weitere Comonomere in einem Anteil von vorzugsweise 0.02 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Vinylester-Polymerisats enthalten sein. Beispiele für solche Comonomere sind ethylenisch ungesättigte Mono- und Dicarbonsäuren, vorzugsweise Crotonsäure, Itaconsäure, Fumarsäure und Maleinsäure; weitere ethylenisch ungesättigte Carbonsäureamide und -nitrile, vorzugsweise N-Vinylformamid; auch cyclische Amide, die am Stickstoff eine ungesättigte Gruppe tragen, wie N-Vinylpyrrolidon; Mono- und Diester der Fumarsäu-

re und Maleinsäure wie die Diethyl-, und Diisopropylester sowie Maleinsäureanhydrid, ethylenisch ungesättigte Sulfonsäuren bzw. deren Salze, vorzugsweise Vinylsulfonsäure. Als Comonomere geeignet sind auch kationische Monomere wie Diallyldimethylammoniumchlorid (DADMAC), 3-Trimethylammoniumpropyl(meth)-acrylamidchlorid (MAPTAC) und 2-Trimethylammoniumethyl(meth)-acrylatchlorid. Ferner sind als Hilfsmonomere geeignet Vinylether und Vinylketone.

Geeignete Comonomere sind auch polymerisierbare Silane bzw. Mercaptosilane. Bevorzugt sind γ-Acryl- bzw. γ-Methacryloxypropyltri(alkoxy)silane, α-Methacryloxymethyltri(alkoxy)silane, γ-Methacryloxypropylmethyldi(alkoxy)silane, Vinylalkyldi(alkoxy)silane und Vinyltri(alkoxy)silane, wobei als Alkoxygruppen beispielsweise Methoxy-, Ethoxy-, Methoxyethylen, Ethoxyethylen-, Methoxypropylenglykolether- bzw. Ethoxypropylenglykolether-Reste eingesetzt werden können. Beispiele hierfür sind Vinyltrimethoxysilan, Vinyltriethoxysilan, Vinyltripropoxysilan, Vinyltriisopropoxysilan, Vinyltris-(1-methoxy)-isopropoxysilan, Vinyltributoxysilan, Vinyltriacetoxysilan, 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan, 3-Methacryloxypropylmethyldimethoxysilan, Methacryloxymethyltrimethoxysilan, 3-Methacryloxypropyl-tris(2-methoxyethoxy)silan, Vinyltrichorsilan, Vinylmethyldichlorsilan, Vinyltris-(2-methoxyethoxy)silan, Trisacetoxyvinylsilan, 3-(Triethoxysilyl)propylbernsteinsäureanhydridsilan. Bevorzugt werden auch 3-Mercaptopropyltriethoxysilan, 3-Mercaptopropyltrimethoxysilan und 3-Mercaptopropylmethyldimethoxysilan.

Weitere Beispiele sind vorvernetzende Comonomere wie mehrfach ethylenisch ungesättigte Comonomere, beispielsweise Divinyladipat, Diallylmaleat, Allylmethacrylat, Butandioldiacrylat oder Triallylcyanurat, oder nachvernetzende Comonomere, beispielsweise Acrylamidoglykolsäure (AGA), Methylacrylamidoglykolsäuremethylester (MAGME), N-Methylolacrylamid (NMA), N-Methylolmethacrylamid, N-Methylolallylcarbamat, Alkylether wie der Isobutoxyether oder Ester des N-Methylolacrylamids, des N-Methylolmethacrylamids und des N-Methylolallylcarbamats.

Diese Vinylester-Polymerisate sind im Handel erhältlich oder können in bekannter Weise mittels Polymerisation 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 40°C bis 100°C durchgeführt und durch Zugabe gängiger Initiatoren radikalisch initiiert. Beispiele für gängige Initiatoren sind Percarbonate wie Cyclohexylperoxidicarbonat, Azoinitiatoren 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 kann das Lösungsmittel sowie gegebenenfalls überschüssiges Monomer und Regler abdestilliert werden.

