

I.Q.



Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

[Handwritten signature]

PCT

SOLICITUD

PATENTE DE INVENCION

04-8359

21. **EXPEDIENTE No.**

54. **TITULO**

POLIMEROS AROMATICOS DE MONOVINILIDENO CON BASE EN HULES DE

POLIBUTADIENO DE ALTO PESO MOLECULAR ALTAMENTE LINEALES Y UN

PROCESO PARA SU PREPARACION

51. **CLASIFICACION INTERNACIONAL**

C08F 279/02

71. **SOLICITANTE**

DOW GLOBAL TECHNOLOGIES INC.

DOMICILIO

Midland, Estado de Michigan, Estados Unidos de América.

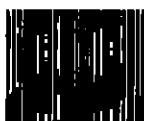
74. **APODERADO**

EMILIO FERRERO

Código No. 1092

22. **SANTAFE DE BOGOTA, D.C.**

202040



04 008359 00

PETITORIO

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO

Radicación : 04000359 00000000

Folios: 95 3n

Fecha (MM): 2004-02-03 17:32:05

Trámite : 011 PCT-PATENT 379 FASE NACI 411 PRESENTAC

Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

FORMULARIO UNICO DE SOLICITUD DE PATENTE
PCT
ENTRADA EN FASE NACIONAL

1	SOLICITUD DE:			
	☒ Patente de Invención.	☐ Patente de Modelo de Utilidad.		
	☐ Capítulo I.	☒ Capítulo II.		
2	SOLICITANTE (71)	Nombre: DOW GLOBAL TECHNOLOGIES INC. sociedad constituida y existente bajo las leyes del Estado de Delaware, Estados Unidos de América Dirección: Washington Street, 1790 Building, Midland, Michigan 48674, Estados Unidos de América. Domicilio: Midland, Michigan, Estados Unidos de América.	IDENTIFICACION C.C. ☐ NIT ☐ C.E. ☐ Otro ☐ Cual _____ Número: _____	
3	REPRESENTANTE O APODERADO	Nombre: EMILIO FERRERO Dirección: Carrera 4ª. No. 72-35 Teléfono: 347 36 11 Fax:: 217 92 11 E-mail: <u>clientes@camyp.com.</u> Domicilio: Bogotá, Colombia.	IDENTIFICACION C.C. ☒ NIT ☐ C.E. ☐ Otro ☐ Cual _____ Número: <u>438.019</u> T.P. <u>31.929</u>	
4	INVENTOR (ES) (72)	1. Mehmet DEMIRORS 2866 N. Tupelo Drive, Midland, Michigan 48642, Estados Unidos de América		
5	PCT (86) Solicitud Internacional No.: <u>PCT/US02/21189</u> Publicación Internacional No.: <u>WO 03/011928 A1</u>			
	Fecha: <u>3 de Julio de 2002</u> Fecha : <u>13 de Febrero de 2003</u>			
6	Título (54) <u>POLÍMEROS AROMÁTICOS DE MONOVINILIDENO CON BASE EN HULES DE POLIBUTADIENO DE ALTO PESO MOLECULAR ALTAMENTE LINEALES Y UN PROCESO PARA SU PREPARACION</u>			
7	Clasificación Internacional (51) <u>C08F 279/02</u>			
8	Prioridad SI ☒ NO ☐	(33) País de Origen <u>US</u>	(32) Fecha <u>Agosto 2 de 2001</u>	(31) Número de Solicitud <u>60/309,725</u>

9

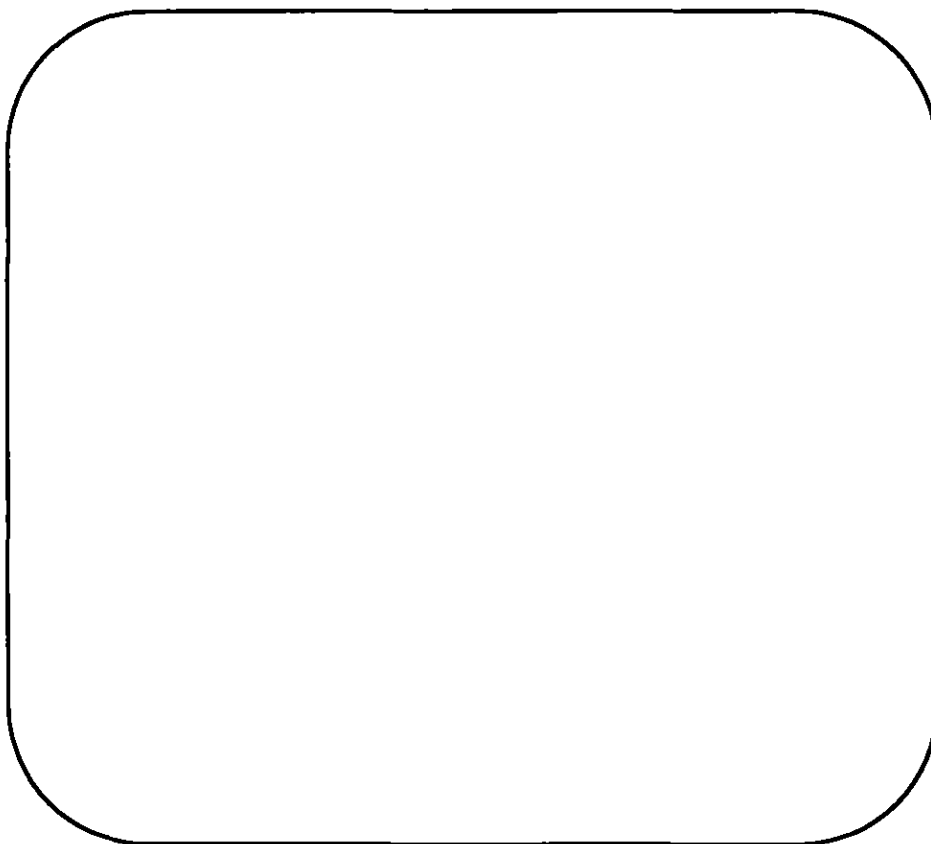
Comprobante de pago No.: 04 - 5.855 Fecha: 26 de enero de 2004

10

Anexos:

- ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud por \$ 422.000.00.
- ☐ Comprobante de pago por reivindicación de prioridad.
- ☒ Documento que acredita la existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona jurídica.
- ☒ Poderes, si fuere el caso.
- ☐ Documento de cesión del inventor al solicitante o a su causante.
- ☐ Declaraciones.
- ☒ Copia de la solicitud internacional. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☒ Traducción de la solicitud Internacional al castellano. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☒ Copia del examen preliminar efectuado por la IPEA.
- ☒ Traducción del examen preliminar efectuado por la IPEA.
- ☐ De ser el caso, copia del contrato de acceso.
- ☐ De ser el caso, documento que acredite la licencia o autorización de uso de conocimientos tradicionales de las comunidades indígenas.
- ☐ De ser el caso, certificado de depósito del material biológico.
- ☐ Arte final 12x12
- ☐ De ser el caso, información sobre otras solicitudes de patente o títulos obtenidos en el extranjero por el mismo titular o su causante, relacionadas parcial o totalmente con la invención de esta solicitud.
- ☐ Otros

11

FIGURA CARACTERISTICA:

12

Solicito la concesión de la patente,

NOMBRE: EMILIO FERRERO

FIRMA : 
C.C. 438.019 de Usaquén T.P. 31.929



MRE

1442
4

Representación y Poder con autenticación notarial y Apostille para patentes, modelos de utilidad, diseños industriales, marcas de fábrica, nombres comerciales, enseñas, nombres de dominio, lemas comerciales, licencias.

Representation and Power-of-Attorney with notarial authentication and Apostille for patents, utility models, industrial designs, trademarks, commercial names, trade emblems, domain names, slogans, licenses.

REPRESENTACION Y PODER

REPRESENTATION AND POWER-OF-ATTORNEY

Yo (nosotros), abajo firmado (s)/I (we), the undersigned
DOW GLOBAL TECHNOLOGIES INC.

domiciliado (s) en/of 1790 Building, Washington Street
Midland, Michigan 48676. U.S.A.

13518
30997

por el presente nombramos a EMILIO FERRERO, tpa. 31929; GONZALO PERDOMO, tpa. 831; LUZ CLEMENCIA DE PAEZ, tpa. 23555 y GERMAN CAVELIER, tpa. 832, 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 mis (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 suplentes, en su caso, podrán ejercer la representación, en su orden, uno u otros según el caso, asumiéndola por el solo hecho de ejercerla, cesando en ese momento el ejercicio de la representación por el primero, segundo o tercer suplente en su caso. Además, confiero (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, así como los tribunales de arbitramento, en todo lo concerniente a los siguientes asuntos: a) Obtención de patentes de invención, modelos de utilidad y diseños industriales; el registro de marcas de fábrica, colectivas, defensivas, de servicio, lemas comerciales, nombres comerciales, enseñas, nombres de dominio, variedades vegetales y denominaciones de origen; su renovación, traspaso, cambio de nombre o domicilio, cancelación voluntaria; y el registro de licencias de uso de esos derechos; b) Las acciones de competencia desleal, protección del consumidor, oposiciones u observaciones, cancelación administrativa y judicial, nulidad, medidas cautelares, concesión de licencias, la tutela, la protección de secretos industriales, y en general los juicios civiles, penales, administrativos o contencioso administrativos relacionados con

in due compliance with the terms of paragraph 1st. of article 543 of the Commercial Code, do hereby appoint EMILIO FERRERO, tpa. 31929; GONZALO PERDOMO, tpa. 831; LUZ CLEMENCIA DE PAEZ, tpa. 23555 and GERMAN CAVELIER, tpa. 832, 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 his 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 first or second alternates in their turn, or both of them, 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 the same sequence, by the principal, the first or second alternate, or the third, as the case may be, and the fact or its exercise will suffice. The exercise of the Power of Attorney by the first, second or third alternate in their turn shall not at such time. In addition, we grant a Power of Attorney in due compliance with 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 those administrative, administrative contentious and judicial, as well as before Arbitration Court, in all matters concerning the following: a) Obtainment of patents, utility models and industrial designs; the registration of trademarks, collective, defensive and service marks, slogans, commercial names, trade emblems, domain names, vegetal varieties and denominations of origin; its renewal, assignment, change of name or domicile, voluntary cancellation; and the registration of licenses of use of the above rights; b) Actions of unfair competition, protection to the consumer, oppositions or observations, administrative or Court cancellation, nullity, infringement, granting of licenses, the action for writ mandamus, the protection of trade secrets, and in general the civil, penal, and administrative suits relating to those rights; actions and suits

estos derechos; acciones y procesos que promovamos o se nos promuevan. Y para que en todos los asuntos arriba determinados, puedan sustituir este mandato, transigir, conciliar, admitir los hechos del proceso, desistir, cancelar, recibir, renunciar, y ratificar los actos de agentes oficiosos.

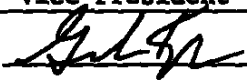
instituted by me (us) or against me (us). And that in all cases, they may substitute this Power of Attorney, compromise, concede the facts of the case, desist, cancel, receive, resign, and ratify acts done by me (us) or my (our) representatives without a power of attorney.

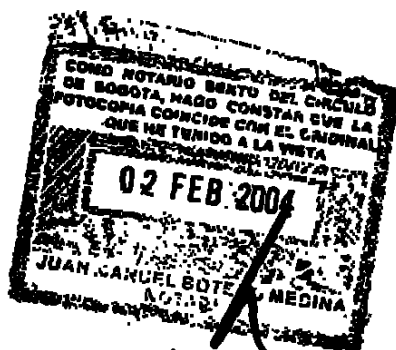
Dado y firmado hoy/Given and signed this _____

en/in Midland, Michigan 48674, U.S.A.

por/by GRAHAM E. TAYLOR

Vice President

Firma  Signature



State of Michigan



DEPARTMENT OF STATE

APOSTILLE

(Convention de La Haye du 5 Octobre 1961)

1. **Country:** **UNITED STATES OF AMERICA**

This public document

2. **has been signed by:** **Ann Heritier**

3. **acting in the capacity of:** **Michigan Notary Public**

4. **bears the seal of:** **Ann Heritier**

Bay County, Michigan

CERTIFIED:

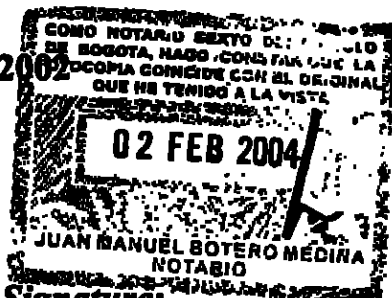
5. **at Lansing, Michigan**

6. **the 18th of June, 2002**

7. **by Secretary of State, State of Michigan**

8. **NO. 15229F-02**

9. **Seal/Stamp:**



10. **Signature:**

Candice S. Miller

Candice S. Miller

This certification attests only to the authenticity of the signature of the official who signed the official document, the capacity in which that official acted, and where appropriate, the identity of the seal or stamp which the document bears. This certification is not intended to imply that the contents of the document are correct, nor that they have the approval of the State of Michigan.

CERTIFICADO NOTARIAL (INDIVIDUO)

A los _____ días del mes de _____
de 200 _____ ante mí, Notario Público o Funcionario Autorizado
de _____
compareció(eron) personalmente _____

a quien(es) doy fe de conocer y me consta que es(son) la(s)
persona(s) firmante(s) del documento que precede, y quien(es)
tiene(n) capacidad legal para otorgarlo

Notario Público o Funcionario Autorizado – Notary Public or Attesting Official

CERTIFICADO NOTARIAL (SOCIEDAD)

Hoy _____ de _____ de 200 _____
Compareció(eron) ante mí _____

Graham E. Taylor
quien(es) conozco personalmente y que firma(n) este
documento en representación de la Sociedad/compañía
denominada DOW GLOBAL TECHNOLOGIES INC.

