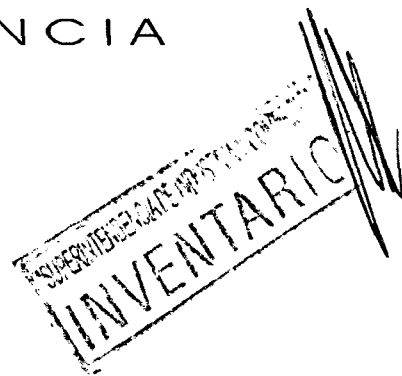




Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

Organización CSA Ltda



SOLICITUD

PATENTE DE INVENCION

2000 - 32228

21. EXPEDIENTE No.

54. TITULO

PROCESO MEJORADO PARA PRODUCIR POLIMEROS

AROMATICOS DE MONOVINILIDENO DE PESO MOLECULAR

ALTO Y COMPOSICIONES POLIMODALES

51. CLASIFICACION INTERNACIONAL

C08 F 220/06

71. SOLICITANTE

THE DOW CHEMICAL COMPANY

DOMICILIO

Midland, Estado de Michigan, Estados Unidos de América

74. APODERADO

EMILIO FERRERO

Código No. 1092

22. SANTAFE DE BOGOTA, D.C.

00 05 05

202038.



T. 00 32228

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO
Radicación : 00032228 00000000 Folios: 61
Fecha (AMD): 2000-05-05 11:04:38
Tramite : 002 PATENTES D 1 REGISTRO/ 411 PRESENTAC
Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

TO: 01 ACTUACION: 01

DATOS DEL SOLICITANTE

THE DOW CHEMICAL COMPANY

(71) Nombres y Apellidos o Razón Social

No. de identificación

Representante Legal (Persona Jurídica)

País de Domicilio

Estados Unidos de América

Departamento o Estado

Dirección

Michigan 48640

2030 Dow Center, Abbot Road,

Ciudad

Midland

(74) DATOS DEL APODERADO

Nombre

EMILIO FERRERO

Dirección y Domicilio

Carrera 4 No. 72-35 Piso 4o.,

BOGOTA, COLOMBIA

Ciudad

DATOS DEL INVENTOR

(72) Nombre del Inventor (es)

1- William C. PIKE

2- Duane B. PRIDDY

3- James M. ROE

4- Jose M. REGO

Identificación

1- 2816 Ronan Street, Midland, Michigan 48642, Estados Unidos.

Dirección

2- 6004 Camelot Court, Midland, Michigan 48640, Estados Unidos.

3- 4608 Forestview Drive, Midland, Michigan 48642, Estados Unidos.

4- Vlasstraat 31, Heikant, Hulst, Holanda.

Ciudad

DATOS DE LA PATENTE DE INVENCION

(54) Título de la Invención

**PROCESO MEJORADO PARA PRODUCIR POLIMEROS
AROMATICOS DE MONOVINILIDENO DE PESO MOLECULAR
ALTO Y COMPOSICIONES POLIMODALES**

PRIORIDAD REIVINDICADA

SI ☒

NO ☐

TIPO DE PRIORIDAD

ANDINA ☐

UNIONISTA ☒

(33) País

Fecha

No. Solicitud

US.

07 de Mayo de 1999

60/132.968

Convención de París.

Para Publicar a los

☐ 6 meses

☐ 12 meses

☒ 18 meses a partir de la fecha de la presente solicitud

Colo: 00286-801-107-9

IB/MRM-Id-1289

510 CLASIFICACION INTERNACIONAL

008 7 220/06

- 4 MAYO 2000

RESUMEN CON EL OBJETO Y LA FINALIDAD DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a un proceso mejorado para producir polímeros aromáticos de monovinilideno de peso molecular alto y composiciones polimodales a través de polimerización de radical libre de un monómero aromático de vinilo en presencia de un ácido vinílico, en donde la mejora comprende neutralizar el ácido después de la producción de la cantidad deseada de polímero aromático de monovinilideno de alto peso molecular agregando una base.

ANEXOS DE LA SOLICITUD

Certificado de Existencia y Representación Legal cuando el solicitante sea Persona Jurídica	☒
Los poderes debidamente otorgados, o mención de su protocolización ante la SIC	☒
Recibo de la tasa respectiva <i>por v/r de \$608.000=</i>	☒
Recibo de la tasa por concepto de excedente de palabras en la publicación	☐
Si se reivindica prioridad Andina:	
Copia de la primera solicitud	☐
Traducción oficial	☐
Si se reivindica prioridad Unionista:	
Copia certificada de la primera solicitud: <i>Wortkameniana No. 60/132.968</i>	☒
Nota: Debe presentarse dentro de los tres (3) meses, contados a partir de la fecha de radicación de la solicitud posterior	
Traducción simple	☒
Capítulo descriptivo	☒
Dibujos, planos necesarios	☐
Capítulo reivindicatorio	☒
Tarjeta archivo propietarios según formato	☒
Tarjeta archivo temático según formato	☒
Extracto para publicación según formato	☒
Arte final 12 x 12 cms Y 6x6 cms	☐
Otros Documentos	☐

SOLICITO LA CONCESION DE LA PATENTE DE INVENCION Y DECLARO QUE LA INVENCION ES NUEVA Y DE MI PROPIEDAD

FIRMA

Emilio Ferrero

NOMBRE EMILIO FERRERO

CC. 438.019 de Usaquén

T.P.No. 31.929

2

PROCESO MEJORADO PARA PRODUCIR POLIMEROS AROMATICOS
DE MONOVINILIDENO DE PESO MOLECULAR ALTO Y
COMPOSICIONES POLIMODALES

5

DESCRIPCION DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a un proceso para producir polímeros aromáticos de monovinilideno de peso molecular alto y composiciones de polímero aromático de monovinilideno de peso molecular polimodales.

Los polímeros aromáticos de monovinilideno de peso molecular promedio en peso alto (Mw) han sido previamente producidos a través de polimerización de radical libre en presencia de un ácido vinílico que tiene un pKa menor que dos como se describe en patente de E.U.A. 5,145,924, y patente de E.U.A. 5,962,605 y patente de E.U.A. 5,948,874. La polimerización de radical libre típicamente es conducida en presencia de un iniciador. Sin embargo, es bien conocido en la técnica que en cierto punto durante la polimerización, el iniciador es agotado y la polimerización térmica ocurre a menos que se agregue un iniciador adicional. Durante la polimerización térmica del monómero aromático de vinilo, la conversión se hace difícil debido a la presencia del ácido y se producen fracciones de bajo peso molecular, como se enseña en J. Phys. Org. Chem. (1995) 8, p. 301. Además, la presencia de ácido durante la polimerización térmica cataliza la formación de 1-feniltetralina, un subproducto,

como se describe en Polymer (1992) 33, p. 3055. A las altas temperaturas utilizadas para incrementar la conversión en ausencia del iniciador, 1-feniltetralina se forma rápidamente en presencia de ácido y debe ser removida de la composición de polímero.

5 Las composiciones de polímero aromático de monovinilideno de peso molecular polimodales, en donde la composición de polímero comprende más de un peso molecular promedio en peso distinto, han sido previamente producidas en un número de formas, incluyendo el mezclado y polimerización in situ. El mezclado de dos polímeros que
10 tienen diferentes pesos moleculares ofrece un alto grado de control, pero es ineficiente debido a la adición del paso de combinación. La patente de E.U.A. 4,585,825 describe una composición bimodal, sin embargo, el polímero de peso molecular alto es producido a bajas temperaturas y a bajas velocidades de conversión, que requieren de
15 tiempos de reacción muy largos. La patente de E.U.A. 5,962,605 y patente de E.U.A. 5,948,874 describen composiciones bimodales producidas utilizando polimerización de radical libre, en donde el polímero de peso molecular alto es producido en presencia de un ácido vinílico teniendo un pKa menor que 2.0, y se produce un
20 polímero de peso molecular bajo agregando el iniciador y un agente de transferencia de cadena a la mezcla de reacción conteniendo el polímero de alto peso molecular. Sin embargo, la presencia del ácido vinílico retrasa la velocidad de polimerización y continúa reforzando la producción de polímero de peso molecular alto, requiriendo así
25 grandes cantidades de agente de transferencia de cadena con el fin

(7)
(7)

(7)

de producir el polímero de peso molecular bajo.

Por lo tanto, es altamente deseable proporcionar un proceso mejorado para producir polímeros aromáticos de monovinilideno de peso molecular alto, el cual no requiera de iniciadores adicionales, y
5 reduzca la formación de subproducto; y para proporcionar un proceso mejorado para producir composiciones polimodales, comprendiendo dichos polímeros de alto peso molecular, que no requiera de grandes cantidades de agentes de transferencia de cadena con el fin de hacer un polímero de peso molecular bajo.

10 La presente invención es un proceso mejorado para producir un polímero aromático de monovinilideno de alto peso molecular, en donde un monómero aromático de vinilo es radicalmente polimerizado en forma libre en presencia de un ácido vinílico teniendo un pKa a 25°C menor que 2.0, en donde la mejora comprende:

15 Neutralizar el ácido vinílico, después de la producción de la cantidad deseada del polímero de alto peso molecular, con una cantidad suficiente de base, de manera que substancialmente todo el ácido es neutralizado, y continuar la polimerización de radical libre en ausencia del ácido vinílico, bajo condiciones de manera que se
20 produce un polímero aromático de monovinilideno (al) alto peso molecular adicional.

En otra modalidad, la presente invención es un proceso mejorado para producir composiciones polimodales de polímero aromático de monovinilideno de peso molecular, en donde un
25 monómero aromático de vinilo es polimerizado radicalmente en forma

libre en presencia de un ácido vinílico teniendo un pKa a 25°C menor que 2.0, para producir un polímero aromático de monovinilideno de alto peso molecular y se produce un polímero aromático de monovinilideno de bajo peso molecular en un paso subsecuente, en
5 donde la mejora comprende:

Neutralizar el ácido vinílico, después de la producción de la cantidad deseada del polímero de alto peso molecular, con una cantidad suficiente de una base, de manera que substancialmente todo el ácido es neutralizado, y continuar la polimerización de
10 radical libre en ausencia del ácido vinílico, bajo condiciones de manera que se produce un polímero aromático de monovinilideno teniendo un peso molecular bajo.

Este proceso puede producir polímeros de monovinilideno de alto peso molecular con una conversión elevada sin la formación de
15 sub-productos o fracciones de peso molecular bajo importantes. También ofrece un mejor control de los pesos moleculares del polímero dentro de la composición bimodal y no tiene las desventajas de la técnica anterior.

Los polímeros aromáticos de monovinilideno pueden ser
20 producidos a través de la polimerización de radical libre de los monómeros aromáticos de vinilo. Los monómeros aromáticos de vinilo para utilizarse de acuerdo con la presente invención incluyen, pero no se limitan a, aquellos monómeros aromáticos de vinilo previamente conocidos para utilizarse en procesos de polimerización,
25 tales como aquellos ilustrados en la patente de E.U.A. 4,666,987,

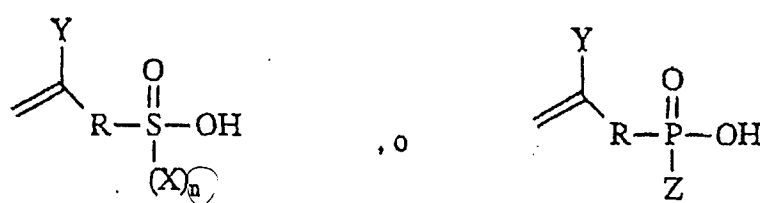
patente de E.U.A. 4,572,819 y patente de E.U.A. 4,585,825. De preferencia, el monómero es de la fórmula:



en donde R es hidrógeno o metilo, Ar es fenilo, halofenilo, alquilfenilo o alquilhalofenilo, en donde cualquier grupo alquilo
10 contiene de 1 a 6 átomos de carbono. El término halofenilo se refiere a un fenilo substituido con uno o dos átomos de halógeno, el término alquilfenilo se refiere a un fenilo substituido con uno o dos grupos alquilo, y el término alquilhalofenilo se refiere a fenilo substituido con 1 o 2 grupos alquilo, los cuales contienen un substituyente
15 halógeno o a un fenilo substituido con un halógeno y con un substituyente alquilo. Muy preferiblemente, Ar es fenilo o alquilfenilo, siendo muy preferido el fenilo. Además, la polimerización puede ser conducida en presencia de elastómero predisuelto para preparar productos que contienen hule modificado o
20 injertado, ejemplos de los cuales se describen en patente de E.U.A. 3,123,655, patente de E.U.A. 3,346,520, patente de E.U.A. 3,639,522, y patente de E.U.A. 4,409,369.