Die Umesterung bzw. Verseifung der Vinylester-Polymerisate erfolgt in an sich bekannter Weise, zum Beispiel nach dem Band- oder Kneterverfahren, im Alkalischen oder Sauren unter Zugabe von Säure oder Base. Vorzugsweise wird das Vinylester-Festharz in Alkohol, beispielweise Methanol, unter Einstellen eines Feststoffgehalts von 15 bis 70 Gew.-% aufgenommen. Bevorzugt wird die Umesterung bzw. Hydrolyse im Basischen durchgeführt, beispielsweise durch Zugabe von NaOH, KOH oder $NaOCH_3$. Die Base wird im allgemeinen in einer Menge von 1 bis 5 Mol-% pro Mol Ester-Einheiten eingesetzt. Die Umesterung bzw. Hydrolyse wird bei Temperaturen von 20°C bis 70°C durchgeführt. Nach Abschluss der Umesterung bzw. der Hydrolyse wird das Reaktionsgemisch gegebenenfalls neutralisiert, das Lösungsmittel abdestilliert und der Polyvinylalkohol wird als Pulver oder Granulat erhalten. Der Polyvinylalkohol kann aber auch durch eine sukzessive Zugabe von Wasser, während das Lösungsmittel abdestilliert wird, als wässrige Lösung gewonnen werden.

Als vollverseifte Polyvinylester bezeichnet man dabei solche Polymerisate, deren Hydrolysegrad > 96 Mol-% ist. Als teilverseifte Polyvinylester sind solche zu verstehen, mit einem Hydrolysegrad ≥ 70 Mol-% und ≤ 96 Mol-%. Die teil- oder vollverseiften Vinylesterpolymerisate haben vorzugsweise einen Hydrolysegrad von 70 Mol-% bis 99.9 Mol-%, besonders bevorzugt von 90 Mol-% bis 99.9 Mol-%. Die Viskosität des Polyvinylalkohols (DIN 53015, Methode nach Höppler; 4 %-ige Lösung in Wasser) beträgt 1 bis 40 mPas, vorzugsweise 1 bis 30 mPas, und dient als Maß für das Molekulargewicht und für den Polymerisationsgrad der teil- oder vollverseiften Polyvinylester. Der Polymerisationsgrad des eingesetzten Polyvinylalkohols ist vorzugsweise mindestens 100.

Zur Acetalisierung wird Acetaldehyd eingesetzt, welcher auch in der Form seiner Halb- bzw. Vollacetale bzw. seiner Aldehyd-Hydrate eingesetzt werden kann. Die Zugabemenge an Acetaldehyd richtet sich dabei nach dem erwünschten Acetalisierungsgrad. Üblicherweise wird bei dem erfindungsgemäßen Verfahren ein Überschuss an Acetaldehyd gegenüber der theoretischen Menge eingesetzt. Vorzugsweise beträgt der Acetalisierungsgrad > 83 Mol-%.

Zur Acetalisierung werden die teil- oder vollverseiften Polyvinylester vorzugsweise in wässrigem Medium aufgenommen. Üblicherweise wird ein Festgehalt der wässrigen Lösung von 4 bis 30 Gew.-% eingestellt. Die Acetalisierung erfolgt in Gegenwart von sauren Katalysatoren wie Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure oder Phosphorsäure. Der Gehalt an saurem Katalysator richtet sich dabei nach der gewünschten Reaktionsgeschwindigkeit, der katalytischen Wirkung des Katalysators, dem gewünschten Acetalisierungsgrad und der angestrebten Produktreinheit. Bei der Verwendung von Salzsäure hat sich ein Gehalt an saurem Katalysator von mehr als 2 Gew.-% Salzsäure bezogen auf den gesamten Reaktionsansatz aber von weniger als 12 Gew.-% Salzsäure bezogen auf den gesamten Reaktionsansatz als vorteilhaft erwiesen. Besonders vorteilhaft für das erfindungsge-

mäße Verfahren war ein Gehalt von 3 bis 8 Gew.-% Salzsäure, bezogen auf den gesamten Reaktionsansatz.

