


Industria y Comercio
 SUPERINTENDENCIA



01 20246

PETITORIO

SECRETARÍA Y CONTROL
 Radicación: 31223646 Contro-
 Fecha Recibida: 2001-03-13 17:14:03 Folios: 115 ón
 Trámite: 0.2 PATENTES B REGISTRADO/ 4.1 PRESENTE
 Dependencia: 2.20 DIVISION DE MARCAS Y PATENTES

FORMULARIO UNICO DE SOLICITUD DE PATENTE 2000-3

1 ☒ Patente de Invención	SOLICITUD DE: ☐ Patente de Modelo de Utilidad		
2 SOLICITANTE (71)	Nombre: THE DOW CHEMICAL COMPANY sociedad constituida y existente bajo las leyes del Estado de Delaware, Estados Unidos de América. Dirección: 2030 Dow Center, Midland, Michigan, Estados Unidos de América. Teléfono: 546 09 70 E-mail: clientes@camyp.com Fax: 249 40 70 Domicilio: Midland, Michigan, Estados Unidos de América.		IDENTIFICACION C.C. ☐ NIT ☐ C.E. ☐ Otro ☐ Número:
3 REPRESENTANTE O APODERADO (74)	Nombre: EMILIO FERRERO Dirección: Carrera 4ª No. 72-35 Teléfono: 347 36 11 E-mail: cavelier@cavelier.com Fax: 217 92 11 Domicilio: Bogotá, Colombia		IDENTIFICACION C.C. ☒ NIT ☐ C.E. ☐ Otro ☐ Número: 438.019 TP 31.929
4 INVENTOR(ES) (72)	Nombre: 1- Bruce A. KING 2- Nicole H. GROOT Dirección: 1- 1415 W. Carpenter, Midland, Michigan 48640, Estados Unidos de América. 2- Lorentzlaan 57, Terneuzen 4532KN, Holanda.		IDENTIFICACION C.C. ☐ NIT ☐ C.E. ☐ Otro ☐ Número:
5 TITULO (54) COMPOSICIÓN DE POLIMEROS AROMÁTICOS DE MONOVINILIDENO RETARDANTE DE FLAMA DE ALTO IMPACTO			
6 Clasificación Internacional (51) C 08K 5/02 // C 08 L 71/12			
7 Prioridad SI ☒ NO ☐	(33) País de Origen US. US:	(32) Fecha 13 de marzo de 2000 2 de octubre de 2000	(31) Número de Solicitud 60/188.860 60/237.307
8 Para publicar a partir de la fecha de la presente solicitud a los 6 meses ☐ 12 meses ☐ 18 meses ☒ Otro ☐			
9 Comprobante de pago No. 8.330 por valor de \$356.640.00 Fecha 12 de febrero de 2001 Comprobante de pago No. 6.780 por valor de \$100.000.00 Fecha 07 de febrero de 2001 Comprobante de pago No. 6.779 por valor de \$100.000.00 Fecha 07 de febrero de 2001			

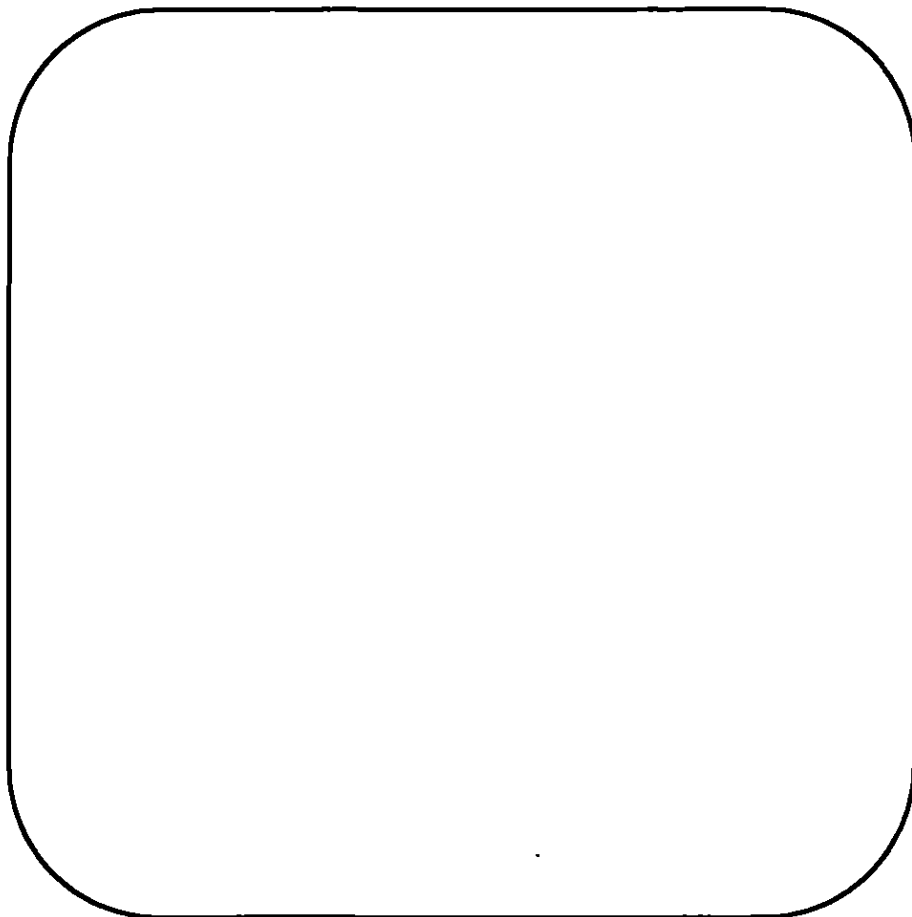
10

ANEXOS

- ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud
- ☐ Comprobante de pago de la tasa por concepto de excedente de palabras en la publicación
- ☒ Comprobante de pago por reivindicación de prioridad (2)
- ☒ Certificado de existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona jurídica
- ☒ Poderes, si fuere el caso
- ☒ Copia certificada de la primera solicitud, si se reivindica prioridad Nos. 60/182.260 y 60/182.307
- ☒ Traducción simple de la primera solicitud, si se reivindica prioridad (2)
- ☐ Documento de cesión del inventor al solicitante o a su causante
- ☒ Descripción de la invención
- ☒ Una o más reivindicaciones
- ☐ Dibujos y/o planos necesarios
- ☐ De ser el caso, copia del contrato de acceso
- ☐ De ser el caso, documento que acredite la licencia o autorización de uso de conocimientos tradicionales de las comunidades indígenas
- ☐ De ser el caso, certificado de depósito del material biológico
- ☐ Arte final 12 x 12.

11

FIGURA CARACTERISTICA:



12

NOMBRE: EMILIO FERRERO

FIRMA:

C.C. 438.019 de Usaquén T.P. 31.929

Instrucciones para el diligenciamiento del presente formulario, ver reverso de esta página

COMPOSICIÓN DE POLIMEROS AROMÁTICOS DE MONOVINILIDENO
RETARDANTE DE FLAMA, DE ALTO IMPACTO

La presente invención se refiere a composiciones de polímeros
5 aromáticos de monovinilideno de alto impacto que tienen propiedades
de flujo mejoradas de comportamiento fácil en la fabricación de
artículos hechos a partir de las mismas. La presente invención se
refiere también a composiciones de polímeros aromáticos de
monovinilideno retardantes a la flama, de alto impacto y al proceso
10 para producir tales composiciones.

Se han usado comercialmente polímeros derivados del estireno
en numerosas aplicaciones de uso final durante muchos años. Tales
polímeros incluyen las modificaciones para alto impacto de las mismas
15 en las cuales la resistencia al impacto es mejorada incorporando una
cantidad menor de un agente reforzador, tal como un hule adecuado,
durante la polimerización. También es sabido que se puede mejorar la
resistencia a la flama o a la ignición de polímeros estirénicos,
incluyendo modificaciones para alto impacto, incorporando varios
20 aditivos retardadores de flama.

Un enfoque efectivo para impartir resistencia a la flama a una
composición de polímeros estirénicos se describe en la Patente de E.
U. 4,107,232 de Haaf y colaboradores, la cual enseña el uso de
25 resinas de éter de polifenileno en relación con un componente
retardante de flama, tal como óxido de trifenil fosfina, y un
politetrafluoroetileno para controlar el goteo encontrado con frecuencia
durante pruebas de quemado en laboratorios establecidos. Una
desventaja clave de tales composiciones ha sido la dificultad que
30 experimenta uno con frecuencia mientras trata de procesar tales

composiciones usando varios procesos de moldeo por extrusión o inyección bien conocidos. Más particularmente, las resinas de éter de polifenileno, que tienen peso molecular relativamente alto, aumentan la viscosidad del extruido, haciéndolas más difícil de procesar a través del equipo de moldeo por extrusión o inyección. Por lo tanto, todavía es altamente deseable obtener una composición de polímeros aromáticos de monovinilideno que tenga una combinación única de resistencia a la flama, alta resistencia al impacto y flujo de fundido mejorado efectivos, con una tendencia reducida al goteo durante las pruebas de inflamabilidad de Underwriter's Laboratories Standard 94 (UL-94).

Un aspecto de la presente invención es las composiciones de polímeros aromáticos de monovinilideno de alto impacto que tienen propiedades de flujo mejoradas que comprende:

(A) de 60 a 90 por ciento, con base en el peso total de dicha composición, que comprende un polímero aromático de monovinilideno modificado con hule; y

(B) de 10 a 40 por ciento en peso, con base en el peso total de dicha composición, de una resina de éter de polifenileno.

Otro aspecto de la presente invención es una composición de polímeros aromáticos de monovinilideno retardante a la flama de alto impacto que comprende cantidades adecuadas y suficientes de un polímero aromático de monovinilideno modificado con hule, una resina de éter de polifenileno, un compuesto de fósforo, y una cantidad opcional de resina de fenol/aldehído como un sustituto parcial para la resina de éter de polifenileno, dicha composición está clasificada como V-2, V1, V-0, o 5V en la prueba de inflamabilidad de Underwriter's

Laboratories Standard 94.

Otro aspecto de la presente invención proporciona una composición de polímeros aromáticos de monovinilideno retardante a la flama, de alto impacto que comprende:

(A) de 40 a 85 por ciento, con base en el peso total de dicha composición, de un polímero aromático de monovinilideno modificado con hule;

(B) de 10 a 40 por ciento en peso, con base en el peso total de dicha composición, de una resina de éter de polifenileno; y

(C) de 5 a 20 por ciento en peso, con base en el peso total de dicha composición, de un compuesto de fósforo.

Otro aspecto de la presente invención es la composición retardante de flama antes identificada en donde de 5 a 20 por ciento en peso, con base en el peso total de dicha composición, de una resina de fenol/aldheido está substituida parcialmente por la resina de éter de polifenileno con la reducción correspondiente de la cantidad de la misma.

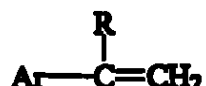
Aún otro aspecto de la presente invención es un proceso para preparar la composición de polímeros aromáticos de monovinilideno retardante a la flama antes mencionada.

Se ha descubierto que la composición retardante de flama de la presente invención tiene brillo incrementado y es más fácil de procesar, al mismo tiempo que mantiene excelentes propiedades contra impacto.

El componente (A) en la composición de polímeros aromáticos de monovinilideno retardante de flama, de alto impacto de la presente invención es un polímero aromático de monovinilideno modificado con hule descrito adicionalmente en detalle enseguida.

5

Los polímeros aromáticos de monovinilideno adecuados para uso como una matriz en la preparación de polímero aromático de monovinilideno modificado con hule son aquellos producidos polimerizando un monómero aromático de vinilo. Los monómeros
10 aromáticos de vinilo incluyen, pero no están limitados a aquellos descritos en las Patentes de E. U. 4,666,987, 4,572,819 y 4,585,825. De preferencia, el monómero es de la fórmula:



en donde R es hidrógeno o metilo, Ar es una estructura de anillos
15 aromáticos que tiene de 1 a 3 anillos aromáticos con o sin substitución con alquilo, halo o haloalquilo, en donde cualquier grupo alquilo contiene de 1 a 6 átomos de carbono y haloalquilo se refiere a un grupo alquilo substituido con halo. De preferencia, Ar es fenilo o alquilfenilo, en donde alquilfenilo se refiere a un grupo fenilo
20 substituido con alquilo, siendo el fenilo el más preferido. Los monómeros aromáticos de vinilo típicos que se pueden usar incluyen: estireno, alfa-metilestireno, todos los isómeros de vinil tolueno, especialmente paraviniltolueno, todos los isómeros de etil estireno, propil estireno, vinil dinenilo, vinil naftaleno, vinil antraceno y sus
25 mezclas. Los monómeros aromáticos de vinilo se pueden combinar también con otros monómeros copolimerizables. Ejemplos de tales monómeros incluyen, pero no están limitados a monómeros acrílicos tales como acrilonitrilo, metacrilonitrilo, ácido metacrílico, metacrilato de metilo, ácido acrílico, y acrilato de metilo; maleimida,

fenilmaleimida y anhídrido maleico. La polimerización del monómero aromático de vinilo se conduce en la presencia de un elastómero pre-disuelto para preparar productos que contienen hule injertado o modificado para impacto, ejemplos de lo cual se describen en las

5 Patentes de E. U. Nos. 3,123,655, 3,346,520, 3,639,522 y 4,409,369.

El hule presente en la composición de la presente invención está en la forma de partículas de hule dispersas, discretas constituidas de

a) un hule de dieno ramificado en estrella que tiene un contenido de

10 estructura cis 1,4 de menos de 75 por ciento en peso, y b) un hule de dieno lineal, que tiene un contenido de estructura de cis 1,4 de menos de 50 por ciento en peso. Se ha descubierto de manera sorprendente que una mezcla de tales hules funcionará tan bien o mejor que composiciones en donde el hule ramificado en estrella se usa solo. El

15 hule ramificado en estrella de a) es un hule de baja viscosidad que tiene una viscosidad en solución (5 por ciento en estireno a 20° C) en el rango de 20 a 120 centipoise (cps), de preferencia de 25 a 100, más preferiblemente de 25 a 60 y lo más preferible de 30 a 50, y una viscosidad Mooney (ML4, 100° C) de 30 a 80, de preferencia 35 a 75,

20 más preferiblemente de 35 a 60 y lo más preferible de 50 a 60. Hules adecuados incluyen hules ramificados radiales o en estrella que tienen tres o más segmentos de polímero ligados a un elemento o compuesto polifuncional sencillo, y hules ramificados que tienen un contenido de estructura de cis 1,4 de menos de 75 por ciento en peso y por lo

25 menos una, o un número significativo de cadenas subordinadas de longitud suficiente de manera que la viscosidad del hule es menor que la viscosidad de un polímero lineal de los mismos componentes monoméricos y el mismo peso molecular. Estos hules tienen típicamente un peso molecular promedio relativamente alto, una

30 viscosidad en solución relativamente baja y una viscosidad Mooney de

media a alta. En general, la viscosidad en solución para el hule estará por debajo de 120 cps, mientras que la viscosidad Mooney será menor de 80.

5 El hule ramificado radial o en estrella empleado de preferencia en la presente invención, exhibe típicamente una temperatura de transición de segundo orden no mayor de aproximadamente 0° C, y de preferencia no mayor de aproximadamente - 20° C. Los hules adecuados incluyen alcadienos los cuales incluyen dienos conjugados
10 en 1,3 tales como butadieno, isopreno, cloropeno o piperileno. Los más preferidos son homopolímeros preparados a partir de dienos conjugados en 1,3, siendo los homopolímeros de butadieno 1, 3 especialmente preferidos. Los hules de copolímero de alcadieno que contienen cantidades pequeñas, por ejemplo hasta 10 ó 15 por ciento
15 en peso, de otros monómeros tales como aromáticos de vinilo se pueden emplear también si los hules cumplen con las otras calificaciones descritas en la presente.

Los polímeros ahulados que tienen ramificaciones aleatorias, así
20 como métodos para su preparación, son conocidos en la técnica y se hace referencia a ellos para el propósito de esta invención. Hules ramificados representativos y métodos para su preparación se describen en la Patente de Gran Bretaña No. 1,130,485 y en *Macromolecules*, Vol. II, No. 5, pg. 8, por R. N. Young y C. J. Fetters.

25 Los polímeros ramificados radiales o en estrella, aludidos comúnmente como polímeros que tienen ramificación diseñada, se preparan convencionalmente usando un agente de acoplamiento polifuncional o un iniciador polifuncional. Los métodos para preparar polímeros ramificados en estrella o radiales que tienen ramificación
30 diseñada son bien conocidos en la técnica. Los métodos para preparar

un polímero de butadieno usando un agente de acoplamiento se ilustran en las Patentes de E. U. 4,183,877; 4,340,690; 4,340,691 y 3,668,162, mientras que métodos para preparar un polímero de butadieno usando un iniciador polifuncional se describen en las

5 Patentes de E. U. 4,182,818; 4,264,749; 3,668,263 y 3,787,510.

Como es sabido por aquellos expertos en la técnica, se pueden usar varias técnicas tal como control de ramificado y control de peso molecular para ajustar y hacer a la medida estos polímeros para lograr

10 las viscosidades en solución y Mooney necesarias, así como también la proporción de estas dos.

El hule de dieno lineal de b) puede ser cualquier polímero ahulado de dieno lineal que tiene un contenido de estructura cis 1,4 de

15 menos de 50, de preferencia menos de 45, y más preferiblemente menos de 40 por ciento en peso. Los polímeros ahulados preferidos incluyen un homopolímero o copolímero de un alcadieno o un copolímero de etileno-propileno que contiene opcionalmente un dieno no conjugado. Más preferiblemente, el hule es un homopolímero de un

20 dieno conjugado en 1,3 tal como butadieno, isopreno, piperileno, cloropreno o un copolímero de un dieno conjugado con uno o más monómeros aromáticos de vinilo tal como estireno; nitrilos insaturados etilénicamente en alfa, beta tal como acrilonitrilo; alfa-olefinas tales como etileno o propileno. Los hules más preferidos son

25 homopolímeros de 1,3-butadieno y copolímeros de bloque o aleatorios de por lo menos aproximadamente 30, más preferiblemente de 50 a 90, por ciento en peso de 1,3-butadieno y hasta aproximadamente 70, más preferiblemente de 5 a 50, por ciento en peso de un compuesto aromático de vinilo, de preferencia estireno. En una modalidad

30 preferida, el hule de a) es un polibutadieno y el hule de b) es un

polibutadieno o un copolímero de bloque de poli(butadieno-estireno).

La composición de la presente invención contiene ventajosamente desde 25, generalmente desde 30, de preferencia desde 35, más preferiblemente desde 40, y lo más preferible desde 45 hasta 75, generalmente hasta 70, de preferencia hasta 65, más preferiblemente hasta 60 y lo más preferible hasta 55 por ciento en peso del hule ramificado en estrella, con base en el peso total del hule.

La composición de la presente invención contiene ventajosamente desde 75, generalmente desde 70, de preferencia desde 65, más preferiblemente desde 60, y lo más preferible desde 55 hasta 25, generalmente hasta 30, de preferencia hasta 35, más preferiblemente hasta 40 y lo más preferible hasta 45 por ciento en peso del hule de dieno lineal con base en el peso total del hule.

Las partículas de hule tienen típicamente un tamaño de partícula promedio en volumen desde 0.2 hasta 3.0 micrones. Si se produce un tamaño de partícula bimodal, el hule comprende típicamente desde aproximadamente 80 hasta 85 por ciento en peso de las partículas antes mencionadas y desde aproximadamente 5 hasta 20 por ciento en peso de partículas que tienen un tamaño de partícula promedio en volumen desde 2 hasta 6 micrones.

Alternativamente, las partículas de hule están dispersas ahí en la forma de partículas pequeñas y grandes, en donde el diámetro de partícula promedio en volumen de las partículas pequeñas es desde 0.1 hasta 2 micrómetros y el diámetro de partículas promedio en volumen de las partículas grandes es desde 2 hasta 6 micrómetros, caracterizadas porque las partículas de hule se producen a partir de

un hule de dieno que tienen I) de 20 a 80 por ciento, con base en el peso total de dichas partículas de hule, de un componente de viscosidad en solución alta que tiene un valor de viscosidad que fluctúa desde 110 hasta 500 centipoise y II) desde 80 hasta 20 por ciento, con base en el peso total de dichas partículas de hule, de un componente de viscosidad en solución baja, que tiene un valor de viscosidad que fluctúa desde 1 hasta 100 centipoise, caracterizada además porque la relación de viscosidad en solución del componente de alta viscosidad en solución a la viscosidad en solución de baja viscosidad en solución fluctúa desde 1.1 hasta 500, en donde ambos componentes I y II tienen un contenido de cis 1,4 de más de 30 por ciento, y III) el hule está injertado con polímero aromático de monovinilideno hasta el grado que hay por lo menos 30 por ciento de polímero aromático de monovinilideno presente como injertos en el hule, en donde la cantidad de hule en el polímero representa aproximadamente de 2 a 20 por ciento con base en el peso total del polímero.

Los hules de dieno más adecuados para esta invención contienen dos componentes distintos, los cuales están constituidos de un hule de dieno de viscosidad en solución relativamente alta y un hule de dieno de viscosidad en solución relativamente baja. Más particularmente, el componente de baja viscosidad en solución del hule de dieno útil para la presente invención tiene valores de viscosidad en solución desde 1, generalmente desde 5, de preferencia desde 10 y más preferiblemente desde 20, hasta 100, generalmente hasta 95, de preferencia hasta 85 y más preferiblemente hasta 75. El componente de alta viscosidad en solución del hule de dieno útil para la presente invención tiene valores de viscosidad en solución desde 110, generalmente desde 115, de preferencia desde 120 y más preferiblemente desde 150, hasta 500,

generalmente hasta 450, de preferencia hasta 430 y más preferiblemente hasta 400. Los componentes de baja y alta viscosidades en solución de hules de dieno útiles para la presente invención están caracterizados además porque la relación de viscosidad en solución del componente de alta viscosidad en solución a la viscosidad en solución de baja viscosidad en solución fluctúa desde 1.1, generalmente desde 1.26, de preferencia desde 1.53 y más preferiblemente desde 1.76, hasta 500, generalmente hasta 90, de preferencia hasta 40 y más preferiblemente hasta 21.5.

10

Además, con el fin de obtener las proporciones apropiadas de las partículas de hule pequeñas y grandes, se prefiere si el componente de baja viscosidad en solución del material de hule constituye desde 20 hasta 80 por ciento en peso del contenido total de hule de la resina, de preferencia desde 30 hasta 70 por ciento en peso. De la manera más preferible ningún componente es más de aproximadamente 80 por ciento del hule total en la composición.

Ventajosamente, para preparar una resina reforzada con hule usando técnicas de polimerización en masa o masa/suspensión, la viscosidad en solución del hule del polímero de alcadieno, según medición como una solución de 5 por ciento en peso en estireno, será mayor de 40 y menor de 400 centipoise (cps) a 25° C cuando la viscosidad se mide usando un viscosímetro capilar de Canon-Fenske (Capilar No. 400, de 1.92 mm de diámetro interno).