El catalizador de ácido utilizado en el proceso de la presente invención puede ser cualquier ácido que tenga un pKa a 25°C menor
25 que 2. El pKa es utilizado para expresar el grado de disociación de ácidos en agua, y es el logaritmo negativo (a la base 10) de la

constante de equilibrio, K_a . Dichos catalizadores de ácido incluyen, pero no se limitan a, 2-sulfoetilmacrilato (SEM), ácido acrilamidopropansulfónico (AMPS), 2-sulfopropilmacrilato, ácido metansulfónico, ácido alcanforsulfónico, ácido p-toluensulfónico, 5 ácido fosfórico, ácido sulfúrico, o mezclas de los mismos. Preferiblemente, el catalizador de ácido es un ácido sulfónico vinil-funcional o ácido fosfónico vinil-funcional de las fórmulas:



10

en donde X es O y n es ya sea 0 o 1; Y es H, metilo o fenilo; Z es alquilo de $\text{C}_1\text{-C}_6$, arilo u O-Y; y R es $-\text{C}(=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}(\text{Y})-$, fenilo o un enlace directo. Ejemplos de dichos ácidos incluyen 2-sulfoetilmacrilato (SEM), ácido vinilfosfónico (VPA), 2-sulfopropilmacrilato (SPM), ácido estirensulfónico (SSA), ácido 15 estirenfosfónico (SPA), ácido 4-vinilbencilfosfónico (VBPA), 2-sulfoetilacrilato (SEA), ácido α -fenilvinilfosfónico (PVPA), o mezclas de los mismos, el ácido vinílico muy preferido siendo SEM. Estos ácidos son conocidos y están comercialmente disponibles o pueden 20 hacerse a través de los procesos descritos en patente de E.U.A. 4,529,559.

El catalizador de ácido puede ser dispersado en ácido (met)acrílico o su éster, antes de combinarse con el monómero

aromático de vinilo. El término ácido (met)acrílico se refiere ya sea a un ácido metacrílico o a un ácido acrílico. Un éster de ácido (met)acrílico puede ser cualquier éster de C_1 - C_8 de ácido metacrílico o ácido acrílico. Por consiguiente, a través de la solicitud, cualquier enseñanza que se refiera a ácido (met)acrílico también puede ser aplicada a un éster del mismo. El ácido (met)acrílico actúa como un dispersante reactivo, copolimerizándose en la cadena de polímero aromático de vinilo durante la polimerización, de manera que no contamina el polímero o la corriente de recirculación volátil. El ácido (met)acrílico también sirve como un regulador de pH para catalizadores de ácido muy fuertes. Ya que pueden ser agregados estireno sin iniciar la polimerización catiónica. El catalizador de ácido generalmente comprende de 0.1 a 75% en peso de una mezcla de catalizador de ácido/ácido (met)acrílico típicamente de 0.5, preferiblemente de 1, de preferencia de 5 y muy preferiblemente de 10 a 75, típicamente 70, de preferencia 65, preferiblemente a 60 y muy preferiblemente a 50% en peso de la mezcla de catalizador de ácido/ácido (met)acrílico.

La cantidad de la mezcla de catalizador de ácido/ácido (met)acrílico presente en la polimerización depende de la concentración del catalizador de ácido en la mezcla. Típicamente, el catalizador de ácido está presente en la polimerización en cantidades de manera que se produce un polímero de peso molecular alto sin afectar en forma apreciable y adversamente en las propiedades del polímero. La cantidad del catalizador de ácido

necesario dependerá del catalizador de ácido particular utilizado. Se ha encontrado que se obtienen buenos resultados cuando la relación (pKa X peso molecular de catalizador de ácido)/(concentración del catalizador de ácido en ppm basado en el monómero aromático de vinilo) es de 0.01, de preferencia de 0.05, preferiblemente de 0.08 a 1, muy preferiblemente de a 0.5, y de preferencia a 0.3. En el caso de sales de ácido, esto se podría basar en el pKa del componente de ácido de la sal. En general, los catalizadores de ácido con valores de pKa superiores estarán presentes en cantidades mayores que los catalizadores de ácido con valores de pKa inferiores. Generalmente, el catalizador de ácido estará presente en una cantidad de 1, típicamente de 5, de preferencia de 10, preferiblemente de 15 y muy preferiblemente de 25 ppm a 1000, típicamente a 950, de preferencia a 900, preferiblemente a 850 y muy preferiblemente a 800 ppm, basado en la cantidad de monómero aromático de vinilo. Se pueden utilizar ácidos vinílicos que contengan azufre en cantidades que producirán un polímero de (lato) peso molecular sin iniciar la polimerización catiónica. Si la cantidad de ácidos de vinilo que contiene azufre es demasiado grande, el ácido iniciará la polimerización catiónica, lo cual producirá polímeros de peso molecular bajo, por ejemplo, menores que 20,000 Mw. La polimerización catiónica puede ser, por lo tanto, detectada por la formación de fracciones de bajo peso molecular dentro del polímero de alto peso molecular producido. Típicamente, cantidades de 1, de preferencia de 5, preferiblemente de 10, muy preferiblemente de 15 a

500 ppm, de preferencia a 400, preferiblemente a 300 y muy preferiblemente a 100 ppm de un ácido vinílico que contiene azufre está presente, basado en la cantidad del monómero aromático de vinilo. Los ácidos vinílicos que contienen fósforo pueden estar
5 presentes en cantidades mayores y no se sabe que inicien la polimerización catiónica. Típicamente, cantidades de 500 a 20,000 ppm del ácido vinílico que contiene fósforo están presentes, de preferencia de 600 a 15,000, preferiblemente de 800 a 10,000 y muy preferiblemente de 1,000 a 5,000 ppm basado en la cantidad del
10 monómero aromático de vinilo.

La polimerización de radical libre para producir un polímero aromático de monovinilideno de peso molecular alto opcionalmente puede ser conducida en presencia de un compuesto de radical libre estable, nitroxilo, como se describe en "Narrow Polydispersity
15 Polystyrene by a Free-Radical Polymerization Process-Rate Enhancement", Macromolecules 1994, 27, pág. 7228-7229. Los compuestos de radical nitroxilo típicos incluyen 2,2,6,6-tetrametil-1-piperidiniloxi y 3-carboxi-2,2,5,5-tetrametil-1-pirrolidiniloxi. Las cantidades típicas del radical libre estable nitroxilo son de 10 ppm, a
20 2,000 ppm basado en la cantidad del monómero aromático de vinilo.

Un iniciador de radical libre puede ser utilizado en la polimerización de radical libre para producir el polímero de alto peso molecular. Los iniciadores típicos incluyen compuestos azo y peróxidos. Los peróxidos ilustrativos incluyen peroxibenzoato de ter-
25 butilo, peroxioctoato de ter-butilo, peróxido de di-ter-butilo, peróxido

de dibenzoilo, peróxido de dilauroilo, 1,1-bis-ter-peroxiciclohexano, 1,1-bis-ter-butilperoxi-3,3,5-trimetilciclohexano y peróxido de dicumilo.

Además, se puede utilizar un solvente en el proceso de la presente invención. Los solventes representativos incluyen hidrocarburos aromáticos y aromáticos sustituidos, tales como benceno, etilbenceno, tolueno, xileno, o similares; alifáticos saturados de cadena recta o ramificada sustituidos o no sustituidos de 5 o más átomos de carbono, tales como heptano, hexano, octano, o similares; hidrocarburos alicíclicos o alicíclicos sustituidos teniendo 5 o 6 átomos de carbono, tales como ciclohexano; y similares. Los solventes preferidos incluyen aromáticos sustituidos, siendo muy preferidos etilbenceno, tolueno y xileno. Si se emplea, el solvente generalmente es empleado en una cantidad de hasta 35% en peso, de preferencia de 2 a 25% en peso, basado en el peso total de la solución.

La polimerización puede ser conducida a cualquier temperatura a la cual se producirá un polímero de alto peso molecular. Las temperaturas de polimerización adecuadas son de 80 a 170°C, de preferencia de 110°C a 160°C, siendo muy preferida de 115 a 150°C.

Una vez que se logra el nivel deseado de polímero de alto peso molecular, se agrega una base a la mezcla de reacción del polímero aromático de monovinilideno de peso molecular alto y monómeros sin reaccionar y otros componentes opcionales. Típicamente, la base se agrega a un nivel de conversión de monómero aromático de vinilo de

20 a 60%, de preferencia de entre 25 y 55 y muy preferiblemente de entre 30 y 50%.

De preferencia, la base es un material que fácilmente se disuelve en el monómero aromático de vinilo o solvente orgánico, o
5 suficientemente se puede dispersar y/o se puede emulsificar dentro de un monómero aromático de vinilo, de manera que se puede lograr la neutralización del ácido. Las bases útiles para la presente invención incluyen cualquier base que neutralizará el catalizador de ácido utilizado. Las bases típicas incluyen sales metálicas tales
10 como estearato de zinc, estearato de calcio y estearato de sodio, aminas tales como trioctilamina, imidazolenos tales como laurilimidazoleno, y amoniaco.

La cantidad de base agregada típicamente es de al menos un equivalente molar a la cantidad de ácido presente en la
15 polimerización. En otras palabras, por lo menos un mol de base se agrega por cada mol de ácido presente. Generalmente, se agrega un exceso con el fin de reducir la cantidad de tiempo requerida para la neutralización total. De preferencia, se agregan al menos 1.2 equivalentes molares de la base, preferiblemente al menos 1.25 y
20 muy preferiblemente al menos 1.3 equivalentes molares.

La base puede ser agregada en cualquier forma, la cual adecuadamente neutralizará el ácido después de la adición a la reacción de polimerización. Las formas típicas incluyen líquido neto, gas, baño de fusión caliente, una solución en polímero aromático de
25 monovinilideno o solvente orgánico, una lechada, dispersión o

emulsión. En una modalidad, la base se agrega como una lechada de base, polímero aromático de monovinilideno y solvente.

Después de la adición de la base, la polimerización se continúa térmicamente para producir un polímero aromático de monovinilideno de peso molecular alto adicional. La polimerización térmica típicamente se conduce a una temperatura más alta con el fin de incrementar la velocidad de polimerización. Típicamente, la temperatura para la polimerización térmica estará de entre 140 y 170°C. Este proceso produce un polímero aromático de monovinilideno de alto peso molecular, monomodal. Monomodal se refiere a la distribución de peso molecular promedio en peso del polímero teniendo un pico de peso molecular promedio en peso distinto cuando se evalúan diferentes fracciones de conversión del polímero producido, pero no necesariamente se refiere a un polímero que tenga una polidispersidad de 1.

El Mw del polímero monomodal típicamente será de 250,000 a 400,000, de preferencia de 250,000 a 350,000, preferiblemente de 250,00 a 330,000 y muy preferiblemente 300,000 a 330,000. El Mw definido dentro de la presente especificación se refiere a un Mw medido utilizando cromatografía de penetración en gel (GPC).

En otro aspecto de la presente invención, un polímero aromático de monovinilideno de peso molecular bajo es producido después del polímero de peso molecular alto, con el fin de producir una composición polimodal. Una composición polimodal se refiere a la distribución de peso molecular promedio en peso de polímero

14
teniendo más de un pico de peso molecular promedio en peso
distinto cuando se evalúan diferentes fracciones de conversión del
polímero producido. En este proceso, la base es agregada a la
reacción de polimerización una vez que se produce el nivel deseado
5 de polímero aromático de monovinilideno de peso molecular alto.
Típicamente, la base es agregada a un nivel de conversión de
monómero aromático de vinilo de 20 a 60%, de preferencia de entre
25 y 55 y muy preferiblemente de entre 30 y 50%. Después de la
neutralización con ácido, la polimerización se continúa bajo
10 condiciones de manera que se produce un polímero de peso
molecular bajo. Esto se logra a través de varios métodos conocidos
por aquellos expertos en la técnica, incluyendo control de
temperatura y uso de agentes de transferencia de cadena y/o
iniciadores.

15 Si se utiliza un iniciador para producir el polímero de peso
molecular bajo, el iniciador puede ser cualquier iniciador o mezcla de
iniciadores, que polimericen el monómero sin reaccionar en la mezcla
conteniendo el polímero de peso molecular alto. El iniciador puede
ser cualquier iniciador de radical libre como se discutió previamente,
20 y de preferencia es un iniciador de peróxido tal como peroxibenzoato
de ter-butilo, peroxiectoato de ter-butilo, peróxido de di-ter-butilo,
peróxido de dibenzoilo, peróxido de dilauroilo, 1,1-bis-ter-butil
peroxiciclohexano, 1,1-bis-ter-butilperoxi-3,3,5-trimetilciclohexano y
peróxido de dicumilo. Las cantidades típicas de 10 ppm a 2,000 ppm,
25 basado en la cantidad del monómero aromático de vinilo.

Opcionalmente, se pueden utilizar agentes de transferencia de cadena en la preparación del polímero de peso molecular bajo. Los agentes de transferencia de cadena adecuados incluyen agentes de transferencia de cadenas comunes conocidos en la técnica tales como mercaptanos. Preferiblemente, el agente de transferencia de cadena es n-dodecilmercaptano o terpinolina. Las cantidades típicas de agentes de transferencia de cadena son de 10 ppm a 4,000 ppm, basado en la cantidad del monómero aromático de vinilo.

El peso molecular del polímero de peso molecular alto puede ser seleccionado de acuerdo con el Mw deseado de la composición polimodal y de preferencia es de 300,000 a 2,000,000, preferiblemente de 350,000 a 1,500,000 y muy preferiblemente de 400,000 a 800,000.

El Mw deseado del polímero de peso molecular bajo también es una materia de selección y depende del Mw deseado de la composición bimodal y las propiedades deseadas. De preferencia, el Mw es de 50,000 a 200,000.