Certifico:

- Que he visto los siguientes documentos: *
 - Artículos de Constitución fechados Abril 6, 1993.
 - Política de Autorización de dicha Compañía fechada el 11 de febrero, 2002.
- Que dichos documentos prueban lo siguiente:

2.1. Que DOW GLOBAL TECHNOLOGIES INC.

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

2.2. Que el domicilio de dicha Sociedad/Compañía es
1790 Building, Washington Street
Midland, Michigan 48674, 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(los) Sr.(Sres.) Graham E. Taylor

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

Ciudad Midland

Estado Michigan

Hoy 7 de junio de 200 2

Notario Público o Funcionario Autorizado – Notary Public or Attesting Official

* Los documentos deben identificarse con fecha y origen

CAVELIER ABOGADOS
WPP0DE01-181 (MINUTA N°12.1.1.2.6 USA)

NOTARIAL CERTIFICATE (INDIVIDUAL)

On this _____ day of _____
200 _____ before me, a Notary Public or Attesting Official of _____
personally appeared _____

to me known, and known to me to be the person(s) who
executed that foregoing document, and who has(have) legal
capacity to execute it

NOTARIAL CERTIFICATE (CORPORATION)

On this _____ day of _____ 200 _____
appeared before me _____

GRAHAM E. TAYLOR
who(m) I know personally and who(m) signed this document as
representative(s) of the Corporation/Company named DOW
GLOBAL TECHNOLOGIES INC.

I certify:

- That I have seen the following documents: *
 - Articles of Incorporation dated April 6, 1993.
 - Authorization Policy of said Corporation dated February 11, 2002
- That the above documents duly prove the following:

2.1. That DOW GLOBAL TECHNOLOGIES INC.

is a Corporation/Company legally constituted and in existence
in accordance with the laws The State of Delaware, U.

2.2. That the domicile of said Corporation/Company is
1790 Building, Washington Street
Midland, Michigan 48674, EE.UU.

2.3. That the purpose or 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.(Messrs.) GRAHAM E. TAYLOR

is(are) authorized to grant the present Power of Attorney.

City Midland

State Michigan

This 7 day of June 200 2

ANN HERITIER
NOTARY PUBLIC, BAY COUNTY, MICHIGAN
ACTING IN MIDLAND COUNTY, MICHIGAN
MY COMMISSION EXPIRES DECEMBER 3, 2002

* Documents must be identified with date and origin

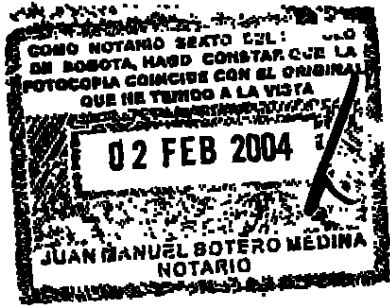


APOSTILLE
(Convention de La Haye du 5 octobre 1961)

1. Country:
This public document
2. has been signed by
3. acting in the capacity of
4. bears the seal/stamp of

Certified

5. at 6. the
7. by
8. No.
9. Seal/stamp 10. Signature
.....



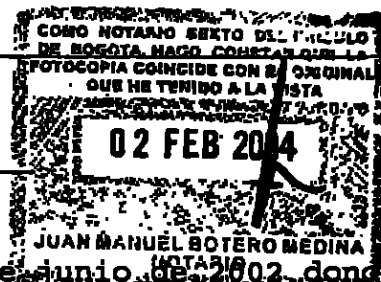
7

TRADUCCIÓN OFICIAL No. 29.10/02b realizada por Diego Vargas, Traductor Oficial, Resolución No. 0001 de 1999 del Ministerio de Justicia y registrado ante el Ministerio de Relaciones Exteriores de Colombia.

A continuación se traducen los sellos y legalizaciones que de un documento de Representación y Poder escrito en inglés y español por medio del cual DOW GLOBAL TECHNOLOGIES INC., domiciliado en el 1790 Building, Washington Street, Midland, Michigan 48674, Estados Unidos de América otorga derechos de representación y poder a los Doctores EMILIO FERRERO, tpa. 31929; GONZALO PERDOMO, tpa. 831; LUZ CLEMENCIA DE PÁEZ, tpa. 23555 y GERMÁN CAVELIER, tpa. 832.

Dado y firmado hoy _____
en Midland, Michigan 48674, Estados Unidos de América
por GRAHAM E. TAYLOR
Vicepresidente

Firma Firma Ilegible



CERTIFICADO NOTARIAL (SOCIEDAD) del 7 de junio de 2002, donde se certifica la firma anterior del Señor Graham E. Taylor en representación de DOW GLOBAL TECHNOLOGIES INC. Adicionalmente se certifica que la anterior sociedad fue constituida y es actualmente existente de acuerdo con las leyes del Estado de Delaware, que su domicilio es el 1790 Building, Washington Street, Midland, Michigan 48674, Estados Unidos de América y que el Señor Graham E. Taylor está autorizado para otorgar el presente poder.

Diego F. Vargas
DIEGO F. VARGAS
TRADUCTOR E INTERPRETE OFICIAL
ESPAÑOL - INGLES - INGLES - ESPAÑOL
RES. 0001 DE ENERO 4 DE 1999
MINISTERIO DE JUSTICIA

8

Dado y firmado en Midland, Estado de Michigan el 7 de Junio de 2002.

Notario Público o Funcionario Autorizado Firma Ilegible

ANN HERITIER

NOTARIO PÚBLICO, CONDADO DE BAY, MICHIGAN
ACTUANDO EN EL CONDADO DE MIDLAND, MICHIGAN
MÍ COMISIÓN VENCE EL 3 DE DICIEMBRE DE 2002

(RESPALDO)

Formato de Apostille sin diligenciar

ESTADO DE MICHIGAN

ESCUDO DE ARMAS

DEPARTAMENTO DE ESTADO

APOSTILLA

(Convention de La Haye du 5 Octobre 1961)

1. País: *Estados Unidos de América*

Este documento público

2. *ha sido firmado por Ann Heritier*

3. *actuando en capacidad de: Notario Público de Michigan*

4. *lleva el sello/estampilla de: Ann Heritier*



Condado de Bay, Michigan

CERTIFICADO:

5. *en Lansing, Michigan* 6. *el 18 de Junio de 2001*

7. *por el Secretario de Estado, Estado de Michigan*

Diego F. Varga
DIEGO F. VARGA
TRADUCTOR E INTERPRETE OFICIAL
ESPAÑOL - INGLÉS - INGLÉS - ESPAÑOL
RES. 0001 DÉ ENERO 4 DE 1999

8. NO. 15229F-02

9. Sello/estampilla:

10. Firma:



Firma ilegible.

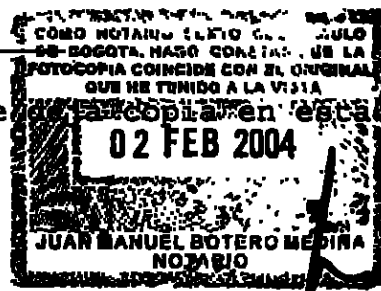
Candice S. Miller

Esta certificación solo testifica la autenticidad del oficial que firmó el documento adjunto, la calidad en la cual el funcionario actuó, y en donde sea adecuado, la identidad del sello o estampilla que porta el documento. Esta Certificación no tiene el propósito de dar a entender que el contenido del documento es correcto o que tiene la aprobación del estado de Michigan.

Aparece un sello dorado autoadhesivo en la esquina superior izquierda uniendo las cuatro hojas que componen este documento con la leyenda:

EL GRAN SELLO DEL ESTADO DE MICHIGAN

Es traducción fiel y completa de la cual se
oficina para su confrontación.



DVZ/ID-3930/WPCL002G/COLO 13518-841-001-7

**NO SE ASUME
RESPONSABILIDAD DEL TEXTO**

2002 NOV 29 A 11: 19

JEFE DE LEGALIZACIONES
SECRETARÍA DE BOGOTÁ D.C.

RELACIONES

32097

PARCEL 5
DECEMBER
1950

Diego F. Vargas
DIEGO F. VARGAS
TRADUCTOR E INTERPRETE OFICIAL
ESPAÑOL - INGLÉS - INGLÉS - ESPAÑOL
RES. 0001 DE ENERO 4 DE 1999
MINISTERIO DE JUSTICIA

COMO NOTARIO SEXTO DEL CIRCULO DE SANTA FE DE BOGOTA, HAGO CONSTAR QUE LA(S) ANTERIOR(ES) FIRMA(S) ALIENADA(S) POR

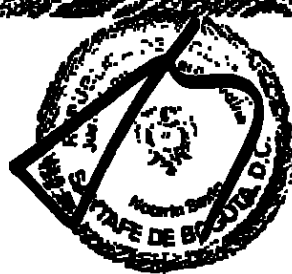
[Signature]

IDENTIFICADOS CON C.C. No(s)

ES(SON) AUTENTICA(S)

SANTA FE DE BOGOTA.

29 NOV 2002



COMO NOTARIO SEXTO DEL CIRCULO DE SANTA FE DE BOGOTA, HAGO CONSTAR QUE LA FOTOCOPIA CONCORDA CON EL ORIGINAL QUE HE TENIDO A LA VISTA

02 FEB 2004

JUAN MANUEL NOTERO MEDIRA

NOTARIO

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau



(43) International Publication Date
13 February 2003 (13.02.2003)

PCT

(10) International Publication Number
WO 03/011928 A1

(51) International Patent Classification⁷: C08F 279/02

(21) International Application Number: PCT/US02/21189

(22) International Filing Date: 3 July 2002 (03.07.2002)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
60/309,725 2 August 2001 (02.08.2001) US

(71) Applicant: DOW GLOBAL TECHNOLOGIES INC.
[US/US]; Washington Street, 1790 Building, Midland, MI
48674 (US).

(72) Inventor: DEMIORS, Mehmet; 2866 N. Tupelo Drive,
Midland, MI 48642 (US).

(74) Agent: ZETTLER, Lynn, M.; The Dow Chemical Com-
pany, Intellectual Property, P.O. Box 1967, Midland, MI
48641-1967 (US).

(81) Designated States (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU,
AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CZ,
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GR, GH, GM,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR,
LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ,
NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK,
SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, YU, ZA, ZM,
ZW.

(84) Designated States (*regional*): ARIPO patent (GH, GM,
KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),
European patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,
ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK,
TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Published:

- with international search report
- before the expiration of the time limit for amending the
claims and to be republished in the event of receipt of
amendments

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

(54) Title: MONOVINYLDENE AROMATIC POLYMERS BASED ON HIGHLY LINEAR HIGH MOLECULAR WEIGHT
POLYBUTADIENE RUBBERS AND A PROCESS FOR THEIR PREPARATION

(57) Abstract: Disclosed are rubber-modified monovinylidene aromatic polymers with improved toughness and rigidity as well as
a process for the preparation thereof. The polymer comprises a) a monovinylidene aromatic polymer matrix; and b) rubber particles
dispersed therein, characterized in that the rubber particles are produced from a diene rubber having substantially linear structure
containing less than one long chain branch per 10,000 carbon atoms in the polymer backbone with a solution viscosity of 5 cPoise
to 1000 cPoise and a Mooney Viscosity of 5 to 120.

WO 03/011928 A1

MONOVINYLIDENE AROMATIC POLYMERS BASED ON HIGHLY LINEAR HIGH
MOLECULAR WEIGHT POLYBUTADIENE RUBBERS AND A PROCESS
FOR THEIR PREPARATION

5

The present invention relates to rubber-reinforced monovinylidene aromatic polymer compositions of the type commonly referred to as "high impact polystyrene" or "HIPS" and copolymers of Acrylonitrile-Styrene-Butadiene, "ABS". More particularly, the invention relates to such compositions, in which the rubber-reinforcing particles are produced from a specific polybutadiene rubber, have a specific particle size distribution and a process for the production of such compositions.

Rubber-reinforced polymer compositions of the HIPS type are widely used in many applications because of their ease of molding, good gloss, and generally good mechanical properties. It has been known that the specific properties of the rubbers used has a strong influence on the properties of HIPS resins. The specific attributes of the rubbers such as micro structure, molecular weight, molecular weight distribution and branching are important parameters. Many examples exist in the art that combine one or more of these attributes to improve the properties of the final product.

It has been known for some time that improved combinations of gloss, flow and mechanical properties can be achieved in such rubber-reinforced polymers by providing a so-called "bimodal" distribution in the sizes of the rubber reinforcing particles, i.e. the particles show two distinct peaks in their size distribution. This can be achieved by combining two or more such resins or components, each having a group of rubber particles having a different average particle size. Various monovinylidene aromatic polymer compositions are known having at least two groups of rubber particles wherein the groups have different average particle sizes. For example such compositions are disclosed in U.S. Patents Numbers 4,146,589; 4,214,056 and 4,334,039, and European Patents 0 096 447, 0 158 258 and 0 152 752.

U.S. Patent No. 4,493,922 also discloses rubber-reinforced polystyrene compositions having certain bimodal rubber particle size distributions. The average rubber particle sizes disclosed for the groups of particles range from 2 to 8 micrometers (especially from 5 to 6 micrometers) for the group of larger particles and from 0.2 to 2.0 micrometers for the group of smaller particles. A number of methods are proposed for achieving such a bimodal particle distribution. For example, U.S. Patent No. 4,153,645 discloses a method for the

12

preparation of a HIPS-type polymer in which two polymer compositions are prepared using standard production processes, the compositions having different average particle sizes. These two polymer compositions are then mixed by a subsequent mechanical blending process.

5 An alternative approach to producing HIPS polymers with a bimodal rubber distribution has been to introduce feed streams of monomer and rubber at two different points in the polymerization system. This results in a polymer product which generally has a relatively broad distribution of rubber particle sizes. Examples of this approach are described in EP 0 015 752, U.S. Patent No. 4,334,039 and EP 0 096 447. A disadvantage of
10 such methods is that the desired mechanical properties of the resulting product can be somewhat poor and difficult to control.

Yet a another approach to a bimodal rubber particle size distribution is disclosed in U.S. Patent No. 4,146,589 and EP 0 048 389. In this method, two prepolymer compositions are prepared containing rubber particles with different particle sizes. The prepolymer
15 compositions are then mixed and further polymerized to provide a polymer having a bimodal rubber particle size distribution.