Los valores de viscosidad Mooney de los hules de tipo radial deben ser menores de aproximadamente 90, de preferencia menores de aproximadamente 70 según medición mediante DIN 53523. En general, para tener un hule, el cual es suficientemente sólido para ser

manejado y procesado en una manera normal, el valor de viscosidad Mooney debe ser por lo menos aproximadamente 20 y se prefieren valores de por lo menos aproximadamente 30. El rango preferido para el valor Mooney está entre 20 y 90, más preferiblemente entre 30 y 85, lo más preferible entre 35 y 80.

El hule empleado de preferencia en la presente invención exhibe típicamente una temperatura de transición de segundo orden no mayor de aproximadamente 0° C, de preferencia no mayor de aproximadamente -20° C y lo más preferible no mayor de aproximadamente -40° C como se determina o aproxima usando técnicas convencionales, v. g., Método de Prueba D-746-52-T de la ASTM. Hules adecuados incluyen alcadienos los cuales incluyen dienos conjugados en 1,3 tales como butadieno, isopreno, cloropreno o piperileno. Los más preferidos son homopolímeros preparados a partir de dienos conjugados en 1,3, siendo preferidos especialmente los homopolímeros de 1,3-butadieno. Los hules de copolímero de alcadieno que contienen cantidades pequeñas, por ejemplo hasta 10 ó 15 por ciento en peso, de otros monómeros tales como aromáticos de vinilo se pueden emplear también si los hules cumplen las otras calificaciones aquí descritas. Los hules más preferidos son los homopolímeros lineales, radiales, en estrella o ramificados aleatoriamente de 1,3-butadieno que tienen un contenido de cis de por lo menos 30 por ciento.

25

Los hules adecuados para la presente invención se pueden hacer mediante polimerización aniónica o polimerización de Ziegler-Natta bien conocidas por aquellos expertos en la técnica.

30

Con respecto a los materiales de hule adecuados para uso de

acuerdo con la presente invención, el requerimiento esencial para el material de hule es que tenga un componente de viscosidad en solución relativamente alta y un componente de viscosidad en solución relativamente baja, en donde ambos componentes tienen un contenido de cis 1,4 de por lo menos 30 por ciento. Los hules adecuados para uso en la presente son los hules lineales, parcialmente acoplados, llamados también hules radiales o de estrella, hules acoplados completamente así como hules ramificados aleatoriamente, otros polímeros ramificados y mezclas de hules, tal como una mezcla de polímeros lineales y ramificados, que cumplen los requisitos para los materiales de hule que se van a emplear en esta invención. Las moléculas de estos materiales de hule tienen tres o más segmentos de polímero acoplados mediante un elemento o compuesto polifuncional sencillo. Los polímeros radiales o de estrella que tienen este ramificado diseñado se preparan convencionalmente usando un agente de acoplamiento polifuncional los métodos para preparar polímeros de estrella o radiales que tienen ramificado diseñado son bien conocidos en la técnica. Los métodos para preparar un polímero de butadieno de este tipo usando un agente de acoplamiento se ilustran en las Patentes de E. U. Nos. 4,183,877, 4,340,690, 4,340,691 y 3,668,162 y la Patente Japonesa 59-24 711.

La cantidad de hule disuelta inicialmente en el monómero aromático de vinilo depende de la concentración deseada del hule en el producto final de polímero reforzado con hule, el grado de conversión durante la polimerización y la viscosidad de la solución. Típicamente, la cantidad de hule disuelta inicialmente en el aromático de vinilo es desde 8, de preferencia desde 8.5, más preferiblemente desde 9 y lo más preferible desde 9.5 hasta 15, de preferencia hasta 14, más preferiblemente hasta 13 y lo más preferible hasta 12 por

ciento en peso, con base en el peso total de la composición.

El hule se usa típicamente en cantidades tales que el producto de polímero reforzado con hule contiene desde 2, de preferencia desde 3, más preferiblemente desde 4 y lo más preferible desde 5 hasta 20, de preferencia hasta 17 por ciento, más preferiblemente hasta 15 y lo más preferible hasta 12 por ciento en peso de hule, con base en el peso total de los componentes de monómero aromático de vinilo y hule, expresados como hule o equivalente de hule. El término "hule" o "equivalente de hule" como se usa en la presente pretende decir, para un homopolímero de hule, tal como polibutadieno, simplemente la cantidad de hule, y para un copolímero de bloque, la cantidad del copolímero hecho a partir de monómero el cual cuando se homopolimeriza forma un polímero ahulado, tal como, para un copolímero de bloque de butadieno-estireno, la cantidad del componente de butadieno del copolímero de bloque.

Los procesos de polimerización y condiciones de proceso para la polimerización de monómeros aromáticos de vinilo, producción de polímeros modificados con hule de los mismos y las condiciones necesarias para producir los tamaños de partícula promedio deseados, son bien conocidos para un experto en la técnica. Aunque se puede usar cualquier proceso de polimerización, los procesos típicos son polimerizaciones a granel continua o en solución como se describe en las Patentes de E. U. Nos. 2,727,884 y 3,639,372.

La polimerización se conduce de preferencia en la presencia de un iniciador. Los iniciadores adecuados incluyen cualquier iniciador capaz de impartir el injertado deseado de polímero para la partícula de hule bajo las condiciones de polimerización y acelerar la

polimerización del monómero aromático de vinilo. Los iniciadores representativos incluyen iniciadores de peróxido tales como perésteres, por ejemplo peroxibenzoato de butilo terciario y peroxiacetato de butilo terciario, peroxioctoato de butilo terciario, 5 peróxido de dibenzoido, peróxido de dilauroilo, 1,1-bis butilo terciario peroxiciclohexano, 1-3-bis butilperoxi terciario-3,3,5-ciclohexano, peróxido de dicumilo. Se pueden usar técnicas de iniciación fotoquímica si se desea. Los iniciadores preferidos incluyen peroctoato de butiloterciario, percarbonato de butil isopropil terciario, 10 peróxido de dibenzoilo, peroxi benzoato de butilo terciario, 1,1-bis peroxibutilo terciario ciclohexano y acetato de peroxibutilo terciario.

Los iniciadores se pueden emplear en un rango de concentraciones dependiendo de una variedad de factores que 15 incluyen los iniciadores específicos empleados, los niveles deseados de injerto de polímero y las condiciones en las cuales se conduce la polimerización en masa. Específicamente, los iniciadores se pueden emplear en cantidades de 0 a 2000, de preferencia de 100 a 1500, partes en peso por millón de partes en peso de monómero aromático 20 de vinilo.

Adicionalmente, se puede usar un solvente en la polimerización. Los solventes aceptables incluyen normalmente materiales orgánicos líquidos que forman una solución con el hule, monómero aromático de 25 vinilo y el polímero preparado a partir de los mismos. Los solventes representativos incluyen hidrocarburos aromáticos y aromáticos sustituidos tales como benceno, etil benceno, tolueno, xileno y los similares; alifáticos saturados sustituidos o insustituidos, de cadena recta o ramificada de 5 o más átomos de carbono, tales como heptano, 30 hexano, octano o lo similares; hidrocarburos alicíclicos o alicíclicos

substituidos que tienen 5 ó 6 átomos de carbono tal como ciclohexano. Los solventes preferidos incluyen aromáticos substituidos, siendo los más preferidos etilbenceno y xileno. En general, el solvente se emplea en cantidades suficientes para mejorar la procesabilidad y transferencia de calor durante la polimerización. Tales cantidades variarán dependiendo del hule, monómero y solvente empleados. El equipo de proceso y el grado deseado de polimerización. Si se emplea, el solvente se emplea generalmente en una cantidad de hasta aproximadamente 35 por ciento en peso, de preferencia de 2 a 25 por ciento en peso, con base en el peso total de la solución.

También pueden estar presentes otros materiales en el proceso para preparar la composición de polímero aromático de monovinilideno modificado con hule, incluyendo plastificantes, por ejemplo aceite mineral; promotores de flujo, lubricantes, antioxidantes, catalizadores, agentes de liberación de molde o auxiliares de polimerización tales como agentes de transferencia de cadena, incluyendo alquil mercaptanos, por ejemplo n-dodecil mercaptano. Si se emplea, puede estar presente un agente de transferencia de cadena en una cantidad desde 0.001 hasta 0.5 por ciento en peso con base en el peso total de la mezcla de polimerización a la cual se agrega.

La temperatura a la cual se conduce la polimerización variará de acuerdo con los componentes específicos, particularmente el iniciador, pero variará generalmente de 60 a 190° C.

El entrelazamiento del hule en el producto resultante y la remoción de monómeros sin reaccionar, así como de cualquier solvente, si se emplea, y otros materiales volátiles se conducen ventajosamente empleando técnicas convencionales, tales como

introducir la mezcla de polimerización a un desvolatilizador, flasheo del monómero y otros volátiles a temperatura elevada, por ejemplo de 200 a 300° C bajo vacío y removerlos del desvolatilizador.

5 Típicamente, una composición bimodal se produce polimerizando una alimentación de los componentes deseados y un iniciador de injertado en un a serie de reactores, en donde se forman las partículas de hule y se estabilizan dentro del primer reactor, después se alimentan a la parte superior de un segundo reactor, en donde se
10 agrega una segunda alimentación. La segunda alimentación puede contener ya partículas de hule dimensionadas o puede ser otra alimentación de materia prima de monómero/hule que producirá partículas grandes. Métodos para preparar polímeros de tamaño de partícula bimodales se describen en la Patente de E. U. 5,240,993 y en
15 EP-0096447.

En una modalidad, se alimenta adicionalmente una porción de la alimentación inicial desde el primer reactor al segundo reactor, de preferencia en aproximadamente el punto medio de dicho segundo
20 reactor. La mezcla de polimerización que contiene las partículas de hule producidas en el primer reactor se mezcla rápidamente con la alimentación no polimerizada en el segundo reactor, y la inversión rápida de fase de la segunda alimentación resulta en la formación de partículas de hule que tienen una morfología de tipo denso, y se alude
25 en la presente como un proceso de "segundo agregado". Para obtener la morfología de tipo denso, la mezcla de polimerización que contiene las partículas del primer reactor se mezcla con la alimentación sin polimerizar en el segundo reactor, bajo condiciones tales que la mezcla resultante tiene un contenido de sólidos de por lo menos 4 a 5
30 veces el contenido de hule. El tamaño de las partículas densas puede

ser controlado controlando la agitación y el contenido de sólidos en el segundo reactor como se conoce bien en la técnica.

En términos de una distribución bimodal, se encuentra que como
5 grupos de partículas, el grupo de partículas más pequeñas debe tener un diámetro de partícula promedio en volumen desde 0.2 hasta 2 micrómetros, de preferencia hasta aproximadamente 1.8 micrómetros y lo más preferible hasta aproximadamente 1.5 micrómetros y el grupo
10 de partículas más grandes debe tener un diámetro de partícula promedio en volumen desde aproximadamente 2.0, de preferencia desde 2.5 hasta 5 micrómetros. En términos de distribución amplia, se encuentra que aproximadamente 80 por ciento de las partículas están en el rango desde 0.2 hasta 8 micrómetros.

15 Como se usa en la presente, dicho tamaño de partícula es el diámetro de las partículas de hule como se miden en el producto resultante, incluyendo todas las oclusiones del polímero de matriz dentro de las partículas de hule, dichas oclusiones están presentes generalmente en las partículas dispersas de hule de un polímero
20 reforzado con hule preparado usando técnicas de polimerización en masa. Las morfologías, tamaños y distribuciones de las partículas de hule se pueden determinar usando técnicas convencionales tales como (para partículas más grandes) un Coulter Counter (Coulter Counter es una marca registrada) o, particularmente para partículas más chicas,
25 microscopía de transmisión electrónica.

Con respecto a la morfología de las partículas de hule en los diferentes grupos, como es bien sabido, las partículas más pequeñas tienen típicamente una morfología de concha-núcleo (oclusión mayor,
30 sencilla) o celular (oclusiones menores, múltiples). Las partículas más

grandes tendrían generalmente una morfología de oclusión múltiple celular o similar.

El componente (A) de polímero aromático de monovinilideno modificado con hule se emplea en las composiciones para alto impacto de la presente invención en cantidades de por lo menos aproximadamente 60 partes en peso, de preferencia por lo menos aproximadamente 64 partes en peso, más preferiblemente por lo menos aproximadamente 68 partes en peso, y lo más preferible por lo menos aproximadamente 72 partes en peso con base en 100 partes en peso de la composición de polímero de alto impacto de la presente invención. En general, el componente (A) de polímero aromático de monovinilideno modificado con hule se emplea en cantidades menores que o igual a aproximadamente 90 partes en peso, de preferencia menores que o iguales a aproximadamente 82 partes en peso, más preferiblemente menores que o iguales a aproximadamente 77 partes en peso, y lo más preferible menores que o iguales a aproximadamente 72 partes en peso con base en 100 partes en peso de la composición de polímero de alto impacto de la presente invención.

El componente (A) de polímero aromático de monovinilideno modificado con hule se emplea en las composiciones retardadoras de flama de la presente invención en cantidades de por lo menos aproximadamente 40 partes en peso, de preferencia por lo menos aproximadamente 50 partes en peso, más preferiblemente por lo menos aproximadamente 60 partes en peso, y lo más preferible por lo menos aproximadamente 65 partes en peso con base en 100 partes en peso de la composición de polímero de la presente invención. En general, el componente (A) de polímero aromático de monovinilideno modificado con hule se emplea en cantidades menores que o igual a

aproximadamente 85 partes en peso, de preferencia menores que o iguales a aproximadamente 80 partes en peso, más preferiblemente menores que o iguales a aproximadamente 75 partes en peso, y lo más preferible menores que o iguales a aproximadamente 70 partes en peso con base en 100 partes en peso de la composición de polímero retardante a la flama de la presente invención.

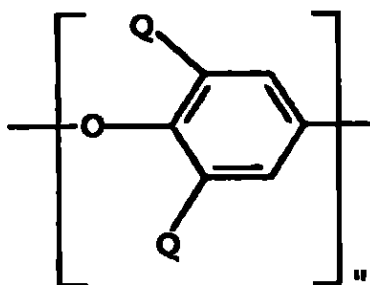
El componente (B) en la composición de polímero aromático de monovinilideno de alto impacto retardante de flama de la presente invención es una resina de éter de polifenileno. Tal resina se hace mediante una variedad de procesos catalíticos y no catalíticos a partir de los fenoles correspondientes o derivados reactivos de los mismos. A manera de ilustración, ciertos éteres de polifenileno se describen en las Patentes de E. U. Nos. 3,306,874 y 3,306,875, y en las Patentes de E. U. Nos. 3,257,357 y 3,257,358 de Stamatoff. En las Patentes de Hay, los éteres de polifenileno se preparan mediante una reacción de acoplamiento por oxidación que comprende pasar un gas que contiene oxígeno a través de una solución de reacción de un fenol y un catalizador complejo amino-metálico. Otras descripciones con relación a procesos para preparar resinas de éter de polifenileno, incluyendo copolímeros injertados de éteres de polifenileno con compuestos de tipo estireno, se encuentran en la Patente de E. U. No. 3,356,761 de Fox; la Patente de U. K. No. 1,291,609 de Sumitomo; la Patente de E. U. No. 3,337,499 de Bussink y colaboradores; la Patente de E. U. No. 3,219,626 de Blanchard y colaboradores; la Patente de E. U. No. 3,342,892 de Laakso y colaboradores; la Patente de E. U. No. 3,344,166 de Borman; la Patente de E. U. No. 3,384,619 de Hori y colaboradores; la Patente de E. U. No. 3,440,217 de Faurote y colaboradores; y descripciones relativas a catalizadores con base en metal que no incluyen aminas, se conocen a partir de Patentes tales

como la Patente de E. U. No. 3,442,885 de Wieden y colaboradores (cobre-amidinas); la Patente de E. U. No. 3,573,257 de Nakashio y colaboradores (alcoholato o fenolato metálico); la Patente de E. U. No. 3,455,880 de Kobayashi y colaboradores (quelatos de cobalto). En las

5 Patentes de Stamatoff, los éteres de polifenileno se producen haciendo reaccionar el ion de fenolato correspondiente con un iniciador, tal como sal de ácido peroxi, un peróxido de ácido, un hipoaluro, en la presencia de un agente formador de complejos. Las descripciones relativas a procesos no catalíticos, tales como oxidación

10 con dióxido de plomo, óxido de plata, etc., se describen en la Patente de E. U. No. 3,382,212 de Price y colaboradores. La Patente de E. U. No. 3,383,435 de Cizek; describe composiciones de resina de estireno éter de polifenileno.

15 Las resinas de éter de polifenileno son de preferencia del tipo que tiene la fórmula estructural repetitiva:



en donde el átomo de oxígeno del éter de una unidad está conectado

20 al núcleo de benceno de la siguiente unidad adjunta, n es un entero positivo y es por lo menos 50, y cada Q es un sustituyente monovalente seleccionado del grupo que consiste de hidrógeno, halógeno, radicales libres de hidrocarburo de un átomo de carbono alfa terciario, radicales de halohidrocarburo que tienen por lo menos

25 dos átomos de carbono entre el átomo de halógeno y el núcleo de fenilo, radicales de hidrocarbonoxi y radicales de halohidrocarbonoxi que tienen por lo menos dos átomos de carbono.

La resina de éter de polifenileno preferida es la resina de éter poli(2,6-dimetil-1,4-fenileno).

El componente (B) de resina de éter de polifenileno se emplea en las composiciones de alto impacto de la presente invención en cantidades de por lo menos aproximadamente 10 partes en peso, de preferencia por lo menos aproximadamente 18 partes en peso, más preferiblemente por lo menos aproximadamente 23 partes en peso, y lo más preferible por lo menos aproximadamente 28 partes en peso con base en 100 partes en peso de la composición de polímero para alto impacto de la presente invención. En general, el componente (B) de resina de éter de polifenileno se emplea en cantidades menores que o iguales a aproximadamente 40 partes en peso, de preferencia menores que o iguales a aproximadamente 36 partes en peso, más preferiblemente menores que o iguales a aproximadamente 32 partes en peso, y lo más preferible menores que o iguales a aproximadamente 30 partes en peso con base en 100 partes en peso de la composición de polímero para alto impacto de la presente invención.

El componente (B) de resina de éter de polifenileno se emplea en las composiciones retardadoras de flama de la presente invención en cantidades de por lo menos aproximadamente 10 partes en peso, de preferencia por lo menos aproximadamente 15 partes en peso, más preferiblemente por lo menos aproximadamente 18 partes en peso, y lo más preferible por lo menos aproximadamente 21 partes en peso con base en 100 partes en peso de la composición de polímero de la presente invención. En general, el componente (B) de resina de éter de polifenileno se emplea en cantidades menores que o iguales a aproximadamente 40 partes en peso, de preferencia menores que o iguales a aproximadamente 35 partes en peso, más preferiblemente

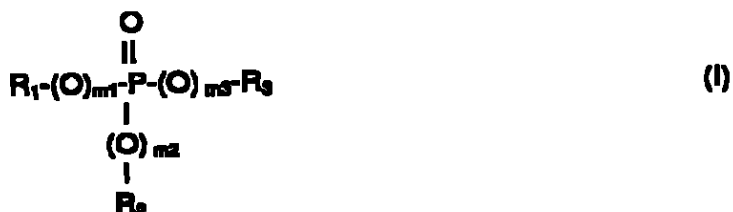
menores que o iguales a aproximadamente 27 partes en peso, y lo más preferible menores que o iguales a aproximadamente 24 partes en peso con base en 100 partes en peso de la composición de polímero retardadora de flama de la presente invención.

5

Cuando un fenol/aldehído del componente (D) de la presente es substituido opcional y parcialmente por un componente (B) de resina de éter de polifenileno en la composición de alto impacto o retardadora de flama de la presente invención, la cantidad del componente (B) necesita ser ajustada para mantener el equilibrio de composición global de los otros componentes en las composiciones de polímero retardadoras respectivas de la presente invención.

Los compuestos de fósforo adecuados empleados en la composición de polímero aromático de monovinilideno de alto impacto retardadora de flama de la presente invención como componente (C) son compuestos organofosforosos que incluyen organofosfatos, organofosfonitos, organofosfonatos, organofosfitos, organofosfinatos, o mezclas de los mismos, como se describen adicionalmente de aquí en adelante.

Los compuestos organofosforosos adecuados se describen, por ejemplo, en las Patentes de E. U. Nos. Re. 36,188; 5,672,645 y 5,276,077. Un compuesto organofosforoso preferido es un compuesto monofosforoso representado por la fórmula I:



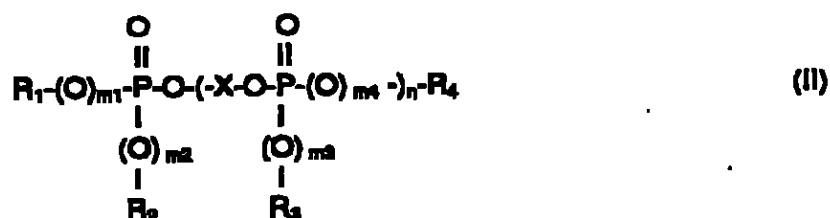
en donde R_1 , R_2 y R_3 representan cada una un grupo arilo o alcarilo seleccionado independientemente entre ellos y m_1 , m_2 y m_3 cada uno independientemente de los demás son 0 ó 1.

5

Los compuestos monofosforosos más preferidos son monofosfatos donde m_1 , m_2 y m_3 son todos 1 y R_1 , R_2 y R_3 son independientemente metilo, fenilo, cresilo, xililo, cumilo, naftilo, clorofenilo, bromofenilo, pentaclorofenilo o pentabromofenilo, por ejemplo, fosfato de trimetilo, fosfato de trifenilo, todos los isómeros de fosfato de tricresilo y mezclas de los mismos, especialmente fosfato de tri(4-metilfenilo), todos los isómeros de fosfato de trixililo, y mezclas de los mismos, especialmente fosfato de tri(2,6-dimetilfenilo), fosfato de tricresilo, todos los isómeros de fosfato de tricumilo y mezclas de los mismos, fosfato de trinaftilo, todos los isómeros de fosfato de tri(clorofenilo) y mezclas de los mismos, todos los isómeros de fosfato de tri(bromofenilo) y mezclas de los mismos, fosfato de tri(pentaclorofenilo), fosfato de tri(pentabromofenilo) o mezclas de los mismos.

20

Otro compuesto organofosforoso preferido es un compuesto múltifosforoso representado por la fórmula II:



25

en donde R_1 , R_2 , R_3 y R_4 representan cada una un grupo arilo o alcarilo seleccionado independientemente entre ellos, X es un grupo arileno derivado de un compuesto dihidrico, m_1 , m_2 , m_3 y m_4 cada una independientemente de las demás son 0 ó 1 y n tiene un valor promedio

mayor que 0 y menor de 10, cuando n es igual a o mayor que 1. Estos compuestos multifosforosos se aluden algunas veces como compuestos oligoméricos fosforosos.