Die Acetalisierung kann dabei auf verschiedene Weisen durchgeführt werden: Es können Polyvinylalkohol, saurer Katalysator und Wasser vorgelegt und der Acetaldehyd zum Start der Reaktion mit verschiedenen Dosierraten zugegeben werden. Darüber hinaus ist es auch möglich nur Teile des Polyvinylalkohols und/oder des Wassers und/oder des sauren Katalysators vorzulegen, den Aldehyd und die restlichen Mengen an Polyvinylalkohol und/oder Wasser und/oder saurem Katalysator in verschiedenen Dosierraten und auch zu unterschiedlichen Zeiten zuzugeben. Genauso kann der saure Katalysator zur Auslösung der Acetalisierung zu einem Teil der Reaktanden Polyvinylalkohol, Wasser und Acetaldehyd oder zur gesamten Menge der Reaktanden Polyvinylalkohol, Wasser und Acetaldehyd in verschiedenen Dosierraten zugegeben werden.

Zum Start der Reaktion wird die Reaktionsmischung auf eine Temperatur T_1 von $0°C \leq T_1 \leq +20°C$, vorzugsweise von $+2°C \leq T_1 \leq +16°C$ abgekühlt. Die Acetalisierungsreaktion wird durch Zugabe des Acetaldehyds, bzw. dessen Halb- oder Vollacetal gestartet. Vorzugsweise wird der Ansatz 0,5 bis 4 Stunden in diesem Temperaturbereich gehalten.

Anschließend wird der Ansatz auf eine Temperatur T_2 von $> +40°C$, vorzugsweise $\geq +45°C$, besonders bevorzugt $+40°C < T_2 < +55°C$ oder $+45°C \leq T_2 \leq +50°C$ erwärmt und 0,05 bis 4 Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Wir konnten in unseren Untersuchungen feststellen, dass bei einer Acetalisierung mit Acetaldehyd die Korngröße sehr wohl über die Temperatur T_2 beeinflusst werden kann. So gelingt es bei Temperaturen T_2 von mehr als +40°C Produkte mit einem Acetalisierungsgrad > 80 Mol-%, vorzugsweise > 83 Mol-% und mit einer mittleren Korngröße von $\geq$ 100 µm zu erhalten, unabhängig davon wo die Temperatur T_1 eingestellt war. Wesentlich ist, dass die Acetalisierung in einem geschlossenen System ohne Gasaustausch mit der Umgebung durchgeführt wird.

Das feste Reaktionsprodukt wird durch Filtration und nachgeschaltetem Waschschritt isoliert. Zur Stabilisierung und Neutralisation vorhandener Säurereste können ferner Alkalien zugesetzt werden. Während der Fällung und der Nachbehandlung kann mit Emulgatoren gearbeitet werden, um die wässrige Suspension des Polyvinylacetacetals zu stabilisieren. Die mittlere Korngröße des damit erhaltenen Polyvinylacetacetals beträgt $\geq$ 100 µm, vorzugsweise von 100 bis 300 µm.

Durch die gröbere Kornform weist das erfindungsgemäße Polyvinylacetacetal eine höhere Schüttdichte, deutlich weniger Staubanteil und eine verbesserte Rieselfähigkeit auf. Dies alles ist vorteilhaft für niedrigere Transportkosten, bessere Lagerkapazitätsausnutzung und eine vereinfachte Handhabung in der Zubereitung von Lösungen des Polyvinylacetacetals. Die gröberen Produktpartikel neigen auch weniger zur Agglomeration in Lösemitteln und daher ist auch die Auflösegeschwindigkeit des Polyvinylacetacetals deutlich verbessert.

Die hochacetalisierten, grobkörnigen Polyvinylacetacetale eignen sich insbesondere für die Verwendung als Bindemittel in Druckfarben. Geeignete Druckfarbenformulierungen sind dem Fachmann bekannt und enthalten im allgemeinen 5 bis 50 Gew.-% Pigmentanteil, beispielsweise Diazo- oder Phthalocyanin-Pigmente, 4 bis 25 Gew.-% Polyvinylacetal-Bindemittel und Lösungsmittel, beispielsweise Alkohole wie Ethanol oder Ester wie Ethylacetat. Gegebenenfalls können noch weitere Zusatzstoffe wie Verzögerer, Haftvermittler, Weichmacher und andere Additive, wie beispielsweise Füllstoffe oder Wachse, enthalten sein.