La cantidad de polímero de peso molecular alto presente en la composición polimodal puede seleccionarse de acuerdo con las propiedades deseadas de la composición polimodal. Típicamente, de 1 a 99%, de preferencia de 5 a 55% y muy preferiblemente de 10 a 30% del polímero de peso molecular alto está presente.

El Mw promedio de las composiciones polimodales depende del Mw de los polímeros contenidos dentro de la composición. El Mw promedio de la composición bimodal de esta modalidad de la

presente invención de preferencia es de 120,000 a 600,000, preferiblemente de 130,000 a 500,000 y muy preferiblemente de 140,000 a 400,000.

La composición que contiene tanto polímeros aromáticos de
5 vinilo de peso molecular alto como bajo puede ser cualquier combinación de dos polímeros aromáticos de vinilo, pero de preferencia es una mezcla de polímeros que tenga la misma composición (es decir, homopolímeros de las mismas unidades monoméricas o copolímeros teniendo las mismas unidades
10 comonoméricas en las relaciones similares). Muy preferiblemente, ambos polímeros son poliestireno.

Un proceso preferido para la producción de la composición bimodal es un proceso de polimerización continua, en donde un grupo de varias zonas de reacción distintas dentro de uno o más
15 reactores son utilizadas en serie para crear los polímeros de peso molecular diferente. Las diferentes zonas son mantenidas a las temperaturas deseadas y suministradas con reactivos apropiados necesarios para producir las cantidades deseadas de polímero teniendo los pesos moleculares especificados, de manera que se
20 producen composiciones polimodales.

En un proceso preferido, una zona de polimerización temprana es mantenida, de manera que se produce un polímero de peso molecular alto, mientras que una zona posterior recibe la mezcla de reacción de la zona previa, incluyendo el polímero de peso molecular
25 alto, y es suministrada con la base para neutralizar el ácido. Esta

última zona es suministrada con reactivos adicionales, incluyendo un iniciador y/o un agente de transferencia de cadena, y de otra manera se mantiene de manera que produce un polímero de peso molecular bajo en presencia del polímero de peso molecular alto previamente producido, una mezcla de los dos componentes siendo obtenida de esta manera. Usualmente, el reactor o zona de producción de polímero de peso molecular alto temprana esta a una temperatura más baja que el reactor o zona de producción de polímero de peso molecular bajo subsecuente.

Las composiciones bimodales que contienen polímeros de peso molecular alto y peso molecular bajo son útiles para una variedad de aplicaciones incluyendo cartón de espuma, lámina de espuma, moldeo por inyección y extrusión.

Otros aditivos de polímero tradicionales pueden ser incluidos en el proceso de la presente invención, incluyendo plastificantes y agentes de liberación de molde.

Los siguientes ejemplos se proporcionan para ilustrar la presente invención. Los ejemplos no están destinados a limitar el alcance de la presente invención y no deben ser así interpretados. Las cantidades son en partes en peso o porcentajes en peso a menos que se indique otra cosa.

EJEMPLO 1

Un recipiente de polimerización de 2.5 litros equipado con un agitador superior, un recipiente de adición, y una entrada de

98

nitrógeno, se cargo con 1425 gramos de monómero de estireno, 75 gramos de etilbenceno y 0.0075 gramos de una mezcla de 50/50 de sulfoetilmecrilato (SEM)/ácido metacrílico (MAA). El reactor es presurizado a 2-3 barías de calibre y se utilizó el siguiente perfil de temperatura para la polimerización:

Zona de temperatura	Temperatura, °C	Tiempo para alcanzar la temperatura en cada zona (horas)
I	22-113	1.0
II	113-135	1.0
III	135-140	0.75
IV	140-145	0.75
V	145-150	0.75
VI	150-155	0.75

Se tomaron muestras a 2, 4 y 5 horas y se midieron para porcentaje de sólidos (conversión) y el peso molecular, utilizando cromatografía de penetración en gel (GPC).

Se agregó estearato de zinc como una lechada de 9.5% de poliestireno, 5% en peso de estearato de zinc, y 85.5% en peso de etilbenceno en una cantidad de 933 ppm de estearato de zinc, basado en el peso total de la mezcla de reacción en las operaciones 2-4. (Se utiliza un exceso de estearato de zinc debido a su función adicional como un agente de liberación de molde).

La operación 1 se completó sin ninguna adición de base a la reacción de polimerización.

La operación 2 se completó con la adición de estearato de zinc a la alimentación original de reactivos.

La operación 3 se completó con la adición de estearato de zinc después de 2 horas de polimerización.

La operación 4 se completó con la adición de estearato de zinc después de 2.5 horas de polimerización, a un nivel de 100 ppm de
5 estearato de zinc basado en el peso total de la mezcla de reacción.

La operación 5 se completó con la adición de trioctilamina después de 2.5 horas de polimerización, a un nivel de 550 ppm basado en el peso total de la mezcla de reacción.

La operación 6 se completó con la adición de laurilimidazoleno
10 después de 2.5 horas de polimerización, a un nivel de 2000 ppm basado en el peso total de la mezcla de reacción.

La operación 7 se completó con la adición de una solución al 0.5% de amoniaco en etilbenceno después de 2.5 horas de polimerización, a un nivel de 25 ppm de amoniaco basado en el peso
15 total de la mezcla de reacción.

Los resultados se listan en el Cuadro II.

Cuadro II

Operación	Temperatura (°C)	Tiempo (horas)	% de Sólidos	Mw
1*	137	2.2	23.8	377,800
	148	4	54	420,300
	156	5	62	397,400
2*	138	2.45	30.5	296,100
	147	3.73	55.7	281,800
	155	5	73.5	263,800
3	136	2.33	20.7	441,900
	145	3.42	43.8	351,600
	154	4.83	66.7	311,400
4	114	2	5.7	615,500
	149	4	50.9	345,800
	156	5	71.3	311,500
5	136	2	12.04	540,200
	150	4	54.89	346,100
	155	5	72.71	305,800
6	136	2	11.89	482,400
	150	4	54.59	350,100
	155	5	74.45	304,200
7	131	2	17.86	432,700
	147	4	58.00	299,500
	141	5	72.15	280,700

*Ejemplos Comparativos

La operación 1 es un ejemplo comparativo para mostrar una polimerización sin la neutralización del ácido vinílico, en donde solamente se obtiene un polímero de Mw alto.

La operación 2 es un ejemplo comparativo para mostrar una polimerización el efecto sobre el Mw cuando la base está presente desde el inicio de la polimerización. No se obtiene ningún polímero de alto Mw.

Las operaciones 3-7 son ejemplos para producir composiciones

de Mw bimodales neutralizando el ácido vinílico después de haber producido un polímero de Mw alto, y en donde el polímero de Mw bajo es subsecuentemente producido.

REIVINDICACIONES -

22
polimerizado por
radicales libres

1.- Un proceso mejorado para producir un polímero aromático de monovinilideno de peso molecular alto, en donde un monómero aromático de vinilo es radicalmente polimerizado en forma libre en presencia de un ácido vinílico obteniendo un pKa a 25°C menor que 2.0, en donde la mejora comprende:

neutralizar el ácido vinílico, después la producción de la cantidad deseada de polímero de alto peso molecular, con una cantidad suficiente de base, de manera que substancialmente todo el ácido es neutralizado, y continuar la polimerización de radical libre en ausencia del ácido vinílico, bajo condiciones de manera que se produce un polímero aromático de monovinilideno de peso molecular alto, adicional.

2.- Un proceso mejorado para producir composiciones de polímero aromático de monovinilideno de peso molecular polimodales, en donde un monómero aromático de vinilo es radicalmente polimerizado en forma libre en presencia de un ácido vinílico obteniendo un pKa a 25°C menor que 2.0, para producir un polímero aromático de monovinilideno de alto peso molecular y un polímero aromático de monovinilideno de bajo peso molecular es producido en un paso subsecuente, en donde la mejora comprende:

neutralizar el ácido vinílico, después la producción de la cantidad deseada de polímero de alto peso molecular, con una cantidad suficiente de base, de manera que substancialmente todo el

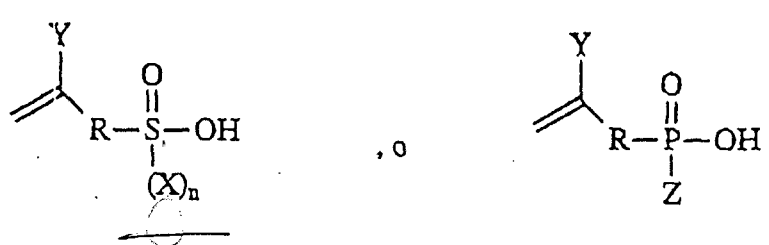
NO

20
NO

?

ácido es neutralizado, y continuar la polimerización de radical libre en ausencia del ácido vinílico, bajo condiciones de manera que se produce un polímero aromático de monovinilideno teniendo un peso molecular bajo.

5 3.- El proceso de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, en donde el catalizador de ácido es un ácido sulfónico vinil-funcional o fosfónico vinil-funcional, de la fórmula:



10

en donde X es O y n es ya sea 0 ó 1; Y es H, metilo o fenilo; Z es alquilo de C1-C6, arilo u O-Y; y R es -C(=O)CH2CH(Y)-, -C(=O)NHCH2CH(Y)-, fenilo o un enlace directo.

4.- El proceso de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, en donde el ácido vinílico es 2-sulfoetilmacrilato, ácido acrilamidopropansulfónico, 2-sulfopropilmacrilato, ácido estirensulfónico o 2-sulfatoetilmacrilato.

5.- El proceso de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, en donde el monómero aromático de vinilo es estireno.

20 6.- El proceso de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, en donde la base se selecciona del grupo que consiste de estearato de zinc, estearato de calcio, estearato de sodio, trioctilamina, laurilimidazoleno y amoniaco.

7.- El proceso de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, en donde la base es agregada en una cantidad de al menos 1 equivalente molar a la cantidad de ácido.

8.- El proceso de acuerdo con la reivindicación 2, en donde
5 el polímero aromático de vinilo de peso molecular alto y el polímero aromático de vinilo de peso molecular bajo ambos son poliestireno.

9.- El proceso de acuerdo con la reivindicación 8, en donde el poliestireno de peso molecular alto tiene un Mw de 500,000 a 2,000,000 y el poliestireno de peso molecular bajo tiene un Mw de
10 50,000 a 200,000.

10.- El proceso de acuerdo con la reivindicación 2, en donde el polímero de Mw bajo es producido en presencia de un agente de transferencia de cadena.

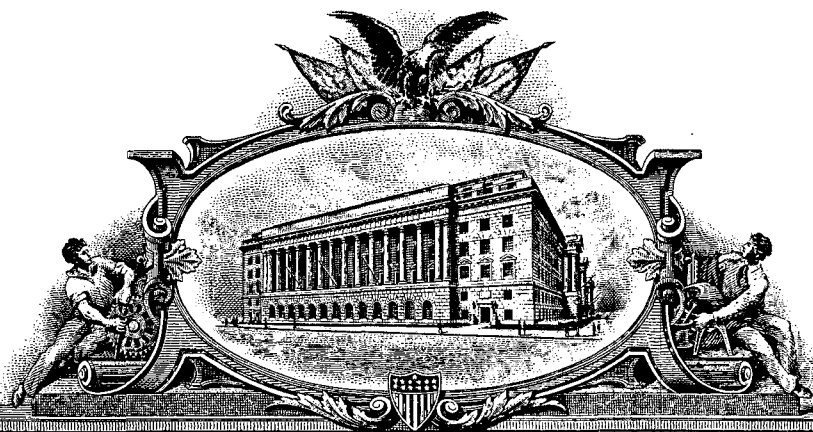
11.- El proceso de acuerdo con la reivindicación 10, en donde
15 el agente de transferencia de cadena es n-dodecilmercaptano.

RESUMEN

La presente invención es un proceso mejorado para producir polímeros aromáticos de monovinilideno de peso molecular alto y composiciones polimodales a través de polimerización de radical libre de un monómero aromático de vinilo en presencia de un ácido vinílico, en donde la mejora comprende neutralizar el ácido después de la producción de la cantidad deseada de polímero aromático de monovinilideno de alto peso molecular agregando una base.

26
29

PA 228022



THE UNITED STATES OF AMERICA

TO ALL TO WHOM THESE PRESENTS SHALL COME:

UNITED STATES DEPARTMENT OF COMMERCE

United States Patent and Trademark Office

March 30, 2000

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

APPLICATION NUMBER: 60/132,968

FILING DATE: May 07, 1999



**By Authority of the
COMMISSIONER OF PATENTS AND TRADEMARKS**

**P. SWAIN
Certifying Officer**

LMZ:css

PROVISIONAL APPLICATION COVER SHEET

A PROV

This is a request for filing a PROVISIONAL APPLICATION under 35 CFR 1.53 (c).