5 Los compuestos multifosforosos preferidos son los multifosfatos donde m1, m2, m3 y m4 son 1, R₁, R₂, R₃ y R₄ son independientemente metilo, fenilo, cresilo, xililo, cumilo, naftilo, clorofenilo, bromofenilo, pentaclorofenilo o pentabromofenilo, X es un grupo arileno derivado de un compuesto dihidrico, por ejemplo, resorcinol, hidroquinona, bisfenol
10 A y cloruros y bromuros de los mismos, y n tiene un valor promedio mayor de 0 y menor de aproximadamente 5, de preferencia n tiene un valor promedio mayor de aproximadamente 1 y menor aproximadamente 5. Por ejemplo los fosfatos oligoméricos preferidos que tienen un valor n entre aproximadamente 1 y aproximadamente 2
15 son m-fenilen-bis(difenilfosfato), p-fenilen-bis(difenilfosfato), m-fenilen-bis(dicresilfosfato), p-fenilen-bis(dicresilfosfato), m-fenilen-bis(dixililfosfato), p-fenilen-bis(dixililfosfato), Bis fenol-A-bis(difenilfosfato), Bis fenol-A-bis(dicresilfosfato), Bis fenol-A-bis(dixililfosfato), o mezclas de los mismos.

20

Un compuesto fosforoso más preferido es una mezcla de uno o más compuestos monofosforosos de la fórmula I y uno o más compuestos multifosforosos de la fórmula II.

25 El componente (C) del compuesto fosforoso se emplea en las composiciones retardadoras de flama de la presente invención en cantidades de por lo menos aproximadamente 5 partes en peso, de preferencia por lo menos aproximadamente 7 partes en peso, y más preferiblemente por lo menos aproximadamente 9 partes en peso con
30 base en 100 partes en peso de la composición de polímero de la

presente invención. En general, el componente (C) del compuesto fosforoso se emplea en cantidades menores que o iguales a aproximadamente 20 partes en peso, de preferencia menores que o iguales a aproximadamente 15 partes en peso, más preferiblemente menores que o iguales a aproximadamente 13 partes en peso, y lo más preferible menores que o iguales a aproximadamente 11 partes en peso con base en 100 partes en peso de la composición de polímero de la presente invención.

El componente (D) que se puede usar opcionalmente en conjunto con y como un sustituto parcial para el componente (B) de la presente es una resina de fenol/aldehído. Es bien sabido que estas resinas se preparan mediante la condensación de fenoles y aldehídos. Ejemplos comerciales de estas resinas son Novolaks®. Las resinas de fonol/aldehído que tienen pesos moleculares en número promedio Mn desde 500 hasta 2000 se usan preferiblemente de manera particular.

La preparación de resinas de fenol/aldehído se describe en, por ejemplo, Preparative Methods of Polymer Chemistry de Sørensen y Champbell, Interscience Publishers, New York, 1968, y las propiedades termodinámicas de las mezclas de novolak/polímero se describen por Fahrenholtz y Kwei en Macromolecules, 14 (1981), 1076-1079.

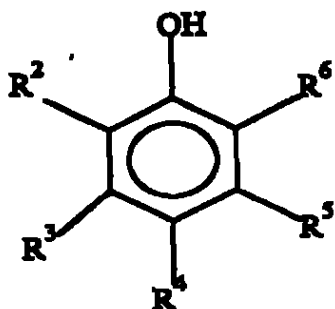
Las novolaks se pueden preparar usando aldehídos (e_1) de la fórmula general (V):



en donde R^1 es H, alquilo de C_1 - C_{10} , cicloalquilo o arilo de C_6 - C_{12} o alquilo- C_1 - C_3 -arilo. Ejemplos son formaldehído, acetaldehído, p-propanal, n-butanal, isopropanal, isobutiraldehído, 3-metil-n-butanal,

benzaldehído, p-tolilaldehído, 2-fenilacetaldehído, etc. El formaldehído es usado preferiblemente de manera particular.

Los compuestos adecuados son fenoles de la fórmula general (VI):



5 en donde R^2 y R^6 son cada uno hidrógeno, y R^3 , R^4 y R^5 son cada uno hidrógeno, alquilo de C_1 - C_{20} , cicloalquilo, arilo de C_6 - C_{10} , alcoxi de C_1 - C_6 , cicloalcoxi, fenoxi de C_6 - C_{10} , hidroxilo, carbonilo, carboxilo, ciano, un radical de éster de alquilo de C_1 - C_6 , un radical de éster de arilo de C_6 - C_{10} , sulfo, sulfonamido, un grupo sulfonato de alquilo de C_1 - C_6 , un grupo de éster de ácido sulfónico de C_6 - C_{10} , un grupo ácido de alquilo de C_1 - C_6 o fosfónico de C_6 - C_{10} o su éster de alquilo de C_1 - C_6 o arilo de C_6 - C_{10} , un grupo de ácido fosfónico o su éster de mono- o di- alquilo de C_1 - C_6 o mono- o di- arilo de C_6 - C_{10} o éster de arilo de C_6 - C_{10} -alquilo de C_1 - C_6 , o donde R^2 y R^4 son cada uno hidrógeno y R^3 , R^5 y R^6 son cada uno de los radicales antes mencionados.

Ejemplos típicos de (e₂), sin constituir ninguna restricción, son fenol, o-cresol, m-cresol, p-cresol, 2,5-dimetil-, 3,5-dimetil-, 2,3,5-trimetil-, 3,4,5-trimetil-, p-ter-butil-, p-n-octil-, p-estearil-, p-fenil-, p-(2-feniletilo)-, o-isopropil-, p-isopropil-, m-isopropil-, p-metoxi y p-fenoxifenol, pirocatecol, resorcinol, hidroquinona, salicilaldehído, ácido salicílico, ácido p-hidroxibenzóico, benzoato de p-hidroxi-metilo, p-ciano- y o-cianofenol, ácido p-hidroxi-bencensulfónico, p-hidroxibencensulfonamida, metil p-hidroxifenilfosfinato, ácido 4-25 hidroxifenilfosfónico, 4-hidroxifenilfosfonato, etil 4-hidroxifenilfosfonato, difenil 4-hidroxifenilfosfonato, y un gran número de otros fenoles. Se usan de preferencia fenol, o-cresol, m-cresol, p-

cresol, p-ter-butilfenol, o-ter-butilfenol y p-octilfenol.

Sin embargo, es posible también emplear mezclas de estos fenoles.

5 El componente (D) de la resina de fenol/aldehído se emplea en las composiciones de alto impacto o en las composiciones retardadoras de flama de la presente invención en cantidades de por lo menos aproximadamente 2 partes en peso, de preferencia por lo menos aproximadamente 4 partes en peso, y más preferiblemente por
10 lo menos aproximadamente 5 partes en peso con base en 100 partes en peso de las composiciones de polímero respectivas de la presente invención. En general, el componente (D) de la resina de fenol/aldehído se emplea en cantidades menores que o iguales a aproximadamente 20 partes en peso, de preferencia menores que o
15 iguales a aproximadamente 15 partes en peso, más preferiblemente menores que o iguales a aproximadamente 8 partes en peso, y lo más preferible menores que o iguales a aproximadamente 7 partes en peso con base en 100 partes en peso de las composiciones de polímero de alto impacto o retardadoras de flama de la presente invención.

20

Los retardadores de flama adicionales que se pueden agregar son compuestos que contienen estructura de triazina. Ejemplos específicos de tales compuestos son melamina, melem, cianurato de melamina y polifosfato de melamina. Estos compuestos se pueden
25 emplear hasta 10 por ciento en peso, con base en el peso total de la composición retardadora de flama de la presente invención.

Además, las composiciones de polímero retardadoras de flama pueden contener también opcionalmente uno o más aditivos que se
30 usan comúnmente en polímeros de este tipo. Los aditivos preferidos

de este tipo incluyen, pero no están limitados a: antioxidantes, modificadores de impacto, plastificantes, tal como aceite mineral, antiestáticos, mejoradores de flujo, liberadores de molde, cargas, tales como carbonato de calcio, talco, arcilla, mica, wollastonita, perlas huecas de vidrio, óxido de titanio, sílice, negro de humo, fibra de vidrio, titanato de potasio, capas sencillas de un material de silicato en capas intercambiador de cationes o mezclas de los mismos, y oligómeros o polímeros de perfluoroalcano (tal como politetrafluoroetileno) para funcionamiento de goteo mejorado en UL 94. Además, se pueden usar compuestos que estabilizan las composiciones de polímero retardadoras de flama contra la degradación causada por, pero no limitada a calor, luz y oxígeno, o una mezcla de los mismos.

Si se usan, la cantidad de tales aditivos variará y necesitará ser controlada dependiendo de la necesidad particular de la aplicación dada de uso final, lo cual puede ser puesto en práctica fácilmente por aquellos expertos en la técnica.

La preparación de las composiciones de polímero retardantes de flama de esta invención se puede realizar mediante cualquier medio de mezclado adecuado conocido en la técnica, incluyendo mezclando en seco los componentes individuales y subsecuentemente mezclado en fundido, ya sea directamente en la extrusora usada para hacer el artículo terminado o pre-mezclando en una extrusora separada. Las mezclas secas de las composiciones se pueden moldear también directamente por inyección sin mezclado de pre-fundido.

Las composiciones de polímero retardantes de flama de esta invención son termoplásticas. Cuando se ablandan o funden mediante

la aplicación de calor, las composiciones de polímero retardantes de flama de esta invención se pueden formar o moldear usando técnicas convencionales tales como moldeo por compresión, moldeo por inyección, moldeo por inyección con ayuda de gas, calandreado, 5 formado con vacío, termoformado, moldeado por extrusión y/o soplado, solas o en combinación. Las composiciones de polímero retardantes de flama también se pueden formar, hilar o convertir en películas, fibras, laminados de capas múltiples o láminas extruidas, o se pueden formar en compuestos con una o más sustancias orgánicas o 10 inorgánicas, en cualquier máquina adecuada para tal propósito.

Las composiciones de la presente invención son útiles para fabricar numerosos artículos y partes útiles. Algunos de los artículos que están particularmente bien adecuados incluyen gabinetes para 15 televisión, monitores para computadora, alojamientos para impresoras relacionadas los cuales requieren tener clasificaciones excelentes de inflamabilidad. Las clasificaciones de inflamabilidad se obtienen probando bajo la prueba de inflamabilidad vertical (V) de UL-94. Esta prueba determina las características de quemado hacia arriba de un 20 sólido. Cinco especímenes de prueba, de una espesor deseado que miden 12.5 milímetros (mm) por 125 mm, suspendidos verticalmente sobre algodón quirúrgico se queman con una flama de quemador Bunsen de 18.75 mm; se aplican dos y igniciones de 10 segundos cada una a las muestras. El criterio de clasificación incluye la suma de 25 tiempos después de la flama después de cada ignición, tiempo de brillo después de la segunda ignición, y si la barra gotea partículas con flama que encienden el algodón. La Tabla I enlista el criterio para cada clasificación V.

Tabla I

Clasificación*	V-2	V-1	V-0
Tiempo máximo de quemado individual	30	30	10
Tiempo de quemado de 5 especímenes de prueba	250	250	50
Tiempo de brillo después de la segunda ignición	60	60	30
El algodón se enciende	Si	No	No

* Los criterios de clasificación se reportan en segundos

La prueba de inflamabilidad UL-94 5V utiliza una flama de quemador Bunsen de 125 mm sostenida en un ángulo de 20° para un espécimen de prueba, de un espesor deseado que mide 12.5 mm por 125 mm, suspendido verticalmente sobre algodón quirúrgico, durante 5 segundos, después lejos de ese durante 5 segundos, alternando en este patrón durante cinco aplicaciones de la flama. Después de completar la quinta ignición, el tiempo de quemado no debe exceder de 60 segundos para alcanzar una clasificación 5V, ni el algodón puede ser encendido por las gotas en flama.

Las pruebas empleadas con los materiales de esta invención no pretenden reflejar riegos presentes por aquellos o cualesquiera otros materiales bajo condiciones reales de fuego.

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

Ejemplos

Poliestireno A (HIPS A) de alto impacto modificado con hule contiene 4 por ciento de un hule de polibutadieno ramificado en estrella que tiene una viscosidad en solución de 40 centipoise y contenido de 1,4-cis de 36 por ciento, y 4 por ciento de un hule lineal que tiene una viscosidad en solución de 180 centipoise y un contenido de 1,4-cis de 38 por ciento. El peso molecular en promedio de peso de HIPS A es 150,000 y el peso molecular en promedio de número es 50,000. El tamaño de partícula de hule en promedio de volumen es 1.6 micrones.

El HIPS B contiene 3.8 por ciento de un hule de polibutadieno que tiene una viscosidad en solución de 40 centipoise y contenido de 1,4-cis de 95 por ciento, y 3.8 por ciento de un hule de polibutadieno que tiene una viscosidad en solución de 200 centipoise y contenido de 1,4-cis de 95 por ciento. El peso molecular en promedio de peso de HIPS B es 170,000 y el peso molecular en promedio de número es 75,000. El tamaño de partícula de hule en promedio de volumen es 1.3 micrones.

El HIPS C es para ejemplos comparativos y contiene 8 por ciento de un hule de polibutadieno que tiene una viscosidad en solución de 180 centipoise y contenido de 1,4-cis de 38 por ciento. El peso molecular en promedio de peso de HIPS C es 170,000 y el peso molecular en promedio de número es 70,000. El tamaño de partícula de hule en promedio de volumen es 1.5 micrones.

Se preparó una composición de polímero aromático de monovinilideno de alto impacto, retardante de flama mediante el mezclado volcador intenso: (1) un poliestireno de alto impacto

modificado con hule (HIPS); (2) Noryl 640-111 de General Electric (una resina de éter de polifenileno); (3) fosfato de trifenilo (TPP, un compuesto de fósforo); y opcionalmente (4) Bakelite 0790K03 (una resina de fenol/aldeído). La mezcla mezclada en seco se alimentó
5 entonces a una extrusora de doble husillo completamente interengranada Werner and Pfleider usando un alimentador vibratorio. La mezcla se convirtió en compuesto en la extrusora usando una temperatura de fusión de 250° C. Las hebras de polímero resultante se enfriaron en un baño de agua, se secaron al aire y se granularon.
10 El régimen de flujo de fundido de la composición de polímero se determinó de acuerdo con ASTM D 1238 sobre un plastómetro Tinus Olsen a 200° C y una carga aplicada de 5 kg. Los Ejemplos 1, 3 y 5 son composiciones retardadoras de flama que ilustran las reivindicaciones de esta invención, mientras que los Ejemplos 2 y 4
15 son ejemplos comparativos (Tabla 2). Se puede ver que las composiciones retardadoras de flama de esta invención tienen régimen superior de flujo de fundido a las composiciones hechas con HIPS C, mientras mantienen una alta resistencia al impacto aceptable.

Tabla 2

Ejemplo	1	2	3	4	5
HIPS	A	C	B	C	B
Porcentaje de HIPS	65	65	58	58	53
Porcentaje de PPO	25	25	30	30	30
Porcentaje de TPP	10	10	12	12	12
Porcentaje de Resina de fenol/aldehido	0	0	0	0	5
Régimen de flujo de fundido (g/10 min)	4.4	3.4	4.0	2.9	5.1
Impacto Izod (m-kg/cm)	0.167	0.245	0.223	0.250	0.135
Clasificación de inflamabilidad UL	V-2	V-2	V-2	V-2	V-1

5

10

REIVINDICACIONES

1. Unas composiciones de polímero aromático de monovinilideno de alto impacto que comprenden:

5 (A) de 60 a 90 por ciento, con base en el peso total de dicha composición, que comprende un polímero aromático de monovinilideno modificado con hule; y

(B) de 10 a 40 por ciento en peso, con base en el peso total de dicha composición, de una resina de éter de polifenileno.

10

2. Una composición de polímero aromático de monovinilideno de alto impacto, retardadora de flama que comprende:

15 (A) de 40 a 85 por ciento, con base en el peso total de dicha composición, que comprende un polímero aromático de monovinilideno modificado con hule;

(B) de 10 a 40 por ciento en peso, con base en el peso total de dicha composición, de una resina de éter de polifenileno; y

20 (C) de 5 a 20 por ciento en peso, con base en el peso total de dicha composición, de un compuesto de fósforo.

3. La composición de la reivindicación 2 en donde el polímero aromático de monovinilideno modificado con hule comprende:

25 (a) una matriz que comprende un polímero aromático de monovinilideno, y

(b) un hule, en la forma de partículas de hule discretas, dispersas, dispersadas dentro de la matriz, en donde el hule comprende:

30 (i) de 75 a 25 por ciento en peso con base en el peso total de hule, de un hule de dieno ramificado en estrella, que tiene un contenido de estructura cis 1,4 de menos de 75 por

ciento; y

- (ii) de 25 a 75 por ciento en peso, con base en el peso total de hule, de un hule de dieno lineal, que tiene un contenido de estructura cis 1,4 de menos de 50 por ciento.

5

4. La composición de la reivindicación 2 en donde el polímero aromático de monovinilideno modificado con hule comprende:

(a) una matriz que comprende un polímero aromático de monovinilideno, y

10 (b) un hule, en la forma de partículas de hule discretas, dispersas, dispersadas dentro de la matriz, en donde el hule comprende:

○ (i) de 20 a 80 por ciento, con base en el peso total de dichas partículas de hule, de un componente de alta viscosidad en solución que tiene un valor de viscosidad que fluctúa desde 110 hasta 500 centipoise;

15

(ii) de 80 a 20 por ciento, con base en el peso total de dichas partículas de hule, de un componente de baja viscosidad en solución que tiene un valor de viscosidad que fluctúa desde 1 hasta 100 centipoise, caracterizado además porque la relación de viscosidad en solución del componente de alta viscosidad en solución a viscosidad en solución de baja viscosidad en solución fluctúa desde 1.1 hasta 500, en donde ambos componentes I y II tienen un contenido de 1,4-cis de más de 30 por ciento; y

○ 20

25 (iii) el hule está injertado con polímero aromático de monovinilideno hasta el grado de que hay por lo menos 30 por ciento de polímero aromático de monovinilideno presente como injertos en el hule.

30 5. La composición de la reivindicación 3 ó 4 en donde la matriz en el

polímero aromático de monovinilideno modificado con hule es un polímero de estireno.

6. La composición de la reivindicación 3 en donde el hule de (i) o (ii) en el polímero aromático de monovinilideno modificado con hule es de 25 a 75 por ciento en peso del hule total

7. La composición de la reivindicación 3 en donde el hule de (i) o (ii) en el polímero aromático de monovinilideno modificado con hule es homopolímero butadieno.

8. La composición de la reivindicación 3 en donde la matriz es un polímero de estireno, el hule (i) es un polibutadieno y el hule (ii) es un polibutadieno.

15

9. La composición de la reivindicación 4 en donde el contenido de 1,4-cis del hule en el polímero aromático de monovinilideno modificado con hule es mayor de 30 por ciento.

10. La composición de la reivindicación 4 en donde el hule en el polímero aromático de monovinilideno modificado con hule es homopolímero butadieno.

11. La composición de la reivindicación 4 en donde la matriz es polímero de estireno, y el hule un polibutadieno.

12. La composición retardadora de flama de la reivindicación 2 en donde de 5 a 20 por ciento en peso, con base en el peso total de dicha composición, de la resina de éter de polifenileno se substituye opcionalmente con una cantidad correspondiente de una resina de

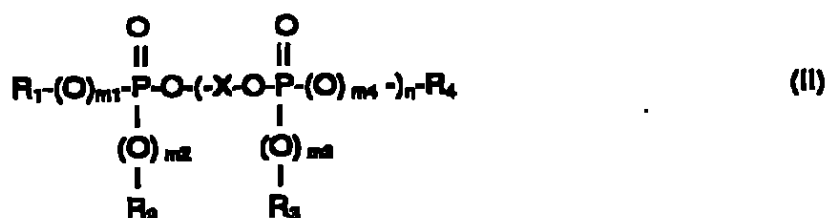
fenol/aldehído.

13. La composición retardadora de flama de la reivindicación 2 en donde el compuesto de fósforo se selecciona de los compuestos monofosforosos representados por la Fórmula I:



- en donde R_1 , R_2 y R_3 representan cada una un grupo arilo o alcarilo seleccionado independientemente entre ellos y $m1$, $m2$ y $m3$ cada uno independientemente de los demás son 0 ó 1.

14. La composición retardadora de flama de la reivindicación 2 en donde el compuesto de fósforo se selecciona de los compuestos multifosforosos representados por la Fórmula II:



- en donde R_1 , R_2 , R_3 y R_4 representan cada una un grupo arilo o alcarilo seleccionado independientemente entre ellos, X es un grupo arileno derivado de un compuesto dihidrico, $m1$, $m2$, $m3$ y $m4$ cada una independientemente de las demás son 0 ó 1 y n tiene un valor mayor que 0 y menor que aproximadamente 10.

15. La composición de polímero retardadora de flama de la reivindicación 2 en donde el compuesto de fósforo es una mezcla de uno o más compuestos monofosforosos de la Fórmula I y uno o más compuestos multifosforosos de la Fórmula II.

16. La composición de polímero retardadora de flama de la reivindicación 2 en donde dicha composición contiene hasta 10 por ciento en peso, con base en el peso total de tal composición, de cianurato de melamina.

17. El compuesto monofosforoso de la reivindicación 13 en donde R_1 , R_2 y R_3 representan cada una fenilo o 2,6-dimetilfenilo y m_1 , m_2 y m_3 representan cada una 1.

10

18. El compuesto multifosforoso de la reivindicación 14 en donde R_1 , R_2 , R_3 y R_4 representan cada una fenilo o 2,6-dimetilfenilo; X es un grupo arileno derivado del resorcinol, hidroquinona o bisfenol A; m_1 , m_2 , m_3 y m_4 representan cada una 1; y n tiene un valor promedio mayor que aproximadamente 1 y menor que aproximadamente 5.