Other relevant references include EP-418,042 wherein the rubber comprises a partially coupled radial or star rubber, having a cis content of less than or equal to about 70 percent, JP 02762722 wherein the rubber is a mixture of a high cis polybutadiene of high
20 molecular weight and a low cis polybutadiene of low molecular weight, and JP 95005789 wherein the rubber is a mixture of a high molecular weight polybutadiene and a low molecular weight polybutadiene, both having a cis content of greater than 80 percent. However, a desirable balance of impact strength and tensile strength is still not attained for some specific end-use applications.

25 A lot of work has gone into designing specific rubber particle size distribution in the finished resin through modification of rubber that is being used, modification of process variables during the manufacture of the resin, blending of different resin compositions and the like. However, very little effort is gone into understanding how the rubber molecules in rubber particles function and how their performance can be improved further.

30 Therefore, it is still highly desirable to obtain a rubber modified monovinylidene aromatic polymer having an improved balance of gloss, flow, impact and tensile properties for select applications.

13

The present invention is a rubber modified monovinylidene aromatic polymer comprising:

- a) a monovinylidene aromatic polymer matrix; and
- b) rubber particles dispersed therein, characterized in that the rubber particles are produced from a diene rubber having substantially linear structure containing less than one long chain branch per 10,000 carbon atoms in the polymer backbone with a solution viscosity of 5 cPoise to 1,000 cPoise and a Mooney Viscosity of from 5 to 120.

A preferred embodiment of the present invention is a rubber modified monovinylidene aromatic polymer comprising:

- a) a monovinylidene aromatic polymer matrix; and
- b) rubber particles dispersed therein, in the form of cellular or core-shell particles, which particles are produced from a polybutadiene rubber of substantially linear structure containing less than one long chain branch per 10,000 carbon atoms in the polymer backbone.

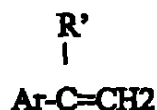
Another aspect of the present invention is a process for preparing a rubber-modified monovinylidene aromatic polymer comprising the steps of: (a) continuously supplying a reaction mixture comprising monovinylidene aromatic monomer and a dissolved diene rubber to a reactor means, (b) continuously polymerizing the monovinylidene aromatic monomer in the presence of the dissolved diene rubber in the reactor means under conditions whereby phase inversion subsequently occurs, (c) continuously removing from the reactor means a diene rubber-reinforced monovinylidene aromatic polymer, which process is characterized in that: (d) the diene rubber which is dissolved in the reaction mixture comprises substantially linear polybutadiene containing less than one long chain branch per 10,000 carbon atoms in the polymer backbone.

In the preferred embodiment, the process further comprises (e) the use of appropriate amounts of grafting initiators and sufficient level of agitation of the reactors to achieve desired rubber particle size distribution.

In another preferred embodiment, the process further comprises (f) the use of a rubber blend comprising two different diene rubbers to achieve desired rubber particle size and particle size distribution.

Monovinylidene aromatic polymers suitable for the present invention 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. Preferably, the monomer is of the formula:



- 5 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
10 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,
15 methacrylonitrile, methacrylic acid, methyl methacrylate, acrylic acid, and methyl acrylate; maleimide, phenylmaleimide, and maleic anhydride. It is preferred, however, for the practice of the present invention to use either less than about 10 percent by weight or substantially no other copolymerizable monomer. The specified particle size distribution is no longer optimal for larger amounts of one or more of these monomers. In general, the
20 preferred monovinylidene aromatic monomers are styrene, alpha methyl styrene, one or more of the vinyl toluene isomers, and/or mixtures of two or more of these, with styrene being the most preferred monovinylidene aromatic compound.

The monovinylidene aromatic polymer typically has a weight average molecular weight (Mw) of from approximately 120,000 to 1,000,000.

- 25 The rubbers preferably employed in the practice of the present invention are those polymers and copolymers which exhibit a second order transition temperature which is not higher than 0°C, preferably not higher than -50°C and more preferably not higher than -70°C as determined or approximated using conventional techniques, for example, ASTM Test Method D-746-52 T.

- 30 Highly preferred rubbers are alkadiene polymers. Suitable alkadienes are 1,3-conjugated dienes such as butadiene, isoprene, chloroprene or piperylene. Most preferred

are homopolymers (excepting any coupling monomers) prepared from 1,3-conjugated dienes, with such homopolymers of 1,3-butadiene being especially preferred. Alkadiene copolymer rubbers containing small amounts, for example less than 15, preferably less than 10 weight percent, of other monomers such as monovinylidene aromatics can also be employed if the rubbers meet the other qualifications described herein. The most preferred rubbers are the linear 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 of present materials is that, the polybutadiene rubber is of substantially linear type and does not contain long chain branching. Such rubbers usually contain less than one long chain branch per 10000 carbon atoms on the polymer backbone. These rubbers must have molecular weight in the range most suitable for making HIPS and ABS resins. The micro-structure of these rubbers can be any of the conventional types containing various amounts of 1,2-vinyl, 1,4-cis and 1,4-trans levels. The rubbers of this type can be prepared by anionic polymerization of butadiene as well as Ziegler-Natta type of polymerization techniques. One of the most economical routes to manufacturing these rubbers utilize neodymium based catalysts as described in EP 109971, Japanese patent applications No. 1999-307572 and 1999-322370 and U.S. Patent No. 5914377. The level of branching in rubbers can be determined readily by the techniques generally well known to those skilled in the art as detailed in T. H. Mourey and S. T. Balke, "A Strategy for Interpreting Multidetector Size-Exclusion Chromatography Data I: Development of a Systematic Approach," Am. Chem. Soc. Symp. Ser., 521, 180 (1993); A. Rudin, "Measurement of Long-Chain Branch Frequency in Synthetic Polymers," in H. G. Barth and J. W. Mays (Eds.), Modern Methods of Polymer Characterization, John Wiley and Sons, New York, 1991; and S. Pang and A. Rudin, "Size-Exclusion Chromatographic Assessment of Long-Chain Branch Frequency in Polyethylenes," Am. Chem. Soc. Symp. Ser. 521, 254 (1993).

As used herein, the molecular weights referred to are the weight average molecular weights or Mw's for the rubber components as determined by the gel permeation chromatographic techniques described by ASTM Test Method designated D-3536

(polystyrene standard) and expressed without correction for the differences between rubber and polystyrene standards.

The rubbers particularly suitable for this invention are substantially linear in that they contain less than one long chain branching per 10,000 carbon atoms on the polymer backbone, preferably they contain less than one long chain branching per 10,500 carbon atoms on the polymer backbone and more preferably they contain less than one long chain branches per 11,000 carbon atoms in the polymer backbone. The rubbers particularly suitable for this invention have a solution viscosity (5 percent by weight in styrene at 23°C using Canon-Fenske, capillary viscometer, capillary No: 400, 1.92mm inside diameter) of 5 to 1000 cPoise, preferably from 10 to 900 cPoise and more preferably from 20 to 800 cPoise. The rubbers particularly suitable for this invention also have a Mooney viscosity (ML4+1, 100°C DIN 53523) of 5 to 120, preferably from 10 to 100 and more preferably from 20 to 90.

Although the rubber may contain a small amount of a crosslinking agent, excessive crosslinking can result in loss of the rubbery characteristics and/or render the rubber insoluble in the monomer.

The rubber is advantageously employed in amounts such that the rubber-reinforced polymer product contains from 2 to 20 percent, preferably from 3 to 17 percent, more preferably 3 to 15 weight percent rubber or rubber equivalent, based on the total weight of the rubber modified monovinylidene aromatic polymer.

The term "rubber" or "rubber equivalent" as used herein to indicate weight amounts of rubber material 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(s) which, when homopolymerized form a rubbery polymer. For example, for calculating the amount of rubber in a composition where a butadiene-styrene block copolymer rubber has been employed, the "rubber" or "rubber equivalent" of the composition is calculated based on only the butadiene component in the block copolymer. Obviously where physical properties or other aspects of the rubber material are measured, the complete rubber material including any comonomers is referred to.

It has been surprisingly found that the rubbers of present invention lead to better resin products. This is believed to be due to the fact that when a rubber particle is formed, the rubber is converted to a three dimensional network by cross-linking the rubber

1 molecules. As the particles are deformed during the fracture process, they extend and become the load bearing component absorbing the fracture energy, leading to toughening of the resin. With conventional rubbers containing long chain branching, not all the rubber participates in the load bearing process. This is because each branch point introduces
5 another free end and when cross-linked a certain amount of these free ends, end up not joining the three dimensional network, becomes wasted, not contributing to the toughening of the resin. While this wasted portion of the rubber does not contribute to the toughening of the resin, it does however continue to have detrimental impact on reducing the flow of the resin, reducing the gloss and rigidity, as well as the cost.

10 A substantially linear rubber molecule on the other hand has only two chain ends, and when cross-linked into a three dimensional polymer network contains less loose chain ends leading to better toughening without suffering detrimental attributes of rubber. On balance such rubbers lead to resins that have a better balance of properties.

15 Regarding the morphology of rubber particles, they can have core-shell type, cellular type, labyrinth type as well as onion skin type.

The process of the present invention is characterized by the utilization of a rubber having substantially linear molecular structure under process conditions, whereby a series of particle sizes and distributions can be obtained with standard polymerization processes and equipment.

20 In the preparation of the rubber-reinforced polymers, a reaction mixture is prepared by dissolving the rubber in the monomer(s) and the resulting monomer/rubber solution, referred to herein as the reaction mixture, is supplied to a reactor means and subsequently polymerized. The amount of rubber initially dissolved in the reaction mixture is dependent on the desired concentration of rubber in the final rubber-reinforced polymer product, the
25 degree of conversion during polymerization and the viscosity of the reaction mixture solution. Specifically, the viscosity of the reaction mixture solution is advantageously less than about 10000 centipoise. At higher viscosities, the reaction mixture solution is difficult to process. Provided the viscosity of the reaction mixture is not undesirably high, the reaction mixture solution will generally comprise from 4 to 20, weight percent of the rubber,
30 said weight percent being based on the total amounts of rubber and monomers employed.

Optionally, the reaction mixture can contain an organic liquid diluent. Organic liquid diluents suitably employed are normally liquid organic materials which do not boil at

the polymerization conditions employed and which form a solution with the polymerizable monomer(3) and the polymer prepared therefrom. Representative organic liquid diluents include aromatic (and inertly substituted aromatic) hydrocarbons such as toluene, benzene, ethylbenzene and xylene; saturated or inertly substituted, saturated aliphatics having either
5 straight or branched chains of five or more carbon atoms such as heptane, hexane and octane; alicyclic or inertly substituted alicyclic hydrocarbons having five or six carbon atoms such as cyclohexane. Preferred of such organic liquid diluents are the inertly substituted aromatics, with ethylbenzene and xylene being most preferred. In general, the organic liquid is employed in amounts sufficient to improve the processability and heat
10 transfer during polymerization, for example, flow characteristics of the polymerization mixture. Such amounts will vary depending on the rubber, monomer and diluent employed, the process equipment and the desired degree of polymerization. In general, if employed, the reaction mixture will normally contain from 2 to 30 weight percent of the diluent based on the total weight of the rubber, monomer and diluent.

15 During the polymerization of the resulting reaction mixture, the polymerization conditions are maintained such that phase inversion subsequently occurs. Under such conditions the monomer is polymerized both with the rubber (grafted) and separately (free polymer), which dissolved rubber thereby becomes grafted with a portion of polymerized monomer. The balance of free polymer, basically incompatible with the rubber, forms a
20 discontinuous smaller volume polymer/monomer phase dispersed throughout the larger volume continuous phase of the monomer/rubber (including grafted rubber) solution.

Eventually, at a point after sufficient amounts of free polymer are formed, the free polymer converts from a discontinuous phase dispersed in the continuous phase of the unpolymerized monomer(s), through a point where there is no distinct continuous or
25 discontinuous phases in the polymerization mixture, to a continuous polymer phase having the rubber dispersed as discrete particles there through. As the polymer/monomer phase becomes the larger volume phase and hence the continuous phase, the grafted rubber forms a discontinuous phase. This is the point in the polymerization when phase inversion occurs and the rubber becomes dispersed in the form of particles through the continuous polymer
30 phase resulting in a product having rubber particles dispersed in a matrix of monovinylidene aromatic polymer.

19

Preferably, at phase inversion, the rubber is sufficiently grafted such that the disperse rubber particles, following initial sizing, are capable of retaining essentially the same average particle size and morphological properties throughout the remainder of the polymerization process.

5 In a preferred embodiment, the amount of grafted rubber is at least 30 percent of the total rubber at phase inversion. The degree of grafting of the diene rubber at the point of phase inversion has a significant impact on the properties of the resultant rubber modified polymer produced. Generally, the number of grafts per chain contributes to the particle size, the structure and the amount of occluded matrix polymer within the rubber particles. Higher
10 grafting level results in higher gel content, a larger amount of grafted rubber and higher graft and occluded matrix polymer content within the rubber particles. The increased gel content is highly desirable in that it enables an increased rubber phase volume to be achieved.

Careful control of back mixing during the polymerization process is critical in achieving the desired rubber particle size. Accordingly, one essential feature of the present
15 invention is that prior to phase inversion the polymerization must proceed in a plug-flow form with a limited or minimum amount of back mixing. The desired rubber particle size will not be realized if the polymerization reaction mixture is allowed to be back mixed extensively or, worse yet, totally. Therefore, it is preferable that the degree of back mixing be controlled or limited to such an extent that the desired rubber particle size can be
20 obtained. The degree and type of control for the amount of back mixing will depend on, in part, the geometric features of the equipment being employed in the polymerization process, the achievement of which control is well within the capability of those who are skilled in the art using conventional process control techniques without undue experimentation.

The polymerization process features that are utilized to achieve the requisite rubber
25 particle size distribution include the use of a graft promoting chemical initiator, such as the peroxide initiators including the peresters, for example, tertiary butyl peroxybenzoate, tertiary butyl peroxyacetate, dibenzoyl peroxide, and dilauroyl peroxide, the perketals, for example, 1,1-bis tertiary butyl peroxy cyclohexane, 1,1-bis tertiary butyl peroxy-3,3,5-trimethyl cyclohexane, and di-cumyl peroxide, and the percarbonates; photo chemical
30 initiation techniques; and the like. Preferred initiators include tertiary butyl peroxy benzoate, 1,1-bis tertiary butyl peroxy cyclohexane 1,1-bis tertiary butyl perox-3,3,5 trimethyl cyclohexane and tertiary butyl peroxy acetate.