Docket Number		44538	Type a plus sign (+) inside this box	+
INVENTOR(s)/APPLICANT(s)				
LAST NAME	FIRST NAME	MIDDLE INITIAL	RESIDENCE (CITY AND EITHER STATE OR FOREIGN COUNTRY)	
Pike	William	C.	2816 Ronan Avenue, Midland, MI 48642	
Priddy	Duane	B.	6004 Camelot Court, Midland, MI 48642	
Roe	James	M.	4608 Forestview Drive, Midland, Michigan 48642	
Rego	Jose	M.	Vlasstraat, 31, Heikant, Hulst, The Netherlands	
TITLE OF THE INVENTION (280 characters max)				
AN IMPROVED PROCESS FOR PRODUCING HIGH MOLECULAR WEIGHT MONOVINYLDENE AROMATIC POLYMERS AND POLYMODAL COMPOSITIONS				
CORRESPONDENCE ADDRESS				
Stephen S. Grace THE DOW CHEMICAL COMPANY Patent Department P. O. Box 1967 Midland, MI 48641-1967				
STATE	Michigan	ZIP CODE	48641-1967	COUNTRY United States of America
ENCLOSED APPLICATION PARTS (check all that apply)				
☒ Specification Number of Pages 20 ☐ Small Entity Statement				
☐ Drawing(s) Number of Sheets _____ ☐ Other (specify)				
METHOD OF PAYMENT (check one)				
☐ A check or money order is enclosed to cover the Provisional filing fees		PROVISIONAL FILING FEE AMOUNT		\$150.00
☒ The Commissioner is hereby authorized to charge filing fees and credit Deposit Account Number: 04-1512				

The invention was made by an agency of the United States Government or under a contract with an agency of the United States Government

☒ No☐ Yes, the name of the U.S. Government agency and the Government contract number are:

Respectfully submitted,

Date: May 7, 1999

Tai-Sam Choo

Tai-Sam Choo
Registration No. 28,370
Phone: (517) 636-8133EXPRESS MAIL MAILING NO.: E L089081505
DATE OF DEPOSIT: May 7, 1999☐ Additional inventors are being named on separately numbered sheets attached hereto

PROVISIONAL APPLICATION FILING ONLY

28
81

AN IMPROVED PROCESS FOR PRODUCING HIGH MOLECULAR WEIGHT
MONOVINYLLIDENE AROMATIC POLYMERS AND POLYMODAL
COMPOSITIONS

BACKGROUND OF THE INVENTION

5 The present invention relates to a process for
producing high molecular weight monovinylidene aromatic
polymers and polymodal molecular weight monovinylidene
aromatic polymer compositions.

High weight average molecular weight (Mw)
10 monovinylidene aromatic polymers have been previously
produced by free radical polymerization in the presence of
a vinyl acid have a pKa of less than 2 as disclosed in
U.S. 5,145,924, which is incorporated herein by reference
and in copending applications 08/806,764 and 09/065,974.
15 The free radical polymerization is typically conducted in
the presence of an initiator. However, it is well known
in the art that at some point during the polymerization,
the initiator is expended and thermal polymerization
occurs unless additional initiator is added. During
20 thermal polymerization of vinyl aromatic monomer,
conversion becomes difficult due to the presence of the
acid and low Mw fractions are produced, as taught in *J.*
Phys. Org. Chem (1995) 8, p. 301. Additionally, the
presence of acid during thermal polymerization catalyzes
25 the formation of 1-phenyltetralin, a by-product, as
described in *Polymer* (1992) 33, p. 3055. At the high
temperatures used to increase conversion in the absence of
initiator, 1-phenyltetralin forms rapidly in the presence
of acid and must be removed from the polymer composition.

30 Polymodal molecular weight monovinylidene aromatic
polymer compositions, wherein the polymer composition
comprises more than one distinct weight average molecular

56/050" 89622709

29
32

weight, have previously been produced in a number of ways including blending and in situ polymerization. Blending two polymers having different molecular weights offers a high degree of control, but is inefficient due to the addition of the compounding step. U.S. Patent No. 4,585,825 discloses a bimodal composition, however, the high molecular weight polymer is produced at low temperatures and low conversion rates which require very long reaction times. Copending U.S. applications 08/806,764, and 09/065,974, herein incorporated by reference, disclose bimodal compositions produced using free radical polymerization, characterized in that high molecular weight polymer is produced in the presence of a vinyl acid having a pKa of less than 2.0, and low molecular weight polymer is produced by adding initiator and chain transfer agent to the reaction mixture containing high molecular weight polymer. However, the presence of the vinyl acid retards the polymerization rate and continues to encourage high molecular weight polymer production, thus requiring large amounts of chain transfer agent in order to produce the low molecular weight polymer.

Therefore, it remains highly desirable to provide an improved process to produce high molecular weight monovinylidene aromatic polymers, which does not require additional initiators, and reduces by-product formation; and to provide an improved process to produce polymodal compositions comprising such high molecular weight polymers which does not require large amounts of chain transfer agent in order to make a low molecular weight polymer.

60132968-1450799

30
33

SUMMARY OF THE INVENTION

The present invention is an improved process for producing a high molecular weight monovinylidene aromatic polymer, wherein a vinyl aromatic monomer is free
5 radically polymerized in the presence of a vinyl acid having a pKa at 25°C of less than 2.0, wherein the improvement comprises:

neutralizing the vinyl acid, after the production of the desired amount of high molecular weight polymer, with a
10 sufficient amount of base such that substantially all of the acid is neutralized, and continuing the free radical polymerization in the absence of the vinyl acid, under conditions such that additional high molecular weight monovinylidene aromatic polymer is produced.

15 In another embodiment, the present invention is an improved process for producing polymodal molecular weight monovinylidene aromatic polymer compositions, wherein a vinyl aromatic monomer is free radically polymerized in the presence of a vinyl acid having a pKa at 25°C of less
20 than 2.0, to produce a high molecular weight monovinylidene aromatic polymer and low molecular weight monovinylidene aromatic polymer is produced in a subsequent step, wherein the improvement comprises:

neutralizing the vinyl acid, after the production of
25 the desired amount of high molecular weight polymer, with a sufficient amount of base such that substantially all of the acid is neutralized, and continuing the free radical polymerization in the absence of the vinyl acid, under conditions such
30 that a monovinylidene aromatic polymer having a low molecular weight is produced.

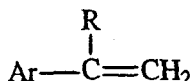
504050 09022709

31
34

This process can produce high molecular weight monovinylidene polymers with increased conversion without by-product formation or significant low molecular weight fractions. It also offers better control of the polymer molecular weights within the polymodal composition and does not have the disadvantages of the prior art.

Detailed Description of the Invention

Monovinylidene aromatic polymers can be produced by free radical polymerization of vinyl aromatic monomers. Vinyl aromatic monomers for use according to the present invention include, but are not limited to, those vinyl aromatic monomers previously known for use in polymerization processes, such as those exemplified in U.S. patents 4,666,987, 4,572,819 and 4,585,825. Preferably, the monomer is of the formula:

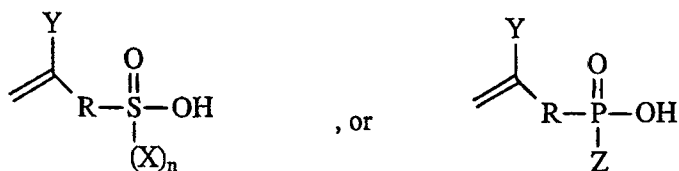


wherein R is hydrogen or methyl, Ar is phenyl, halophenyl, alkylphenyl or alkylhalophenyl, wherein any alkyl group contains 1 to 6 carbon atoms. The term halophenyl refers to a phenyl substituted with one or two halogen atoms, the term alkylphenyl refers to a phenyl substituted with one or two alkyl groups, and the term alkylhalophenyl refers to phenyl substituted with one or two alkyl groups which contain a halogen substituent or to a phenyl substituted with a halogen and an alkyl substituent. More preferably Ar is phenyl or alkylphenyl with phenyl being most preferred. In addition, the polymerization may be conducted in the presence of predissolved elastomer to prepare impact modified, or grafted rubber containing

32
95

products, examples of which are described in USP's 3,123,655, 3,346,520, 3,639,522, and 4,409,369.

The acid catalyst used in the process of the present invention may be any acid having a pKa at 25 °C of less than 2. The pKa is used to express the extent of dissociation of acids in water, and is the negative logarithm (to the base 10) of the equilibrium constant, Ka. Such acid catalysts include, but are not limited to, 2-sulfoethylmethacrylate (SEM), 2-sulfopropylmethacrylate, methanesulfonic acid, camphorsulfonic acid, p-toluenesulfonic acid, phosphoric acid, sulfuric acid, or mixtures thereof. Preferably the acid catalyst is a vinyl functional sulfonic or vinyl functional phosphonic acid of the formulas:



wherein X is O and n is either 0 or 1; Y is H, methyl or phenyl; Z is C₁-C₆ alkyl, aryl or O-Y; and R is -C(=O)CH₂CH(Y)-, -C(=O)NHCH₂CH(Y)-, phenyl or a direct bond. Examples of such acids include 2-sulfoethylmethacrylate (SEM), vinylphosphonic acid (VPA), 2-sulfopropylmethacrylate (SPM), styrenesulfonic acid (SSA), styrene-phosphonic acid (SPA), 4-vinylbenzylphosphonic acid (VBPA), 2-sulfoethylacrylate (SEA), α-phenylvinylphosphonic acid (PVPA), or mixtures thereof, with the most preferred vinyl acid being SEM. These acids are known and are commercially available or can be made by processes as described in U.S. Patent No. 4,529,559 which is incorporated herein by reference.

60133968.050799

33
26

The acid catalyst can be dispersed in a (meth)acrylic acid or ester thereof, before combining with the vinyl aromatic monomer. The term (meth)acrylic acid refers to either a methacrylic acid or an acrylic acid. A

5 (meth)acrylic acid ester would be any C₁-C₈ ester of methacrylic acid or acrylic acid. Accordingly, throughout the application, any teachings referring to (meth)acrylic acid can also be applied to an ester thereof. The (meth)acrylic acid acts as a reactive dispersant,
10 copolymerizing into the vinyl aromatic polymer chain during polymerization such that it does not contaminate the polymer or the volatile recycle stream. The (meth)acrylic acid also serves as a buffer for very strong acid catalysts such that they can be added to styrene
15 without initiating cationic polymerization. The acid catalyst generally comprises from 0.1 to 75 weight percent of the acid catalyst/(meth)-acrylic acid mixture, typically from 0.5, preferably from 1, more preferably from 5, and most preferably from 10 to 75, typically to
20 70, preferably to 65, more preferably to 60, and most preferably to 50 weight percent of the acid catalyst/(meth)-acrylic acid mixture.

The amount of acid catalyst/(meth)acrylic acid mixture present in the polymerization is dependent upon
25 the concentration of the acid catalyst in the mixture. Typically, the acid catalyst is present in the polymerization in amounts such that a high molecular weight polymer is produced without appreciably adversely affecting the properties of the polymer. The amount of
30 acid catalyst needed will depend upon the particular acid catalyst used. It has been found that good results are obtained when the ratio (pKa X acid catalyst molecular weight)/(concentration of the acid catalyst in ppm based on vinyl aromatic monomer) is from 0.01, more preferably

66/050" 8962E109

34
37

from 0.05, most preferably from 0.08, to 1, more preferably to 0.5, and most preferably to 0.3. In the case of acid salts, this would be based on the pKa of the acid component of the salt. In general, acid catalysts of higher pKa values will be present in greater amounts than acid catalysts of lower pKa values. Generally, the acid catalyst will be present in an amount of from 1, typically from 5, preferably from 10, more preferably from 15 and most preferably from 25 ppm to 1000, typically to 950, preferably to 900, more preferably to 850 and most preferably to 800 ppm, based on the amount of vinyl aromatic monomer. Sulfur containing vinyl acids can be used in amounts which will produce a high molecular weight polymer without initiating cationic polymerization. If the amount of sulfur containing vinyl acid is too great, the acid will initiate cationic polymerization which will produce low molecular weight polymers, e.g. less than 20,000 Mw. Cationic polymerization can therefore be detected by the formation of low molecular weight fractions within the high molecular weight polymer produced. Typically, amounts of from about 1, preferably from about 5, more preferably from about 10, most preferably from about 15 to about 500 ppm, preferably to about 400, more preferably to about 300, and most preferably to about 100 ppm of a sulfur containing vinyl acid is present, based on the amount of vinyl aromatic monomer. Phosphorus containing vinyl acids may be present in larger amounts and are not known to initiate cationic polymerization. Typically, amounts of from about 500 to about 20,000 ppm of phosphorus containing vinyl acid is present, preferably from about 600 to about 15,000, more preferably from about 800 to about 10,000 and most preferably from about 1000 to about 5000 ppm based on the amount of vinyl aromatic monomer.

50132968.050799

5 Polydispersity Polystyrene by a Free-Radical
Polymerization Process-Rate Enhancement", *Macromolecules*
1994, 27, pg. 7228-7229. Typical nitroxyl radical
compounds include 2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidinyloxy and
3-carboxy-2,2,5,5-tetramethyl-1-pyrrolidinyloxy. Typical
10 amounts of nitroxyl stable free radical are from 10 ppm to
2000 ppm based on the amount of vinyl aromatic monomer.

15 and peroxides. Exemplary peroxides include tert-
butylperoxybenzoate, tert-butylperoxyoctoate, di-tert-
butylperoxide, dibenzoylperoxide, dilauroylperoxide, 1,1-
bis-tert-butylperoxycyclohexane, 1,1,-bis -tert-
butylperoxy-3,3,5-trimethylcyclohexane and
20 dicumylperoxide.