15

19. Un método para preparar una composición de polímero aromático de monovinilideno de alto impacto, retardadora de flama que comprende los pasos de combinar:

20

(A) de 40 a 85 por ciento en peso, con base en el peso total de dicha composición, de un polímero aromático de monovinilideno modificado con hule;

(B) de 10 a 40 por ciento en peso, con base en el peso total de dicha composición, de una resina de éter de polifenileno; y

25

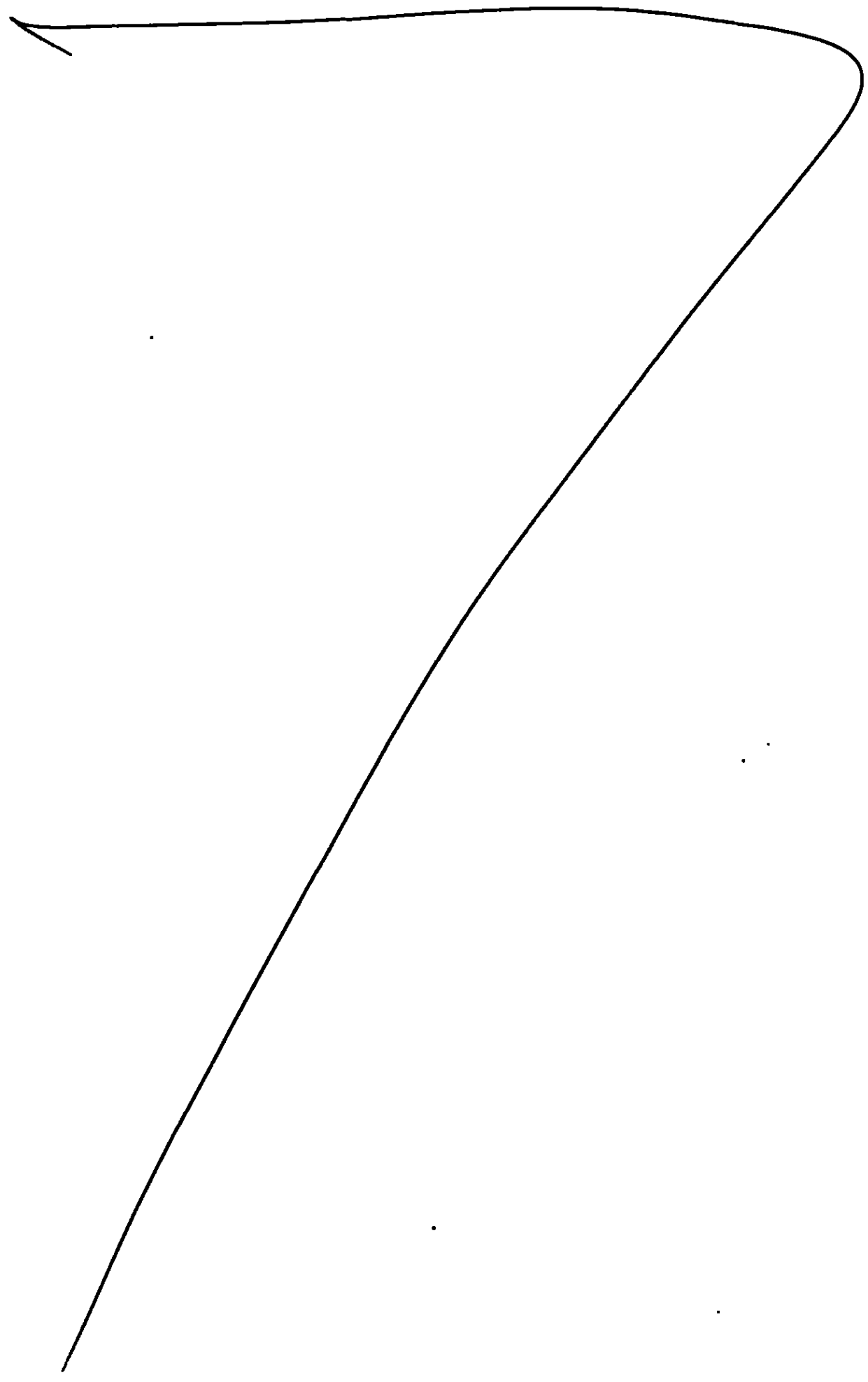
(C) de 5 a 20 por ciento en peso, con base en el peso total de dicha composición, de un compuesto de fósforo.

30

20. El método de la reivindicación 19 en donde de 5 a 20 por ciento en peso, con base en el peso total de dicha composición, de la resina de éter de polifenileno se substituye opcionalmente con una cantidad

correspondiente de una resina de fenol/aldehido.

5



RESUMEN

Se describe una composición de polímero aromático de monovinilideno de alto impacto, retardadora de flama que comprende cantidades adecuadas y suficientes de un polímero aromático de monovinilideno modificado con hule, una resina de éter de polifenileno, un compuesto de fósforo, y una cantidad opcional de resina de fenol/aldehído como un sustituto parcial para la resina de éter de polifenileno, dicha composición está clasificada en V-2, V-1, V-0 o 5V en la prueba de inflamabilidad de Underwriter's Laboratories Standard 94. Más particularmente, la presente invención proporciona una composición de polímero aromático de monovinilideno de alto impacto, retardadora de flama la cual puede ser procesada fácilmente, que comprende:

(A) de 40 a 85 por ciento, con base en el peso total de dicha composición, de un polímero aromático de monovinilideno modificado con hule;

(B) de 10 a 40 por ciento en peso, con base en el peso total de dicha composición, de una resina de éter de polifenileno; y

(C) de 5 a 20 por ciento en peso, con base en el peso total de dicha composición, de un compuesto de fósforo.

Se describe también el método para preparar las composiciones retardadoras de flama antes mencionadas.

GENERAL
REPRESENTACION Y PODERGENERAL
REPRESENTATION AND
POWER OF ATTORNEYYo (nosotros), abajo firmado(s)
THE DOW CHEMICAL COMPANYdomiciliado(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, cuando 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, desistír, cancelar, recibir, renunciar, y ratificar los actos hechos por agentes oficiales.

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 I (we) authorize the said attorneys to represent me (us) before any authorities or persons, with or without jurisdiction, especially before the administrative, administrative contencioso-administrative, and judicial matters concerning the following: a) Obtaining of patents, models and designs.

change of name or domicile, voluntary cancellation; and the registration of licenses for the use of the above rights; b) Actions of opposition, cancellation, nullity, infringement, precautionary measures, concession of licenses and in general the civil, penal, administrative and contencioso-administrative matters related to these rights; actions and suits promoted by me (us) or 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: *[Signature]*
RICHARD G. WATERMAN, General Patent Counsel, THE DOW CHEMICAL COMPANY for and on behalf
of A Resolution of the Board of Directors dated February 9, 1978(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, 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 1986

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, ABRIL 19, 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

JANET E. HOY

Notary Public

Midland County, Michigan

My Commission Expires April 7, 1990

* Documents must be identified with date and origin.



y3

STATE OF MICHIGAN,

County of MIDLAND

ss.

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 said 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 1986

083/87

JEFFREY P. PORTER

TRADUCCION OFICIAL No.

ALICIA GROSS

INTERPRETE OFICIAL

RESOLUCION No. 2193, ABRIL 17, 1985
DEL MINISTERIO DE JUSTICIA

by

Thomas H. Cornell
THOMAS H. CORNELL

Clerk.

Deputy Clerk.

CONSULADO DE COLOMBIA EN DETROIT

No. 1362

Detroit, 16 de SEPTIEMBRE de 1986

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 DEPT. 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 acostumbra en sus actos oficiales.
El Cónsul no asume responsabilidad alguna por el contenido del documento.

TRADUCCION OFICIAL No.

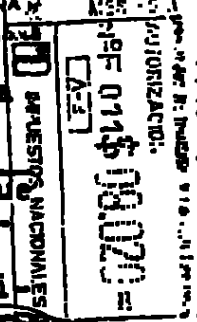
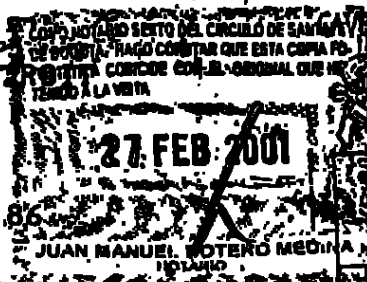
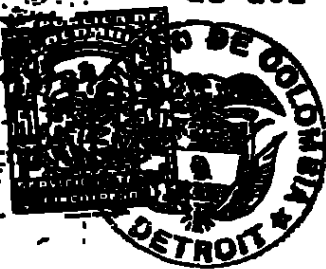
083/87

ALICIA GROSS

INTERPRETE OFICIAL

RESOLUCION No. 2193, ABRIL 17, 1985
DEL MINISTERIO DE JUSTICIA

Roberto Castro Polanco
Vice Consul De Colombia



MINISTERIO DE RELACIONES EXTERIORES

LEGALIZACIONES

16 JUL 1986

HACE CONSTAR

21 FEB 2001

al señor

cuyo firma aparece al pie del presente

documento, desamparado con la

los funciones allí indicadas.

JUAN MANUEL NOTERO MEDINA

[Handwritten signature]

ALICIA GROOT

INTERPRETE OFICIAL

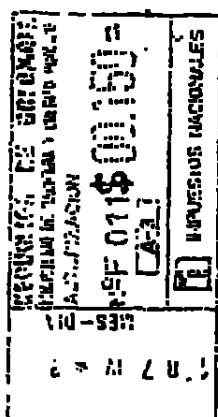
TRADUCCION OFICIAL No. 083/87

ALICIA GROOT

INTERPRETE OFICIAL

RESOLUCION No. 2185, ABRIL 17, 1987

DEL MINISTERIO DE JUSTICIA.



CAVELIER - ABOGADOS

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.

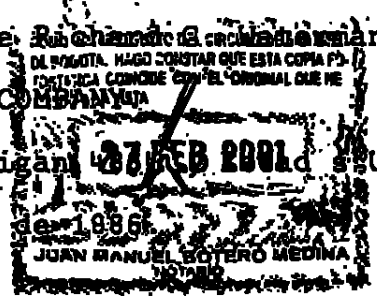
Dado y firmado el día 5 de septiembre de 1986 en Midland, Michigan 48640, Estados Unidos de América.

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, 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 1990.

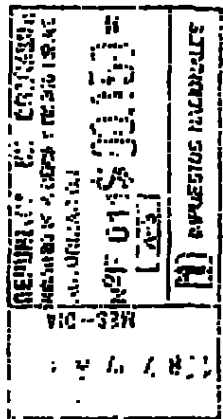
Hay un sello en relieve que dice: JANET E. HOY - NOTARIA PUBLICA - Condado de Midland, Michigan.

Anexo hay un certificado que dice:

Certificado del Escribano sobre la autoridad del Notario Público.

TRADUCCION OFICIAL No. 083/87
ALICIA GROUT
INTERPRETE OFICIAL
RESOLUCION No. 3192, ABRIL 17, 1989
DEL MINISTERIO DE JUSTICIA.

ESTADO DE MICHIGAN)
) SS.
CONDADO DE MIDLAND)



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 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

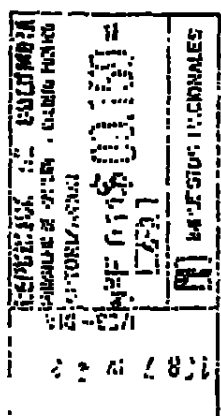
Por: (firmado) Thomas H. Cornell

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.

TRADUCCION OFICIAL No. 083/87
ALICIA GROUT
INTERPRETE OFICIAL
RESOLUCION No. 2193, A.M. 17, 1989
DEL MINISTERIO DE JUSTICIA



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.

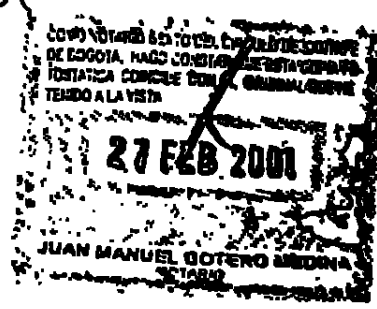
Alicia Ghoo

TRADUCCION OFICIAL No. 083/87
ALICIA GHOO
INTERPRETE OFICIAL
RESOLUCION No. 2183, ABRIL 17, 1986
DEL MINISTERIO DE JUSTICIA.

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

Alicia Ghoo

ES AUTENTICA
BOGOTA, D. E. 3 ABR 1987



NO SE ASUME
RESPONSABILIDAD DEL TEXTO
97 JUL 21 AM 11:35
JEFE DE LEGALIZACIONES
SANTAFE DE BOGOTA D.C.

MINISTERIO DE RELACIONES
EXTERIORES
206139
CUIVA FIRMAR APARECE EN EL
DOCUMENTO DESEMPEÑAR
LAS FUNCIONES INDICADAS

47

CAVELIER

ABOGADOS

EDIFICIO SISKI

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

CORREO ELECTRONICO MUNDIAL: CAVE

TELEFONO (57) (1) 2120100

CABLE: CAVELEYES

TELEFAX 157-10, 2339850
TELEX 45479 CAVE CO.
12317407373 CAVE UC

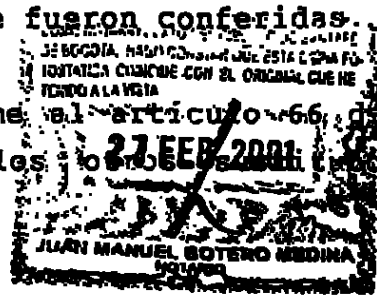
Señor Jefe de la
DIVISION DE NUEVAS CREACIONES
Superintendencia de Industria y Comercio
E. S. D.

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 documentos 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 Usaquén

2e-780-2

NOTARIA SEXTA DE BOGOTA
RECONOCIMIENTO Y PRESENTACION PERSONAL

SANTAFE DE BOGOTA, D. C.

A las 12 AM, CIGA DUQUE DE OSPINA

NOTARIA SEXTA DEL CIRCULO DE BOGOTA,

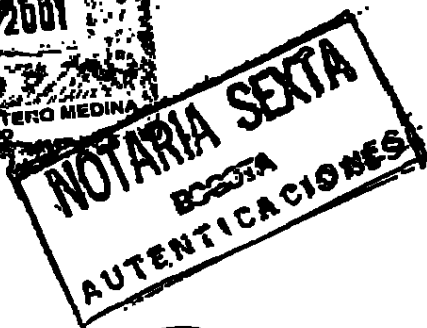
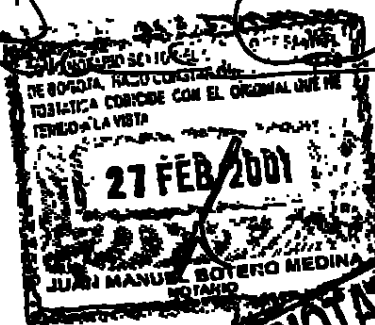
comparecieron (señal) personalmente

cu ar(as) exhibi(eron) la(s) C.C.

y lo(s) libere(s) Milita:(es)

domiciliado(s) en Bogotá, y declaré(aron) que lo(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



Emilio Funes



Retirado folio 50:
extracto 2007-08-21
2021-43

Folios 48 y 49
tarjetas

R

PA 359384



THE UNITED STATES OF AMERICA

TO ALL TO WHOM THESE PRESENTS SHALL COME:

UNITED STATES DEPARTMENT OF COMMERCE

United States Patent and Trademark Office

February 01, 2001

**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: 60/188,860

FILING DATE: March 13, 2000



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

E. Bornett
E. BORNETT
Certifying Officer

03/13/00

c764 U.S. PT

03-14-00

Approved for use through OMB 0531-000X
Patent and Trademark Office, U.S. DEPARTMENT OF COMMERCEA/PROV 52
49

PROVISIONAL APPLICATION COVER SHEET

Request for filing a PROVISIONAL APPLICATION under 35 CFR 1.53 (c).

Docket Number		60596	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)	
King Groot	Bruce Nicole	A. H.	1415 W. Carpenter Street, Midland, Michigan 48640 Lorentzlaan 57, Terneuzen, The Netherlands 4532KN	
** ☐ Additional inventors are being named on separately numbered sheets attached hereto**				
TITLE OF THE INVENTION (280 characters max)				
NON HALOGEN IGNITION RESISTANT RESIN COMPOSITION				
CORRESPONDENCE ADDRESS				
THE DOW CHEMICAL COMPANY Intellectual Property P. O. Box 1967 Midland, MI 48641-1967 U.S.A.			Telephone: 517-636-2540 Fax: 517-636-3237	
ENCLOSED APPLICATION PARTS (check all that apply)				
☒ Specification		Number of Pages <u>23</u>		☐ Small Entity Statement
☐ Drawing(s)		Number of Sheets <u> </u>		☐ Other (specify)
METHOD OF PAYMENT (check one)				
☒ A check or money order is enclosed to cover the Provisional filing fees			PROVISIONAL FILING FEE AMOUNT	
☒ The Commissioner is hereby authorized to charge filing fees and credit Deposit Account Number: <u>04-1512</u>			\$150.00	
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,

Tai-Sam Choo
Registration No.: 28,370
Phone No.: 517-636-8133

TSC/sep

EXPRESS MAIL MAILING NO.: BL447953527US
DATE OF DEPOSIT: March 13, 2000

PROVISIONAL APPLICATION FILING ONLY

53
50

FLAME RETARDANT, HIGH IMPACT

MONOVINYLDENE AROMATIC POLYMER COMPOSITION

BACKGROUND OF THE INVENTION

5 The present invention relates to high impact monovinyldene aromatic polymer compositions having improved flow properties with attendant ease in the fabrication of articles made therefrom. The present invention also relates to flame retardant, high impact monovinyldene aromatic polymer compositions and the process for producing such compositions.

10 Polymers derived from styrene have been used commercially in a numerous end-use applications for a number of years. Such polymers include the high impact modifications thereof in which the impact strength is improved by incorporating a minor amount of a toughening agent, such as a suitable rubber, during the polymerization. It is also known to improve the flame or ignition resistance of styrenic polymer, including
15 high impact modifications, by incorporating various flame retardant additives.

 An effective approach to imparting flame resistance to styrenic polymer composition is disclosed in Haaf et al, U. S. Patent 4,107,232, which teaches the use of polyphenylene ether resins in connection with a flame retardant component, such as triphenyl phosphine oxide, and a polytetrafluoroethylene to control dripping often
20 encountered during an established laboratory burn tests. A key disadvantage of such compositions has been the difficulty one often experiences while trying to process such compositions using various well know extrusion or injection molding processes. More particularly, polyphenylene ether resins, having relatively high molecular weight, increases the viscosity of the extrudate, rendering it more difficult to process through
25 extrusion or injection molding equipment. Therefore, it remains highly desirable to obtain a monovinyldene aromatic polymer composition having a unique combination of effective flame resistance, high impact resistance and improved melt flow, with a reduced tendency to drip during Underwriter's Laboratories Standard 94 (UL-94) flammability testing.

30

57
51

SUMMARY OF THE INVENTION

One aspect of the present invention is high impact monovinylidene aromatic polymer compositions having improved flow properties comprising

- 5 (A) from 60 to 90 percent, based on the total weight of said composition, of comprising a rubber modified monovinylidene aromatic polymer; and
- (B) from 10 to 40 weight percent, based on the total weight of said composition, of a polyphenylene ether resin.

10 Another aspect of the present invention is a flame retardant, high impact monovinylidene aromatic polymer composition comprising suitable and sufficient amounts of a rubber modified monovinylidene aromatic polymer, a polyphenylene ether resin, a phosphorous compound, and an optional amount of phenol/aldehyde resin as a partial substitute for the polyphenylene ether resin, which composition is rated V-2, V-1, V-0, or 5V in the Underwriter's Laboratories Standard 94 flammability
15 test.

Another aspect of the present invention provide a flame retardant, high impact monovinylidene aromatic polymer composition comprising:

- (A) from 40 to 85 percent, based on the total weight of said composition, of comprising a rubber modified monovinylidene aromatic polymer
- 20 (B) from 10 to 40 weight percent, based on the total weight of said composition, of a polyphenylene ether resin; and
- (C) from 5 to 20 weight percent, based on the total weight of said composition, of a phosphorous compound.

25 Another aspect of the present invention is the above-identified flame retardant composition wherein from 5 to 20 weight percent, based on the total weight of said composition, of a phenol/aldehyde resin is partially substituted for the polyphenylene ether resin with corresponding reduction of the amount thereof.

52

Yet another aspect of the present invention is a process for preparing the
aforementioned flame retardant monovinylidene aromatic polymer composition.

It has been discovered that the flame retardant composition of the present
invention has increased gloss and is easier to process, while maintaining excellent
5 impact properties.

DETAILED DESCRIPTION OF INVENTION

10 Component (A) in the flame retardant high impact monovinylidene aromatic
polymer composition of the present invention is a rubber modified monovinylidene
aromatic polymer further described in detail hereinbelow.

Monovinylidene aromatic polymers suitable for use as a matrix in the
preparation of the rubber modified monovinylidene aromatic polymer are those
15 produced by polymerizing a vinyl aromatic monomer. Vinyl aromatic monomers
include, but are not limited to those described in U.S. patents 4,666,987, 4,572,819
and 4,585,825, which are herein incorporated by reference. Preferably, the monomer
is of the formula:



wherein R is hydrogen or methyl, Ar is an aromatic ring structure having from 1 to 3
aromatic rings with or without alkyl, halo, or haloalkyl substitution, wherein any alkyl
25 group contains 1 to 6 carbon atoms and haloalkyl refers to a halo substituted alkyl
group. Preferably, Ar is phenyl or alkylphenyl, wherein alkylphenyl refers to an alkyl
substituted phenyl group, with phenyl being most preferred. Typical vinyl aromatic
monomers which can be used include: styrene, alpha-methylstyrene, all isomers of
vinyl toluene, especially paravinyltoluene, all isomers of ethyl styrene, propyl styrene,
30 vinyl biphenyl, vinyl naphthalene, vinyl anthracene and the like, and mixtures thereof.
The vinyl aromatic monomers may also be combined with other copolymerizable
60,596

01888 0.031300

58
53

monomers. Examples of such monomers include, but are not limited to acrylic monomers such as acrylonitrile, methacrylonitrile, methacrylic acid, methyl methacrylate, acrylic acid, and methyl acrylate; maleimide, phenylmaleimide, and maleic anhydride. The polymerization of the vinyl aromatic monomer is conducted in the presence of predissolved elastomer to prepare impact modified, or grafted rubber containing products, examples of which are described in US-A-3,123,655, US-A-3,346,520, US-A-3,639,522, and US-A-4,409,369, which are incorporated by reference herein.

The rubber present in the composition of the present invention is in the form of discrete, dispersed rubber particles comprised of a) a star branched diene rubber having a cis 1,4 structure content of less than 75 weight percent, and b) a linear diene rubber, having a cis 1,4 structure content of less than 50 weight percent. It has been surprisingly discovered that a blend of such rubbers will perform as well or better than compositions wherein the star branched rubber is used alone. The star branched rubber of a) is a low viscosity rubber having a solution viscosity (5% in styrene at 20°C) in the range of 20 to 120 centipoise (cps), preferably 25 to 100, more preferably 25 to 60 and most preferably 30 to 50, and a Mooney viscosity (ML4, 100°C) of 30 to 80, preferably 35 to 75, more preferably 35 to 60 and most preferably 50 to 80. Suitable rubbers include radial or star branched rubbers having three or more polymer segments bonded to a single polyfunctional element or compound, and branched rubbers having a cis 1,4 structure content of less than 75 weight percent and at least one, or a significant number of subordinate chains of sufficient length such that the viscosity of the rubber is less than the viscosity of a linear polymer of the same monomeric components and same molecular weight. These rubbers typically have a relatively high average molecular weight, a relatively low solution viscosity and a medium to high Mooney viscosity. In general, the solution viscosity for the rubber will be below 120 cps, while the Mooney viscosity will be less than 80.

The radial or star branched rubber preferably employed in the present invention, typically exhibits a second order transition temperature not higher than about 0°C, and preferably not higher than about -20°C. Suitable rubbers include alkadienes which include 1,3-conjugated dienes such as butadiene, isoprene, chloroprene or piperylene. Most preferred are homopolymers prepared from 1,3-conjugated dienes, with homopolymers of 1,3-butadiene being especially preferred.

~~53~~
54

5

10

20

25

60188860-031300

88
55

compound, preferably styrene. In a preferred embodiment, the rubber of a) is a polybutadiene and the rubber of b) is a polybutadiene or a poly(butadiene-styrene)block copolymer.

5 The amount of rubber initially dissolved in the vinyl aromatic monomer is dependent on the desired concentration of the rubber in the final rubber-reinforced polymer product, the degree of conversion during polymerization and the viscosity of the solution. Typically, the amount of rubber initially dissolved in the vinyl aromatic is from 8, preferably from 8.5, more preferably from 9 and most preferably from 9.5 to 15, preferably to 14, more preferably to 13 and most preferably to 12 weight percent,
10 based on the total weight of the composition.