20

Initiators may be employed in a range of concentrations dependent on a variety of factors including the specific initiator employed, the desired levels of polymer grafting and the conditions at which the mass polymerization is conducted. Specifically, in the preferred mass polymerization process for preparing rubber-reinforced polymers, from 50 to 2000, preferably from 100 to 1500, weight parts of the initiator are employed per million weight parts of monomer resulting in a product having rubber particles dispersed in a matrix of monovinylidene aromatic polymer.

Phase inversion has usually taken place at a point in the polymerization process where the reaction mixture contains a solids level which, in weight percent based on reaction mixture, is 2.5 or 3 times the weight content of the added rubber material. Therefore, a relatively high agitation level is preferably maintained until a point in the polymerization process where the reaction mixture contains a solids level which, in weight percent based on reaction mixture, is at least 3, preferably 4 times the weight content of the added rubber material.

For example, when there is 5 to 10 weight percent rubber added to the reaction mixture, relatively high agitation is maintained until the reaction mixture contains 30 percent by weight solids. As used herein, the term solids refers to the polymeric components of the reaction mixture such as the rubber which was added initially and the monovinylidene aromatic polymer which has been formed.

Depending upon particular production equipment there may also be other process features that can be utilized to further facilitate the formation of the specified rubber particle size distribution.

In general, continuous methods are employed for mass polymerizing the monovinylidene aromatic compound in the reaction mixture. In the practice of the present invention it is generally preferred to utilize a stratified, linear flow, stirred tower type reactor, also referred to as a plug flow type reactor. Such reactors are well known. See, for example U.S. Patent No. 2,727,884.

An important aspect of such polymerization processes is that a significant portion of the polymerization of the monovinylidene aromatic monomer in the reaction mixture can take place in the presence of the dissolved rubber. Phase inversion and precipitation and dispersion of the rubber particles does not occur until after sufficient grafting of

monovinylidene aromatic polymer onto the rubber, which primarily takes place when the rubber is in solution.

This is a major advantage over polymerization in completely mixed, stirred tank type reactors (non-stratified, non-plug flow) which are operated at a predetermined level of conversion. Typically, due to the presence of significant levels of the already polymerized monovinylidene aromatic polymer, the rubber which may be dissolved in the feed stream to such a reactor, is immediately dispersed as particles before graft polymerization can occur and, more importantly, before the high and low solution viscosity components of an appropriate rubber material can separate and form separate groups of rubber particles.

Moreover, the process according to the present invention can be practiced advantageously on standard mass polymerization process equipment not otherwise capable of the preparation of monovinylidene aromatic polymers with bimodal rubber particle distributions without significant equipment modifications. Such standard equipment typically utilizes a single supply of the unpolymerized reaction mixture comprising a solution of rubber, monomer, optional diluent and other additives. The reaction mixture is then polymerized as it proceeds through one or a series of such reactor vessels. At the end of the reactor vessel (series) the product is removed and diluent and any residual monomer removed.

The polymerization mixture may also contain other additive materials and/or polymerization aids such as plasticizers or lubricants such as mineral oil, butyl stearate or diethyl phthalate; stabilizers including antioxidants (for example, alkylated phenols such as di-tert-butyl-p-cresol or phosphates such as trisnonyl phenyl phosphate); chain transfer agent, such as an alkyl mercaptan such as n-dodecyl mercaptan; or mold release agents, for example, zinc stearate; all of which additives and/or polymerization aids are added to the reaction mixture where appropriate including before, during or after polymerization.

The use of a chain transfer agent is optional and is usually employed only in the production of a composition or prepolymer containing larger size rubber particles (for example having an average particle size of at least one micrometer). If employed, the chain transfer agent is generally employed in an amount of from 0.001 to 0.5 weight percent based on the total weight of the polymerization mixture to which it is added.

The temperatures at which polymerization is most advantageously conducted are dependent on the specific components, particularly initiator, employed but will generally vary from 60 to 190°C.

5 Crosslinking of the rubber in the resulting product and removal of the unreacted monomers, as well as any reaction diluent, if employed, and other volatile materials is advantageously conducted employing conventional techniques.

The rubber modified monovinylidene aromatic polymer of the present invention has an excellent balance of flow, gloss impact and tensile modulus properties, allowing for its use in various applications including injection molding applications, extrusion applications,
10 foam applications including large appliances, consumer electronics, air conditioners, refrigerators, freezers, small appliances, cassettes, radio, TV, stereo cabinets, furniture and furnishings, toys, housewares, building and construction applications, footwear, medical applications, packaging, disposables such as tumblers, glasses, dishes, cups, bowls, flatware, cutlery, blowmolded items, foam board, sheet, films and the like.

15 The following examples are set forth to illustrate the present invention and should not be construed to limit its scope. In the examples, all parts and percentages are by weight unless otherwise indicated.

EXAMPLES

All physical properties are measured on injection molded samples.

20 Measurement of Long Chain Branching in Polybutadiene by Size Exclusion Chromatography with Differential Viscometry Detection (SEC/DV)

Experimental Conditions

Size exclusion chromatography is performed on three, TSK-Gel, GMH6 columns from TosoHaas (E0001, E0003 and C0010) held at ambient temperature. The eluent is vacuum
25 degassed, HPLC grade tetrahydrofuran flowing at 1 ml/minute. A Waters 2690 LC system is used to deliver solvent and inject the samples. The injection volume is 50 microliters. The differential viscosity detector is a Viscotek Model H-operated at 35°C. The concentration detector is a Waters, 2410 differential refractive index (DRI) detector operated at 35°C. The detectors are plumbed in series with the DRI last in line. Data is
30 acquired and reduced using Calibre software from Polymer Laboratories. Universal calibration is established using linear, narrow molecular weight PS standards from Polymer Laboratories. The range of molecular weights used in the calibration span from 6,850,000

g/mol down to 1,300 g/mol. The universal calibration curve is fit with a third order polynomial. Concentrations of individual standards depend on the molecular weight, and range from 0.2 mg/ml to 1 mg/ml (high Mw to low Mw). The systematic approach described by Balke (1) is used to ascertain the interdetector offset and to insure proper
5 column and viscometer calibration. Dow PS 1683 is used as the broad reference material at a concentration of 1.4 mg/ml.

High cis polybutadiene samples are kept in the dark and stored in a freezer until prepared for analysis. Sample preparation consists of weighing 0.010 to 0.012 g (weighed to the nearest 0.0001 g) into a vial, adding 10 ml of HPLC grade THF containing ~ 1000
10 ppm of IONOL and shaking gently on a flat bed shaker for 24 hours. The solutions are filtered through a 1 micron PTFE filter prior to injection.

Size exclusion chromatography coupled to molecular weight sensitive detectors (light scattering and/or differential viscometry) has been used to measure long chain branch frequency in polymers (2, 3). In this work, slight modifications to the procedures described
15 in references 2 and 3 were employed. The steps are as follows:

- 1) Assume a constant branch frequency λ , described by the equation $\lambda = (n \cdot 13,500 / M_b)$, where n is the number of trifunctional branch sites per chain, and λ is the number of long chain branches per 1000 backbone carbon atoms.
- 2) Measure the absolute molecular weight distribution of a branched sample and a linear
20 sample by SEC DV. Record the resulting molecular weight (M) and intrinsic viscosity (IV) pairs at each SEC elution volume increment.
- 3) Plot log IV versus log M for the branched polymer sample and the linear polymer sample.
- 4) Fit the log IV versus log M plot for the linear sample with a first order polynomial over
25 the log molecular weight range of 6 to 5.
- 5) Make an initial guess at λ . Using the equation in 1) above, calculate n .
- 6) Using the n value determined in 5) and the Zimm-Stockmayer equation for fractionated, randomly branched, trifunctional branch points, calculate g (see references 2 and 3 "number average equation").
- 30 7) Assuming $g' = g^{(0.5)}$ calculate g' , the ratio of branched polymer intrinsic viscosity to linear polymer intrinsic viscosity, and calculate this value at each molecular weight M.

24

8) Using the calculated g' and the straight line fit in 4) for the linear reference intrinsic viscosity, calculate the branched polymer intrinsic viscosity at molecular weight M

9) Repeat 8) for all molecular weights covering the $\log M$ range of 6.5 to 4.8.

10) Determine the appropriate weighted sum of squares*. Use an optimization routine such as solver in EXCEL to vary the value of λ until the weighted sum of squares is minimized.

*two independent weightings are used. One weighting factor is the C^6 where C is the concentration of polymer eluting at a given retention volume increment. The second weighting factor is M , the molecular weight of the branched polymer. Thus, the equations for calculating the weighted sum of squares is as follows:

$$SS_C = \sum C^6 * (\eta_{M,exp} - \eta_{M,pred})^2$$

$$SS_M = \sum M * (\eta_{M,exp} - \eta_{M,pred})^2$$

11) Determine the experimental g' at each M covering the $\log M$ range of 6.5 to 4.8.

Determine g assuming that $g = g'^2$. Determine n from the Zimm Stockmayer equation for randomly branched, trifunctional branch sites in fractionated samples (referred to as the "number average" equation in references 2 and 3). Calculate λ using the equation given in 1) above. Calculate the average branch frequency by summing the product of the weight fraction of polymer and the branch frequency at that particular molecular weight. Sum from $\log M = 6.5$ until g' reaches a maximum value, or 1. This value is referred to as the Brute Force LCB value.

(1) T. H. Mourey and S. T. Balke, "A Strategy for Interpreting Multidetector Size-Exclusion Chromatography Data I: Development of a Systematic Approach," Am. Chem. Soc. Symp. Ser., 521, 180 (1993).

(2) A. Rudin, "Measurement of Long-Chain Branch Frequency in Synthetic Polymers," in H. G. Barth and J. W. Mays (Eds.), Modern Methods of Polymer Characterization," John Wiley and Sons, New York, 1991.

(3) S. Pang and A. Rudin, "Size-Exclusion Chromatographic Assessment of Long-Chain Branch Frequency in Polyethylenes," Am. Chem. Soc. Symp. Ser. 521, 254 (1993).

Example 1

Two HIPS products are produced as described in Table I, under the same conditions utilizing a conventional 3 reactor set up where temperatures and agitation rates are adjusted to obtain the desired particle size.

5

Table I

Property	Units	Comparative Example 1	Example 1
Rubber type		polybutadiene	polybutadiene
%Cis	%	98	97
Solution viscosity	cPoise	160	280
Mooney Viscosity	ML 4+1 100°C	45	60
No of branches per 10,000 C atoms		1.8	0.5
Wt. % Rubber		6.5	6.5
Rubber Particle size, Dv	Microns	2.0	2.0
Rubber Particle mode	Microns	2.6	2.6
Mineral Oil	Wt. %	0.6	0.45
Izod Impact (Notched)	J/m	111.3	106
Tensile Yield Stress	MPa	23.0	26.4
Flexural Strength	MPa	38.8	46.4

All physical properties are determined by compression molding.

As can be seen, Example 1 has a improved rigidity as seen by tensile and flexural parameters when compared to Comparative Example 1.

10

Example 2

A second set of samples are produced, as in Example 1 and are described in Table II.

Table II

Property	Units	Comparative Example 2	Example 2
Rubber type		Polybutadiene	Polybutadiene
Cis %		45	97
Solution viscosity	cPoise	160	280
Mooney Viscosity	ML 4+1 100°C	45	60
No of branches per 10,000 C atoms		1.2	0.5
Wt. % Rubber		8.3	8.3
Rubber Particle size, Dv	Microns	2.4	2.5
Rubber Particle mode	Microns	3.2	3.2
Mineral Oil	Wt. %	2.0	1.6
Izod Impact (Notched)	J/M	105	125
Tensile Yield Stress	MPA	13.7	20.5

Example 2 has better mechanical properties than comparative Example 2.

26

CLAIMS:

1. A rubber modified monovinylidene aromatic polymer comprising:
 - a) a monovinylidene aromatic polymer matrix; and
 - b) rubber particles dispersed therein, characterized in that the rubber particles are
5 produced from a diene rubber having substantially linear structure containing less than one long chain branch per 10,000 carbon atoms in the polymer backbone with a solution viscosity of 5 cPoise to 1,000 cPoise and a Mooney Viscosity of 5 to 120.
2. The rubber modified monovinylidene aromatic polymer of Claim 1, wherein the rubber has a solution viscosity of 10 to 900 cPoise and a Mooney viscosity of 10 to
10 100.
3. The rubber modified monovinylidene aromatic polymer of Claim 1, wherein the rubber has a solution viscosity of 20 to 800 cPoise and a Mooney viscosity of 20 to 90.
4. The rubber modified vinyl aromatic polymer of Claim 1, wherein the rubber has less
15 than one long chain branches per 11,000 carbon atoms on the polymer chain backbone.
5. The rubber modified monovinylidene aromatic polymer of Claim 1, wherein the amount of rubber in said polymer is 2 to 20 weight percent based on the total weight of said polymer.
- 20 6. The rubber modified vinyl aromatic polymer of Claim 1, wherein the rubber is dispersed as particles having a volume average particle size from 0.1 micron to 10 micron.
7. The rubber modified monovinylidene aromatic polymer of Claim 1, wherein the rubber particles are dispersed in the form of small and large particles, wherein the
25 volume average particle diameter of the small particles is from about 0.1 to about 2 micrometers and volume average particle diameter of the large particles is from 2 to 6 micrometers.
8. The rubber modified monovinylidene aromatic polymer of Claim 1, wherein the monovinylidene aromatic polymer is polystyrene.
- 30 9. The rubber modified monovinylidene aromatic polymer of Claim 1, wherein the diene rubber is polybutadiene.