25 substituted or unsubstituted, straight or branched chain saturated aliphatics of 5 or more carbon atoms, such as heptane, hexane, octane or the like; alicyclic or substituted alicyclic hydrocarbons having 5 or 6 carbon atoms, such as cyclohexane; and the like. Preferred
30 solvents include substituted aromatics, with ethylbenzene, toluene and xylene being most preferred. If employed, the solvent is generally employed in an amount of up to about

36
29

35 weight percent, preferably from about 2 to about 25 weight percent, based on the total weight of the solution.

The polymerization can be conducted at any temperature at which a high molecular weight polymer will be produced. Suitable polymerization temperatures are from about 80°C to about 170°C, preferably from about 110°C to about 160°C, with about 115°C to about 150°C being the most preferred.

Once the desired level of high molecular weight polymer is achieved, a base is added to the reaction mixture of high molecular weight monovinylidene aromatic polymer and unreacted monomer and other optional components. Typically, the base is added at a vinyl aromatic monomer conversion level of from about 20 to about 60 percent, preferably between about 25 and 55 and more preferably between about 30 and 50 percent.

Preferably, the base is a material which is easily dissolved in a vinyl aromatic monomer or organic solvent, or sufficiently dispersible and/or emulsifiable within a vinyl aromatic monomer such that acid neutralization can be achieved. Bases useful for the present invention, include any base which will neutralize the acid catalyst used. Typical bases include metal salts such as zinc stearate, calcium stearate, and sodium stearate, amines such as trioctylamine, imidazolenes such as laurylimidazolene, and ammonia.

The amount of base added is typically at least 1 molar equivalent to the amount of acid present in the polymerization. In other words, at least 1 mole of base is added for each mole of acid present. Generally, an excess is added in order to decrease the amount of time required for full neutralization. Preferably, at least

37
70

1.2 molar equivalents of base are added, more preferably at least 1.25 and most preferably at least 1.3 molar equivalents.

The base can be added in any form which will
5 adequately neutralize the acid upon addition to the polymerization reaction. Typical forms include neat liquid, gas, hot melt, a solution in monovinylidene aromatic polymer or organic solvent, a slurry, dispersion or emulsion. In one embodiment the base is added as a
10 slurry of base, monovinylidene aromatic polymer and solvent.

After addition of the base, the polymerization is continued thermally to produce additional high molecular weight monovinylidene aromatic polymer. The thermal
15 polymerization is typically conducted at a higher temperature in order to increase the polymerization rate. Typically, the temperature for thermal polymerization will be between about 140 and 170° C. This process produces a monomodal high molecular weight monovinylidene aromatic
20 polymer. Monomodal refers to the weight average molecular weight distribution of the polymer as having one distinct weight average molecular weight peak when evaluating different conversion fractions of the polymer produced, but does not necessarily refer to a polymer having a
25 polydispersity of 1.

The Mw of the monomodal polymer will typically be from about 250,000 to about 400,000, preferably from about 250,000 to about 350,000, more preferably from about 250,000 to about 330,000 and most preferably from about
30 300,000 to about 330,000. The Mw defined within the present specification refers to a Mw measured using gel permeation chromatography (GPC).

38
41

In another aspect of the present invention, a low molecular weight monovinylidene aromatic polymer is produced after the high molecular weight polymer, in order to produce a polymodal composition. A polymodal composition refers to the weight average molecular weight distribution of the polymer as having more than one distinct weight average molecular weight peak when evaluating different conversion fractions of the polymer produced. In this process, base is added to the polymerization reaction once the desired level of high molecular weight monovinylidene aromatic polymer is produced. Typically, the base is added at a vinyl aromatic monomer conversion level of from about 20 to about 60 percent, preferably between about 25 and 55 and more preferably between about 30 and 50 percent. After acid neutralization, the polymerization is continued under conditions such that a low molecular weight polymer is produced. This can be accomplished by several methods known to those skilled in the art, including temperature control, and use of chain transfer agents and/or initiators.

If an initiator is utilized to produce the low molecular weight polymer, the initiator may be any initiator or mixture of initiators which will polymerize the unreacted monomer in the mixture containing the high molecular weight polymer. The initiator can be any free radical initiator as discussed previously, and is preferably a peroxide initiator such as tert-butylperoxybenzoate, tert-butylperoxyacetate, di-tert-butylperoxide, dibenzoylperoxide, dilauroylperoxide, 1,1-bis-tert-butyl peroxy-cyclohexane, 1,1-bis-tert-butylperoxy-3,3,5-trimethylcyclohexane and dicumylperoxide. Typical amounts of initiator are from 10

39
72

ppm to 2000 ppm based on the amount of vinyl aromatic monomer.

Optionally, chain transfer agents may be utilized in the preparation of the low molecular weight polymer.

5 Suitable chain transfer agents include common chain transfer agents known in the art such as mercaptans. Preferably, the chain transfer agent is n-dodecylmercaptan or terpinoline. Typical amounts of chain transfer agents are from 10 ppm to 4000 ppm based on the amount of vinyl
10 aromatic monomer.

The molecular weight of the high molecular weight polymer can be selected according to the desired Mw of the polymodal composition and is preferably from about 300,000 to about 2,000,000 more preferably from about 350,000 to
15 about 1,500,000, and most preferably from about 400,000 to about 800,000.

The desired Mw of the low molecular weight polymer is also a matter of choice and is dependent upon the desired Mw of the bimodal composition and the desired properties.
20 Preferably the Mw is from about 50,000 to about 200,000.

The amount of high molecular weight polymer present in the polymodal composition can be selected according to the desired properties of the polymodal composition. Typically, from 1 to 99 percent, preferably from 5 to 55
25 percent, and most preferably from 10 to 30 percent of the high molecular weight polymer is present.

The average Mw of polymodal compositions is dependent upon the Mw of the polymers contained within the composition. The average Mw of the bimodal composition of
30 this embodiment of the present invention is preferably from about 120,000 to about 600,000, more preferably from

60132968-050799

40
43

about 130,000 to 500,000, and most preferably from about 140,000 to 400,000.

The composition containing both high and low molecular weight vinyl aromatic polymers may be any combination of two vinyl aromatic polymers but is preferably a blend of polymers having the same composition (i.e., homopolymers of the same monomeric units or copolymers having the same comonomeric units in the similar ratios). More preferably, both polymers are polystyrene.

A preferred process for the production of the bimodal composition is a continuous polymerization process wherein a group of several distinct reaction zones within one or more reactors are used in series to create the different molecular weight polymers. The different zones are maintained at the desired temperatures and supplied with the appropriate reactants necessary to produce the desired amounts of polymer having the specified molecular weights, such that polymodal compositions are produced.

In a preferred process, an earlier polymerization zone is maintained such that a high molecular weight polymer is produced, while a later zone receives the reaction mixture from the previous zone, including the high molecular weight polymer, and is supplied with the base to neutralize the acid. The later zone is optionally supplied with additional reactants, including an initiator and/or a chain transfer agent, and is otherwise maintained such that it produces a low molecular weight polymer in the presence of the previously produced high molecular weight polymer, a blend of the two components being achieved thereby. Usually, the earlier high molecular weight polymer-producing reactor or zone is at a lower

60432953-050799

41
ry

temperature than the subsequent low molecular weight polymer producing reactor or zone.

Bimodal compositions containing high molecular weight and low molecular weight polymers are useful for a variety of applications including foam board, foam sheet, injection molding, and extrusion.

Other traditional polymer additives may also be included in the process of the present invention, including plasticizers and mold release agents.

The following examples are provided to illustrate the present invention. The examples are not intended to limit the scope of the present invention and they should not be so interpreted. Amounts are in weight parts or weight percentages unless otherwise indicated.

Example 1

A 2.5 liter polymerization vessel equipped with an overhead stirrer, an addition vessel, and a nitrogen inlet is charged with 1425 grams of styrene monomer, 75 grams of ethyl benzene, and 0.0075 grams of a 50/50 mixture of sulfoethylmethacrylate(SEM)/methacrylic acid(MAA). The reactor is pressurized to 2-3 bar gauge and the following temperature profile is used for the polymerization:

Temperature Zone	Temperature °C	Time to reach temp. in each zone (hours)
I	22-113	1.0
II	113-135	1.0
III	135-140	0.75
IV	140-145	0.75
V	145-150	0.75
VI	150-155	0.75

60132968.050799

42-
45

Samples are taken at 2, 4 and 5 hours and are measured for percent solids (conversion) and molecular weight using gel permeation chromatography (GPC).

5 Zinc stearate is added as a slurry of 9.5 weight percent polystyrene, 5 weight percent zinc stearate, and 85.5 weight percent ethyl benzene in an amount of 933 ppm zinc stearate based on the total weight of the reaction mixture in Runs 2-4. (An excess of zinc stearate is used due to its additional function as a mold release agent.)

10 Run 1 is completed without any addition of base to the polymerization reaction.

Run 2 is completed with the addition of zinc stearate to the original feed of reactants.

15 Run 3 is completed with the addition of zinc stearate after 2 hours of polymerization.

Run 4 is completed with the addition of zinc stearate after 2.5 hours of polymerization at a level of 100 ppm zinc stearate based on the total weight of the reaction mixture.

20 Run 5 is completed with the addition of trioctylamine after 2.5 hours of polymerization at a level of 550 ppm based on the total weight of the reaction mixture.

25 Run 6 is completed with the addition of lauryl imidazolene after 2.5 hours of polymerization at a level of 2000 ppm based on the total weight of the reaction mixture.

Run 7 is completed with the addition of a 0.5 % solution of ammonia in ethyl benzene after 2.5 hours of

664050" 8962ETD9

43
#6

polymerization at a level of 25 ppm of ammonia based on the total weight of the reaction mixture.

The results are listed in Table II.

TABLE II

RUN	TEMP (°C)	Time (hours)	% SOLIDS	Mw
1*	137	2.2	23.8	377,800
	148	4	54	420,300
	156	5	62	397,400
2*	138	2.45	30.5	296,100
	147	3.73	55.7	281,800
	155	5	73.5	263,800
3	136	2.33	20.7	441,900
	145	3.42	43.8	351,600
	154	4.83	66.7	311,400
4	114	2	5.7	615,500
	149	4	50.9	345,800
	156	5	71.3	311,500
5	136	2	12.04	540,200
	150	4	54.89	346,100
	155	5	72.71	305,800
6	136	2	11.89	482,400
	150	4	54.59	350,100
	155	5	74.45	304,200
7	131	2	17.86	432,700
	147	4	58.00	299,500
	141	5	72.15	280,700

*Comparative Examples

Run 1 is a comparative example to show a polymerization without neutralization of the vinyl acid wherein only high Mw polymer is obtained.

Run 2 is a comparative example to show the effect on Mw when the base is present from the start of the polymerization. High Mw polymer is not obtained.

Runs 3-7 are examples for producing bimodal Mw compositions by neutralizing the vinyl acid after high Mw polymer has been produced, and wherein low Mw polymer is subsequently produced.

66/050" 8962E F09

44
47

WHAT IS CLAIMED IS:

1. An improved process for producing a high molecular weight monovinylidene aromatic polymer, wherein a vinyl aromatic monomer is free radically polymerized in the presence of a vinyl acid having a pKa at 25°C of less than 2.0, wherein the improvement comprises:

neutralizing the vinyl acid, after the production of the desired amount of high molecular weight polymer, with a sufficient amount of base such that substantially all of the acid is neutralized, and continuing the free radical polymerization in the absence of the vinyl acid, under conditions such that additional high molecular weight monovinylidene aromatic polymer is produced.

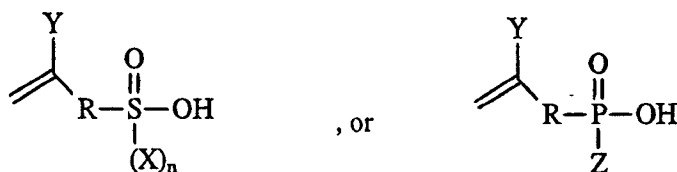
2. An improved process for producing polymodal molecular weight monovinylidene aromatic polymer compositions, wherein a vinyl aromatic monomer is free radically polymerized in the presence of a vinyl acid having a pKa at 25°C of less than 2.0, to produce a high molecular weight monovinylidene aromatic polymer and low molecular weight monovinylidene aromatic polymer is produced in a subsequent step, wherein the improvement comprises:

neutralizing the vinyl acid, after the production of the desired amount of high molecular weight polymer, with a sufficient amount of base such that substantially all of the acid is neutralized, and continuing the free radical polymerization in the absence of the vinyl acid under conditions such that monovinylidene aromatic polymer having a low molecular weight is produced.

662050-8962ET09

45
48

3. The process of Claim 1 or 2 wherein the acid catalyst is a vinyl functional sulfonic or vinyl functional phosphonic acid of the formula:



5 wherein X is O and n is either 0 or 1; Y is H, methyl or phenyl; Z is C1-C6 alkyl, aryl or O-Y; and R is -C(=O)CH₂CH(Y)-, -C(=O)NHCH₂CH(Y)-, phenyl or a direct bond.