15 The rubber is typically used in amounts such that the rubber-reinforced polymer product contains from 2, preferably from 3, more preferably from 4 and most preferably from 5 to 20, preferably to 17 percent, more preferably to 15 and most preferably to 12 weight percent rubber, based on the total weight of the vinyl aromatic monomer and rubber components, expressed as rubber or rubber equivalent. The term "rubber" or "rubber equivalent" as used herein is intended to mean, for a rubber homopolymer, such as polybutadiene, simply the amount of rubber, and for a block copolymer, the amount of the copolymer made up from monomer which when homopolymerized forms a rubbery polymer, such as for a butadiene-styrene block copolymer, the amount of
20 the butadiene component of the block copolymer.

25 The composition of the present invention advantageously contains from 25, generally from 30, preferably from 35, more preferably from 40, and most preferably from 45 to 75, generally to 70, preferably to 65, more preferably to 60 and most preferably to 55 weight percent of the star branched rubber, based on the total weight of the rubber.

30 The composition of the present invention advantageously contains from 75, generally from 70, preferably from 65, more preferably from 60, and most preferably from 55 to 25, generally to 30, preferably to 35, more preferably to 40 and most preferably to 45 weight percent of the linear diene rubber based on the total weight of the rubber.

The rubber particles typically have a volume average particle size of from .2 to 3.0 microns. If a bimodal particle size is produced, the rubber typically comprises from 60,596

50188860-031300

approximately 80 to 85 weight percent of the aforementioned particles and from about 5 to 20 weight percent of particles having a volume average particle size of from 2 to 6 microns.

5 Polymerization processes and process conditions for the polymerization of vinyl aromatic monomers, production of rubber modified polymers thereof and the conditions needed for producing the desired average particle sizes, are well known to one skilled in the art. Although any polymerization process can be used, typical processes are continuous bulk or solution polymerizations as described in US-A-2,727,884 and US-A-3,639,372, which are incorporated herein by reference.

10 The polymerization is preferably conducted in the presence of an initiator. Suitable initiators include any initiator capable of imparting the desired grafting of polymer to the rubber particle under the conditions of polymerization and accelerating the polymerization of the vinyl aromatic monomer. Representative initiators include peroxide initiators such as peresters, e.g. tertiary butyl peroxybenzoate and tertiary
 15 butyl peroxyacetate, tertiary butyl peroxyoctoate, dibenzoyl peroxide, diisobutyl peroxide, 1,1-bis tertiarybutyl peroxyoctoate, 1,3-bis tertiarybutylperoxy-3,3,5-trimethyl cyclohexane, di-cumyl peroxide, and the like. Photochemical initiation techniques can be employed if desired. Preferred initiators include tertiary butyl peroxide, tertiary butyl isopropyl percarbonate, dibenzoyl peroxide, tertiary butyl
 20 peroxy benzoate, 1,1-bis tertiarybutylperoxy cyclohexane and tertiarybutylperoxy acetate.

Initiators may be employed in a range of concentrations dependent on a variety of factors including the specific initiators employed, the desired levels of polymer grafting and the conditions at which the mass polymerization is conducted.
 25 Specifically, initiators may be employed in amounts from 0 to 2000, preferably from 100 to 1500, parts by weight per million parts by weight of vinyl aromatic monomer.

Additionally, a solvent may be used in the polymerization. Acceptable solvents include normally liquid organic materials which form a solution with the rubber, vinyl aromatic monomer and the polymer prepared therefrom. Representative solvents
 30 include aromatic and substituted aromatic hydrocarbons such as benzene, ethylbenzene, toluene, xylene or the like; 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 solvents include substituted aromatics, with ethylbenzene and xylene being most preferred. In general, the solvent is employed in amounts sufficient to improve the processability and heat transfer during polymerization. Such amounts will vary depending on the rubber, monomer and solvent employed, the process equipment and the desired degree of polymerization. If employed, the solvent is generally employed in an amount of up to about 35 weight percent, preferably from about 2 to about 25 weight percent, based on the total weight of the solution.

Other materials may also be present in the process of preparing the rubber modified monovinylidene aromatic polymer composition, including plasticizers, e.g. mineral oil; flow promoters, lubricants, antioxidants, catalysts, mold release agents, or polymerization aids such as chain transfer agents, including alkyl mercaptans, e.g. n-dodecyl mercaptan. If employed, a chain transfer agent can be present in an amount of from about 0.001 to about 0.5 weight percent based on the total weight of the polymerization mixture to which it is added.

The temperature at which the polymerization is conducted will vary according to the specific components, particularly initiator, but will generally vary from about 60 to about 190°C.

Crosslinking of the rubber in the resulting product and removal of the unreacted monomers, as well as any solvent, if employed, and other volatile materials is advantageously conducted employing conventional techniques, such as introducing the polymerization mixture into a devolatilizer, flashing off the monomer and other volatiles at elevated temperature, e.g. from 200 to 300°C under vacuum and removing them from the devolatilizer.

Typically, a bimodal composition is produced by polymerizing a feed of the desired components and a grafting initiator in a series of reactors, wherein the rubber particles are formed and stabilized within the first reactor, then fed to the top of a second reactor, wherein a second feed is added. The second feed may already contained sized rubber particles or may be another monomer/rubber raw material feed which will produce large particles. Methods of preparing bimodal particle size

58

polymers are disclosed in U.S. 5,240,893, which is incorporated herein by reference, and in EP-0096447.

In one embodiment, a portion of the initial feed from the first reactor is additionally fed into the second reactor, preferably at approximately the midpoint of said second reactor. The polymerization mixture containing the rubber particles produced from the first reactor is rapidly mixed with the non-polymerized feed in the second reactor, and rapid phase inversion of the second feed results in the formation of rubber particles having a dense type morphology, and is referred to herein as a "second add" process. To obtain the dense type morphology, the polymerization mixture containing the particles of the first reactor is mixed with the unpolymerized feed in the second reactor, under conditions such that the resultant mixture has a solids content of at least 4 to 5 times the rubber content. The size of the dense particles can be controlled by controlling the agitation and the solids content in the second reactor as is well known in the art.

Due to the excellent balance of gloss and toughness properties, these rubber-reinforced compositions are useful in a wide variety of applications such as consumer electronics, small household appliances, toys and furniture. These polymers are also useful in extrusion applications such as in the preparation of a gloss layer using coextrusion techniques for refrigerator liners.

As used herein, the volume average particle size refers to the diameter of the rubber particles, including all occlusions of vinyl aromatic polymer within the rubber particles. Volume average particle sizes and distributions may be measured using conventional techniques such as a Coulter CounterTM, transmission electron microscopy

The rubber modified monovinylidene aromatic polymer component (A) is employed in the high impact compositions of the present invention in amounts of at least about 60 parts by weight, preferably at least about 64 parts by weight, more preferably at least about 68 parts by weight, and most preferably at least about 72 parts by weight based on 100 parts by weight of the high impact polymer composition of the present invention. In general, the rubber modified monovinylidene aromatic polymer component (A) is employed in amounts less than or equal to about 90 parts by weight, preferably less than or equal to about 82 parts by weight, more preferably

62
59

less than or equal to about 77 parts by weight, and most preferably less than or equal to about 72 parts by weight based on 100 parts by weight of the high impact polymer composition of the present invention.

5 The rubber modified monovinylidene aromatic polymer component (A) is employed in the flame retardant compositions of the present invention in amounts of at least about 40 parts by weight, preferably at least about 50 parts by weight, more preferably at least about 60 parts by weight, and most preferably at least about 65 parts by weight based on 100 parts by weight of the polymer composition of the
10 present invention. In general, the rubber modified monovinylidene aromatic polymer component (A) is employed in amounts less than or equal to about 85 parts by weight, preferably less than or equal to about 80 parts by weight, more preferably less than or equal to about 75 parts by weight, and most preferably less than or equal to about 70 parts by weight based on 100 parts by weight of the flame retardant polymer
15 composition of the present invention.

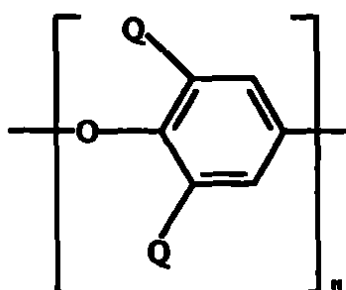
 Component (B) in the flame retardant high impact monovinylidene aromatic polymer composition of the present invention is a polyphenylene ether resin. Such resin is made by a variety of catalytic and non-catalytic processes from the
20 corresponding phenols or reactive derivatives thereof. By way of illustration, certain of the polyphenylene ethers are disclosed in U.S. Pat. Nos. 3,306,874 and 3,308,875, and in Stamatoff, U.S. Pat. No. 3,257,357 and 3,257,358. In the Hay patents, the polyphenylene ethers are prepared by an oxidative coupling reaction comprising passing an oxygen-containing gas through a reaction solution of a phenol and a metal-
25 amine complex catalyst. Other disclosures relating to processes for preparing polyphenylene ether resins, including graft copolymers of polyphenylene ethers with styrene type compounds, are found in Fox, U.S. Pat. No. 3,356,761; Sumitomo, U.K. Pat. No. 1,291,609; Bussink et al., U.S. Pat. No. 3,337,499; Blanchard et al., U.S. Pat. No. 3,219,626; Laakso et al, U.S. Pat. No. 3,342,892; Borman, U.S. Pat. No.
30 3,344,166; Hori et al., U.S. Pat. No. 3,384,619; Faurote et al., U.S. Pat. No. 3,440,217; and disclosures relating to metal based catalysts which do not include amines, are known from patents such as Wieden et al., U.S. Pat. No. 3,442,885 (copper-amidines); Nakashio et al., U.S. Pat. No. 3,573,257 (Metalalcoholate or -phenolate); Kobayashi et
60,598

60188860-031300

63
60

al., U.S. Pat. No. 3,455,880 (cobalt chelates); and the like. In the Stamatoff patents, the polyphenylene ethers are produced by reacting the corresponding phenolate ion with an initiator, such as peroxy acid salt, an acid peroxide, a hypohalite, and the like, in the presence of a complexing agent. Disclosures relating to noncatalytic processes, such as oxidation with lead dioxide, silver oxide, etc., are described in Price et al., U.S. Pat. No. 3,382,212. Cizak, U.S. Pat. No. 3,383,435 discloses polyphenylene ether-styrene resin compositions. All of the above-mentioned disclosures are incorporated herein by reference.

The polyphenylene ether resins are preferably of the type having the repeating structural formula:



wherein the oxygen ether atom of one unit is connected to the benzene nucleus of the next adjoining unit, n is a positive integer and is at least 50, and each Q is a monovalent substituent selected from the group consisting of hydrogen, halogen, hydrocarbon radicals free of a tertiary alpha carbon atom, halohydrocarbon radicals having at least two carbon atoms between the halogen atom and the phenyl nucleus, hydrocarbonoxy radicals and halohydrocarbonoxy radicals having at least two carbon atoms.

The preferred polyphenylene ether resin is poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene) ether resin.

The polyphenylene ether resin component (B) is employed in the high impact compositions of the present invention in amounts of at least about 10 parts by weight, preferably at least about 18 parts by weight, more preferably at least about 23 parts by weight, and most preferably at least about 28 parts by weight based on 100 parts by

weight of the high impact polymer composition of the present invention. In general, the polyphenylene ether resin component (B) is employed in amounts less than or equal to about 40 parts by weight, preferably less than or equal to about 36 parts by weight, more preferably less than or equal to about 32 parts by weight, and most preferably less than or equal to about 30 parts by weight based on 100 parts by weight of the high impact polymer composition of the present invention.

The polyphenylene ether resin component (B) is employed in the flame retardant compositions of the present invention in amounts of at least about 10 parts by weight, preferably at least about 15 parts by weight, more preferably at least about 18 parts by weight, and most preferably at least about 21 parts by weight based on 100 parts by weight of the polymer composition of the present invention. In general, the polyphenylene ether resin component (B) is employed in amounts less than or equal to about 40 parts by weight, preferably less than or equal to about 35 parts by weight, more preferably less than or equal to about 27 parts by weight, and most preferably less than or equal to about 24 parts by weight based on 100 parts by weight of the flame retardant polymer composition of the present invention.

When a phenol/ aldehyde of component (D) of the present is optionally and partially substituted for a polyphenylene ether resin component (B) in the high impact or the flame retardant composition of the present invention, the amount of component (B) needs to be adjusted to maintain the overall compositional balance of other components in the respective retardant polymer compositions of the present invention.

Suitable phosphorous compounds employed in the flame retardant high impact monovinylidene aromatic polymer composition of the present invention as component (C) are organophosphorous compounds which include organophosphates, organophosphonites, organophosphonates, organophosphites, organophosphinites, organophosphinates, or mixtures thereof, as further described hereinbelow.

Suitable organophosphorous compounds are disclosed, for example, in USP Re. 36,188; 5,672,645; and 5,276,077, teachings of which are incorporated by reference herein. A preferred organophosphorous compound is a monophosphorous compound represented by Formula I:

65
62



5

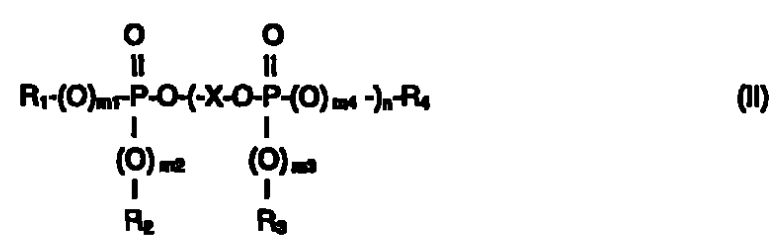
wherein R_1 , R_2 , and R_3 , each represent an aryl or an alkaryl group chosen independently of each other and m_1 , m_2 , and m_3 each independently of each other are 0 or 1.

Most preferred monophosphorus compounds are monophosphates where m_1 , m_2 , and m_3 are all 1 and R_1 , R_2 , and R_3 are independently methyl, phenyl, cresyl, xylyl, cumyl, naphthyl, chlorophenyl, bromophenyl, pentachlorophenyl, or pentabromophenyl, for example, trimethyl phosphate, triphenyl phosphate, all isomers of tricresyl phosphate and mixtures thereof, especially tri(4-methylphenyl) phosphate, all isomers of trixylyl phosphate and mixtures thereof, especially tri(2,6-dimethylphenyl) phosphate, tricresyl phosphate, all isomers of tricumyl phosphate and mixtures thereof, trinaphthyl phosphate, all isomers of tri(chlorophenyl) phosphate and mixtures thereof, all isomers of tri(bromophenyl) phosphate and mixtures thereof, tri(pentachlorophenyl) phosphate, tri(pentabromophenyl) phosphate, or mixtures thereof.

15

20

Another preferred organophosphorous compound is an multiphosphorous compound represented by Formula II:



25

30

wherein R_1 , R_2 , R_3 , and R_4 each represent an aryl or an alkaryl group chosen independently of each other, X is an arylene group derived from a dihydric compound, m_1 , m_2 , m_3 , and m_4 each independently of each other are 0 or 1 and n has an average value greater than 0 and less than 10, when n is equal to or greater than 1. These multiphosphorous compounds are sometimes referred to as oligomeric phosphorous compounds.

35

6018860-031300

65
63

Preferred multiphosphorous compounds are multiphosphates where m1, m2, m3, and m4 are 1, R₁, R₂, R₃, and R₄ are independently methyl, phenyl, cresyl, xytyl, cumyl, naphthyl, chlorophenyl, bromophenyl, pentachlorophenyl, or pentabromophenyl, X is an arylene group derived from a dihydric compound, for example, resorcinol, hydroquinone, bisphenol A and chlorides and bromides thereof, and n has an average value greater than 0 and less than about 5, preferably n has an average value greater than about 1 and less than about 5. For example preferred oligomeric phosphates having an n value between about 1 and about 2 are m-phenylene-bis(diphenylphosphate), p-phenylene-bis(diphenylphosphate), m-phenylene-bis(dicresylphosphate), p-phenylene-bis(dicresylphosphate), m-phenylene-bis(dxytylphosphate), p-phenylene-bis(dxytylphosphate), Bis phenol-A-bis(diphenylphosphate), Bis phenol A-bis(dicresylphosphate), Bis phenol A-bis(dxytylphosphate), or mixtures thereof.

A most preferred phosphorous compound is a mixture of one or more monophosphorous compounds of Formula I and one or more multiphosphorous compounds of Formula II.

The phosphorous compound component (C) is employed in the flame retardant compositions of the present invention in amounts of at least about 5 parts by weight, preferably at least about 7 parts by weight, and more preferably at least about 9 parts by weight based on 100 parts by weight of the polymer composition of the present invention. In general, the phosphorous compound component (C) is employed in amounts less than or equal to about 20 parts by weight, preferably less than or equal to about 15 parts by weight, more preferably less than or equal to about 13 parts by weight, and most preferably less than or equal to about 11 parts by weight based on 100 parts by weight of the polymer composition of the present invention.

Component (D) which may be optionally used in conjunction with and as a partial substitute for component (B) hereof is a phenol/aldehyde resin. It is well known to prepare these resins by condensation of phenols and aldehydes. Commercial examples of these resins are Novolaks. Phenol/aldehyde resins having number average molecular weights Mn of from 500 to 2000 are particularly preferably used.

The preparation of phenol/aldehyde resins are described in, for example, in Sørensen and Campbell, Preparative Methods of Polymer Chemistry, Interscience Publishers, New York, 1968, and the thermodynamic properties of novolak/polymer

67
64

mixtures are described by Fahrenholtz and Kwei in Macromolecules, 14 (1981), 1076-1079.

Novolaks can be prepared using aldehydes (a₁) of the general formula (V)

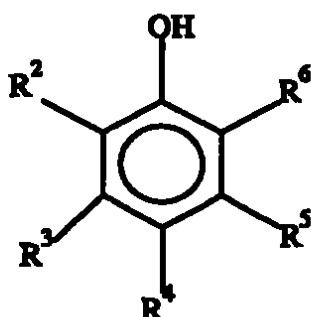
5



where R^1 is H, C₁-C₁₀-alkyl, cycloalkyl or C₆-C₁₂-aryl or -aryl-C₁-C₃-alkyl. Examples are formaldehyde, acetaldehyde, p-propanal, n-butanal, isopropanal, isobutyraldehyde, 3-methyl-n-butanal, benzaldehyde, p-tolylaldehyde, 2-phenylacetaldehyde, etc. Formaldehyde is particularly preferably used.

10

Suitable compounds are phenols of the general formula (VI)



- 15 wherein R^2 and R^6 are each hydrogen, and R^3 , R^4 and R^5 are each hydrogen, Cl-C₂₀-alkyl, cycloalkyl, C₆-C₁₀-aryl, C₁-C₆-alkoxy, cycloalkoxy, C₆-C₁₀-phenoxy, hydroxyl, carbonyl, carboxyl, cyano, a C₁-C₆-alkyl ester radical, a C₆-C₁₀-aryl ester radical, sulfo, sulfonamido, a C₁-C₆-alkyl sulfonate group, a C₆-C₁₀-sulfonic acid ester group, a C₁-C₆-alkyl- or C₆-C₁₀-arylphosphinic acid group or its C₁-C₆-alkyl or C₆-C₁₀-aryl ester, a phosphonic acid group or its mono- or di-C₁-C₆-alkyl or mono- or di-C₆-C₁₀-aryl ester or C₆-C₁₀-aryl-C₁-C₆-alkyl ester, or where R^2 and R^4 are each hydrogen and R^3 , R^5 and R^6 are each one of the abovementioned radicals.

Typical examples of (a₂), without constituting any restriction, are phenol, o-cresol, m-cresol, p-cresol, 2,5-dimethyl-, 3,5-dimethyl-, 2,3,5-trimethyl-, 3,4,5-trimethyl-, p-tert.-butyl-, p-n-octyl-, p-stearyl-, p-phenyl-, p-(2-phenylethyl)-, o-isopropyl-, p-

25

68
65

isopropyl-, m-isopropyl-, p-methoxy and p-phenoxyphenol, pyrocatechol, resorcinol, hydroquinone, salicylaldehyde, salicylic acid, p-hydroxybenzoic acid, methyl p-hydroxy-benzoate, p-cyano- and o-cyanophenol, p-hydroxy-benzenesulfonic acid, p-hydroxybenzenesulfonamide, methyl p-hydroxyphenylphosphinate, 4-hydroxy-
5 phenylphosphonic acid, ethyl 4-hydroxyphenylphosphonate, diphenyl 4-hydroxyphenylphosphonate and a large number of other phenols. Phenol, o-cresol, m-cresol, p-cresol, p-tert-butylphenol, o-tert-butylphenol and p-octylphenol are preferably used.

However, it is also possible to employ mixtures of these phenols.

10

The phenol/ aldehyde resin component (D) is employed in the high impact compositions or in the flame retardant compositions of the present invention in amounts of at least about 2 parts by weight, preferably at least about 4 parts by weight, and more preferably at least about 5 parts by weight based on 100 parts by
15 weight of the respective polymer compositions of the present invention. In general, the phenol/ aldehyde resin component (D) is employed in amounts less than or equal to about 20 parts by weight, preferably less than or equal to about 15 parts by weight, more preferably less than or equal to about 8 parts by weight, and most preferably less than or equal to about 7 parts by weight based on 100 parts by weight of the high
20 impact or flame retardant polymer compositions of the present invention.

In addition, the flame retardant polymer compositions may also optionally contain one or more additives that are commonly used in polymers of this type. Preferred additives of this type include, but are not limited to: antioxidants; impact
25 modifiers; plasticizers, such as mineral oil; antistats; flow enhancers; mold releases; fillers, such as calcium carbonate, talc, clay, mica, wollastonite, hollow glass beads, titanium oxide, silica, carbon black, glass fiber, potassium titanate, single layers of a cation exchanging layered silicate material or mixtures thereof, and perfluoroalkane oligomers and polymers (such as polytetrafluoroethylene) for improved drip
30 performance in UL 94. Further, compounds which stabilize flame retardant polymer compositions against degradation caused by, but not limited to heat, light, and oxygen, or a mixture thereof may be used.

If used, the amount of such additives will vary and need to be controlled depending upon the particular need of a given end-use application, which can easily
35 and appropriately exercised by those skilled in the art.

69
66

Preparation of the flame retardant polymer compositions of this invention can be accomplished by any suitable mixing means known in the art, including dry blending the individual components and subsequently melt mixing, either directly in the extruder used to make the finished article or pre-mixing in a separate extruder. Dry blends of the compositions can also be directly injection molded without pre-melt mixing.

The flame retardant polymer compositions of this invention are thermoplastic. When softened or melted by the application of heat, the flame retardant polymer compositions of this invention can be formed or molded using conventional techniques such as compression molding, injection molding, gas assisted injection molding, calendaring, vacuum forming, thermoforming, extrusion and/or blow molding, alone or in combination. The flame retardant polymer compositions can also be formed, spun, or drawn into films, fibers, multi-layer laminates or extruded sheets, or can be compounded with one or more organic or inorganic substances, on any machine suitable for such purpose.