10. The rubber modified monovinylidene aromatic polymer of Claim 1, wherein the diene rubber is a mixture of one or more rubbers such that the substantially linear component is at least 25 percent by weight.
11. The rubber modified monovinylidene aromatic polymer of Claim 1, wherein the diene rubber has a 1,4 cis content of greater than 30 percent.
12. A process for preparing a rubber-modified monovinylidene aromatic polymer comprising the steps of: (a) continuously supplying a reaction mixture comprising monovinylidene aromatic monomer and a dissolved diene rubber to a reactor means, (b) continuously polymerizing the monovinylidene aromatic monomer in the presence of the dissolved diene rubber in the reactor means under conditions whereby phase inversion subsequently occurs, (c) continuously removing from the reactor means a diene rubber-reinforced monovinylidene aromatic polymer, which process is characterized in that: (d) the diene rubber which is dissolved in the reaction mixture has substantially linear structure such that it contains less than one long chain branches per 10,000 carbon atoms in the polymer backbone, having a solution viscosity value of 5 to 1,000 cPoise and a Mooney viscosity value of 5 to 120, and a 1,4 cis content of greater than 30 and, optionally, (e) the use of appropriate amounts of grafting initiators and sufficient level of agitation of the reactors to achieve desired rubber particle size distribution.
13. The process of Claim 12, wherein the monovinylidene aromatic polymer is polystyrene.
14. The process of Claim 12, wherein the rubber is polybutadiene.
15. The process of Claim 12, wherein the diene rubber is a mixture of one or more rubbers such that the substantially linear component is at least 25 percent by weight of the total diene rubber present.
16. The process of Claim 12, wherein the diene rubber has a 1,4 cis content of greater than 30 percent.
17. The process of Claim 12, wherein the process further comprises (e) the use of a blend of two different diene rubbers in the reaction mixture to achieve desired rubber particle size and particle size distribution.
18. An article produced from the rubber modified polymer of Claim 1.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l Application No
PCT/US 02/21189

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08F279/02

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08F

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

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

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	GB 1 027 326 A (REXALL DRUG CHEMICAL) 27 Apr 11 1966 (1966-04-27) column 3, line 14 -column 4, line 7; claims 1,4	1-18
X	US 3 487 127 A (CARROCK FREDERICK E ET AL) 30 December 1969 (1969-12-30) claims 1,4	1-3,5, 8-16
X	US 3 309 422 A (CARROCK FREDERICK E ET AL) 14 March 1967 (1967-03-14) column 2, line 44-51; claims 1,2,7	1-3,8-12
X	US 4 183 878 A (BILETCH HARRY A ET AL) 15 January 1980 (1980-01-15) claims 1,2	1
	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"A" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 December 2002

Date of mailing of the international search report

27/12/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 6818 Patentkan 2
NL-2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 851 apo nl,
Fax: (+31-70) 340-3018

Authorized officer

Meulemans, R

Int'l Application No PCT/US 02/21189

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	GB 1 199 672 A (DART INDUSTRIES) 22 July 1970 (1970-07-22) claim 24; example 1	1-3,8-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Intel of Application No
PCT/US 02/21189

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB 1027326	A	27-04-1966	DE 1595203 A1	16-04-1970
US 3487127	A	30-12-1969	NL 6617529 A	14-06-1967
US 3309422	A	14-03-1967	DE 1267848 B GB 1080485 A	09-05-1968 23-08-1967
US 4183878	A	15-01-1980	NONE	
GB 1199672	A	22-07-1970	BE 713926 A DE 1770229 A1 FR 1577978 A NL 6805427 A , B	21-10-1968 10-02-1972 14-08-1969 21-10-1968

31

CLAIMS:

1. A rubber modified monovinylidene aromatic polymer comprising:
 - a) a monovinylidene aromatic polymer matrix; and
 - b) rubber particles dispersed therein, characterized in that the rubber particles are produced from a diene rubber having substantially linear structure containing less than one long chain branch per 10,000 carbon atoms in the polymer backbone with a solution viscosity of 5 cPoise to 1,000 cPoise and a Mooney Viscosity of 5 to 120.
2. The rubber modified monovinylidene aromatic polymer of Claim 1, wherein the rubber has a solution viscosity of 20 to 800 cPoise and a Mooney viscosity of 20 to 90.
3. The rubber modified vinyl aromatic polymer of Claim 1, wherein the rubber has less than one long chain branches per 11,000 carbon atoms on the polymer chain backbone.
4. The rubber modified vinyl aromatic polymer of Claim 1, wherein the rubber is dispersed as particles having a volume average particle size from 0.1 micron to 10 micron.
5. The rubber modified monovinylidene aromatic polymer of Claim 1, wherein the rubber particles are dispersed 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 volume average particle diameter of the large particles is from 2 to 6 micrometers.
6. The rubber modified monovinylidene aromatic polymer of Claim 1, wherein the diene rubber is polybutadiene.
7. The rubber modified monovinylidene aromatic polymer of Claim 1, wherein the diene rubber is a mixture of one or more rubbers such that the substantially linear component is at least 25 percent by weight.
8. A process for preparing a rubber-modified monovinylidene aromatic polymer comprising the steps of: (a) continuously supplying a reaction mixture comprising monovinylidene aromatic monomer and a dissolved diene rubber to a reactor means, (b) continuously polymerizing the monovinylidene aromatic monomer in the presence of the dissolved diene rubber in the reactor means under conditions whereby phase inversion subsequently occurs, (c) continuously removing from the

reactor means a diene rubber-reinforced monovinylidene aromatic polymer, which process is characterized in that: (d) the diene rubber which is dissolved in the reaction mixture has substantially linear structure such that it contains less than one long chain branches per 10,000 carbon atoms in the polymer backbone, having a solution viscosity value of 5 to 1,000 cPoise and a Mooney viscosity value of 5 to 120, and a 1,4 cis content of greater than 30 and, optionally, (e) the use of appropriate amounts of grafting initiators and sufficient level of agitation of the reactors to achieve desired rubber particle size distribution.

9. The process of Claim 8, wherein the process further comprises (e) the use of a blend of two different diene rubbers in the reaction mixture to achieve desired rubber particle size and particle size distribution.
10. An article produced from the rubber modified polymer of Claim 1.

PATENT COOPERATION TREATY

04 5-4-03
PCT 33

From the
INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINING AUTHORITY

To:

Zettler, Lynn M.
THE DOW CHEMICAL COMPANY
Intellectual Property
P.O. Box 1967
Midland, MI 48641-1967
ETATS-UNIS D'AMERIQUE

NIR

WRITTEN OPINION

(PCT Rule 66)

Date of mailing (day/month/year)		04/03/2003
Applicant's or agent's file reference 61522A		REPLY DUE within 2 / 00 months/days from the above date of mailing
International application No. PCT/US 02/ 21189	International filing date (day/month/year) 03/07/2002	Priority date (day/month/year) 02/08/2001
International Patent Classification (IPC) or both national classification and IPC C08F279/02		
Applicant DOW GLOBAL TECHNOLOGIES INC.		

- This written opinion is the first drawn up by this International Preliminary Examining Authority.
- This opinion contains indications relating to the following items:
 - I ☒ Basis of the opinion
 - II ☐ Priority
 - III ☐ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
 - IV ☐ Lack of unity of invention
 - V ☒ Reasoned statement under Rule 66.2(a)(ii) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
 - VI ☐ Certain documents cited
 - VII ☐ Certain defects in the international application
 - VIII ☐ Certain observations on the international application
- The applicant is hereby invited to reply to this opinion.

When? See the time limit indicated above. The applicant may, before the expiration of that time limit, request this Authority to grant an extension, see Rule 66.2(d).

How? By submitting a written reply, accompanied, where appropriate, by amendments, according to Rule 66.3. For the form and the language of the amendments, see Rules 66.8 and 66.9.

Also For an additional opportunity to submit amendments, see Rule 66.4.
For the examiner's obligation to consider amendments and/or arguments, see Rule 66.4bis.
For an informal communication with the examiner, see Rule 66.6.

If no reply is filed, the international preliminary examination report will be established on the basis of this opinion.
- The final date by which the international preliminary examination report must be established according to Rule 69.2 is: 02/12/2003

Name and mailing address of the IPEA/  European Patent Office D-80298 Munich Tel. (+49-89) 2399-0, Tx: 523656 epmu d Fax: (+49-89) 2399-4465	Authorized officer Examiner Formalities officer (incl. extension of time limit) Tel. (+49-89) 2399 2828
---	---

Form PCT/IPEA/408 (cover sheet) (march 2002)

RECEIVED

MAR 12 2003



373-03 dp

WRITTEN OPINION

International application No. PCT/US 02/ 21189

I. Basis of the opinion

1. The basis of this written opinion is the application as originally filed.

V. Reasoned statement under Rule 66.2(a)(II) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability

1. In light of the documents cited in the international search report, it is considered that the invention as defined in at least some of the claims does not appear to meet the criteria mentioned in Article 33(1) PCT, i.e. does not appear to be novel and/or to involve an inventive step (see international search report, in particular the documents cited X and/or Y and corresponding claims references).
2. If amendments are filed, the applicant should comply with the requirements of Rule 66.8 PCT and indicate the basis of the amendments in the documents of the application as originally filed (Article 34 (2) (b) PCT) otherwise these amendments may not be taken into consideration for the establishment of the international preliminary examination report. The attention of the applicant is drawn to the fact that if the application contains an unnecessary plurality of independent claims, no examination of any of the claims will be carried out.

NB: Should the applicant decide to request detailed substantive examination, then an international preliminary examination report will normally be established directly. Exceptionally the examiner may draw up a second written opinion, should this be explicitly requested.

PATENT COOPERATION TREATY

From the
INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINING AUTHORITY

To:

Zettler, Lynn M.
THE DOW CHEMICAL COMPANY
Intellectual Property
P.O. Box 1967
Midland, MI 48641-1967
ETATS-UNIS D'AMERIQUE

RECEIVED

OCT 06 2003

PATENT MAIL ROOM

NOTIFICATION OF TRANSMITTAL OF
THE INTERNATIONAL PRELIMINARY
EXAMINATION REPORT

(PCT Rule 71.1)

Date of mailing
(day/month/year)

01.10.2003

Applicant's or agent's file reference
61522A

IMPORTANT NOTIFICATION

International application No.
PCT/US02/21189

International filing date (day/month/year)
03.07.2002

Priority date (day/month/year)
02.08.2001

Applicant
DOW GLOBAL TECHNOLOGIES INC.

1. The applicant is hereby notified that this International Preliminary Examining Authority transmits herewith the international preliminary examination report and its annexes, if any, established on the international application.
2. A copy of the report and its annexes, if any, is being transmitted to the International Bureau for communication to all the elected Offices.
3. Where required by any of the elected Offices, the International Bureau will prepare an English translation of the report (but not of any annexes) and will transmit such translation to those Offices.
4. REMINDER

The applicant must enter the national phase before each elected Office by performing certain acts (filing translations and paying national fees) within 30 months from the priority date (or later in some Offices) (Article 39(1)) (see also the reminder sent by the International Bureau with Form PCT/IB/301).

Where a translation of the international application must be furnished to an elected Office, that translation must contain a translation of any annexes to the international preliminary examination report. It is the applicant's responsibility to prepare and furnish such translation directly to each elected Office concerned.

For further details on the applicable time limits and requirements of the elected Offices, see Volume II of the PCT Applicant's Guide.

The applicant's attention is drawn to Article 33(5), which provides that the criteria of novelty, inventive step and industrial applicability described in Article 33(2) to (4) merely serve the purposes of international preliminary examination and that "any Contracting State may apply additional or different criteria for the purposes of deciding whether, in that State, the claimed inventions is patentable or not" (see also Article 27(5)). Such additional criteria may relate, for example, to exemptions from patentability, requirements for enabling disclosure, clarity and support for the claims.

Name and mailing address of the international
preliminary examining authority:



European Patent Office
D-80286 Munich
Tel. +49 89 2369 - 0 Tx: 523656 epmu d
Fax: +49 89 2369 - 4465

Authorized Officer

Le Bolloch, C

Tel. +49 89 2369-8091



Form PCT/PEA/416 (July 1992)

10-9-03

36

- FAX COVER SHEET -

from: The Dow Chemical Company
Intellectual Property
P.O. Box 1967
Midland, Michigan 48641-1967
United States of America

20 February 2003
VIA TELEFAX
9-011-49-89-2399-4465
THIS TRANSMISSION = 5 PAGES

**CONFIRMATION
OF FAX**

EUROPEAN PATENT OFFICE
ATTN: PCT CHAPTER II
Erhardtstrasse 27
D-80298 Munich
GERMANY

Re: International Patent Application No. PCT/US02/21189
Case No. 61522A

Entitled: MONOVINYLIDENE AROMATIC POLYMERS BASED ON HIGHLY LINEAR HIGH MOLECULAR
WEIGHT POLYBUTADIENE RUBBERS AND A PROCESS FOR THEIR PREPARATION

Dear Sir/Madam:

Following is Form PCT/IPEA/401, DEMAND under Article 31 of the PCT for the above-identified
International application.

Applicants request a detailed Preliminary Examination.

Regards,



Lynn M. Zettler

Agent for the Applicant

Phone: 989-636-5214

37

The demand must be filed directly with the competent International Preliminary Examining Authority or, if two or more Authorities are competent, with the one chosen by the applicant. The full name or two-letter code of that Authority may be indicated by the applicant on the line below:

IPEA/ EP

CHAPTER II

PCT
DEMAND

under Article 31 of the Patent Cooperation Treaty:

The undersigned requests that the international application specified below be the subject of international preliminary examination according to the Patent Cooperation Treaty and hereby elects all eligible States (except where otherwise indicated).

For International Preliminary Examining Authority use only

Identification of IPEA		Date of receipt of DEMAND	
Box No. 1 IDENTIFICATION OF THE INTERNATIONAL APPLICATION		Applicant's or agent's file reference 61522A	
International application No. PCT/US02/21189	International filing date 03 July 2002 (03.07.02)	(Earliest) Priority date 02 August 2001 (02.08.01)	
Title of invention MONOVINYLDENE AROMATIC POLYMERS BASED ON HIGHLY LINEAR HIGH MOLECULAR WEIGHT POLYBUTADIENE RUBBERS AND A PROCESS FOR THEIR PREPARATION			
Box No. 8 APPLICANT(S)			
Name and address: DOW GLOBAL TECHNOLOGIES INC. Washington Street 1790 Building Midland, Michigan 48674 United States of America		Telephone No. (489) 636-5214 Facsimile No. (989) 636-3237 Teleprinter No. Applicant's Registration No. with the Office	
State (that is, country) of nationality: US		State (that is, country) of residence: US	
Name and address:			
State (that is, country) of nationality:		State (that is, country) of residence:	
Name and address:			
State (that is, country) of nationality:		State (that is, country) of residence:	
☐ Further applicants are indicated on a continuation sheet.			