4. The process of Claim 3 wherein the vinyl acid is
10 2-sulfoethylmethacrylate, acrylamidopropanesulfonic acid, 2-sulfopropylmethacrylate, styrenesulfonic acid, or 2-sulfatoethylmethacrylate.

5. The process of Claim 1 or 2 wherein the vinyl aromatic monomer is styrene.

15 6. The process of Claim 1 or 2 wherein the base is selected from the group comprising zinc stearate, calcium stearate, sodium stearate, trioctylamine, laurylimidazolene, and ammonia.

7. The process of Claim 1 or 2 wherein the base is
20 added in an amount of at least 1 molar equivalent to the amount of acid.

8. The process of Claim 2 wherein the high
molecular weight vinyl aromatic polymer and the low
molecular weight vinyl aromatic polymer are both
25 polystyrene.

662050" 89526T05

46
*9

9. The process of Claim 8 wherein the high molecular weight polystyrene has a Mw of about 500,000 to about 2,000,000 and the low molecular weight polystyrene has a Mw of about 50,000 to about 200,000.

5 10. The process of Claim 2 wherein the low Mw polymer is produced in the presence of a chain transfer agent.

11. The process of Claim 10 wherein the chain transfer agent is n-dodecylmercaptan.

662050" 8962EFD9

47
50

ABSTRACT OF THE DISCLOSURE

The present invention is an improved process for producing high molecular weight monovinylidene aromatic polymers and polymodal compositions by free radical
5 polymerization of a vinyl aromatic monomer in the presence of a vinyl acid, wherein the improvement comprises neutralizing the acid after production of the desired amount of high molecular weight monovinylidene aromatic polymer by adding a base.

10

50132968-050759

48 57

TRADUCCION: Se traduce la carátula y las reivindicaciones anexas a una copia de la solicitud de patente estadounidense N° 60/132.968, escrita en inglés. Para el invento denominado: **PROCESO MEJORADO PARA PRODUCIR POLIMEROS AROMATICOS DE MONOVINILIDENO DE PESO MOLECULAR ALTO Y COMPOSICIONES POLIMODALES.**

LOS ESTADOS UNIDOS DE AMERICA

A TODOS AQUELLOS A QUIENES LA PRESENTE CONCIERNE

DEPARTAMENTO DE COMERCIO DE LOS ESTADOS UNIDOS

Oficina de Patentes y Marcas de los Estados Unidos

30 de Marzo de 2000

LA PRESENTE ES PARA CERTIFICAR QUE LA ANEXA A ESTA ES UNA COPIA FIEL DE LOS REGISTROS DE LA OFICINA DE PATENTES Y MARCAS DE LOS ESTADOS UNIDOS DE LOS DOCUMENTOS DE LA SOLICITUD DE PATENTE IDENTIFICADA MAS ADELANTE QUE SATISFACEN LOS REQUISITOS PARA QUE SE OTORQUE UNA FECHA DE PRIORIDAD BAJO 35 USC 111.

SOLICITUD NUMERO: 60/132.968

FECHA DE PRESENTACION: 07 de Mayo de 1999

Por la Autoridad del

COMISIONADO DE PATENTES Y MARCAS

(RUBRICA)

P. SWAIN

Funcionario Certificador.

SELLO EN RELIEVE

REIVINDICACIONES -

1.- Un proceso mejorado para producir un polímero aromático de monovinilideno de peso molecular alto, en donde un monómero aromático de vinilo es radicalmente polimerizado en forma libre en presencia de un ácido vinílico obteniendo un pKa a 25°C menor que 2.0, en donde la mejora comprende:

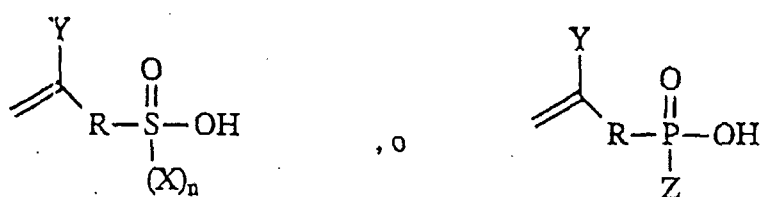
neutralizar el ácido vinílico, después la producción de la cantidad deseada de polímero de alto peso molecular, con una cantidad suficiente de base, de manera que substancialmente todo el ácido es neutralizado, y continuar la polimerización de radical libre en ausencia del ácido vinílico, bajo condiciones de manera que se produce un polímero aromático de monovinilideno de peso molecular alto, adicional.

2.- Un proceso mejorado para producir composiciones de polímero aromático de monovinilideno de peso molecular polimodales, en donde un monómero aromático de vinilo es radicalmente polimerizado en forma libre en presencia de un ácido vinílico obteniendo un pKa a 25°C menor que 2.0, para producir un polímero aromático de monovinilideno de alto peso molecular y un polímero aromático de monovinilideno de bajo peso molecular es producido en un paso subsecuente, en donde la mejora comprende:

neutralizar el ácido vinílico, después la producción de la cantidad deseada de polímero de alto peso molecular, con una cantidad suficiente de base, de manera que substancialmente todo el

ácido es neutralizado, y continuar la polimerización de radical libre en ausencia del ácido vinílico, bajo condiciones de manera que se produce un polímero aromático de monovinilideno teniendo un peso molecular bajo.

- 5 3.- El proceso de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, en donde el catalizador de ácido es un ácido sulfónico vinil-funcional o fosfónico vinil-funcional, de la fórmula:



10

en donde X es O y n es ya sea 0 ó 1; Y es H, metilo o fenilo; Z es alquilo de C1-C6, arilo u O-Y; y R es -C(=O)CH₂CH(Y)-, -C(=O)NHCH₂CH(Y)-, fenilo o un enlace directo.

- 15 4.- El proceso de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, en donde el ácido vinílico es 2-sulfoetilmacrilato, ácido acrilamidopropansulfónico, 2-sulfopropilmacrilato, ácido estirensulfónico o 2-sulfatoetilmacrilato.

5.- El proceso de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, en donde el monómero aromático de vinilo es estireno.

- 20 6.- El proceso de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, en donde la base se selecciona del grupo que consiste de estearato de zinc, estearato de calcio, estearato de sodio, trioctilamina, laurilimidazoleno y amoniaco.

7.- El proceso de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, en donde la base es agregada en una cantidad de al menos 1 equivalente molar a la cantidad de ácido.

8.- El proceso de acuerdo con la reivindicación 2, en donde el polímero aromático de vinilo de peso molecular alto y el polímero aromático de vinilo de peso molecular bajo ambos son poliestireno.

9.- El proceso de acuerdo con la reivindicación 8, en donde el poliestireno de peso molecular alto tiene un Mw de 500,000 a 2,000,000 y el poliestireno de peso molecular bajo tiene un Mw de 50,000 a 200,000.

10.- El proceso de acuerdo con la reivindicación 2, en donde el polímero de Mw bajo es producido en presencia de un agente de transferencia de cadena.

11.- El proceso de acuerdo con la reivindicación 10, en donde el agente de transferencia de cadena es n-dodecilmercaptano.

CAVELIER

EDUARDO SISKI
CARRERA 4ª N° 72-35
BOGOTÁ, COLOMBIA

For patents, utility designs, in COLOMBIA

Para patentes, modelos y dibujos industriales,

USDC

52
55

GENERAL
REPRESENTACION Y PODER

GENERAL
REPRESENTATION AND
POWER OF ATTORNEY

Yo (nosotros), abajo firmado(s)

THE DOW CHEMICAL COMPANY

domiciliado(s) en 2030 Dow Center,
Abbott Road, Midland, Michigan 48640,
ESTADOS UNIDOS DE AMERICA

por el presente nombramos a GERMAN CAVELIER, tpa. 832; GONZALO PERDOMO, tpa. 831; ERNESTO CAVELIER, tpa. 11519; y EMILIO FERRERO, tpa. 31929; domiciliados en la Carrera 4ª N° 72-35, Bogotá, Colombia, en obediencia a lo dispuesto en el parágrafo 1º del Artículo 543 del Código de Comercio, el primero como principal y los demás como suplentes, en su orden, como nuestros representantes en todos los asuntos de propiedad industrial con facultad para recibir notificaciones y nombrar apoderados judiciales o extrajudiciales. El primer representante suplente reemplazará al principal en caso de ausencia o impedimento temporal o definitivo de aquél. La misma regla se aplicará cuando el segundo representante suplente haya de reemplazar al primero, o el tercero al segundo. En tales casos, el representante principal, o el primero, o segundo suplente, en su caso, o ambos, declararán su intención de no ejercer la representación mediante declaración autenticada por Notario Público en Colombia, o por Notario u otro Funcionario Público, o Cónsul de Colombia, en el extranjero; y si se tratare de impedimento, con el certificado respectivo. Si alguno de los nombrados faltare definitivamente, el siguiente tomará su lugar. Cuando cesare la ausencia o impedimento del representante principal, o de su primero o segundo suplente, en su caso, podrán ejercer la representación, en su orden, uno u otros según el caso, asumiéndola por el solo hecho de ejercerla, cesando en ese momento el ejercicio de la representación por el primero, segundo o tercer suplente en su caso.

- Además, y bajo las mismas reglas, conferimos poder a los abogados arriba nombrados, para obtener la protección de mi (nuestra) propiedad industrial y contra la competencia desleal, a cuyo efecto autorizo(amos) a los dichos apoderados para que me(nos) representen ante cualesquiera entidades o personas, ejerzan o no jurisdicción, especialmente ante las del orden administrativo, contencioso-administrativo y judicial, en todo lo concerniente a los siguientes asuntos: a) Obtención de patentes de invención, modelos y dibujos industriales;

su renovación, traspaso, cambio de nombre o domicilio, cancelación voluntaria; y el registro de licencias de uso de esos derechos; b) Las acciones de oposición, cancelación, nulidad, medidas cautelares, concesión de licencias y en general los juicios civiles, penales, administrativos o contencioso-administrativos relacionados con estos derechos; acciones y juicios que promovamos o se nos promuevan. Y para que en todos los asuntos arriba determinados, puedan sustituir este mandato, transigir, desistir, cancelar, recibir, renunciar, y ratificar los actos hechos por agentes oficiosos.

Dado y firmado hoy 5 de septiembre de 1986

en Midland, Michigan 48640, EE.UU.

I (we), the undersigned

THE DOW CHEMICAL COMPANY

of 2030 Dow Center, Abbott Road,
Midland, Michigan 48640,
UNITED STATES OF AMERICA

in due compliance with the terms of paragraph 1st. of Article 543 of the Commercial Code, do hereby appoint GERMAN CAVELIER, tpa. 832; GONZALO PERDOMO, tpa. 831; ERNESTO CAVELIER, tpa. 11519; and EMILIO FERRERO, tpa. 31929; domiciled at Carrera 4ª N° 72-35, Bogotá, Colombia, the first as principal and the others as alternates, in the order of their appointment, as our representatives for all industrial property matters with faculty to receive notifications and to appoint attorneys in and out of Court. The first alternate shall replace the principal in case of this absence or of temporal or definitive impediment. The same rule will apply when the second alternate representative is to replace the first one, or when the third is to replace the second. In such cases, the principal representative, or the first or second alternates in their turn, or both of them, shall state their intention not to act as representatives through a declaration given before a Notary Public in Colombia, or before a Notary or another Public Official or a Colombian Consul abroad; and in case of impediment, the appropriate certificate shall suffice. If any of the appointees were to be definitely absent, the following alternate shall take his place. When the absence or impediment of the principal representative, or of the first or second alternate in their turn ceases, the representation can be taken again in their sequence, by the principal, the first or second alternate depending on case, and the mere fact of its exercise will suffice. The exercise of the representation by the first, second or third alternates in their turn shall end at such time.

- In addition, we grant a Power of Attorney in favor of the above-named attorneys-at-law so that they may obtain the protection of my (our) industrial property and against the unfair competition, for which purpose (we) authorize the said attorneys to represent me (us) before any authorities or persons, with or without jurisdiction, specially those administrative, administrative contentious and judicial, in all matters concerning the following: a) Obtainment of patents, models and designs;

its renewal, assignment, change of name or domicile, voluntary cancellation, and the registration of licenses of use of the above rights; b) Actions of opposition, cancellation, nullity, infringement, granting of licenses; and in general the civil, penal, and administrative suits relating to those rights; actions and suits instituted by me (us) against me (us). And that in all the above matters they may substitute this Power of Attorney, compromise, desist, cancel, receive, resign, and ratify acts done by representatives without a power of attorney.

Given and signed this 5th
day of September 1986

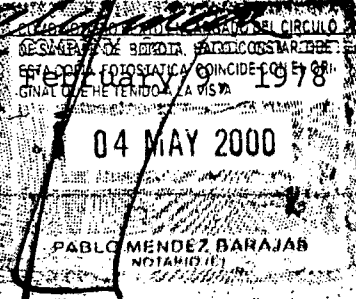
in Midland, Michigan 48640, U.S.A.

THE DOW CHEMICAL COMPANY

By:

RICHARD G. WATERMAN, General Patent Counsel, THE DOW CHEMICAL COMPANY
of A Resolution of the Board of Directors dated

(Notary should execute on other side)
(Consular legalization necessary).