The compositions of the present invention are useful to fabricate numerous useful articles and parts. Some of the articles which are particularly well suited include television cabinets, computer monitors, related printer housings which typically requires to have excellent flammability ratings. Flammability ratings are obtained by testing under UL-94 vertical (V) flammability test. This test determines the upward-burning characteristics of a solid. Five test specimens, of a desired thickness measuring 12.5 millimeter (mm) by 125mm, suspended vertically over surgical cotton are ignited by a 18.75mm Bunsen burner flame; two ignitions of 10 seconds each are applied to the samples. The rating criteria include the sum of after-flame times after each ignition, glow time after the second ignition, and whether the bar drips flaming particles that ignite the cotton. Table I lists the criteria for each V rating.

Table I

Rating*	V-2	V-1	V-0
Max individual burn time	□□□□	□□□□	□□□□
Burn time of 5 test specimens	□□□□□	□□□□□	□□□□
Glow time after second ignition	□□□□	□□□□	□□□□

60188860-031300

70
67

ignites cotton	Yes	No	No
----------------	-----	----	----

*Rating criteria are reported in seconds

5 The UL 94 5V flammability test utilizes a 125mm Bunsen burner flame held at an angle of 20° to a test specimen, of a desired thickness measuring 12.5mm by 125mm, suspended vertically over surgical cotton, for 5 seconds, then away from it for 5 seconds, alternating in this pattern for five applications of the flame. After completion of the fifth ignition, the burning time must not exceed 60 seconds to achieve a 5V rating, nor can the cotton be ignited by flaming drips.

10 The tests employed with the materials of this invention are not intended to reflect hazards present by these or any other materials under actual fire conditions.

15 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 percentages unless otherwise indicated.

Examples

20 A flame retardant, high impact monovinylidene aromatic polymer composition was prepared by thoroughly tumble mixing: (1) 65 weight percent, based on the total weight of the composition, of a rubber modified high impact polystyrene (having a 50/50 mixture of a linear diene and star branched diene rubber); (2) 25 weight percent, based on the total weight of the composition, of Noryl 640-111 from General Electric (a polyphenylene ether resin); and (3) 10 weight percent, based on the total weight of the composition, of triphenyl phosphate (a phosphorous compound). The dry blended
25 mixture was then fed to a 30 mm Werner and Pfleiderer fully intermeshing corotating twin screw extruder using a vibrating feeder. The mixture was compounded in the extruder using a melt temperature setting of 240°C. The resultant polymer strands were cooled in a water bath, air dried and pelletized. The Melt flow rate of the polymer composition was determined according to ASTM D 1238 on a Tirus Olsen plastometer
30 at 200°C and an applied load of 5 kg.

00188860-031300

68

A comparative polymer composition was prepared in a similar fashion, except for rubber modified high impact polystyrene having all linear rubber was employed.

Melt flow rate of the two samples are reported below.

5

Rubber in HIPS	Diene	Diene/star branched
Melt Flow Rate (g/10 min)	1.4	2.0

WHAT IS CLAIMED IS:

- 10
1. A high impact monovinylidene aromatic polymer compositions comprising
- (A) from 60 to 90 percent, based on the total weight of said composition, of comprising a rubber modified monovinylidene aromatic polymer; and
- (B) from 10 to 40 weight percent, based on the total weight of said composition, of a polyphenylene ether resin.
- 15
2. A flame retardant, high impact monovinylidene aromatic polymer composition comprising:
- (A) from 40 to 85 percent, based on the total weight of said composition, of comprising a rubber modified monovinylidene aromatic polymer
- (B) from 10 to 40 weight percent, based on the total weight of said composition, of a polyphenylene ether resin; and
- 20
- (C) from 5 to 20 weight percent, based on the total weight of said composition, of a phosphorous compound.
3. The composition of Claim 2 wherein the rubber modified monovinylidene aromatic polymer comprises:
- 25
- (a) a matrix comprising a monovinylidene aromatic polymer, and

6018 8 80180 .031300

22

69

(b) a rubber, in the form of discrete, dispersed rubber particles, dispersed within the matrix, wherein the rubber comprises:

5

(I) from 75 to 25 weight percent based on the total weight of rubber, of a star branched diene rubber, having a cis 1,4 structure content of less than 75 percent; and

(II) from 25 to 75 weight percent, based on the total weight of rubber, of a linear diene rubber, having a cis 1,4 structure content of less than 50 percent.

10

4. The composition of Claim 3 wherein the matrix in the rubber modified monovinylidene aromatic polymer is a styrene polymer.

5. The composition of Claim 3 wherein the rubber of (I) or (II) in the rubber modified monovinylidene aromatic polymer is from 25 to 75 weight percent of total rubber.

15

6. The composition of Claim 3 wherein the rubber of (I) or (II) in the rubber modified monovinylidene aromatic polymer is butadiene homopolymer.

7. The composition of Claim 3 wherein the matrix is a styrene polymer, rubber (I) is a polybutadiene and rubber (II) is a polybutadiene.

20

8. The flame retardant composition of Claim 2 wherein from 5 to 20 weight percent, base on the total weight of said composition, of the polyphenylene ether resin is optionally substituted with corresponding amount of a phenol/ aldehyde resin.

9. The flame retardant composition of Claim 2 wherein the phosphorous compound is chosen from the monophosphorous compounds represented by Formula I:

25



30

60,596

20

24
H

(B) from 10 to 40 weight percent, based on the total weight of said composition, of a polyphenylene ether resin; and

(C) from 5 to 20 weight percent, based on the total weight of said composition, of a phosphorus compound.

5 15 The method of Claim 14 wherein from 5 to 20 weight percent, based on the total weight of said composition, of the polyphenylene ether resin is optionally substituted with corresponding amount of a phenol/ aldehyde resin.

10

60188 60.031300

25
72

ABSTRACT OF THE DISCLOSURE

Disclosed is a flame retardant, high impact monovinylidene aromatic polymer composition comprising suitable and sufficient amounts of a rubber modified monovinylidene aromatic polymer, a polyphenylene ether resin, a phosphorous
5 compound, and an optional amount of phenol/aldehyde resin as a partial substitute for the polyphenylene ether resin, which composition is rated V-2, V-1, V-0, or 5V in the Underwriter's Laboratories Standard 94 flammability test. More particularly the present invention provides A flame retardant, high impact monovinylidene aromatic polymer composition comprising:

- 10 (D) from 40 to 85 percent, based on the total weight of said composition, of comprising a rubber modified monovinylidene aromatic polymer
- (E) from 10 to 40 weight percent, based on the total weight of said composition, of a polyphenylene ether resin; and
- 15 (F) from 5 to 20 weight percent, based on the total weight of said composition, of a phosphorous compound.

Also disclosed the method of preparing the above-mentioned flame retardant compositions.

003700 0 888709

26
73



LOS ESTADOS UNIDOS DE AMERICA

A TODO AQUEL A QUIEN CONCIERNA LO PRESENTE

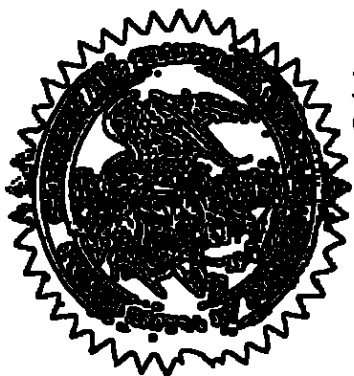
DEPARTAMENTO DE COMERCIO DE LOS ESTADOS UNIDOS

Oficina de Patentes y Marcas de los Estados Unidos

01 de Febrero de 2001

LA PRESENTE ES PARA CERTIFICAR QUE ADJUNTA A LA MISMA HAY 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 EN LO QUE SIGUE, QUE CUMPLEN LOS REQUISITOS PARA OTORGARLE UNA FECHA DE PRESENTACIÓN BAJO 35 USC 111.

NÚMERO DE SOLICITUD: 60/188.860 ✓
FECHA DE PRESENTACIÓN: 13 de Marzo de 2000 ✓



Por la Autoridad del
COMISARIO DE PATENTES Y MARCAS

E. BORNETT

Oficial certificador

REIVINDICACIONES

1. Unas composiciones de polímero aromático de monovinilideno de alto impacto que comprenden:

(A) de 60 a 90 por ciento, con base en el peso total de dicha composición, que comprende un polímero aromático de monovinilideno modificado con hule; y

(B) de 10 a 40 por ciento en peso, con base en el peso total de dicha composición, de una resina de éter de polifenileno.

2. Una composición de polímero aromático de monovinilideno de alto impacto, retardadora de flama que comprende:

(A) de 40 a 85 por ciento, con base en el peso total de dicha composición, que comprende un polímero aromático de monovinilideno modificado con hule;

(B) de 10 a 40 por ciento en peso, con base en el peso total de dicha composición, de una resina de éter de polifenileno; y

(C) de 5 a 20 por ciento en peso, con base en el peso total de dicha composición, de un compuesto de fósforo.

3. La composición de la reivindicación 2 en donde el polímero aromático de monovinilideno modificado con hule comprende:

(a) una matriz que comprende un polímero aromático de monovinilideno, y

(b) un hule, en la forma de partículas de hule

75

discretas, dispersas, dispersadas dentro de la matriz, en donde el hule comprende:

- (i) de 75 a 25 por ciento en peso con base en el peso total de hule, de un hule de dieno ramificado en estrella, que tiene un contenido de estructura cis 1,4 de menos de 75 por ciento; y
- (ii) de 25 a 75 por ciento en peso, con base en el peso total de hule, de un hule de dieno lineal, que tiene un contenido de estructura cis 1,4 de menos de 50 por ciento.

4. La composición de la reivindicación 3 en donde la matriz en el polímero aromático de monovinilideno modificado con hule es un polímero de estireno.

5. La composición de la reivindicación 3 en donde el hule de (i) o (ii) en el polímero aromático de monovinilideno modificado con hule es de 25 a 75 por ciento en peso del hule total

6. La composición de la reivindicación 3 en donde el hule de (i) o (ii) en el polímero aromático de monovinilideno modificado con hule es homopolímero butadieno.

7. La composición de la reivindicación 3 en donde la matriz es un polímero de estireno, el hule (i) es un polibutadieno y el hule (ii) es un polibutadieno.

8. La composición retardadora de flama de la reivindicación 2 en donde de 5 a 20 por ciento en peso,

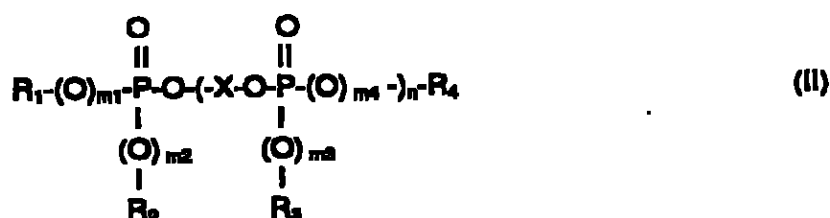
con base en el peso total de dicha composición, de la resina de éter de polifenileno se substituye opcionalmente con una cantidad correspondiente de una resina de fenol/aldehido.

9. La composición retardadora de flama de la reivindicación 2 en donde el compuesto de fósforo se selecciona de los compuestos monofosforosos representados por la Fórmula I:



en donde R_1 , R_2 y R_3 representan cada una un grupo arilo o alcarilo seleccionado independientemente entre ellos y $m1$, $m2$ y $m3$ cada uno independientemente de los demás son 0 ó 1.

10. La composición retardadora de flama de la reivindicación 2 en donde el compuesto de fósforo se selecciona de los compuestos multifosforosos representados por la Fórmula II:



en donde R_1 , R_2 , R_3 y R_4 representan cada una un grupo arilo o alcarilo seleccionado independientemente entre ellos, X es un grupo arileno derivado de un compuesto dihidrico, $m1$, $m2$, $m3$ y $m4$ cada una independientemente de las demás son 0 ó 1 y n tiene un valor mayor que 0 y

menor que aproximadamente 10.

11. La composición de polímero retardadora de flama de la reivindicación 1 en donde el compuesto de fósforo es una mezcla de uno o más compuestos monofosforosos de la Fórmula I y uno o más compuestos multifosforosos de la Fórmula II.

12. El compuesto monofosforoso de la reivindicación 9 en donde R_1 , R_2 y R_3 representan cada una fenilo o 2,6-dimetilfenilo y m_1 , m_2 y m_3 representan cada una 1.

13. El compuesto multifosforoso de la reivindicación 10 en donde R_1 , R_2 , R_3 y R_4 representan cada una fenilo o 2,6-dimetilfenilo; X es un grupo arileno derivado del resorcinol, hidroquinona o bisfenol A; m_1 , m_2 , m_3 y m_4 representan cada una 1; y n tiene un valor promedio mayor que aproximadamente 1 y menor que aproximadamente 5.

14. Un método para preparar una composición de polímero aromático de monovinilideno de alto impacto, retardadora de flama que comprende los pasos de combinar:

- (A) de 40 a 85 por ciento en peso, con base en el peso total de dicha composición, de un polímero aromático de monovinilideno modificado con hule;
- (B) de 10 a 40 por ciento en peso, con base en el peso total de dicha composición, de una resina de éter de polifenileno; y
- (C) de 5 a 20 por ciento en peso, con base en el peso total de dicha composición, de un compuesto

81
78

de fósforo.

15. El método de la reivindicación 14 en donde de 5 a 20 por ciento en peso, con base en el peso total de dicha composición, de la resina de éter de polifenileno se substituye opcionalmente con una cantidad correspondiente de una resina de fenol/aldehído.

COLO 00286-801-148-3
JBP/Id-1653

82
79

DA 359393



THE UNITED STATES OF AMERICA

TO ALL TO WHOM THESE PRESENTS SHALL COME:

UNITED STATES DEPARTMENT OF COMMERCE

United States Patent and Trademark Office

February 01, 2001

**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: 60/237,307

FILING DATE: October 02, 2000



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

E. Bornett

E. BORNETT

Certifying Officer

10-03-00

Approval for use through OMB 0431-0002
Patent and Trademark Office, U.S. DEPARTMENT OF COMMERCE

N/KKOV

83
80

PROVISIONAL APPLICATION COVER SHEET

Request for filing a PROVISIONAL APPLICATION under 35 CFR 1.53 (c).

Docket Number

61202

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)
King Groot	Bruce Nicole	A. H.	1415 W. Carpenter Street, Midland, Michigan 48640 Lorentzlaan 57, Terneuzen, The Netherlands 4532KN

☐ Additional inventors are being named on separately numbered sheets attached hereto

TITLE OF THE INVENTION (280 characters max)

FLAME RETARDANT, HIGH IMPACT MONOVINYLDENE AROMATIC POLYMER COMPOSITION

CORRESPONDENCE ADDRESS

THE DOW CHEMICAL COMPANY
Intellectual Property
P. O. Box 1967
Midland, MI 48641-1967
U.S.A.

Telephone: 517-636-2540

Fax: 517-636-3237

ENCLOSED APPLICATION PARTS (check all that apply)

- ☒ Specification Number of Pages 23 ☐ 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☒ The Commissioner is hereby authorized to charge
filing fees and credit Deposit Account Number: 04-1512PROVISIONAL
FILING FEE
AMOUNT

\$150.00

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,

Tai Sam Choo

Tai-Sam Choo
Registration No.: 28,370
Phone No.: 517-636-8133EXPRESS MAIL MAILING NO.: 51034 83334245
DATE OF DEPOSIT: October 2, 2000

TSC/mp

PROVISIONAL APPLICATION FILING ONLY

**FLAME RETARDANT, HIGH IMPACT
MONOVINYLIDENE AROMATIC POLYMER COMPOSITION**

BACKGROUND OF THE INVENTION

5 The present invention relates to high impact monovinylidene aromatic polymer compositions having improved flow properties with attendant ease in the fabrication of articles made therefrom. The present invention also relates to flame retardant, high impact monovinylidene aromatic polymer compositions and the process for producing such compositions.

10 Polymers derived from styrene have been used commercially in a numerous end-use applications for a number of years. Such polymers include the high impact modifications thereof in which the impact strength is improved by incorporating a minor amount of a toughening agent, such as a suitable rubber, during the polymerization. It is also known to improve the flame or ignition resistance of styrenic polymer, including high impact
15 modifications, by incorporating various flame retardant additives.

20 An effective approach to imparting flame resistance to styrenic polymer composition is disclosed in Haaf et al, U. S. Patent 4,107,232, which teaches the use of polyphenylene ether resins in connection with a flame retardant component, such as triphenyl phosphine oxide, and a polytetrafluoroethylene to control dripping often encountered during an established laboratory burn tests. A key disadvantage of such compositions has been the difficulty one often experiences while trying to process such compositions using various well know extrusion or injection molding processes. More particularly, polyphenylene ether resins, having relatively high molecular weight, increases the viscosity of the extrudate, rendering it more difficult to process through extrusion or injection molding
25 equipment. Therefore, it remains highly desirable to obtain a monovinylidene aromatic polymer composition having a unique combination of effective flame resistance, high impact resistance and improved melt flow, with a reduced tendency to drip during Underwriter's Laboratories Standard 94 (UL-94) flammability testing.

SUMMARY OF THE INVENTION

One aspect of the present invention is high impact monovinylidene aromatic polymer compositions having improved flow properties comprising

- (A) from 60 to 90 percent, based on the total weight of said composition, of .
comprising a rubber modified monovinylidene aromatic polymer; and
- (B) from 10 to 40 weight percent, based on the total weight of said composition, of a polyphenylene ether resin.

Another aspect of the present invention is a flame retardant, high impact monovinylidene aromatic polymer composition comprising suitable and sufficient amounts of a rubber modified monovinylidene aromatic polymer, a polyphenylene ether resin, a phosphorous compound, and an optional amount of phenol/aldehyde resin as a partial substitute for the polyphenylene ether resin, which composition is rated V-2, V-1, V-0, or 5V in the Underwriter's Laboratories Standard 94 flammability test.

Another aspect of the present invention provide a flame retardant, high impact monovinylidene aromatic polymer composition comprising:

- (A) from 40 to 85 percent, based on the total weight of said composition, of comprising a rubber modified monovinylidene aromatic polymer
- (B) from 10 to 40 weight percent, based on the total weight of said composition, of a polyphenylene ether resin; and
- (C) from 5 to 20 weight percent, based on the total weight of said composition, of a phosphorous compound.

Another aspect of the present invention is the above-identified flame retardant composition wherein from 5 to 20 weight percent, based on the total weight of said composition, of a phenol/aldehyde resin is partially substituted for the polyphenylene ether resin with corresponding reduction of the amount thereof.

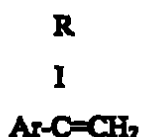
Yet another aspect of the present invention is a process for preparing the aforementioned flame retardant monovinylidene aromatic polymer composition.

It has been discovered that the flame retardant composition of the present invention has increased gloss and is easier to process, while maintaining excellent impact properties.

DETAILED DESCRIPTION OF INVENTION

Component (A) in the flame retardant high impact monovinylidene aromatic polymer composition of the present invention is a rubber modified monovinylidene aromatic polymer further described in detail hereinbelow.

Monovinylidene aromatic polymers suitable for use as a matrix in the preparation of the rubber modified monovinylidene aromatic polymer are those produced by polymerizing a vinyl aromatic monomer. Vinyl aromatic monomers include, but are not limited to those described in U.S. patents 4,666,987, 4,572,819 and 4,585,825, which are herein incorporated by reference. Preferably, the monomer is of the formula:



wherein R is hydrogen or methyl, Ar is an aromatic ring structure having from 1 to 3 aromatic rings with or without alkyl, halo, or haloalkyl substitution, wherein any alkyl group contains 1 to 6 carbon atoms and haloalkyl refers to a halo substituted alkyl group. Preferably, Ar is phenyl or alkylphenyl, wherein alkylphenyl refers to an alkyl substituted phenyl group, with phenyl being most preferred. Typical vinyl aromatic monomers which can be used include: styrene, alpha-methylstyrene, all isomers of vinyl toluene, especially paravinyltoluene, all isomers of ethyl styrene, propyl styrene, vinyl biphenyl, vinyl naphthalene, vinyl anthracene and the like, and mixtures thereof. The vinyl aromatic monomers may also be combined with other copolymerizable monomers. Examples of such monomers include, but are not limited to acrylic monomers such as acrylonitrile, methacrylonitrile, methacrylic acid, methyl methacrylate, acrylic acid, and methyl acrylate; maleimide, phenylmaleimide, and maleic anhydride. The polymerization of the vinyl aromatic monomer is conducted in the presence of predissolved elastomer to prepare impact modified, or grafted rubber containing products, examples of which are described in

US-A-3,123,655, US-A-3,346,520, US-A-3,639,522, and US-A-4,409,369, which are incorporated by reference herein.

The rubber particles are dispersed therein in the form of small and large particles, wherein the volume average particle diameter of the small particles is from about 0.1 to about 2 micrometers and the volume average particle diameter of the large particles is from about 2 to about 6 micrometers, characterized in that the rubber particles are produced from a diene rubber having I) from 20 to 80 percent, based on the total weight of said rubber particles, of a high solution viscosity component having a viscosity value ranging from 110 to 500 centipoise and II) from 80 to 20 percent, based on the total weight of said rubber particles, of a low solution viscosity component having a viscosity value ranging from 1 to 100 centipoise, further characterized in that the ratio of solution viscosity of high solution viscosity component to the solution viscosity of low solution viscosity ranges from 1.1 to 500, wherein both components I and II have a 1,4 cis content of greater than 30 percent, and III) the rubber is grafted with monovinylidene aromatic polymer to the extent that there is at least 30 percent monovinylidene aromatic polymer present as grafts on the rubber, wherein the amount of rubber in the polymer represents about 2 to 20 percent based on the total weight of the polymer.

The diene rubbers most suitable for this invention contain two distinct components, which are comprised of a relatively high solution viscosity diene rubber and a relatively low solution viscosity diene rubber. More particularly, the low solution viscosity component of diene rubber useful for the present invention has solution viscosity values from 1, generally from 5, preferably from 10 and more preferably from 20, to 100, generally to 95, preferably to 85 and more preferably to 75. The high solution viscosity component of diene rubber useful for the present invention has solution viscosity values from 110, generally from 115, preferably from 120 and more preferably from 150 to 500, generally to 450, preferably to 430 and more preferably to 400. The low and high solution viscosity components of diene rubbers useful for the present invention are further characterized in that the ratio of solution viscosity of high solution viscosity component to the solution viscosity of low solution viscosity ranges from 1.1, generally from 1.26, preferably from 1.53 and more preferably from 1.76, to 500, generally to 90, preferably to 40 and more preferably to 21.5.

In addition, in order to obtain the proper proportions of the small and large rubber particles, it is preferred if the low solution viscosity component of the rubber material

~~88~~
85

constitutes from about 20 to about 80 weight percent of the total rubber content of the resin, preferably from about 30 to about 70 weight percent. Most preferably neither component is more than about 80 percent of the total rubber in the composition.

Advantageously, to prepare a rubber-reinforced resin using mass or mass/suspension polymerization techniques, the solution viscosity of the rubber of the alkadiene polymér, as measured as a 5 weight percent solution in styrene, will be greater than 40 and less than 400 centipoise (cps) at 25°C when the viscosity is measured using a Canon-Fenske capillary viscometer (Capillary No. 400, 1.92 mm inside diameter).