CONFIRMATION
OF FAX

International application No. PCT/US02/21189	
Box No. III AGENT OR COMMON REPRESENTATIVE; OR ADDRESS FOR CORRESPONDENCE	
The following person is ☒ agent ☐ common representative and ☒ has been appointed earlier and represents the applicant(s) also for international preliminary examination. ☐ is hereby appointed and any earlier appointment of (an) agent(s)/common representative is hereby revoked. ☐ is hereby appointed, specifically for the procedure before the International Preliminary Examining Authority, in addition to the agent(s)/common representative appointed earlier.	
Name and address: ZETTLER, Lynn M. The Dow Chemical Company Intellectual Property P.O. Box 1967 Midland, Michigan 48641-1967 United States of America	Telephone No. <u>(989) 636-5214</u> Facsimile No. <u>(989) 636-3237</u> Teleprinter No. _____ Agent's Registration No. with the Office 35,797
☐ Address for correspondence: Mark this check-box where no agent or common representative is/has been appointed and the space above is used instead to indicate a special address to which correspondence should be sent.	
Box No. IV BASIS FOR INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION	
Statement concerning amendments: 1. The applicant wishes the international preliminary examination to start on the basis of: ☒ the international application as originally filed the description ☐ as originally filed ☐ as amended under Article 34 the claims ☐ as originally filed ☐ as amended under Article 19 (together with any accompanying statement) ☐ as amended under Article 34 the drawings ☐ as originally filed ☐ as amended under Article 34 2. ☐ The applicant wishes any amendment to the claims under Article 19 to be considered as reversed. 3. ☐ The applicant wishes the start of the international preliminary examination to be postponed until the expiration of 20 months from the priority date unless the International Preliminary Examining Authority receives a copy of any amendments made under Article 19 or a notice from the applicant that he does not wish to make such amendments (Rule 69.1(d)). (This check-box may be marked only where the time limit under Article 19 has not yet expired.) * Where no check-box is marked, international preliminary examination will start on the basis of the international application as originally filed or, where a copy of amendments to the claims under Article 19 and/or amendments of the international application under Article 34 are received by the International Preliminary Examining Authority before it has begun to draw up a written opinion or the international preliminary examination report, as so amended.	
Language for the purposes of international preliminary examination: English ☒ which is the language in which the international application was filed. ☒ which is the language of a translation furnished for the purposes of international search. ☒ which is the language of publication of the international application. ☐ which is the language of the translation (to be) furnished for the purposes of international preliminary examination.	
Box No. V ELECTION OF STATES	
The applicant hereby elects all eligible States (that is, all States which have been designated and which are bound by Chapter II of the PCT) excluding the following States which the applicant wishes not to elect:	

Corresponds to: Form PCT/PEA401 (second sheet) (July 2002)

See Notes to the demand form

CONFIRMATION
 OF FAX

International application No.
PCT/US02/21189

Box No. VI CHECK LIST

The demand is accompanied by the following elements, in the language referred to in Box No. IV, for the purposes of international preliminary examination:

- | | | |
|--|---|--------|
| 1. translation of international application | : | sheets |
| 2. amendments under Article 34 | : | sheets |
| 3. copy (or, where required, translation) of amendments under Article 19 | : | sheets |
| 4. copy (or, where required, translation) of statement under Article 19 | : | sheets |
| 5. letter | : | sheets |
| 6. other (specify) | : | sheets |

For International Preliminary
Examining Authority use only

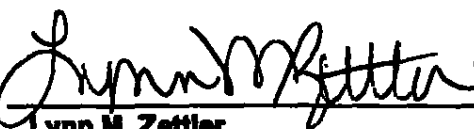
- | received | not received |
|--------------------------|--------------------------|
| ☐ | ☐ |
| ☐ | ☐ |
| ☐ | ☐ |
| ☐ | ☐ |
| ☐ | ☐ |
| ☐ | ☐ |

The demand is also accompanied by the item(s) marked below:

- | | |
|--|--|
| 1. ☒ fee calculation sheet | 5. ☐ statement explaining lack of signature |
| 2. ☐ original separate power of attorney | 6. ☐ sequence listing in computer readable form |
| 3. ☐ original general power of attorney | 7. ☐ other (specify): |
| 4. ☐ copy of general power of attorney; reference number, if any: | |

Box No. VII SIGNATURE OF APPLICANT, AGENT OR COMMON REPRESENTATIVE

DOW GLOBAL TECHNOLOGIES INC.

By 
Lynn M. Zettler

Signed on: 20 February 2003

For International Preliminary Examining Authority use only

1. Date of actual receipt of DEMAND:

2. Adjusted date of receipt of demand due to CORRECTIONS under Rule 80.1(b):

- | | |
|--|---|
| 3. ☐ The date of receipt of the demand is AFTER the expiration of 19 months from the priority date and item 4 or 5, below, does not apply. | ☐ The applicant has been informed accordingly. |
| 4. ☐ The date of receipt of the demand is WITHIN the period of 19 months from the priority date as extended by virtue of Rule 80.5. | |
| 5. ☐ Although the date of receipt of the demand is after the expiration of 19 months from the priority date, the delay in arrival is EXCUSED pursuant to Rule 82. | |

For International Bureau use only

Demand received from IPEA on:

Corresponds to: Form PCT/IPEA/401 (last sheet) (July 2002)

See Notes to the demand form

CONFIRMATION
OF FAX

PCT

CHAPTER II

CONFIRMATION
OF FAX

FEE CALCULATION SHEET

Annex to the Demand

International application No. PCT/US02/21189

For International Preliminary Examining Authority use only

Applicant's or agent's file reference 84522A

Date stamp of the IPEA

Applicant
DOW GLOBAL TECHNOLOGIES INC.

CALCULATION OF PRESCRIBED FEES

- | | | | |
|---|-----|--------------|---|
| 1. Preliminary examination fee | EUR | 1,530.00 | P |
| 2. Handling fee | EUR | 159.00 | H |
| 3. Total of prescribed fees
Add the amounts entered at P and H
and enter total in the TOTAL box | EUR | 1,689.00 | |
| | | TOTAL | |

MODE OF PAYMENT

- | | |
|---|---|
| ☒ authorization to charge deposit account with the IPEA (see below) | ☐ cash |
| ☐ cheque | ☐ revenue stamps |
| ☐ postal money order | ☐ coupons |
| ☐ bank draft | ☐ other (specify): |

AUTHORIZATION TO CHARGE (OR CREDIT) DEPOSIT ACCOUNT (This mode of payment may not be available at all IPEAs)

- ☒ Authorization to charge the total fees indicated above.
- ☒ (This check-box may be marked only if the conditions for deposit accounts of the IPEA so permit) Authorization to charge any deficiency or credit any overpayment in the total fees indicated above.

IPEA : EP

Deposit Account No.: 28300015

Date: 20 February 2003

Name: Lynn M. Zettler

Signature: *Lynn M. Zettler*

Corresponds to: Form PCT/IPEA/401 (Annex)(July 2002)

See Notes to the fee calculation sheet

CONFIRMATION
OF FAX

CONFIRMATION
OF FAX

41
27

PCT
REQUEST

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

For receiving Office use only
International Application No.
International Filing Date
Name of Receiving Office and "PCT International Application"
Applicant's or Agent's file reference 61522A

Box No. I TITLE OF INVENTION MONOVINYLIDENE AROMATIC POLYMERS BASED ON HIGHLY LINEAR HIGH MOLECULAR WEIGHT POLYBUTADIENE RUBBERS AND A PROCESS FOR THEIR PREPARATION	
Box No. II APPLICANT ☐ This person is also inventor.	
Name and address: DOW GLOBAL TECHNOLOGIES INC. Washington Street 1790 Building Midland, Michigan 48674 United States of America	Telephone No. (317) 848-4451 Facsimile No (989) 636-3237 Teleprinter No. Applicant's registration No. with the Office
State (that is, country) of nationality: US	State (that is, country) of residence: US
This person is applicant for the purposes of: ☒ all designated States ☐ all designated States except the United States of America ☐ the United States of America only ☐ the States indicated in the Supplemental Box	
Box No. III FURTHER APPLICANT(S) AND/OR (FURTHER) INVENTOR(S)	
Name and address: DEMIRORS, Mehmet 2866 N. Tupelo Drive Midland, Michigan 48642 United States of America	This person is: ☐ applicant only ☐ applicant and inventor ☒ inventor only (if this check-box is marked, do not fill in below.) Applicant's registration No. with the Office
State (that is, country) of nationality:	State (that is, country) of residence:
This person is applicant for the purposes of: ☐ all designated States ☐ all designated States except the United States of America ☐ the United States of America only ☐ the States indicated in the Supplemental Box	
☐ Further applicants and/or (further) inventors are indicated on a continuation sheet.	
Box No. IV AGENT OR COMMON REPRESENTATIVE; OR ADDRESS FOR CORRESPONDENCE	
The person identified below is hereby/has been appointed to act on behalf of the applicant(s) before the competent International Authorities as: ☒ agent ☐ common representative	
Name and address: ZETTLER, Lynn M. The Dow Chemical Company Intellectual Property P. Box 1967 Midland, Michigan 48641-1967 United States of America	Telephone No. (317) 848-4451 Facsimile No (989) 636-3237 Teleprinter No. Applicant's registration No. with the Office 35,797
☐ Address for correspondence: Mark this check-box where no agent or common representative is/has been appointed and the space above is used instead to indicate a special address to which correspondence should be sent.	

42

Box No. V DESIGNATION OF STATES

The following designations are hereby made under Rule 4.9(a) (mark the applicable check-boxes; at least one must be marked):

Regional Patent

- ☒ AP ARIPO Patent: GH Ghana, GM Gambia, KE Kenya, LS Lesotho, MW Malawi, MZ Mozambique, SD Sudan, SL Sierra Leone, SZ Swaziland, TZ United Republic of Tanzania, UG Uganda, ZM Zambia, ZW Zimbabwe, and any other State which is a Contracting State of the Harare Protocol and of the PCT
- ☒ EA Eurasian Patent: AM Armenia, AZ Azerbaijan, BY Belarus, KG Kyrgyzstan, KZ Kazakhstan, MD Republic of Moldova, RU Russian Federation, TJ Tajikistan, TM Turkmenistan, and any other State which is a Contracting State of the Eurasian Patent Convention and of the PCT
- ☒ EP European Patent: AT Austria, BE Belgium, CH and LI Switzerland and Liechtenstein, CY Cyprus, DE Germany, DK Denmark, ES Spain, FI Finland, FR France, GB United Kingdom, GR Greece, IE Ireland, IT Italy, LU Luxembourg, MC Monaco, NL Netherlands, PT Portugal, SE Sweden, TR Turkey, and any other State which is a Contracting State of the European Patent Convention and of the PCT
- ☒ OA OAPI Patent: BF Burkina Faso, BJ Benin, CF Central African Republic, CG Congo, CI Côte d'Ivoire, CM Cameroon, GA Gabon, GQ Equatorial Guinea, GN Guinea, ML Mali, MR Mauritania, NE Niger, SN Senegal, TD Chad, TG Togo, and any other State which is a member State of OAPI and a Contracting State of the PCT (if other kind of protection or treatment desired, specify on line)

National Patent (if other kind of protection or treatment desired, specify on line):

- | | | |
|---|--|--|
| ☒ AE United Arab Emirates | ☒ GM Gambia | ☒ NZ New Zealand |
| ☒ AG Antigua & Barbuda | ☒ HR Croatia | ☒ OM Oman |
| ☒ AL Albania | ☒ HU Hungary | ☒ PH Philippines |
| ☒ AM Armenia | ☒ ID Indonesia | ☒ PL Poland |
| ☒ AT Austria | ☒ IL Israel | ☒ PT Portugal |
| ☒ AU Australia | ☒ IN India | ☒ RO Romania |
| ☒ AZ Azerbaijan | ☒ IS Iceland | ☒ RU Russian Federation |
| ☒ BA Bosnia and Herzegovina | ☒ JP Japan | |
| ☒ BB Barbados | ☒ KE Kenya | ☒ SD Sudan |
| ☒ BG Bulgaria | ☒ KG Kyrgyzstan | ☒ SE Sweden |
| ☒ BR Brazil | ☐ KP Democratic People's Republic of Korea | ☒ SG Singapore |
| ☒ BY Belarus | ☒ KR Republic of Korea | ☒ SI Slovenia |
| ☒ BZ Belize | ☒ KZ Kazakhstan | ☒ SK Slovakia |
| ☒ CA Canada | ☒ LC Saint Lucia | ☒ SL Sierra Leone |
| ☒ CH & LI Switzerland and Liechtenstein | ☒ LK Sri Lanka | ☒ TJ Tajikistan |
| ☒ CN China | ☒ LR Liberia | ☒ TM Turkmenistan |
| ☒ CO Colombia | ☒ LS Lesotho | ☒ TN Tunisia |
| ☒ CR Costa Rica | ☒ LT Lithuania | ☒ TR Turkey |
| ☐ CU Cuba | ☒ LU Luxembourg | ☒ TT Trinidad and Tobago |
| ☒ CZ Czech Republic | ☒ LV Latvia | |
| ☒ DE Germany | ☒ MA Morocco | ☒ TZ United Republic of Tanzania |
| ☒ DK Denmark | ☒ MD Republic of Moldova | ☒ UA Ukraine |
| ☒ DM Dominica | ☒ MG Madagascar | ☒ UG Uganda |
| ☒ DZ Algeria | ☒ MK The former Yugoslav Republic of Macedonia | ☐ US United States of America |
| ☒ EC Ecuador | ☒ MN Mongolia | ☒ UZ Uzbekistan |
| ☒ EE Estonia | ☒ MW Malawi | ☐ VN Viet Nam |
| ☒ ES Spain | ☒ MX Mexico | ☒ YU Yugoslavia |
| ☒ FI Finland | ☒ MZ Mozambique | ☒ ZA South Africa |
| ☒ GB United Kingdom | ☒ NO Norway | ☒ ZM Zambia |
| ☒ GD Grenada | | ☒ ZW Zimbabwe |
| ☒ GE Georgia | | |
| ☒ GH Ghana | | |

Check-boxes reserved for designating States which have become party to the PCT after issuance of this sheet:

- | | | |
|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| ☐ _____ | ☐ _____ | ☐ _____ |
| ☐ _____ | ☐ _____ | ☐ _____ |

Precautionary Designation Statement: In addition to the designations made above, the applicant also makes under Rule 4.9(b) all other designations which would be permitted under the PCT except any designation(s) indicated in the Supplemental Box as being excluded from the scope of this statement. The applicant declares that those additional designations are subject to confirmation and that any designation which is not confirmed before the expiration of 15 months from the priority date is to be regarded as withdrawn by the applicant at the expiration of that time limit. (Confirmation (including fees) must reach the receiving Office within the 15-month time limit.)