Auch für Verbundsicherheitsglas und Glasverbunde, Hochsicherheitsglas oder Scheibenfolien sind die hochacetalisierten, grobkörnigen Polyvinylacetacetale sehr gut geeignet.

Die hochacetalisierten, grobkörnigen Polyvinylacetacetale können ferner als Bindemittel in Lacken auf wässriger Basis oder

auf Basis von organischen Lösungsmitteln vorteilhafte Verwendung finden, beispielsweise als Bindemittel für die Innenbeschichtung von Dosen. Weitere Einsatzgebiete der hochacetalisierten, grobkörnigen Polyvinylacetacetale sind die Verwendung als Bindemittel in Korrosionsschutzmitteln. Weiter sind die hochacetalisierten, grobkörnigen Polyvinylacetacetale auch als Bindemittel in der Keramikindustrie, speziell als Bindemittel für keramische Grünkörper, geeignet. Zu nennen ist auch der Einsatz als Bindemittel für Keramikpulver und Metallpulver im Spritzguß (powder injection molding).

Die hochacetalisierten, grobkörnigen Polyvinylacetacetale können ferner als Bindemittel für photografische Filme Verwendung finden. Gewinnbringend lassen sie sich insbesondere als Bindemittel für photothermografische Materialien einsetzen, wie thermische Übertragungsfolien (heat transfer sheet). Solche Folien bestehen im Allgemeinen aus einer Substratfolie und einer thermischen Übertragungsschicht, worin das Polyvinylacetacetal als Bindemittel eingesetzt wird.

Die nachfolgenden Beispiele dienen zur weiteren Erläuterung der Erfindung, ohne diese in irgendeiner Weise einzuschränken: Alle Beispiele wurden auf 100 kg gesamte Reaktionsmasse normiert.

Beispiel 1:

In einem geschlossenen Reaktor wurden eine wässrige Lösung von 5,2 kg eines vollverseiften Polyvinylalkohols, Viskosität 2,9 mPas (DIN 53015; Methode nach Höppler; 4 %-ige wässrige Lösung; Polymerisationsgrad 320; Mw ca. 14000; Hydrolysegrad 97,8 mol%) in 73,7 kg Wasser mit 18 kg 20 %-iger Salzsäurelösung vorgelegt. Die Vorlage wurde unter Rühren auf +10°C (Temperatur T_1) abgekühlt. Anschließend wurden in einem Zeitraum von 30 Minuten 3,2 kg Acetaldehyd zugegeben. Nach 40 Minuten weiterer Reaktionszeit bei +10°C wurde die Temperatur über einen Zeitraum von 180 Minuten auf 50°C erhöht und diese Temperatur T_2 für weitere 180 Minuten gehalten. Daraufhin wurde das Produkt filtriert und solange mit destilliertem Wasser gewa-

schen, bis das Filtrat neutral reagierte. Anschließend erfolgte die Trocknung bis zu einem Festgehalt von mindestens 98 Gew.-%.
Es wurde ein weißes, pulverförmiges Polyvinylacetacetal mit 11,9 Gew.-% Vinylalkohol-Einheiten erhalten. Der Acetalisierungsgrad betrug 83,7 Mol-% und die mittlere Korngröße lag bei 120 µm. Das Produkt war klar in 95 %-igem Ethanol und Methylethylketon (MEK) löslich

Beispiel 2:

In einem geschlossenen Reaktor wurden eine wässrige Lösung von 6,5 kg eines vollverseiften Polyvinylalkohols, Viskosität 3,4 mPas (DIN 53015; Methode nach Höppler; 4 %-ige wässrige Lösung; Polymerisationsgrad 400; Mw ca. 18000; Hydrolysegrad 97,9 mol%) in 55,2 kg Wasser mit 34,5 kg 20 %-iger Salzsäurelösung vorgelegt. Die Vorlage wurde unter Rühren auf +16°C (Temperatur T_1) abgekühlt. Anschließend wurden in einem Zeitraum von 30 Minuten 3,8 kg Acetaldehyd zugegeben. Nach 60 Minuten weiterer Reaktionszeit bei +16°C wurde die Temperatur über einen Zeitraum von 300 Minuten auf 50°C erhöht und diese Temperatur T_2 für weitere 5 Minuten gehalten. Daraufhin wurde das Produkt filtriert, mit destilliertem Wasser gewaschen und in Wasser resuspendiert. Vorhandene Reste des sauren Katalysators wurden mit NaOH neutralisiert. Schließlich wurde das Produkt erneut abfiltriert, erneut mit destilliertem Wasser gewaschen und anschließend erfolgte die Trocknung bis zu einem Festgehalt von mindestens 98,5 Gew.-%.
Es wurde ein weißes, pulverförmiges Polyvinylacetacetal mit 11,0 Gew.-% Vinylalkohol-Einheiten erhalten. Der Acetalisierungsgrad betrug 84,8 Mol-% und die mittlere Korngröße lag bei 110 µm. Das Produkt war klar in 95 %-igem Ethanol und Methylethylketon (MEK) löslich.

Beispiel 3:

In einem geschlossenen Reaktor wurden eine wässrige Lösung von 5,5 kg eines vollverseiften Polyvinylalkohols, Viskosität 5,4 mPas (DIN 53015; Methode nach Höppler; 4 %-ige wässrige Lösung; Polymerisationsgrad 850; Mw ca. 38000; Hydrolysegrad

98,1 Mol-%) in 56,2 kg Wasser mit 34,5 kg 20 %-iger Salzsäurelösung vorgelegt. Die Vorlage wurde unter Rühren auf +14°C (Temperatur T_1) abgekühlt. Anschließend wurden in einem Zeitraum von 30 Minuten 3,8 kg Acetaldehyd zugegeben. Nach 60 Minuten weiterer Reaktionszeit bei +14°C wurde die Temperatur über einen Zeitraum von 300 Minuten auf 50°C erhöht und diese Temperatur T_2 für weitere 5 Minuten gehalten. Daraufhin wurde das Produkt filtriert, mit destilliertem Wasser gewaschen und in Wasser resuspendiert. Vorhandene Reste des sauren Katalysators wurden mit NaOH neutralisiert. Schließlich wurde das Produkt erneut abfiltriert, erneut mit destilliertem Wasser gewaschen und anschließend erfolgte die Trocknung bis zu einem Festgehalt von mindestens 98,5 Gew%.
Es wurde ein weißes, pulverförmiges Polyvinylacetacetal mit 10,2 Gew.-% Vinylalkohol-Einheiten erhalten. Der Acetalisierungsgrad betrug 85,8 Mol-% und die mittlere Korngröße lag bei 110 µm. Das Produkt war klar in 95 %-igem Ethanol und Methylethylketon (MEK) löslich.

Beispiel 4:

In einem geschlossenen Reaktor wurden eine wässrige Lösung von 5,4 kg eines vollverseiften Polyvinylalkohols, Viskosität 5,4 mPas (DIN 53015; Methode nach Höppler; 4 %-ige wässrige Lösung; Polymerisationsgrad 850; Mw ca. 38000; Hydrolysegrad 98,1 Mol-%) in 58,4 kg Wasser mit 32,5 kg 20 %-iger Salzsäurelösung vorgelegt. Die Vorlage wurde unter Rühren auf +7°C (Temperatur T_1) abgekühlt. Anschließend wurden in einem Zeitraum von 30 Minuten 3,7 kg Acetaldehyd zugegeben. Nach 40 Minuten weiterer Reaktionszeit wurde die Temperatur über einen Zeitraum von 280 Minuten auf 50°C erhöht und diese Temperatur T_2 für weitere 10 Minuten gehalten. Daraufhin wurde das Produkt filtriert, mit destilliertem Wasser gewaschen und in Wasser resuspendiert. Vorhandene Reste des sauren Katalysators wurden mit NaOH neutralisiert. Schließlich wurde das Produkt erneut abfiltriert, erneut mit destilliertem Wasser gewaschen und anschließend erfolgte die Trocknung bis zu einem Festgehalt von mindestens 98,5 Gew.-%.