The Mooney viscosity values of the radial-type rubbers should be less than about 90, preferably less than about 70 as measured by DIN 53523. In general, to have a rubber, which is sufficiently solid to be handled and processed in a normal fashion, the Mooney viscosity value should be at least about 20 and values of at least about 30 are preferred. The preferred range for the Mooney value is between about 20 and about 90, more preferably between about 30 and about 85, most preferably between about 35 and about 80.

The rubber preferably employed in the present invention typically exhibits a second order transition temperature not higher than about 0°C, preferably not higher than about -20°C and most preferably not higher than about -40°C as determined or approximated using conventional techniques, e.g. ASTM Test Method D-746-52-T. Suitable rubbers include alkadienes which include 1,3-conjugated dienes such as butadiene, isoprene, chloroprene or piperylene. Most preferred are homopolymers prepared from 1,3-conjugated dienes, with homopolymers of 1,3-butadiene being especially preferred. Alkadiene copolymer rubbers containing small amounts, for example up to 10 or 15 weight percent, of other monomers such as vinyl aromatics can also be employed if the rubbers meet the other qualifications described herein. The most preferred rubbers are the linear, radial, star, or randomly branched homopolymers of 1,3-butadiene which have a cis content of at least 30 percent.

The rubbers suitable for the present invention can be made by anionic polymerization or Ziegler-Natta polymerization well known to those skilled in the art.

Regarding the rubber materials suitable for use according to the present invention, the essential requirement for the rubber material is that it has a relatively high solution viscosity component and a relatively low solution viscosity component, wherein both

87
86

components have a 1,4 cis content of at least 30 percent. Suitable rubbers for use herein are the linear, partially coupled rubbers, also called radial or star rubbers, completely coupled rubbers as well as randomly-branched rubbers, other branched polymers and blends of rubbers, such as a blend of linear and branched polymers, meeting the requirements for rubber materials to be employed in this invention. The molecules of these rubber materials have three or more polymer segments coupled by a single polyfunctional element or compound. Radial or star polymers having this designed branching are conventionally prepared using a polyfunctional coupling agent. Methods for preparing star or radial polymers having designed branching are well-known in the art. Methods for preparing a polymer of butadiene of this type using a coupling agent are illustrated in U.S. Patent Nos. 4,183,877, 4,340,690, 4,340,691 and 3,668,162 and Japanese Patent 59-24 711.

The amount of rubber initially dissolved in the vinyl aromatic monomer is dependent on the desired concentration of the rubber in the final rubber-reinforced polymer product, the degree of conversion during polymerization and the viscosity of the solution. Typically, the amount of rubber initially dissolved in the vinyl aromatic is from 8, preferably from 8.5, more preferably from 9 and most preferably from 9.5 to 15, preferably to 14, more preferably to 13 and most preferably to 12 weight percent, based on the total weight of the composition.

The rubber is typically used in amounts such that the rubber-reinforced polymer product contains from 2, preferably from 3, more preferably from 4 and most preferably from 5 to 20, preferably to 17 percent, more preferably to 15 and most preferably to 12 weight percent rubber, based on the total weight of the vinyl aromatic monomer and rubber components, expressed as rubber or rubber equivalent. The term "rubber" or "rubber equivalent" as used herein is intended to mean, for a rubber homopolymer, such as polybutadiene, simply the amount of rubber, and for a block copolymer, the amount of the copolymer made up from monomer which when homopolymerized forms a rubbery polymer, such as for a butadiene-styrene block copolymer, the amount of the butadiene component of the block copolymer.

Polymerization processes and process conditions for the polymerization of vinyl aromatic monomers, production of rubber modified polymers thereof and the conditions needed for producing the desired average particle sizes, are well known to one skilled in the art. Although any polymerization process can be used, typical processes are continuous bulk

60237307-100200

or solution polymerizations as described in US-A-2,727,884 and US-A-3,639,372, which are incorporated herein by reference.

The polymerization is preferably conducted in the presence of an initiator. Suitable initiators include any initiator capable of imparting the desired grafting of polymer to the rubber particle under the conditions of polymerization and accelerating the polymerization of the vinyl aromatic monomer. Representative initiators include peroxide initiators such as peresters, e.g. tertiary butyl peroxybenzoate and tertiary butyl peroxyacetate, tertiary butyl peroxyoctoate, dibenzoyl peroxide, dilauroyl peroxide, 1,1-bis tertiarybutyl peroxyoctoate, 1,3-bis tertiarybutylperoxy-3,3,5-trimethyl cyclohexane, di-cumyl peroxide, and the like. Photochemical initiation techniques can be employed if desired. Preferred initiators include tertiary butyl peroctoate, tertiary butyl isopropyl percarbonate, dibenzoyl peroxide, tertiary butyl peroxy benzoate, 1,1-bistertiarybutylperoxy cyclohexane and tertiarybutylperoxy acetate.

Initiators may be employed in a range of concentrations dependent on a variety of factors including the specific initiators employed, the desired levels of polymer grafting and the conditions at which the mass polymerization is conducted. Specifically, initiators may be employed in amounts from 0 to 2000, preferably from 100 to 1500, parts by weight per million parts by weight of vinyl aromatic monomer.

Additionally, a solvent may be used in the polymerization. Acceptable solvents include normally liquid organic materials which form a solution with the rubber, vinyl aromatic monomer and the polymer prepared therefrom. Representative solvents include aromatic and substituted aromatic hydrocarbons such as benzene, ethylbenzene, toluene, xylene or the like; 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 solvents include substituted aromatics, with ethylbenzene and xylene being most preferred. In general, the solvent is employed in amounts sufficient to improve the processability and heat transfer during polymerization. Such amounts will vary depending on the rubber, monomer and solvent employed, the process equipment and the desired degree of polymerization. If employed, the solvent is generally employed in an amount of up to about 35 weight percent, preferably from about 2 to about 25 weight percent, based on the total weight of the solution.

88

Other materials may also be present in the process of preparing the rubber modified monovinylidene aromatic polymer composition, including plasticizers, e.g. mineral oil; flow promoters, lubricants, antioxidants, catalysts, mold release agents, or polymerization aids such as chain transfer agents, including alkyl mercaptans, e.g. n-dodecyl mercaptan. If employed, a chain transfer agent can be present in an amount of from about 0.001 to about 0.5 weight percent based on the total weight of the polymerization mixture to which it is added.

The temperature at which the polymerization is conducted will vary according to the specific components, particularly initiator, but will generally vary from about 60 to about 190°C.

Crosslinking of the rubber in the resulting product and removal of the unreacted monomers, as well as any solvent, if employed, and other volatile materials is advantageously conducted employing conventional techniques, such as introducing the polymerization mixture into a devolatilizer, flashing off the monomer and other volatiles at elevated temperature, e.g. from 200 to 300°C under vacuum and removing them from the devolatilizer.

Typically, a bimodal composition is produced by polymerizing a feed of the desired components and a grafting initiator in a series of reactors, wherein the rubber particles are formed and stabilized within the first reactor, then fed to the top of a second reactor, wherein a second feed is added. The second feed may already contained sized rubber particles or may be another monomer/rubber raw material feed which will produce large particles. Methods of preparing bimodal particle size polymers are disclosed in U.S. 5,240,993, which is incorporated herein by reference, and in EP-0096447.

In one embodiment, a portion of the initial feed from the first reactor is additionally fed into the second reactor, preferably at approximately the midpoint of said second reactor. The polymerization mixture containing the rubber particles produced from the first reactor is rapidly mixed with the non-polymerized feed in the second reactor, and rapid phase inversion of the second feed results in the formation of rubber particles having a dense type morphology, and is referred to herein as a "second add" process. To obtain the dense type morphology, the polymerization mixture containing the particles of the first reactor is mixed with the unpolymerized feed in the second reactor, under conditions such that the resultant

50237307-100200

92
89

mixture has a solids content of at least 4 to 5 times the rubber content. The size of the dense particles can be controlled by controlling the agitation and the solids content in the second reactor as is well known in the art.

In terms of a bimodal distribution, it is found that as groups of particles, the group of smaller particles should have a volume average particle diameter of from about 0.2 to about 2 micrometers, preferably to about 1.8 micrometers and most preferably to about 1.5 micrometers and the group of larger particles should have a volume average particle diameter of from about 2.0, preferably from about 2.5 to about 5 micrometers. In terms of broad distribution, it is found that about 80% of particles are in the range of from about 0.2 to about 8 micrometers.

As used herein, the said particle size is the diameter of the rubber particles as measured in the resultant product, including all occlusions of matrix polymer within rubber particles, which occlusions are generally present in the disperse rubber particles of a rubber-reinforced polymer prepared using mass polymerization techniques. Rubber particle morphologies, sizes and distributions may be determined using conventional techniques such as (for larger particles) using a Coulter Counter (Coulter Counter is a Trade Mark) or, particularly for smaller particles, transmission electron microscopy.

Regarding morphology of the rubber particles in the different groups, as is well known, the smaller particles typically have a core-shell (single, major occlusion) or cellular (multiple, minor occlusions) morphology. The larger particles would generally have a cellular or similar multiple-occlusion morphology.

Due to the excellent balance of gloss and toughness properties, these rubber-reinforced compositions are useful in a wide variety of applications such as consumer electronics, small household appliances, toys and furniture. These polymers are also useful in extrusion applications such as in the preparation of a gloss layer using coextrusion techniques for refrigerator liners.

The rubber modified monovinylidene aromatic polymer component (A) is employed in the high impact compositions of the present invention in amounts of at least about 60 parts by weight, preferably at least about 64 parts by weight, more preferably at least about 68 parts by weight, and most preferably at least about 72 parts by weight based on 100 parts

93
90

by weight of the high impact polymer composition of the present invention. In general, the rubber modified monovinylidene aromatic polymer component (A) is employed in amounts less than or equal to about 90 parts by weight, preferably less than or equal to about 82 parts by weight, more preferably less than or equal to about 77 parts by weight, and most

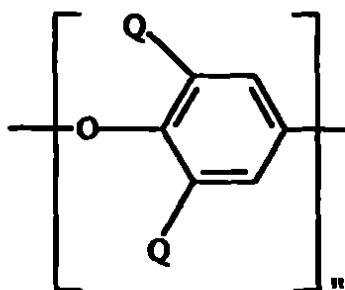
5 preferably less than or equal to about 72 parts by weight based on 100 parts by weight of the high impact polymer composition of the present invention.

The rubber modified monovinylidene aromatic polymer component (A) is employed in the flame retardant compositions of the present invention in amounts of at least about 40 parts by weight, preferably at least about 50 parts by weight, more preferably at least about 60 parts by weight, and most preferably at least about 65 parts by weight based on 100 parts by weight of the polymer composition of the present invention. In general, the rubber modified monovinylidene aromatic polymer component (A) is employed in amounts less than or equal to about 85 parts by weight, preferably less than or equal to about 80 parts by weight, more preferably less than or equal to about 75 parts by weight, and most preferably less than or equal to about 70 parts by weight based on 100 parts by weight of the flame retardant polymer composition of the present invention.

Component (B) in the flame retardant high impact monovinylidene aromatic polymer composition of the present invention is a polyphenylene ether resin. Such resin is made by a variety of catalytic and non-catalytic processes from the corresponding phenols or reactive derivatives thereof. By way of illustration, certain of the polyphenylene ethers are disclosed in U.S. Pat. Nos. 3,306,874 and 3,306,875, and in Stamatoff, U.S. Pat. No. 3,257,357 and 3,257,358. In the Hay patents, the polyphenylene ethers are prepared by an oxidative coupling reaction comprising passing an oxygen-containing gas through a reaction solution of a phenol and a metal-amine complex catalyst. Other disclosures relating to processes for preparing polyphenylene ether resins, including graft copolymers of polyphenylene ethers with styrene type compounds, are found in Fox, U.S. Pat. No. 3,356,761; Sumitomo, U.K. Pat. No. 1,291,609; Bussink et al., U.S. Pat. No. 3,337,499; Blanchard et al., U.S. Pat. No. 3,219,626; Laakso et al, U.S. Pat. No. 3,342,892; Borman, U.S. Pat. No. 3,344,166; Hori et al., U.S. Pat. No. 3,384,619; Faurote et al., U.S. Pat. No. 3,440,217; and disclosures relating to metal based catalysts which do not include amines, are known from patents such as Wieden et al., U.S. Pat. No. 3,442,885 (copper-amidines); Nakashio et al., U.S. Pat. No. 3,573,257 (Metalalcoholate or -phenolate); Kobayashi et al.,

U.S. Pat. No. 3,455,880 (cobalt chelates); and the like. In the Stamatoff patents, the polyphenylene ethers are produced by reacting the corresponding phenolate ion with an initiator, such as peroxy acid salt, an acid peroxide, a hypohalite, and the like, in the presence of a complexing agent. Disclosures relating to noncatalytic processes, such as oxidation with lead dioxide, silver oxide, etc., are described in Price et al., U.S. Pat. No. 3,382,212. Cizek, U.S. Pat. No. 3,383,435 discloses polyphenylene ether-styrene resin compositions. All of the above-mentioned disclosures are incorporated herein by reference.

The polyphenylene ether resins are preferably of the type having the repeating structural formula:



wherein the oxygen ether atom of one unit is connected to the benzene nucleus of the next adjoining unit, n is a positive integer and is at least 50, and each Q is a mono-valent substituent selected from the group consisting of hydrogen, halogen, hydrocarbon radicals free of a tertiary alpha carbon atom, halohydrocarbon radicals having at least two carbon atoms between the halogen atom and the phenyl nucleus, hydrocarbonoxy radicals and halohydrocarbonoxy radicals having at least two carbon atoms.

The preferred polyphenylene ether resin is poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene) ether resin.

The polyphenylene ether resin component (B) is employed in the high impact compositions of the present invention in amounts of at least about 10 parts by weight, preferably at least about 18 parts by weight, more preferably at least about 23 parts by weight, and most preferably at least about 28 parts by weight based on 100 parts by weight of the high impact polymer composition of the present invention. In general, the polyphenylene ether resin component (B) is employed in amounts less than or equal to about 40 parts by weight, preferably less than or equal to about 36 parts by weight, more

25
92

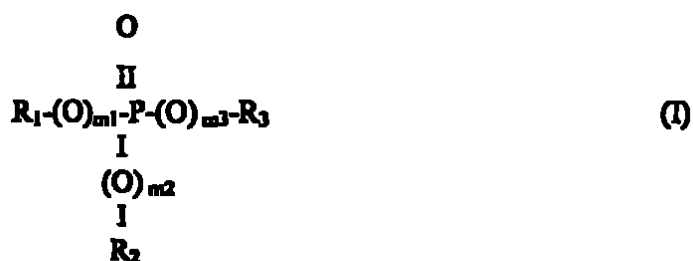
preferably less than or equal to about 32 parts by weight, and most preferably less than or equal to about 30 parts by weight based on 100 parts by weight of the high impact polymer composition of the present invention.

The polyphenylene ether resin component (B) is employed in the flame retardant compositions of the present invention in amounts of at least about 10 parts by weight, preferably at least about 15 parts by weight, more preferably at least about 18 parts by weight, and most preferably at least about 21 parts by weight based on 100 parts by weight of the polymer composition of the present invention. In general, the polyphenylene ether resin component (B) is employed in amounts less than or equal to about 40 parts by weight, preferably less than or equal to about 35 parts by weight, more preferably less than or equal to about 27 parts by weight, and most preferably less than or equal to about 24 parts by weight based on 100 parts by weight of the flame retardant polymer composition of the present invention.

When a phenol/ aldehyde of component (D) of the present is optionally and partially substituted for a polyphenylene ether resin component (B) in the high impact or the flame retardant composition of the present invention, the amount of component (B) needs to be adjusted to maintain the overall compositional balance of other components in the respective retardant polymer compositions of the present invention.

Suitable phosphorous compounds employed in the flame retardant high impact monovinylidene aromatic polymer composition of the present invention as component (C) are organophosphorous compounds which include organophosphates, organophosphonites, organophosphonates, organophosphites, organophosphinites, organophosphinates, or mixtures thereof, as further described hereinbelow.

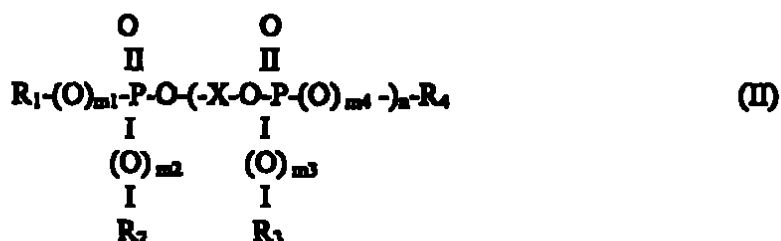
Suitable organophosphorous compounds are disclosed, for example, in USP Re. 36,188; 5,672,645; and 5,276,077, teachings of which are incorporated by reference herein. A preferred organophosphorous compound is a monophosphorous compound represented by Formula I:



wherein R_1 , R_2 , and R_3 , each represent an aryl or an alkaryl group chosen independently of each other and $m1$, $m2$, and $m3$ each independently of each other are 0 or 1.

Most preferred monophosphorus compounds are monophosphates where $m1$, $m2$, and $m3$ are all 1 and R_1 , R_2 , and R_3 are independently methyl, phenyl, cresyl, xylyl, cumyl, naphthyl, chlorophenyl, bromophenyl, pentachlorophenyl, or pentabromophenyl, for example, trimethyl phosphate, triphenyl phosphate, all isomers of tricresyl phosphate and mixtures thereof, especially tri(4-methylphenyl) phosphate, all isomers of trixylyl phosphate and mixtures thereof, especially tri(2,6-dimethylphenyl) phosphate, tricresyl phosphate, all isomers of tricumyl phosphate and mixtures thereof, trinaphthyl phosphate, all isomers of tri(chlorophenyl) phosphate and mixtures thereof, all isomers of tri(bromophenyl) phosphate and mixtures thereof, tri(pentachlorophenyl) phosphate, tri(pentabromophenyl) phosphate, or mixtures thereof.

Another preferred organophosphorous compound is an multiphosphorous compound represented by Formula II:



wherein R_1 , R_2 , R_3 , and R_4 each represent an aryl or an alkaryl group chosen independently of each other, X is an arylene group derived from a dihydric compound, $m1$, $m2$, $m3$, and $m4$ each independently of each other are 0 or 1 and n has an average value greater than 0 and less than 10, when n is equal to or greater than 1. These multiphosphorous compounds are sometimes referred to as oligomeric phosphorous compounds.

Preferred multiphosphorous compounds are multiphosphates where m_1, m_2, m_3 , and m_4 are 1, R_1, R_2, R_3 , and R_4 are independently methyl, phenyl, cresyl, xylyl, cumyl, naphthyl, chlorophenyl, bromophenyl, pentachlorophenyl, or pentabromophenyl, X is an arylene group derived from a dihydric compound, for example, resorcinol, hydroquinone, bisphenol A and chlorides and bromides thereof, and n has an average value greater than 0 and less than about 5, preferably n has an average value greater than about 1 and less than about 5. For example preferred oligomeric phosphates having an n value between about 1 and about 2 are m-phenylene-bis(diphenylphosphate), p-phenylene-bis(diphenylphosphate), m-phenylene-bis(dicresylphosphate), p-phenylene-bis(dicresylphosphate), m-phenylene-bis(dixylylphosphate), p-phenylene-bis(dixylylphosphate), Bis phenol-A-bis(diphenylphosphate), Bis phenol A-bis(dicresylphosphate), Bis phenol A-bis(dixylylphosphate), or mixtures thereof.

A most preferred phosphorous compound is a mixture of one or more monophosphorous compounds of Formula I and one or more multiphosphorous compounds of Formula II.

The phosphorous compound component (C) is employed in the flame retardant compositions of the present invention in amounts of at least about 5 parts by weight, preferably at least about 7 parts by weight, and more preferably at least about 9 parts by weight based on 100 parts by weight of the polymer composition of the present invention.

In general, the phosphorous compound component (C) is employed in amounts less than or equal to about 20 parts by weight, preferably less than or equal to about 15 parts by weight, more preferably less than or equal to about 13 parts by weight, and most preferably less than or equal to about 11 parts by weight based on 100 parts by weight of the polymer composition of the present invention.

Component (D) which may be optionally used in conjunction with and as a partial substitute for component (B) hereof is a phenol/aldehyde resin. It is well known to prepare these resins by condensation of phenols and aldehydes. Commercial examples of these resins are Novolaks ®. Phenol/ aldehyde resins having number average molecular weights M_n of from 500 to 2000 are particularly preferably used.

The preparation of phenol/ aldehyde resins are described in, for example, in Sørensen and Campbell, Preparative Methods of Polymer Chemistry, Interscience

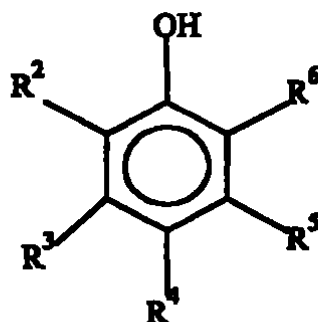
Publishers, New York, 1968, and the thermodynamic properties of novolak/polymer mixtures are described by Fahrenholtz and Kwei in Macromolecules, 14 (1981), 1076-1079.

Novolaks can be prepared using aldehydes (e₁) of the general formula (V)



where R¹ is H, C₁-C₁₀-alkyl, cycloalkyl or C₆-C₁₂-aryl or -aryl-C₁-C₃-alkyl. Examples are formaldehyde, acetaldehyde, p-propanal, n-butanal, isopropanal, isobutyraldehyde, 3-methyl-n-butanal, benzaldehyde, p-tolylaldehyde, 2-phenylacetaldehyde, etc. Formaldehyde is particularly preferably used.

Suitable compounds are phenols of the general formula (VI)



wherein R² and R⁶ are each hydrogen, and R³, R⁴ and R⁵ are each hydrogen, C₁-C₂₀-alkyl, cycloalkyl, C₆-C₁₀-aryl, C₁-C₆-alkoxy, cycloalkoxy, C₆-C₁₀-phenoxy, hydroxyl, carbonyl, carboxyl, cyano, a C₁-C₆-alkyl ester radical, a C₆-C₁₀-aryl ester radical, sulfo, sulfonamido, a C₁-C₆-alkyl sulfonate group, a C₆-C₁₀-sulfonic acid ester group, a C₁-C₆-alkyl- or C₆-C₁₀-arylphosphinic acid group or its C₁-C₆-alkyl or C₆-C₁₀-aryl ester, a phosphonic acid group or its mono- or di-C₁-C₆-alkyl or mono- or di-C₆-C₁₀-aryl ester or C₆-C₁₀-aryl-C₁-C₆-alkyl ester, or where R² and R⁴ are each hydrogen and R³, R⁵ and R⁶ are each one of the abovementioned radicals.