Box No. VI PRIORITY CLAIM				
The priority of the following earlier application(s) is hereby claimed:				
Filing date of earlier application (day/month/year)	Number of earlier application	Where earlier application is:		
		national application: country	regional application:* regional Office	international application: receiving Office
Item (1) 02 August 2001 (02.08.01)	60/306,725	US		
Item (2)				
Item (3)				
Item (4)				
Item (5)				

☐ Further priority claims are indicated in the Supplemental Box.

☒ The receiving Office is requested to prepare and transmit to the International Bureau a certified copy of the earlier application(s) (only if the earlier application was filed with the Office which for the purposes of the present international application is the receiving Office) identified above as:

☒ all items ☐ Item (1) ☐ Item (2) ☐ Item (3) ☐ Item (4) ☐ Item (5) ☐ other, see Supplemental Box

* Where the earlier application is an ARIPO application, indicate at least one country party to the Paris Convention for the Protection of Industrial Property or one Member of the World Trade Organization for which that earlier application was filed (Rule 4.10(a)(ii)).

Box No. VII INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY

Choice of International Searching Authority (ISA) (If two or more international Searching Authorities are competent to carry out the international search, indicate the Authority chosen; the two-letter code may be used):

ISA / EP

Request to use results of earlier search; reference to that search (If an earlier search has been carried out by or requested from the international Searching Authority):

Date (day/month/year)	Number	Country (or regional Office)

Box No. VIII DECLARATIONS

The following declarations are contained in Boxes Nos. VIII (i) to (v) (mark the applicable check-boxes below and indicate in the right column the number of each type of declaration):		Number of Declarations
☐ Box No. VIII(i)	Declaration as to the identity of the inventor	:
☐ Box No. VIII(ii)	Declaration as to the applicant's entitlement, as at the international filing date, to apply for and be granted a patent	:
☐ Box No. VIII(iii)	Declaration as to the applicant's entitlement, as at the international filing date, to claim the priority of the earlier application	:
☐ Box No. VIII(iv)	Declaration of inventorship (only for the purpose of the designation of the United States of America)	:
☐ Box No. VIII(v)	Declaration as to non-prejudicial disclosures or exceptions to lack of novelty	:

84

Box No. IX CHECK LIST; LANGUAGE OF FILING																																											
This international application contains: (a) the following number of sheets in paper form: <table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="padding: 2px;">request (including declaration sheets) :</td> <td style="text-align: right; padding: 2px;">4</td> </tr> <tr> <td style="padding: 2px;">description (excluding sequence listing part) :</td> <td style="text-align: right; padding: 2px;">15</td> </tr> <tr> <td style="padding: 2px;">claims :</td> <td style="text-align: right; padding: 2px;">2</td> </tr> <tr> <td style="padding: 2px;">abstract :</td> <td style="text-align: right; padding: 2px;">1</td> </tr> <tr> <td style="padding: 2px;">drawings :</td> <td style="text-align: right; padding: 2px;">_____</td> </tr> <tr> <td style="padding: 2px;">Sub-total number of sheets :</td> <td style="text-align: right; padding: 2px;">22</td> </tr> <tr> <td colspan="2" style="padding: 2px;">sequence listing part of description (actual number of sheets if filed in paper form, whether or not also filed in computer readable form: see (b) below) :</td> </tr> <tr> <td style="padding: 2px;">Total number of sheets :</td> <td style="text-align: right; padding: 2px;">22</td> </tr> </table> (b) sequence listing part of description filed in computer readable form (i) ☐ only (under Section 801(a)(i)) (ii) ☐ in addition to being filed in paper form (under Section 801(a)(ii)) Type and number of carriers (diskette, CD-ROM, CD-R or other) on which the sequence listing part is contained (additional copies to be indicated under item 9(ii), in right column): _____	request (including declaration sheets) :	4	description (excluding sequence listing part) :	15	claims :	2	abstract :	1	drawings :	_____	Sub-total number of sheets :	22	sequence listing part of description (actual number of sheets if filed in paper form, whether or not also filed in computer readable form: see (b) below) :		Total number of sheets :	22	This international application is accompanied by the following item(s) (mark the applicable check-boxes below and indicate in right column the number of each item): <table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="padding: 2px;">1. ☒ fee calculation sheet</td> <td style="text-align: right; padding: 2px;">1</td> </tr> <tr> <td style="padding: 2px;">2. ☐ original separate power of attorney</td> <td style="text-align: right; padding: 2px;">:</td> </tr> <tr> <td style="padding: 2px;">3. ☐ original general power of attorney</td> <td style="text-align: right; padding: 2px;">:</td> </tr> <tr> <td style="padding: 2px;">4. ☒ copy of general power of attorney; reference number, if any: _____</td> <td style="text-align: right; padding: 2px;">1</td> </tr> <tr> <td style="padding: 2px;">5. ☐ statement explaining lack of signature</td> <td style="text-align: right; padding: 2px;">:</td> </tr> <tr> <td style="padding: 2px;">6. ☐ priority document(s) identified in Box No. VI as item(s): _____</td> <td style="text-align: right; padding: 2px;">:</td> </tr> <tr> <td style="padding: 2px;">7. ☐ translation of international application into (language): _____</td> <td style="text-align: right; padding: 2px;">:</td> </tr> <tr> <td style="padding: 2px;">8. ☐ separate indications concerning deposited microorganism or other biological material</td> <td style="text-align: right; padding: 2px;">:</td> </tr> <tr> <td style="padding: 2px;">9. ☐ sequence listing in computer readable form (indicate also type and number of carriers (diskette, CD-ROM, CD-R or other))</td> <td style="text-align: right; padding: 2px;">:</td> </tr> <tr> <td style="padding: 2px;"> (i) ☐ copy submitted for the purposes of international search under Rule 13ter only (and not as part of the international application)</td> <td style="text-align: right; padding: 2px;">:</td> </tr> <tr> <td style="padding: 2px;"> (ii) ☐ (only where check-box (b)(i) or (b)(ii) is marked in left column) additional copies including, where applicable, the copy for the purposes of international search under Rule 13ter</td> <td style="text-align: right; padding: 2px;">:</td> </tr> <tr> <td style="padding: 2px;"> (iii) ☐ together with relevant statement as to the identity of the copy or copies with the sequence listing part mentioned in left column</td> <td style="text-align: right; padding: 2px;">:</td> </tr> <tr> <td style="padding: 2px;">10. ☒ other (specify): cover letter to USPO; Return Postcard</td> <td style="text-align: right; padding: 2px;">2</td> </tr> </table>	1. ☒ fee calculation sheet	1	2. ☐ original separate power of attorney	:	3. ☐ original general power of attorney	:	4. ☒ copy of general power of attorney; reference number, if any: _____	1	5. ☐ statement explaining lack of signature	:	6. ☐ priority document(s) identified in Box No. VI as item(s): _____	:	7. ☐ translation of international application into (language): _____	:	8. ☐ separate indications concerning deposited microorganism or other biological material	:	9. ☐ sequence listing in computer readable form (indicate also type and number of carriers (diskette, CD-ROM, CD-R or other))	:	(i) ☐ copy submitted for the purposes of international search under Rule 13ter only (and not as part of the international application)	:	(ii) ☐ (only where check-box (b)(i) or (b)(ii) is marked in left column) additional copies including, where applicable, the copy for the purposes of international search under Rule 13ter	:	(iii) ☐ together with relevant statement as to the identity of the copy or copies with the sequence listing part mentioned in left column	:	10. ☒ other (specify): cover letter to USPO; Return Postcard	2
request (including declaration sheets) :	4																																										
description (excluding sequence listing part) :	15																																										
claims :	2																																										
abstract :	1																																										
drawings :	_____																																										
Sub-total number of sheets :	22																																										
sequence listing part of description (actual number of sheets if filed in paper form, whether or not also filed in computer readable form: see (b) below) :																																											
Total number of sheets :	22																																										
1. ☒ fee calculation sheet	1																																										
2. ☐ original separate power of attorney	:																																										
3. ☐ original general power of attorney	:																																										
4. ☒ copy of general power of attorney; reference number, if any: _____	1																																										
5. ☐ statement explaining lack of signature	:																																										
6. ☐ priority document(s) identified in Box No. VI as item(s): _____	:																																										
7. ☐ translation of international application into (language): _____	:																																										
8. ☐ separate indications concerning deposited microorganism or other biological material	:																																										
9. ☐ sequence listing in computer readable form (indicate also type and number of carriers (diskette, CD-ROM, CD-R or other))	:																																										
(i) ☐ copy submitted for the purposes of international search under Rule 13ter only (and not as part of the international application)	:																																										
(ii) ☐ (only where check-box (b)(i) or (b)(ii) is marked in left column) additional copies including, where applicable, the copy for the purposes of international search under Rule 13ter	:																																										
(iii) ☐ together with relevant statement as to the identity of the copy or copies with the sequence listing part mentioned in left column	:																																										
10. ☒ other (specify): cover letter to USPO; Return Postcard	2																																										
Figure of the drawings which should accompany the abstract:	Language of Filing of the International application: English																																										

Box No. X SIGNATURE OF APPLICANT, AGENT, OR COMMON REPRESENTATIVE
<i>Next to each signature, indicate the name of the person signing and the capacity in which the person signs (if such capacity is not obvious from reading the request).</i> Dow Global Technologies Inc. By: Lynn M. Zettler

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

Date of receipt of the record copy by the International Bureau:
--

25

PCT

FEE CALCULATION SHEET

Annex to the Request

For Receiving office use only

Applicant's or agent's file reference 61522A Applicant Dow Global Technologies Inc. CALCULATION OF PRESCRIBED FEES 1. TRANSMITTAL FEE \$ 240.00 T 2. SEARCH FEE \$ 866.00 S International search to be carried out by ISA/EP 3. INTERNATIONAL FEE Basic Fee Where item (b) of Box No. IX applies, enter Sub-total number of sheets <u>22</u> Where item (b) of Box No. IX does not apply, enter Total number of sheets b1 first 30 sheets \$ 407.00 b1 b2 <u>0</u> x \$ <u>9.00</u> = \$ <u>0.00</u> b2 number of sheets fee per sheet in excess of 30 b3 Additional component (only if sequence listing part of description is filed in computer readable form under Section 801(a)(i), or both in that form and on paper, under Section 801(a)(ii): 400 X \$ = \$ b3 fee per sheet Add amounts entered at b1, b2 and b3 and enter total at B \$ 407.00 B Designation Fee The international application contains <u>93</u> designations. <u>5</u> x \$ <u>88.00</u> = \$ <u>440.00</u> D number of designations amount of designation fee payable (maximum 5) Add amounts entered at B and D and enter total at I \$ 847.00 I 4. FEE FOR PRIORITY DOCUMENT (if applicable) \$ 15.00 P 5. TOTAL FEES PAYABLE \$ 1,968.00 Add amounts entered at T, S, I and P, and enter total in the TOTAL box TOTAL ☐ The designation fees are not paid at this time.	International application No. Date stamp of the receiving Office
---	--

MODE OF PAYMENT

☒ authorization to charge deposit account (see below)
 ☐ postal money order
 ☐ cash
 ☐ coupons
☐ cheque
☐ bank draft
☐ revenue stamps
☐ other (specify):

AUTHORIZATION TO CHARGE (OR CREDIT) DEPOSIT ACCOUNT
 This mode of payment may not be available at all receiving Offices)

☒ Authorization to charge the total fees indicated above.
☒ (This check-box may be marked only if the conditions for deposit accounts of the receiving Office so permit) Authorization to charge any deficiency or credit any overpayment in the total fees indicated above.
☒ Authorization to charge the fee for priority document

Receiving Office: ROUS
 Deposit Account No.: 04-1512
 Date: 1/2/02
 Name: Lynn M. Zettler
 Signature: 

COPY

PCT

GENERAL POWER OF ATTORNEY - PATENT COOPERATION TREATY
General Appointment of Agent

The undersigned applicant, DOW GLOBAL TECHNOLOGIES INC., a corporation organized and existing under the laws of the State of Delaware, United States of America, and whose official address is Washington Street, 1790 Building, Midland, Michigan 48674, United States of America, hereby appoints as individual agents:

Attorney/Agent Name	USPTO Reg. No.	Attorney/Agent Name	USPTO Reg. No.	Attorney/Agent Name	USPTO Reg. No.
BLACK, Edward W.	36,454	HOWARD, Dan R.	30,070	SHEPHERD, Philip D.	26,905
CAVENDER, Carol J.	27,619	JOZWIAK, Elisabeth T.	41,101	SIMS, Norman L.	30,885
CHOO, Tai-Sam	28,370	KANUCH, Bruce M.	24,623	SPENCER, Lee	43,353
CHRISTY, M. Robert	42,414	KARADZIC, Dragan J.	26,024	TREANGEN, John B.	38,343
DAMOCLES, Nemie C.	28,388	KIMBLE, Karen L.	26,995	ULMER, Duane C.	34,941
DELINE, Douglas N.	28,146	KORFHAGE, Glenn H.	27,204	WAKEFIELD, Charles P.	37,749
DICKERSON, James H., Jr.	29,297	LELKES, Robert S.	33,730	WARREN, Jennifer S.	P-57,340
DRAKE, James J.	34,584	MAURER, Charles J., III	33,065	WARRICK, Noreen D.	34,573
FARRELL, Daniel R.	28,599	MORK, Steven W.	48,258	WILLIS, Reid S.	39,429
FIFIELD, David H.	28,729	MORSE, Jonathon W.	30,200	ZERULL, Susan M.	38,387
GANDHI, Bharat	35,146	NILSEN, Kevin	41,510	ZETTLER, Lynn M.	35,797
GLENN, Michael L.	26,849	PELTON, James M.	24,551	ZUCKERMAN, Marie F.	31,315
HALLDORSON, Burke M.	24,642	PRIETO, Joe R.	30,887		
HANSBRO, Kevin R.	38,485	RACHLIN, Mark M.	47,014		
HAYHURST, Paul D.	30,180	RUHR, Paula Sanders	32,595		
HOPPE, James T.	35,899	SCOTT, Mark S.	43,101		

all of the DOW CHEMICAL COMPANY, or its affiliated companies for which The Dow Chemical Company has control, to act on behalf of DOW GLOBAL TECHNOLOGIES INC. before the competent International Authorities in connection with any and all international applications filed by DOW GLOBAL TECHNOLOGIES INC. and of which DOW GLOBAL TECHNOLOGIES INC. is an applicant.