Es wurde ein weißes, pulverförmiges Polyvinylacetacetal mit 11,6 Gew.-% Vinylalkohol-Einheiten erhalten. Der Acetalisierungsgrad betrug 84,1 Mol-% und die mittlere Korngröße lag bei 155 µm. Das Produkt war klar in 95 %-igem Ethanol und Methylethylketon (MEK) löslich.

Vergleichsbeispiel 1:

In einem geschlossenen Reaktor wurden eine wässrige Lösung von 5,8 kg eines vollverseiften Polyvinylalkohols, Viskosität 3,4 mPas (DIN 53015; Methode nach Höppler; 4 %-ige wässrige Lösung; Polymerisationsgrad 400; Mw ca. 18000; Hydrolysegrad 97,9 Mol-%) in 60,4 kg Wasser mit 30 kg 20 %-iger Salzsäurelösung vorgelegt. Die Vorlage wurde unter Rühren auf +10°C (Temperatur T_1) abgekühlt. Anschließend wurden in einem Zeitraum von 30 Minuten 3,8 kg Acetaldehyd zugegeben. Nach 40 Minuten weiterer Reaktionszeit wurde die Temperatur über einen Zeitraum von 180 Minuten auf 30°C erhöht und diese Temperatur T_2 für weitere 150 Minuten gehalten. Daraufhin wurde das Produkt filtriert und solange mit destilliertem Wasser gewaschen, bis das Filtrat neutral reagierte. Anschließend erfolgte die Trocknung bis zu einem Festgehalt von mindestens 98 Gew.-%.
Es wurde ein weißes, pulverförmiges Polyvinylacetacetal mit 11,5 Gew.-% Vinylalkohol-Einheiten erhalten. Der Acetalisierungsgrad betrug 84,2 Mol-% und die mittlere Korngröße lag bei 40 µm. Das Produkt war klar in 95 %-igem Ethanol und Methylethylketon (MEK) löslich.

Vergleichsbeispiel 2 (Beispiel B-8 in EP 0 271 861 A2):

In einem Reaktor wurden eine wässrige Lösung von 6,2 kg eines vollverseiften Polyvinylalkohols(Polymerisationsgrad 500; Hydrolysegrad 98,8 Mol-%) in 78,1 kg Wasser mit 11,7 kg 35 %-iger Salzsäurelösung vorgelegt. Die Vorlage wurde auf +11°C (Temperatur T_1) abgekühlt. Anschließend wurden 4,0 kg Acetaldehyd zugegeben. Nach 30 Minuten trat die Fällung auf und die Reaktion wurde bei einer Temperatur T_2 von +30°C 180 Minuten lang fortgesetzt. Daraufhin wurde das Produkt mit Wasser gewaschen und neutralisiert.

Es wurde ein Polyvinylacetacetal mit einem Acetalisierungsgrad von 75,0 Mol-% erhalten und die mittlere Korngröße lag bei 40 µm.

Vergleichsbeispiel 3 (Vergleichsbeispiel B-5 in EP 0 271 861 A2):

In einem Reaktor wurden eine wässrige Lösung von 5,8 kg eines vollverseiften Polyvinylalkohols(Polymerisationsgrad 2400; Hydrolysegrad 98,8 Mol-%) in 78,1 kg Wasser mit 17,2 kg 35 %-iger Salzsäurelösung vorgelegt. Die Vorlage wurde auf +11°C (Temperatur T_1) abgekühlt. Anschließend wurden 3,8 kg Acetaldehyd zugegeben. Nach 120 Minuten trat die Fällung auf und die Reaktion wurde bei einer Temperatur T_2 von +50°C 180 Minuten lang fortgesetzt. Daraufhin wurde das Produkt mit Wasser gewaschen und neutralisiert.
Es wurde ein Polyvinylacetacetal mit einem Acetalisierungsgrad von 71,5 Mol-% erhalten und die mittlere Korngröße lag bei 60 µm. Das Produkt war in Methylethylketon (MEK) unlöslich.