Typical examples of (e₂), without constituting any restriction, are phenol, o-cresol,

m-cresol, p-cresol, 2,5-dimethyl-, 3,5-dimethyl-, 2,3,5-trimethyl-, 3,4,5-trimethyl-, p-tert-butyl-, p-n-octyl-, p-stearyl-, p-phenyl-, p-(2-phenylethyl)-, o-isopropyl-, p-isopropyl-, m-isopropyl-, p-methoxy and p-phenoxyphenol, pyrocatechol, resorcinol, hydroquinone, salicylaldehyde, salicylic acid, p-hydroxybenzoic acid, methyl p-hydroxy-benzoate, p-cyano- and o-cyanophenol, p-hydroxy-benzenesulfonic acid,
5 p-hydroxybenzenesulfonamide, methyl p-hydroxyphenylphosphinate, 4-hydroxy-phenylphosphonic acid, ethyl 4-hydroxyphenylphosphonate, diphenyl 4-hydroxyphenylphosphonate and a large number of other phenols. Phenol, o-cresol, m-cresol, p-cresol, p-tert-butylphenol, o-tert-butylphenol and p-octylphenol are preferably
10 used.

However, it is also possible to employ mixtures of these phenols.

The phenol/ aldehyde resin component (D) is employed in the high impact compositions or in the flame retardant compositions of the present invention in amounts of at least about 2 parts by weight, preferably at least about 4 parts by weight, and more
15 preferably at least about 5 parts by weight based on 100 parts by weight of the respective polymer compositions of the present invention. In general, the phenol/ aldehyde resin component (D) is employed in amounts less than or equal to about 20 parts by weight, preferably less than or equal to about 15 parts by weight, more preferably less than or equal to about 8 parts by weight, and most preferably less than or equal to about 7 parts by weight
20 based on 100 parts by weight of the high impact or flame retardant polymer compositions of the present invention.

In addition, the flame retardant polymer compositions may also optionally contain one or more additives that are commonly used in polymers of this type. Preferred additives of this type include, but are not limited to: antioxidants; impact modifiers; plasticizers, such
25 as mineral oil; antistats; flow enhancers; mold releases; fillers, such as calcium carbonate, talc, clay, mica, wollastonite, hollow glass beads, titanium oxide, silica, carbon black, glass fiber, potassium titanate, single layers of a cation exchanging layered silicate material or mixtures thereof, and perfluoroalkane oligomers and polymers (such as polytetrafluoroethylene) for improved drip performance in UL 94. Further, compounds
30 which stabilize flame retardant polymer compositions against degradation caused by, but not limited to heat, light, and oxygen, or a mixture thereof may be used.

100
97

If used, the amount of such additives will vary and need to be controlled depending upon the particular need of a given end-use application, which can easily and appropriately exercised by those skilled in the art.

Preparation of the flame retardant polymer compositions of this invention can be accomplished by any suitable mixing means known in the art, including dry blending the individual components and subsequently melt mixing, either directly in the extruder used to make the finished article or pre-mixing in a separate extruder. Dry blends of the compositions can also be directly injection molded without pre-melt mixing.

The flame retardant polymer compositions of this invention are thermoplastic. When softened or melted by the application of heat, the flame retardant polymer compositions of this invention can be formed or molded using conventional techniques such as compression molding, injection molding, gas assisted injection molding, calendering, vacuum forming, thermoforming, extrusion and/or blow molding, alone or in combination. The flame retardant polymer compositions can also be formed, spun, or drawn into films, fibers, multi-layer laminates or extruded sheets, or can be compounded with one or more organic or inorganic substances, on any machine suitable for such purpose.

The compositions of the present invention are useful to fabricate numerous useful articles and parts. Some of the articles which are particularly well suited include television cabinets, computer monitors, related printer housings which typically requires to have excellent flammability ratings. Flammability ratings are obtained by testing under UL-94 vertical (V) flammability test. This test determines the upward-burning characteristics of a solid. Five test specimens, of a desired thickness measuring 12.5 millimeter (mm) by 125mm, suspended vertically over surgical cotton are ignited by a 18.75mm Bunsen burner flame; two ignitions of 10 seconds each are applied to the samples. The rating criteria include the sum of after-flame times after each ignition, glow time after the second ignition, and whether the bar drips flaming particles that ignite the cotton. Table I lists the criteria for each V rating.

Table I

Rating*	V-2	V-1	V-0
Max individual burn time	30	30	10
Burn time of 5 test specimens	250	250	50
Glow time after second ignition	60	60	30
Ignites cotton	Yes	No	No

*Rating criteria are reported in seconds

The UL 94 5V flammability test utilizes a 125mm Bunsen burner flame held at an angle of 20° to a test specimen, of a desired thickness measuring 12.5mm by 125mm, suspended vertically over surgical cotton, for 5 seconds, then away from it for 5 seconds, alternating in this pattern for five applications of the flame. After completion of the fifth ignition, the burning time must not exceed 60 seconds to achieve a 5V rating, nor can the cotton be ignited by flaming drips.

The tests employed with the materials of this invention are not intended to reflect hazards present by these or any other materials under actual fire conditions.

WHAT IS CLAIMED IS:

1. A high impact monovinylidene aromatic polymer compositions comprising
- (A) from 60 to 90 percent, based on the total weight of said composition, of comprising a rubber modified monovinylidene aromatic polymer; and
- 5 (B) from 10 to 40 weight percent, based on the total weight of said composition, of a polyphenylene ether resin.
2. A flame retardant, high impact monovinylidene aromatic polymer composition comprising:
- (A) from 40 to 85 percent, based on the total weight of said composition, of comprising a rubber modified monovinylidene aromatic polymer
- 10 (B) from 10 to 40 weight percent, based on the total weight of said composition, of a polyphenylene ether resin; and
- (C) from 5 to 20 weight percent, based on the total weight of said composition, of a phosphorous compound.
- 15 3. The composition of Claim 2 wherein the rubber modified monovinylidene aromatic polymer comprises:
- (a) a matrix comprising a monovinylidene aromatic polymer, and
- (b) a rubber, in the form of discrete, dispersed rubber particles, dispersed within the matrix, wherein the rubber comprises:
- 20 (i) from 20 to 80 percent, based on the total weight of said rubber particles, of a high solution viscosity component having a viscosity value ranging from 110 to 500 centipoise and
- (ii) from 80 to 20 percent, based on the total weight of said rubber particles, of a low solution viscosity component having a viscosity
- 25 value ranging from 1 to 100 centipoise, further characterized in that the ratio of solution viscosity of high solution viscosity component to

the solution viscosity of low solution viscosity ranges from 1.1 to 500, wherein both components I and II have a 1,4 cis content of greater than 30 percent, and

- 5 (iii) the rubber is grafted with monovinylidene aromatic polymer to the extent that there is at least 30 percent monovinylidene aromatic polymer present as grafts on the rubber.

10 4. The composition of Claim 3 wherein the matrix in the rubber modified monovinylidene aromatic polymer is a styrene polymer.

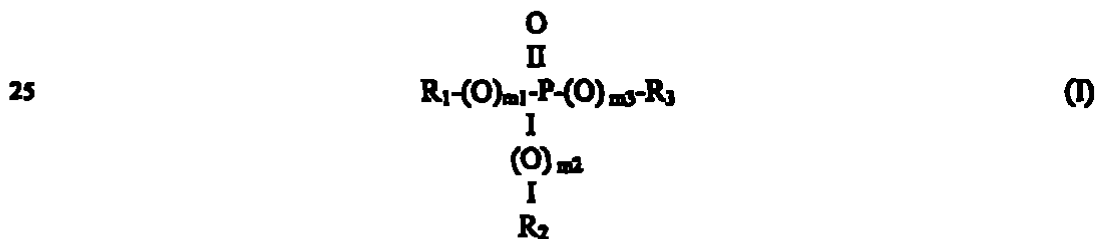
5. The composition of Claim 3 wherein the 1,4 cis content of the rubber in the rubber modified monovinylidene aromatic polymer is greater than 30%.

6. The composition of Claim 3 wherein the rubber in the rubber modified monovinylidene aromatic polymer is butadiene homopolymer.

15 7. The composition of Claim 3 wherein the matrix is a styrene polymer, and rubber is a polybutadiene.

8. The flame retardant composition of Claim 2 wherein from 5 to 20 weight percent, base on the total weight of said composition, of the polyphenylene ether resin is optionally substituted with corresponding amount of a phenol/ aldehyde resin.

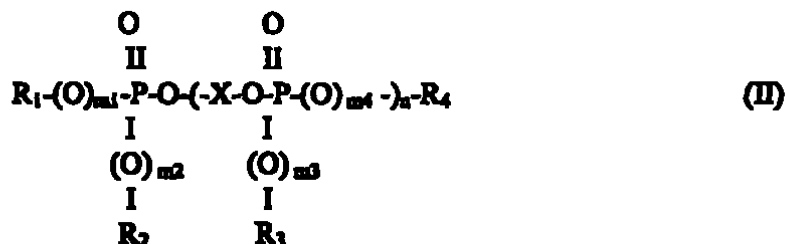
20 9. The flame retardant composition of Claim 2 wherein the phosphorous compound is chosen from the monophosphorous compounds represented by Formula I:



wherein R_1 , R_2 , and R_3 , each represent an aryl or an alkaryl group chosen independently of each other and m_1 , m_2 , and m_3 each independently of each other are 0 or 1.

104
19

10. The flame retardant composition of Claim 2 wherein the phosphorous compound is chosen from the multiphosphorous compounds represented by Formula II:



wherein R₁, R₂, R₃, and R₄ each represent an aryl or an alkaryl group chosen independently of each other, X is an arylene group derived from a dihydric compound, m₁, m₂, m₃, and m₄ each independently of each other are 0 or 1 and n has an average value greater than 0 and less than about 10.

11. The flame retardant polymer composition of Claim 1 wherein the phosphorous compound is a mixture of one or more monophosphorous compounds of Formula I and one or more multiphosphorous compounds of Formula II.

12. The monophosphorous compound of Claim 9 wherein R₁, R₂, and R₃, each represent phenyl or 2,6-dimethylphenyl and m₁, m₂, and m₃ each represent 1.

13. The multiphosphorous compound of Claim 10 wherein R₁, R₂, R₃, and R₄ each represent phenyl or 2,6-dimethylphenyl; X is an arylene group derived from resorcinol, hydroquinone or bisphenol A; m₁, m₂, m₃, and m₄ each represent 1; and n has an average value of greater than about 1 and less than about 5.

14. A method of preparing a flame retardant, high impact monovinylidene aromatic polymer composition comprising the steps of combining:

(A) from 40 to 85 weight percent, based on the total weight of said composition, of comprising a rubber modified monovinylidene aromatic polymer

(B) from 10 to 40 weight percent, based on the total weight of said composition, of a polyphenylene ether resin; and

(C) from 5 to 20 weight percent, based on the total weight of said composition, of a phosphorous compound.

102

15 The method of Claim 14 wherein from 5 to 20 weight percent, base on the total weight of said composition, of the polyphenylene ether resin is optionally substituted with corresponding amount of a phenol/ aldehyde resin.

60237307-100200

406
103**ABSTRACT OF THE DISCLOSURE**

Disclosed is a flame retardant, high impact monovinylidene aromatic polymer composition comprising suitable and sufficient amounts of a rubber modified monovinylidene aromatic polymer, a polyphenylene ether resin, a phosphorous compound, and an optional amount of phenol/aldehyde resin as a partial substitute for the polyphenylene ether resin, which composition is rated V-2, V-1, V-0, or 5V in the Underwriter's Laboratories Standard 94 flammability test. More particularly the present invention provides A flame retardant, high impact monovinylidene aromatic polymer composition comprising:

(D) from 40 to 85 percent, based on the total weight of said composition, of comprising a rubber modified monovinylidene aromatic polymer

(E) from 10 to 40 weight percent, based on the total weight of said composition, of a polyphenylene ether resin; and

(F) from 5 to 20 weight percent, based on the total weight of said composition, of a phosphorous compound.

Also disclosed the method of preparing the above-mentioned flame retardant compositions.

102
104



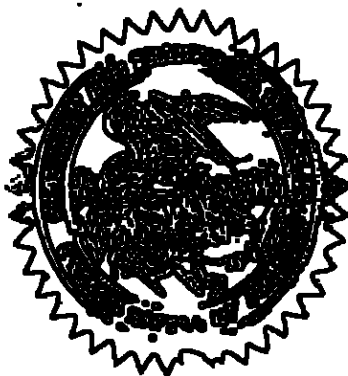
LOS ESTADOS UNIDOS DE AMÉRICA

A TODO AQUEL A QUIEN CONCIERNA LO PRESENTE
DEPARTAMENTO DE COMERCIO DE LOS ESTADOS UNIDOS
Oficina de Patentes y Marcas de los Estados Unidos

01 de Febrero de 2001

LA PRESENTE ES PARA CERTIFICAR QUE ADJUNTA A LA MISMA HAY 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 EN LO QUE SIGUE, QUE CUMPLEN LOS REQUISITOS PARA OTORGARLE UNA FECHA DE PRESENTACIÓN BAJO 35 USC 111.

NÚMERO DE SOLICITUD: 60/237.307 ✓
FECHA DE PRESENTACIÓN: 02 de Octubre de 2000 ✓



Por la Autoridad del
COMISARIO DE PATENTES Y MARCAS

E. BORNETT

Oficial certificador

REIVINDICACIONES

1. Unas composiciones de polímero aromático de monovinilideno de alto impacto que comprenden:

(A) de 60 a 90 por ciento, con base en el peso total de dicha composición, que comprende un polímero aromático de monovinilideno modificado con hule; y

(B) de 10 a 40 por ciento en peso, con base en el peso total de dicha composición, de una resina de éter de polifenileno.

2. Una composición de polímero aromático de monovinilideno de alto impacto, retardadora de flama que comprende:

(A) de 40 a 85 por ciento, con base en el peso total de dicha composición, que comprende un polímero aromático de monovinilideno modificado con hule;

(B) de 10 a 40 por ciento en peso, con base en el peso total de dicha composición, de una resina de éter de polifenileno; y

(C) de 5 a 20 por ciento en peso, con base en el peso total de dicha composición, de un compuesto de fósforo.

3. La composición de la reivindicación 2 en donde el polímero aromático de monovinilideno modificado con hule comprende:

(a) una matriz que comprende un polímero aromático de monovinilideno, y

(b) un hule, en la forma de partículas de hule discretas, dispersas, dispersadas dentro de la matriz, en donde el hule comprende:

(i) de 20 a 80 por ciento, con base en el peso

total de dichas partículas de hule, de un componente de alta viscosidad en solución que tiene un valor de viscosidad que fluctúa desde 110 hasta 500 centipoise;

(ii) de 80 a 20 por ciento, con base en el peso total de dichas partículas de hule, de un componente de baja viscosidad en solución que tiene un valor de viscosidad que fluctúa desde 1 hasta 100 centipoise, caracterizado además porque la relación de viscosidad en solución del componente de alta viscosidad en solución a viscosidad en solución de baja viscosidad en solución fluctúa desde 1.1 hasta 500, en donde ambos componentes I y II tienen un contenido de 1,4-cis de más de 30 por ciento; y

(iii) el hule está injertado con polímero aromático de monovinilideno hasta el grado de que hay por lo menos 30 por ciento de polímero aromático de monovinilideno presente como injertos en el hule.

4. La composición de la reivindicación 3 en donde la matriz en el polímero aromático de monovinilideno modificado con hule es un polímero de estireno.

5. La composición de la reivindicación 3 en donde el contenido 1,4 cis del hule en el polímero aromático de monovinilideno modificado con hule es mayor a 30 por ciento.

6. La composición de la reivindicación 3 en donde el hule en el polímero aromático de monovinilideno

modificado con hule es homopolímero butadieno.

7. La composición de la reivindicación 3 en donde la matriz es un polímero de estireno y el hule es un polibutadieno.

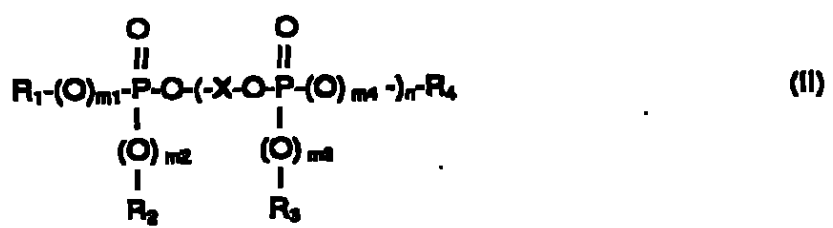
8. La composición retardadora de flama de la reivindicación 2 en donde de 5 a 20 por ciento en peso, con base en el peso total de dicha composición, de la resina de éter de polifenileno se substituye opcionalmente con una cantidad correspondiente de una resina de fenol/aldehido.

9. La composición retardadora de flama de la reivindicación 2 en donde el compuesto de fósforo se selecciona de los compuestos monofosforosos representados por la Fórmula I:



en donde R₁, R₂ y R₃ representan cada una un grupo arilo o alcarilo seleccionado independientemente entre ellos y m₁, m₂ y m₃ cada uno independientemente de los demás son 0 ó 1.

10. La composición retardadora de flama de la reivindicación 2 en donde el compuesto de fósforo se selecciona de los compuestos multifosforosos representados por la Fórmula II:



en donde R_1 , R_2 , R_3 y R_4 representan cada una un grupo arilo o alcarilo seleccionado independientemente entre ellos, X es un grupo arileno derivado de un compuesto dihidrico, m_1 , m_2 , m_3 y m_4 cada una independientemente de las demás son 0 ó 1 y n tiene un valor mayor que 0 y menor que aproximadamente 10.

11. La composición de polímero retardadora de flama de la reivindicación 2 en donde el compuesto de fósforo es una mezcla de uno o más compuestos monofosforosos de la Fórmula I y uno o más compuestos multifosforosos de la Fórmula II.

12. El compuesto monofosforoso de la reivindicación 9 en donde R_1 , R_2 y R_3 representan cada una fenilo o 2,6-dimetilfenilo y m_1 , m_2 y m_3 representan cada una 1.

13. El compuesto multifosforoso de la reivindicación 10 en donde R_1 , R_2 , R_3 y R_4 representan cada una fenilo o 2,6-dimetilfenilo; X es un grupo arileno derivado del resorcinol, hidroquinona o bisfenol A; m_1 , m_2 , m_3 y m_4 representan cada una 1; y n tiene un valor promedio mayor que aproximadamente 1 y menor que aproximadamente 5.

14. Un método para preparar una composición de polímero aromático de monovinilideno de alto impacto,

109

retardadora de flama que comprende los pasos de combinar:

- (A) de 40 a 85 por ciento en peso, con base en el peso total de dicha composición, de un polímero aromático de monovinilideno modificado con hule;
- (B) de 10 a 40 por ciento en peso, con base en el peso total de dicha composición, de una resina de éter de polifenileno; y
- (C) de 5 a 20 por ciento en peso, con base en el peso total de dicha composición, de un compuesto de fósforo.

15. El método de la reivindicación 14 en donde de 5 a 20 por ciento en peso, con base en el peso total de dicha composición, de la resina de éter de polifenileno se substituye opcionalmente con una cantidad correspondiente de una resina de fenol/aldehído.

COLO 00286-801-148-3

JBP/Id-1654

110 *113*

Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

SUPERINTENDENCIA Y COMERCIO
CALLE 13 No. 27-00 Pisos 5, 7 y 10
Bogotá, D.C. 00186-801-142-3
Teléfono : 382 0840 y 382 5220
Fax : 382 5220
E-mail : info@sic.gov.co
www.sic.gov.co

NIT : 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 1 - 8,330
FECHA : FEBRERO 12 DE 2001

C O P I A

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
CAVELIER ABOGADOS	CONSIGNACION	BANCO POPULAR	050-00110-6	2855383	12/02/2001	19,947,680.00

***** C O N C E P T O *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-01	SOLICITUDES	
1		TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE IN	356,640.00
		TOTAL :	\$ 356,640.00

SON: TRESCIENTOS CINCUENTA Y SEIS MIL SEISCIENTOS CUARENTA PESOS

RESPONSABLE : *[Signature]*

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

606 00186-801-142-3

Carrera 13 No. 27-00 Pisos 5, 7 y 10
Conmutador: 382 0840
Fax: 350 5220
e-mail: info@sic.gov.co
www.sic.gov.co
Bogotá, D.C., Colombia



Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

SECRETARÍA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
FOLIO: 114
Fecha (COT): 2001-02-13 17:15:59
Trámite : C.D. PATENTES 0 : 22315700/ 411 FEBRERO 2001
Dependencia: 22315700/ 411 FEBRERO 2001

NIT : 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 01 - 6,780
FECHA : FEBRERO 7 DE 2001

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	Vr. PAGO
CAVELIER ABOGADOS	CONSIGNACION	BANCO POPULAR	050-00110-6	2749336	07/02/2001	10,150,960.00

***** CONCEPTO *****

CANT. RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1 50005-01-01 SOLICITUDES	82 INVOCACION DE UNA PRIORIDAD EN NU	100,000.00
	TOTAL :	\$ 100,000.00

SON: CIENTO MIL PESOS

RESPONSABLE : 

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

Colo 00286-601-148-3

Carrera 13 No. 27-00 Pisos 5, 7 y 10
Conmutador: 382 0840
Fax: 350 5220
e-mail: info@slc.gov.co
www.slc.gov.co
Bogotá, D.C., Colombia



112

Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

SEDE ADMINISTRATIVA Y OFICINA
BOGOTÁ, D.C. - COLOMBIA
FEBRERO 7 DE 2001
HORA 14:00
REGISTRO DE LA PRESENTACIÓN
DE LA SOLICITUD DE MARCA

NIT : 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 01 - 6,779
FECHA : FEBRERO 7 DE 2001

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	Vr. PAGO
CAVELIER ABOGADOS	CONSIGNACION	BANCO POPULAR	050-00110-6	2749336	07/02/2001	10,150,960.00

***** CONCEPTO *****

CANT. RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1 50005-01-01 SOLICITUDES	82 INVOCACION DE UNA PRIORIDAD EN NU	100,000.00
	TOTAL :	\$ 100,000.00

SON: CIENTO MIL PESOS

RESPONSABLE : 

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

610 00286-EC1-148-3

Carrera 13 No. 27-00 Pisos 5, 7 y 10
Conmutador: 382 0840
Fax: 350 5220
e-mail: info@sic.gov.co
www.sic.gov.co
Bogotá, D.C., Colombia

2020
Bogotá, D.C.

Doctor
EMILIO FERRERO
Apoderado sustituto

REFERENCIA:

Radicación No.	01-20248
Trámite	002
Evento	001
Actuación	430
Oficio No.	1391
Folios	001

Como resultado del examen de forma, realizado con fundamento en el artículo 38 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, se le comunica que:

- Debe allegar copia del documento en que consta la cesión del derecho a la patente otorgado por el inventor al solicitante o a su causante (art. 26-k, Dec 486/2000).

En cumplimiento del artículo 39 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, se le requiere para que dentro del término de dos (2) meses siguientes a la fecha de notificación del presente oficio, complete los requisitos anteriormente enunciados. En caso de no dar cumplimiento al presente requerimiento, la solicitud se considerará abandonada y perderá su prelación.

Notifíquese el presente oficio conforme a lo dispuesto en el artículo 8 de la Resolución Reglamentaria No. 210 del 15 de enero del 2001.

ALIX CARMENZA CÉSPEDES DE VERGEL
Jefe de la División de Nuevas Creaciones

El anterior requerimiento fue notificado por fijación en lista de fecha 10 MAYO 2001.

202027/202022

Carrera 13 No. 27-00 Pisos 5, 7 y 10
Conmutador: 382 0840
Fax: 382 2695
E-mail: Info@slc.gov.co
Bogotá, D.C., Colombia