CERTIFICADO NOTARIAL (SOCIEDAD)

Hoy, 5 de septiembre de 1986

compareció(eron) ante mí

RICHARD G. WATERMAN

a quien(es) conozco personalmente y que firma(n) este documento en representación de la Sociedad /Compañía denominada

THE DOW CHEMICAL COMPANY

Certifico:

1. Que he visto los siguientes documentos: *

Artículos de Constitución fechados junio 10 de 1947

Resolución de la Junta Directiva fechada febrero 9 de 1978

2. Que dichos documentos prueban lo siguiente:

2.1. Que THE DOW CHEMICAL COMPANY

es una Sociedad/Compañía legalmente constituida y existente de acuerdo con las leyes de Estado de DELAWARE, EE.UU.

2.2. Que el domicilio de dicha Sociedad/Compañía es Midland, Michigan 48640, EE.UU.

2.3. Que el objeto u objetos para los cuales se otorga el presente poder están comprendidos dentro del objeto social de la mencionada Sociedad/Compañía.

2.4. Que el Sr. RICHARD G. WATERMAN, Asesor General de Patentes, THE DOW CHEMICAL COMPANY, como apoderado

está(n) autorizado(s) para otorgar el presente Poder.

Ciudad Midland, Michigan 48640

Estado ESTADOS UNIDOS DE AMERICA

Hoy, 5 de septiembre

de 19 86

Notario Público — Notary Public

JANET E. HOY

Notary Public

Midland County, Michigan

My Commission Expires April 7, 1990

TRADUCCION OFICIAL No. 083/87
ALICIA GROOT
INTERPRETE OFICIAL
RESOLUCION No. 2195, A.E.R.L. 17, 1989
DEL MINISTERIO DE JUSTICIA.

Los documentos deben identificarse con fecha y origen.

NOTARIAL CERTIFICATE (CORPORATION)

On this 5th day of Sept 1986

appeared before me

RICHARD G. WATERMAN

who(m) I know personally and who(m) signed this document as representative(s) of the Corporation/Company named THE DOW CHEMICAL COMPANY

I Certify:

1. That I have seen the following documents*:

Articles of Incorporation dated June 10, 1947

A Resolution of the Board of Directors dated February 9, 1978

2. That the above documents duly prove the following:

2.1. That THE DOW CHEMICAL COMPANY

is a Corporation/Company legally constituted and in existence in accordance with the laws of the State of DELAWARE, U.S.A.

2.2. That the domicile of said Corporation/Company is Midland, Michigan 48640, U.S.A.

2.3. That the purpose of purposes for which the present Power of Attorney is granted are comprised within the corporation purposes set forth in the charter of the mentioned Corporation/Company.

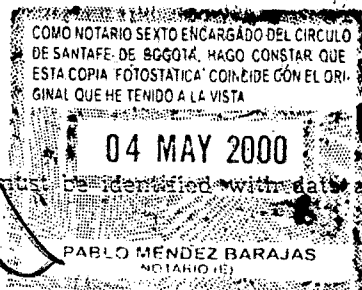
2.4. That Mr. RICHARD G. WATERMAN, General Patent Counsel, THE DOW CHEMICAL COMPANY as Attorney-in-fact is(are) authorized to grant the present Power of Attorney.

City Midland, Michigan 48640,

State UNITED STATES OF AMERICA

This 5th day of Sept 1986

Janet E. Hoy



* Documents must be identified with date and origin.



STATE OF MICHIGAN,

SS.

COUNTY OF MIDLAND

I, JEFFREY P. PORTER

Clerk of said County and Clerk of the Circuit Court for said County, the same being a Court of Record having a Seal:

Do Hereby Certify, That JANET E. HOY, COMM. EXP. 4-7-90, whose name is subscribed to the certificate of the proof or acknowledgment of the annexed instrument, was at the time of taking such proof or acknowledgment a NOTARY PUBLIC in and for said County, residing in said County, duly commissioned and sworn and duly authorized to take and certify the same, as well as to take and certify the proof and acknowledgment of deeds and other instruments in writing to be recorded in said State; and that I am well acquainted with the handwriting of said officer, and verily believe that the signature to the said certificate of proof or acknowledgment is genuine.

In Testimony Whereof, I have hereunto set my hand and affixed the seal of said County and Court, at MIDLAND, MICHIGAN

this 10 day of September 1986083/87 JEFFREY P. PORTER

TRADUCCION OFICIAL No.

ALICIA GROOT

INTERPRETE OFICIAL

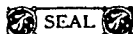
RESOLUCION No. 2195, ABRIL 17, 1968
DEL MINISTERIO DE JUSTICIA.

by

Thomas H. Cornell
THOMAS H. CORNELL

Clerk.

Deputy Clerk.



117067

CONSULADO DE COLOMBIA EN DETROIT

No. 1362

Detroit, 16 de SEPTIEMBRE

de 19.86

El suscrito Cónsul de Colombia, CERTIFICA:
Que el señor THOMAS H. CORNELL que autoriza
el presente documento ejercía legalmente, en la fecha
allí expresada, las funciones de DEPUTY CLERK DEL CONDADO
DE MIDLAND, ESTADO MICHIGAN y que la firma y sello que
en el documento aparecen como suyos son los que usa y a-
costumbra en sus actos oficiales.
El Cónsul no asume responsabilidad alguna por el conteni-
do del documento.

TRADUCCION OFICIAL No.

ALICIA GROOT

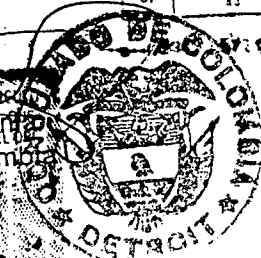
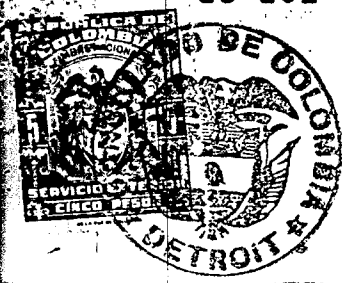
INTERPRETE OFICIAL

RESOLUCION No. 2195, ABRIL 17, 1968
DEL MINISTERIO DE JUSTICIA.083/87Roberto B. Castañeda
Vice Cónsul de Colombia

04 MAY 2000

PABLO MENDEZ BARAJAS
NOTARIO

1986 X 15
MES - DIA
AUTORIZACION
910715 10020
IMPUESTOS NACIONALES



MINISTERIO DE RELACIONES EXTERIORES
LEGALIZACIONES
Bogotá 16 JUL. 1986 No. 159577
HACE CONSTAR

Que el señor
Roberto Castro
cuya firma aparece al pie del presente
documento, desempeñaba en esa fecha
las funciones allí indicadas.

Roberto Castro
PENA FLORES
MINISTRO DE GOBIERNO
1986

COMO NOTARIO SEXTO ENCARGADO DEL CIRCULO
DE SANTA FE DE BOGOTÁ. HAGO CONSTAR QUE
ESTA COPIA FOTOSTÁTICA COINCIDE CON EL ORI-
GINAL QUE HE TENIDO A LA VISTA
04 MAY 2000
PABLO MENDEZ BARAJAS
NOTARIO (E)

TRADUCCION OFICIAL No. 083/87
ALICIA GROOT
INTERPRETE OFICIAL
RESOLUCION No. 2195, ABRIL 17, 1997
DEL MINISTERIO DE JUSTICIA.

54
87

REPUBLICA DE COLOMBIA
MINISTERIO DE HACIENDA Y CREDITO PUBLICO
AUTORIZACION
IMPUESTOS NACIONALES
MES-DIA
3 * 11 28 1
TIMBRE NACIONAL

TRADUCCION OFICIAL No. 083/87 de un documento escrito en Inglés, el cual para su identificación se sella con el sello del traductor lo mismo que la presente. ----- Autenticaciones que se hallan a continuación de un documento de Representación General y Poder, escrito en Inglés y en Español, otorgado por THE DOW CHEMICAL COMPANY a los doctores GERMAN CAVELIER, GONZALO PERDOMO, ERNESTO CAVELIER y EMILIO FERRERO.

Dado y firmado el día 5 de septiembre de 1986 en Midland, Michigan 48640, Estados Unidos de América.

THE DOW CHEMICAL COMPANY

Por: (firmado) R. G. Waterman

RICHARD G. WATERMAN, Asesor Legal General de Patentes, THE DOW CHEMICAL COMPANY por y a nombre de una Resolución de la Junta Directiva fechada el 9 de febrero de 1978.

Al dorso, escrito en Inglés y en Español, Certificado Notarial (Sociedad) referente a la firma de Richard G. Waterman, en representación de THE DOW CHEMICAL COMPANY.

Otorgado en la Ciudad de Midland, Michigan 48640, Estados Unidos de América, el día 5 de septiembre de 1986.

(firmado) Janet E. Hoy

JANET E. HOY

Notaria Pública

Condado de Midland, Michigan

Mi Comisión vence el 7 de abril de 1993

Hay un sello en relieve que dice: JANET E. HOY

PUBLICA - Condado de Midland, Michigan.

Anexo hay un certificado que dice:

Certificado del Escribano sobre la autoridad del Notario Público.

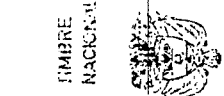
COMO NOTARIO SEXTO ENCARGADO DEL CIRCULO DE SANTAFE DE BOGOTA, HAGO CONSTAR QUE ESTA COPIA REPRESENTA LA AUTENTICIDAD DEL ORIGINAL QUE HE TENIDO A LA VISTA
04 MAY 2000
PABLO MENDEZ BARAJAS
NOTARIO

TRADUCCION OFICIAL No. 083/87
ALICIA GROUT
INTERPRETE OFICIAL
RESOLUCION No. 2195, ABRIL 17, 1988
DEL MINISTERIO DE JUSTICIA.

SS
58

ESTADO DE MICHIGAN)
) SS.
CONDADO DE MIDLAND)

REPUBLICA DE COLOMBIA	IMPUESTOS NACIONALES
MINISTERIO DE HACIENDA Y CREDITO PUBLICO	
AUTORIZACION	
Nº F 0115 00.000	
MES-DIA	
18 7 86	



CABALLER - ABOGADOS

6 0 9 7 7 1

Yo, JEFFREY P. PORTER, Escribano de dicho Condado y Escribano de la Corte del Circuito para dicho Condado, siendo la misma una Corte de Registro que tiene un Sello; POR MEDIO DEL PRESENTE CERTIFICO, que JANET E. HOY, Su Comisión vence el 4-7-90, cuyo nombre está suscrito en el certificado de la prueba o reconocimiento del instrumento adjunto, era en el momento de recibir dicha prueba o reconocimiento, NOTARIA PUBLICA en dicho Condado y para el mismo, domiciliada en dicho Condado, debidamente comisionada y juramentada y debidamente autorizada para recibir y certificar el mismo, así como para recibir y certificar la prueba y reconocimiento de escrituras y demás instrumentos escritos que deban registrarse en dicho Estado; y que estoy suficientemente familiarizado con la letra de dicha funcionaria, y verdaderamente creo que la firma en dicho certificado de prueba o reconocimiento es auténtica.

EN TESTIMONIO DE LO CUAL, he firmado el presente y puesto el sello de dicho Condado y Corte, en Midland, Michigan, el día 10 de septiembre de 1986.

JEFFREY P. PORTER - Escribano

Por: (firmado) Thomas H. Cornell

Thomas H. Cornell - Escribano Delegado

Sello: Hay un sello en relieve, que dice: CORTE DEL CIRCUITO DEL CONDADO DE MIDLAND, MICHIGAN.

En español, legalizaciones de la firma de Thomas H. Cornell, hasta por el Ministerio de Relaciones Exteriores de la República de Colombia, bajo el Número 159577, de fecha 16 de octubre de 1986.

CON NOTARIO SEXTO ENCARGADO DEL CIRCULO
DE MIDLAND, MICHIGAN, PARA CONSTAR DE LA
FIRMA DE LA COPIA FOTOSTATICA COINCIDE CON EL ORIGINAL QUE HE TENIDO A LA VISTA
16 MAY 2000

TRADUCCION GONZALEZ BARAHOA
NOTARIO (E)
ALICIA GONZALEZ
INTERPRETE OFICIAL
RESOLUCION No. 2195, ABRIL 17, 1969
DEL MINISTERIO DE JUSTICIA.

50

REPÚBLICA DE COLOMBIA
MINISTERIO DE HACIENDA Y CREDITO PÚBLICO
AUTORIZACION
N.º 0113
A-3
IMPUESTOS NACIONALES

Adherida y debidamente anulada, estampilla del Servicio Exterior de Colombia por un valor de Cinco pesos (\$5.00).

Pagado el Impuesto de Timbre, por máquina registradora, por un valor de Veinte pesos (\$20.00).

ES TRADUCCION FIEL Y COMPLETA del documento en referencia.

Bogotá, Abril 3 de 1987.

AG/o.

Alicia Groff

TRADUCCION OFICIAL No. 083/87
 ALICIA GROOT
 INTERPRETE OFICIAL
 RESOLUCION No. 2195, ABRIL 17, 1968
 DEL MINISTERIO DE JUSTICIA.