In der folgenden Tabelle 1 sind die wichtigsten Ansatzdaten und die wichtigsten analytischen Ergebnisse der Beispiele und Vergleichsbeispiele zur besseren Anschaulichkeit zusammengefasst.
Die Beispiele 1 bis 4 belegen, dass man bei der Herstellung von Polyvinylacetacetal, unabhängig von der Temperatur T_1 bei der die Acetalisierung ausgelöst wird, durch die Fortsetzung der Reaktion bei einer Temperatur T_2 von > +40°C in einem geschlossenen Reaktor eine mittlere Korngröße von $\geq$ 100 µm und einen Acetalisierungsgrad von > 80 Mol-% erreichen kann. Die Produkte sind alle in Methylethylketon klar löslich.
Das Vergleichsbeispiel 1 zeigt, dass bei einer vergleichbaren Rezeptur und ähnlichen Reaktionsführung wie in den Beispielen 1, 2 und 4, aber bei einer Temperatur T_2 von +30°C, in einem geschlossenen Reaktor, zwar ein hoher Acetalisierungsgrad von 84.2 Mol-%, aber dennoch nur ein relativ feines Korn von 40 µm mittlerer Korngröße erhalten werden kann.
Das Vergleichsbeispiel 2 (= Beispiel B-8 in EP 0 271 861 A2) zeigt, dass in einem nicht geschlossenen Reaktor bei ver-

gleichbarer Rezeptur und ähnlichen Reaktionsführung wie in den Beispielen 1, 2, 4 und dem Vergleichsbeispiel 1 kein Acetalisierungsgrad > 80 Mol-% erreicht werden kann und die Temperatur T_2 von +30°C eine relativ feine Kornform von 40 µm bedingt.

Das Vergleichsbeispiel 3 (= Vergleichsbeispiel B-5 in EP 0 271 861 A2) zeigt, dass in einem nicht geschlossenen Reaktor bei einer Temperatur T_2 von +50°C weder ein hoher Acetalisierungsgrad > 80 Mol-% noch eine mittlere Korngröße von $\geq$ 100 µm erreichbar ist.

Tabelle 1:
Zusammenfassung der Beispiele und Vergleichsbeispiele

	PVOH		PVOH	HCl	AA	T_1	T_2	t_2	AG	KG	MEK
	PG	HG	Gew%	Gew%	Gew%	°C	°C	min	Mol%	µm	
Bsp 1	320	97.8	5.2	3.6	3.2	10	50	180	83.7	120	L
Bsp 2	400	97.9	6.5	6.9	3.8	16	50	5	84.8	110	L
Bsp 3	850	98.1	5.5	6.9	3.8	14	50	5	85.8	110	L
Bsp 4	850	98.1	5.4	6.5	3.7	7	50	10	84.1	155	L
Vbsp 1	400	97.9	5.8	6.0	3.8	10	30	150	84.2	40	L
Vbsp 2	500	98.8	6.2	4.1	4.0	11	30	180	70.8	40	k.A.
Vbsp 3	2400	98.8	5.8	6.0	3.8	11	50	180	71.5	60	UL

PVOH = Polyvinylalkohol
PG = Polymerisationsgrad
HG = Hydrolysegrad in Mol-%
AA = Acetaldehyd
t_2 = Zeit bei T_2
AG = Acetalisierungsgrad
KG = Mittlere Korngröße
MEK = Löslichkeit in MEK (L=löslich, UL = nicht löslich)

Patentansprüche:

1. Hochacetalisierten, grobkörnige Polyvinylacetale mit einem Acetalisierungsgrad von > 80 Mol-% und einer mittleren Korngröße von $\geq$ 100 µm erhältlich mittels Acetalisierung von teil- oder vollverseiften Polyvinylestern mit einem Hydrolysegrad von $\geq$ 70 Mol-% mit Acetaldehyd, dadurch gekennzeichnet, dass die Acetalisierung bei einer Temperatur T_1 von 0°C $\leq$ T_1 $\leq$ +20°C eingeleitet wird und anschließend bei einer Temperatur T_2 von > +40°C fortgesetzt wird, wobei die Temperatur T_2 über einen Zeitraum von 0,05 bis 4 Stunden gehalten wird und die Acetalisierung in einem geschlossenen Reaktor durchgeführt wird.