COMO NOTARIO SEXTO DE BOGOTA
HAGO CONSTAR QUE LA FIRMA
QUE AUTORIZA ESTE DOCUMENTO
Y QUE DICE: /

QUE DICE: Allegro

ES AUTENTICA
BOGOTA, D. E.

BOGOTA, D. E. S. 9 ABR 1987



UNION POR LA PAZ

NO SE ASUME
RESPONSABILIDAD DEL TEXTO

97 JUL 27 AM 11:35

JEFE DE LEGALIZACIONES
SANTA FE DE BOGOTA D.C.

**MINISTERIO DE RELACIONES
EXTERIORES**

206139

CUYA FIRMA APARECE EN EL DOCUMENTO DESEMPEÑA LAS FUNCIONES INDICADAS

COMO NOTARIO SEXTO ENCARGADO DEL CIRCULO
DE SAN FÉ DE BOGOTÁ, HAGO CONSTAR QUE
ESTA COPIA FOTOSTÁTICA COINCIDE CON EL ORI-
GINAL QUE HE TENIDO A LA VISTA

04 MAY 2000

PABLO MENDEZ BARAJAS
NOTARIO 151

ST
60
CAVELIER

ABOGADOS

EDIFICIO SISKI

CARRERA 49, No. 72-35
BOGOTA 8, COLOMBIA

TELEFAX: (57) (1) 2358850

TELEX: 45479 CAVE CO.
(23) 740 7375 CAVE UC

CORREO ELECTRONICO MUNDIAL: CAVE

TELEFONO (57) (1) 2120100

CABLES: CAVELEYES

Señor Jefe de la
DIVISION DE NUEVAS CREACIONES
Superintendencia de Industria y Comercio
E. S. D.

Poderdante: THE DOW CHEMICAL COMPANY

Poder conferido el: 05-09-86

Yo, GERMAN CAVELIER, obrando en mi calidad de apoderado principal del poderdante arriba mencionado atentamente manifiesto a Usted que sustituyo el poder conferido en el doctor EMILIO FERRERO, Abogado con Tarjeta Profesional No. 31.929, con todas las facultades que me fueron conferidas.

Hago la anterior sustitución conforme al artículo 66 del Código de Procedimiento Civil ya que los otros sustitutos faltan en este momento.

Señor Jefe,

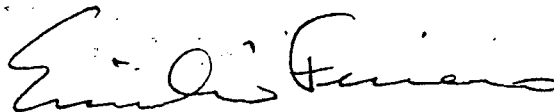


GERMAN CAVELIER

T.P.A. No. 832

C.C. No. 2.877.924 de Bogotá

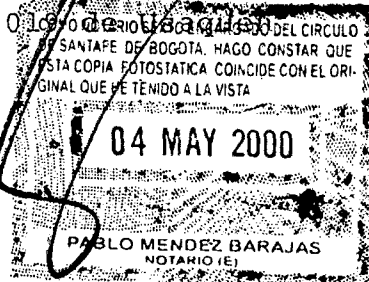
Acepto:



EMILIO FERRERO

T.P.A. No. 31.929

C.C. No. 438.019 de Bogotá



2e-780-2

NOTARIA SEXTA DE BOGOTA
RECONOCIMIENTO Y PRESENTACION PERSONAL

SANTAFE DE BOGOTA, D. C.

30 AGO. 1993

ANTE MI, CIGA DUQUE DE OSPINA

NOTARIA SEXTA DEL CIRCULO DE BOGOTA,

compareció (en) personalmente

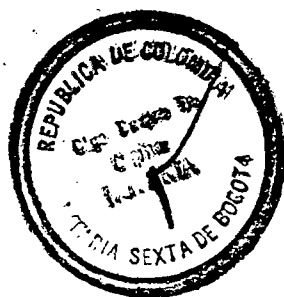
quien(es) exhibió(eron) la(s) C.C.

y la(s) Libreta(s) Militar(es)

domiciliado(s) en Bogotá, y declaró(aron) que la(s) firma(s) que
aparece(n) en el presente documento es(son) la(s) suya(s) y que
el contenido del mismo es cierto.

En constancia se firma esta diligencia y se imprime huella dactilar

NOTARIA SEXTA
BOGOTA
AUTENTICACIONES





Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO
Radicacion : 00032228 00000000 Folios: 61
Fecha (AMD): 2000-05-05 11:04:38
Tramite : 002 PATENTES D 1 REGISTRO/ 411 PRESENTAC
Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

NIT : 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 21,636
FECHA : ABRIL 3 DE 2000

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	SUCURSAL	CUENTA	No. PAGO	Vr. PAGO
CAVELIER ABOGADOS	CONSIGNACION	BANCO POPULAR	BOGOTA	050-00024-9	960461	28,757,000.00

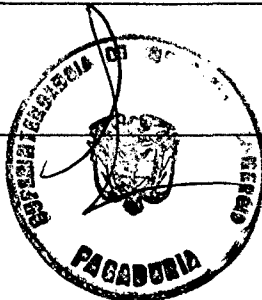
***** CONCEPTO *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-01 SOLICITUDES	1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE IN	608,000.00
TOTAL :			\$ 608,000.00

SON: SEISCIENTOS OCHO MIL PESOS

RESPONSABLE : _____

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____



Carrera 13 No. 27-00 Pisos 5 y 10
Conmutador: 334 12 21
Fax: 281 31 25
Santa Fe de Bogotá, D.C., Colombia

REQUISITOS MINIMOS PARA AD

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO
Radicacion : 00032228 00000000 Folios: 61
Fecha (AMD): 2000-05-05 11:04:38
Tramite : 002 PATENTES D 1 REGISTRO/ 411 PRESENTAC
Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

PATENTE DE INVENCION [☒]

MODELO DE UTILIDAD []

- ☒ Nombre e identificación del Solicitante []
- ☒ Nombre e identificación del Inventor []
- ☒ Título o nombre de la Invención []
- ☒ Descripción []
- ☒ Reivindicaciones []
- ☒ Resumen []
- ☒ Comprobante de Pago []

COMPLETA [☒]

INCOMPLETA []

DISEÑO INDUSTRIAL []

- Nombre e identificación del peticionario []
- Nombre e identificación del inventor o diseñador []
- Indicación del género de productos para los cuales debe utilizarse []
- Representación gráfica []
- Comprobante de pago []

COMPLETA []

INCOMPLETA []



Firma Responsable

Fecha: _____

DIVISION DE NUEVAS CREACIONES
PRIMER EXAMEN DE FORMA

430
2000-05/08

EXPEDIENTE 00-032228

Practicado el examen jurídico de acuerdo con lo establecido en el art. 21 de la Decisión 344 se determinó que esta solicitud de **Patente de Invención**:

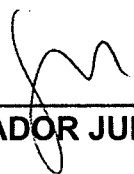
- SI** ☒ **NO** ☐ **NO APLICABLE** ☐ Presentó los poderes necesarios en forma correcta (Decisión 344, art. 14-a).
- SI** ☒ **NO** ☐ **NO APLICABLE** ☐ Acreditó, en forma correcta, la existencia y representación de la persona jurídica solicitante (art. 14-c de la Decisión 344; literal g) del art. 4 del Decreto 117/94).
- SI** ☒ **NO** ☐ **NO APLICABLE** ☐ Presentó, en forma correcta el comprobante de pago por la tasa de presentación establecida (art. 13-f de la Decisión 344 y la Resolución 02 del 4 de enero del 2000).
- SI** ☒ **NO** ☐ **EXTEMPORANEAMENTE** ☐ Reivindicó prioridad, dentro del plazo y de acuerdo con lo previsto en el Artículo 4 del Convenio de Paris.
- SI** ☒ **NO** ☐ **NO APLICABLE** ☐ Presentó copia, certificada su conformidad por la Administración que recibió la solicitud de la cual reivindica prioridad, al momento de radicar la solicitud nacional.
- SI** ☒ **NO** ☐ **NO APLICABLE** ☐ Presentó la traducción del capítulo reivindicatorio de la solicitud de la cual se reivindica prioridad (Art. 4, D-3 Convenio de París; Concepto: 5 de enero de 1999 S.I.C.).
- SI** ☒ **NO** ☐ **CUMPLE LOS REQUISITOS JURIDICOS**

OBSERVACIONES JURIDICAS CONVENIO DE PARIS: Ninguna

En consecuencia, se conceptúa que esta solicitud:

- SI** ☒ **NO** ☐ Se ajusta a los aspectos **FORMALES** indicados en la Decisión 344 y por tanto,
- SI** ☒ **NO** ☐ Se recomienda **PUBLICAR** el extracto correspondiente.

Santafé de Bogotá, D.C., 8 de mayo del 2000.


EXAMINADOR JURIDICO

64
61
430
2000-07-02

Primer EXAMEN DE FORMA

Radicación no 00 3228

Concepto Técnico no 1109 Clasificación Internacional de Patentes COE 7 220/06

Practicado el examen de acuerdo a lo establecido en el Art. 21 de la Decisión 344 se determinó que esta solicitud de **Patente de Invención**:

- | | |
|--|--|
| SI ☒ NO ☐ | Contiene la identificación correcta del inventor (Art.8, Art.13-a). |
| SI ☒ NO ☐ | Contiene la identificación correcta del solicitante (Artículo 13-a). |
| SI ☒ NO ☐ | Contiene el resumen con el objeto y finalidad de la invención en forma correcta (Art.13-e). |
| SI ☒ NO ☐ | Contiene el título o nombre de la invención en forma correcta (Art.13-b). |
| SI ☒ NO ☐ | Contiene la descripción clara y completa de la invención (Art.13-c). |
| SI ☐ NO ☐ | Contiene los dibujos correctos (Art.14-c junto con el literal d) del Art. 4 del Dto. 117 del 94). |
| SI ☒ NO ☐ | Contiene las unidades de medida en el sistema exigido (Art.14-c junto con el Decreto 3464 del 26 de diciembre de 1980). |
| SI ☒ NO ☐ | Contiene una o más reivindicaciones, en forma correcta, que precisen la materia para la cual se solicita la protección mediante la patente (Art.13-d). |
| SI ☒ NO ☐ | Contiene el extracto de acuerdo con el literal c) del artículo 4 del Dto. 117 /94. |
| SI ☐ NO ☐ | Contiene el arte final del dibujo característico de acuerdo con el literal c) del artículo 4 y el artículo 27 del Dto. 117 /94. |
| SI ☒ NO ☐ | Contiene la tarjeta del Archivo Temático [formato P-104] en forma correcta (Art.14-c junto con el literal b) del artículo 4 del Dto. 117 /94). |
| SI ☒ NO ☐ | Contiene la tarjeta del Archivo de Propietarios [formato P-105] en forma correcta (Art.14-c junto con el literal b) del artículo 4 del Dto. 117 /94). |
| SI ☒ NO ☐ | CUMPLE LOS REQUISITOS TÉCNICOS |

OBSERVACIONES Y OTROS: SI ☒ NO ☐ ver hoja(s) anexa(s)

Santa Fe de Bogotá, D.C., 00 07 12

EXAMINADOR TÉCNICO
Código 202017

DIVISIÓN DE NUEVAS CREACIONES
PRIMER EXAMEN DE FORMA

CONCEPTO TÉCNICO N° 1109

EXPEDIENTE N° 00-32228

IPC:C08F 220/06

Las siguientes son las observaciones que se desprenden del primer examen de forma:

El interesado ha hecho expreso el deseo de que su solicitud NO se publique antes de dieciocho meses pasados a partir de la fecha de presentación de la presente solicitud.

Examinador Técnico de Patentes

Código 202017

63
430
2003-03-22

Expediente 00-32228

Auto 1401

LA JEFE DE DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

TENIENDO EN CUENTA:

PRIMERO: Que la solicitud de privilegio de patente que se tramita bajo el expediente indicado en la referencia, reúne los requisitos de forma establecidos en los artículos 13 y 14 de la Decisión 344 de la Comisión del Acuerdo de Cartagena y los artículos 3 y 4 del Decreto 117 de 1994.

SEGUNDO: Que el solicitante hizo manifestación expresa pidiendo que la solicitud sea publicada a los 18 meses contados a partir de la fecha de presentación de la solicitud, esto es el día 5 de Noviembre del 2001.

DISPONE:

ARTICULO PRIMERO: Reconocer personería al doctor EMILIO FERRERO, como apoderado de la sociedad solicitante, en los términos y para los efectos del poder conferido.

ARTICULO SEGUNDO: Enviar el extracto de la solicitud a la Oficina de Comunicaciones para efecto de su publicación en la Gaceta de Propiedad Industrial, conforme lo establece el artículo 23 de la Decisión 344 de la Comisión del Acuerdo de Cartagena, teniendo en cuenta la oportunidad señalada.

CUMPLASE

Dado en Santafé de Bogotá D.C., a los _____.

LA JEFE DE LA DIVISION DE NUEVAS CREACIONES,

ALIX GARMENZA CESPEDES DE VERGEL

Santafé de Bogotá D.C., 05-04-05 el extracto de esta solicitud fue publicado en el N° 514 (de fecha 22-03-02) de la Gaceta de la Propiedad Industrial. El término hábil señalado por la ley expiró el 27-06-02 y SI NO X se presentaron observaciones por parte de terceros.