2. Verfahren zur Herstellung von hochacetalisierten, grobkörnigen Polyvinylacetale mit Acetalisierungsgrad von > 80 Mol-%, und einer mittleren Korngröße von $\geq$ 100 µm mittels Acetalisierung von teil- oder vollverseiften Polyvinylestern mit einem Hydrolysegrad von $\geq$ 70 Mol-% mit Acetaldehyd, dadurch gekennzeichnet, dass die Acetalisierung bei einer Temperatur T_1 von 0°C $\leq$ T_1 $\leq$ +20°C eingeleitet wird und anschließend bei einer Temperatur T_2 von > +40°C fortgesetzt wird, wobei die Temperatur T_2 über einen Zeitraum von 0,05 bis 4 Stunden gehalten wird und die Acetalisierung in einem geschlossenen Reaktor durchgeführt wird.

3. Verfahren zur Herstellung von hochacetalisierten, grobkörnigen Polyvinylacetalen nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Temperatur 40°C < T_2 $\leq$ +55°C.

4. Verfahren zur Herstellung von hochacetalisierten, grobkörnigen Polyvinylacetalen nach Anspruch 2 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Acetalisierung ohne Gasaustausch mit der Umgebung durchgeführt wird.

5. Verwendung von hochacetalisierten, grobkörnigen Polyvinylacetalen nach Anspruch 1 als Bindemittel in Druckfarben.

6. Verwendung von hochacetalisierten, grobkörnigen Polyvinylacetalen nach Anspruch 1 als Bindemittel in Lacken und Korrosionsschutzmitteln.

7. Verwendung von hochacetalisierten, grobkörnigen Polyvinylacetalen nach Anspruch 1 als Bindemittel für keramische Grünkörper, Keramikpulver und Metallpulver.

8. Verwendung von hochacetalisierten, grobkörnigen Polyvinylacetalen nach Anspruch 1 als Bindemittel für photographische Filme.

9. Verwendung von hochacetalisierten, grobkörnigen Polyvinylacetalen nach Anspruch 1 als Bindemittel für photothermografische Materialien.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2007/055079

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. 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)
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	EP 1 384 731 A1 (KURARAY CO [JP]) 28 January 2004 (2004-01-28) cited in the application paragraphs [0026] - [0033], [0110], [0111], [0125], [0126]; examples VAP-9b,VAP-17b; tables 7,14,16	1,5-9
A	JP 06 228227 A (SEKISUI CHEMICAL CO LTD) 16 August 1994 (1994-08-16) abstract	1-4

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family 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	Date of mailing of the international search report
22 August 2007	31/08/2007

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
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	Giani, Elena

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2007/055079

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1384731 A1	28-01-2004	CN 1495205 A	12-05-2004
		DE 60302726 T2	03-08-2006
		US 2004024137 A1	05-02-2004
JP 6228227 A	16-08-1994	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2007/055079

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C08F8/28

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
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, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 1 384 731 A1 (KURARAY CO [JP]) 28. Januar 2004 (2004-01-28) in der Anmeldung erwähnt Absätze [0026] - [0033], [0110], [0111], [0125], [0126]; Beispiele VAP-9b,VAP-17b; Tabellen 7,14,16	1,5-9
A	JP 06 228227 A (SEKISUI CHEMICAL CO LTD) 16. August 1994 (1994-08-16) Zusammenfassung	1-4

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* 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	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
22. August 2007	31/08/2007

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
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	Giani, Elena

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2007/055079

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 1384731 A1	28-01-2004	CN 1495205 A	12-05-2004
		DE 60302726 T2	03-08-2006
		US 2004024137 A1	05-02-2004
JP 6228227 A	16-08-1994	KEINE	