The applicant also hereby appoints as agents: Beatrice E. Goldener, Dorothee Von Cunow and Nick H.M. de Jong, all of affiliated companies for which The Dow Chemical Company has control and all registered to practice before the European Patent Office to act on behalf of DOW GLOBAL TECHNOLOGIES INC. before the European Patent Office as International Searching Authority and International Preliminary Examining Authority in connection with any and all international applications filed by DOW GLOBAL TECHNOLOGIES INC. and of which DOW GLOBAL TECHNOLOGIES INC. is an applicant.

Signed at: Midland, Michigan 48674, United States of America this 28 day of June, 2002

CORP.
SEAL

DOW GLOBAL TECHNOLOGIES INC.

By: [Signature]
GRAHAM E. TAYLOR
Vice President

COPY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT
(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference 61522A		FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/PEA/416)	
International application No. PCT/US02/21189		International filing date (day/month/year) 03.07.2002	Priority date (day/month/year) 02.08.2001
International Patent Classification (IPC) or both national classification and IPC C08F279/02			
Applicant DOW GLOBAL TECHNOLOGIES INC.			
1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36. 2. This REPORT consists of a total of 4 sheets, including this cover sheet. ☐ This report is also accompanied by ANNEXES, i.e. sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 807 of the Administrative Instructions under the PCT). These annexes consist of a total of sheets.			
3. This report contains indications relating to the following items: I ☒ Basis of the opinion II ☐ Priority III ☐ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability IV ☐ Lack of unity of invention V ☒ Reasoned statement under Rule 66.2(a)(ii) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement VI ☐ Certain documents cited VII ☐ Certain defects in the international application VIII ☐ Certain observations on the international application			
Date of submission of the demand 19.02.2003		Date of completion of this report 01.10.2003	
Name and mailing address of the International preliminary examining authority:  European Patent Office D-80288 Munich Tel. +49 89 2399 - 0 Tlx 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465		Authorized Officer Boletti, C Telephone No. +49 89 2399-8527 	

**INTERNATIONAL PRELIMINARY
EXAMINATION REPORT**

International application No. **PCT/US02/21189**

48

I. Basis of the report

1. With regard to the elements of the international application (*Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rules 70.16 and 70.17)*):

Description, Pages

1-15 as originally filed

Claims, Numbers

1-18 as originally filed

2. With regard to the language, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.

These elements were available or furnished to this Authority in the following language: , which is:

- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of the international search (under Rule 23.1(b)).
- ☐ the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).
- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

3. With regard to any nucleotide and/or amino acid sequence disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

- ☐ contained in the international application in written form.
- ☐ filed together with the international application in computer readable form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in written form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.
- ☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.
- ☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

4. The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages:
- ☐ the claims, Nos.:
- ☐ the drawings, sheets:

5. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed (Rule 70.2(c)).

(Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.)

6. Additional observations, if necessary:

**INTERNATIONAL PRELIMINARY
EXAMINATION REPORT**

International application No. **PCT/US02/21189**

**V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability;
citations and explanations supporting such statement**

1. Statement

Novelty (N)	Yes: Claims	
	No: Claims	1,12
Inventive step (IS)	Yes: Claims	
	No: Claims	2-11,13-18
Industrial applicability (IA)	Yes: Claims	1-18
	No: Claims	

2. Citations and explanations

see separate sheet

Reference is made to the following documents:

D1: GB 1027326 (see claims and p. 3, l. 74-83)

D2: US 3487127 (see claims 1,2,4,11; col. 2, l. 25-35; col. 3, l. 53 to col. 4, l. 6)

D3: US 3309422 (see claims 1,2,6,7; col. 2, l. 44-64 and examples)

D4: US 4183878 (see claims 1, 2 and col. 3, l. 3-15)

D5: GB 1199672 (see claims 1,14-16,24)

The rubber modified monovinylidene aromatic polymer representing the subject matter of claim 1, as well as the process for its obtainment disclosed in claim 12, are already known in the prior art citations D1 to D5. Even though D1-D5 do not explicitly refer to the solution viscosity, it is reasonably to assume that also D1-D5 fulfil the requirement of solution viscosity as indicated in the present application.

Therefore, the subject matter of claims 1 and 12 is not novel under art. 33(2) PCT. The subject-matter of claims 2 to 11 and 13 to 18 is either not novel with respect to D1-D5 or would not appear to be inventive with regard to these teachings (Art. 33 (2) and (3) PCT).

PATENT COOPERATION TREATY

From the:
INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINING AUTHORITY

To:

Zettler, Lynn M.
THE DOW CHEMICAL COMPANY
Intellectual Property
P.O. Box 1987
Midland, MI 48641-1987
ETATS-UNIS D'AMERIQUE

NIE

04 8-30-03

WRITTEN OPINION

(PCT Rule 66)

Date of mailing (day/month/year) 30.05.2003	
Applicant's or agent's file reference 61522A	REPLY DUE within 3 month(s) from the above date of mailing
International application No. PCT/US02/21189	International filing date (day/month/year) 03/07/2002
Priority date (day/month/year) 02/08/2001	
International Patent Classification (IPC) or both national classification and IPC C08F279/02	
Applicant DOW GLOBAL TECHNOLOGIES INC.	

1. This written opinion is the first drawn up by this International Preliminary Examining Authority.
2. This opinion contains indications relating to the following items:
 - I ☒ Basis of the opinion
 - II ☐ Priority
 - III ☐ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
 - IV ☐ Lack of unity of invention
 - V ☒ Reasoned statement under Rule 66.2(a)(II) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
 - VI ☐ Certain document cited
 - VII ☐ Certain defects in the international application
 - VIII ☐ Certain observations on the international application
3. The applicant is hereby invited to reply to this opinion.

When? See the time limit indicated above. The applicant may, before the expiration of that time limit, request this Authority to grant an extension, see Rule 66.2(d).

How? By submitting a written reply, accompanied, where appropriate, by amendments, according to Rule 66.3. For the form and the language of the amendments, see Rules 66.8 and 66.9.

Also: For an additional opportunity to submit amendments, see Rule 66.4. For the examiner's obligation to consider amendments and/or arguments, see Rule 66.4 bis. For an informal communication with the examiner, see Rule 66.8.

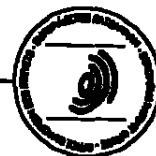
If no reply is filed, the international preliminary examination report will be established on the basis of this opinion.
4. The final date by which the international preliminary examination report must be established according to Rule 66.2 is: **02/12/2003**.

RECEIVED

JUN 05 2003

Name and mailing address of the international preliminary examining authority: European Patent Office D-80298 Munich Tel. +49 89 2369 - 0 Tx: 523856 epmu d Fax: +49 89 2369 - 4465	Authorized officer / Examiner Boletti, C Formalities officer (incl. extension of time limits) Le Bolloch, C Telephone No. +49 89 2369 800
---	---

PATENT MAIL ROOM



6-9-03

WRITTEN OPINIONInternational application No. **PCT/US02/21189**

5. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed (Rule 70.2(c)):

(Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under Item 1 and annexed to this report.)

6. Additional observations, if necessary:

V. Reasoned statement under Rule 68.2(a)(II) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement
- | | | |
|-------------------------------|--------|------|
| Novelty (N) | Claims | 1-18 |
| Inventive step (IS) | Claims | 1-18 |
| Industrial applicability (IA) | Claims | 1-18 |

2. Citations and explanations
see separate sheet

WRITTEN OPINION

International application No. PCT/US02/21189

I. Basis of the opinion

1. With regard to the elements of the international application (Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this opinion as "originally filed"):

Description, pages:

1-15 as originally filed

Claims, No.:

1-18 as originally filed

2. With regard to the language, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.

These elements were available or furnished to this Authority in the following language: , which is:

- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of the international search (under Rule 23.1(b)).
- ☐ the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).
- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

3. With regard to any nucleotide and/or amino acid sequence disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

- ☐ contained in the international application in written form.
- ☐ filed together with the international application in computer readable form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in written form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.
- ☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.
- ☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

4. The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages:
- ☐ the claims, Nos.:
- ☐ the drawings, sheets:

Reference is made to the following documents:

- D1: GB 1027326 (see claims and p. 3, l. 74-83)
- D2: US 3487127 (see claims 1,2,4,11; col. 2, l. 25-35; col. 3, l. 53 to col. 4, l. 6)
- D3: US 3309422 (see claims 1,2,6,7; col. 2, l. 44-64 and examples)
- D4: US 4183878 (see claims 1, 2 and col. 3, l. 3-15)
- D5: GB 1199672 (see claims 1,14-16,24)

The rubber modified monovinylidene aromatic polymer representing the subject matter of claim 1, as well as the process for its obtainment disclosed in claim 12, are already known in the prior art citations D1 to D5. Even though D1-D5 do not explicitly refer to the solution viscosity, it is reasonably to assume that also D1-D5 fulfil the requirement of solution viscosity as indicated in the present application.

Therefore, the subject matter of claims 1 and 12 is not novel under art. 33(2) PCT. The subject-matter of claims 2 to 11 and 13 to 18 is either not novel with respect to D1-D5 or would not appear to be inventive with regard to these teachings (Art. 33 (2) and (3) PCT).

Certificate of Express Mailing (37 CFR 1.10)

EL 889204361 LIS
Express Mail Mailing Number

02 July 2002
Date of Deposit

I hereby certify that this application is being deposited with the United States Postal Service "Express Mail Post Office to Addressee" service under 37 CFR 1.10 on the date indicated above and is addressed to the Assistant Commissioner for Patents, Washington, D.C. 20231.

Renee S. Allen
(Typed or printed name of person mailing application)

Renee S. Allen
(Signature of person mailing application)

PCT INTERNATIONAL APPLICATION COVER LETTER

Regarding the international Application of:

Docket or Reference Number: Case No. 61522A

Applicant(s): Dow Global Technologies Inc.

Entitled: **MONOVINYLDENE AROMATIC POLYMERS BASED ON HIGHLY LINEAR HIGH MOLECULAR WEIGHT POLYBUTADIENE RUBBERS AND A PROCESS FOR THEIR PREPARATION**

Corresponding to the following application(s):

<u>Serial No.</u>	<u>Filing Date</u>	<u>Country</u>
60/309,725	August 2, 2001	United States of America

To the United States Receiving Office (RO/US):

Accompanying this cover letter is the above-identified International Application, including a completed Request Form PCT/RO/101 and Fee Sheet. Please process the application according to the provisions of the Patent Cooperation Treaty.

Applicant hereby requests a Foreign Transmittal License under 35 USC 184. It is not believed that any section of 35 USC 181 applies.

Respectfully submitted,

Lynn M. Zettler
Lynn M. Zettler
Agent for the Applicant(s)
Reg. No. 35,797

Date: 7/2/02

56
57

TRATADO DE COOPERACIÓN DE PATENTES

PCT

INFORME INTERNACIONAL DE EXAMEN PRELIMINAR

Artículo 36 y Norma 70 del PCT

Referencia del archivo del solicitante o representante: 61522A	Para trámite adicional: véase notificación del informe internacional de examen preliminar (de PCT/PEA/416)	
Solicitud internacional No.: PCT/US02/21189	Fecha de presentación internacional: 03.07.2002	Fecha de prioridad: 02.08.2001
Clasificación internacional de patentes (IPC) o clasificación nacional e IPC: C08F279/02		
Solicitante: DOW GLOBAL TECHNOLOGIES INC.		

1.	Este informe internacional de examen preliminar ha sido elaborado por esta Autoridad Internacional de Examen Preliminar y se le da traslado de él al Solicitante de conformidad con el Artículo 36.
2.	El presente INFORME consta en total de 4 folios, incluida esta carátula. ☐ El presente informe también se acompaña de ANEXOS, es decir, folios de la descripción, reivindicaciones o ilustraciones que han sido modificadas y que constituyen la base del presente informe, o folios que contienen rectificaciones realizadas ante esta Autoridad (véase la Norma 70.1.6 y la Sección 807 de las Instrucciones Administrativas bajo el PCT). Los mencionados anexos constan de folios
3.	El presente informe contiene indicaciones relativas a los siguientes asuntos: I. ☒ Base del Informe II. ☐ Prioridad III. ☐ Falta establecer opinión con respecto a novedad, nivel inventivo y aplicabilidad industrial. IV. ☐ Falta de unidad de invención V. ☒ Declaración razonada conforme a lo previsto en el Artículo 35(2) en lo atinente a novedad, nivel inventivo o aplicabilidad industrial; citas y explicaciones en respaldo de la mencionada declaración VI. ☐ Ciertos documentos citados VII. ☐ Ciertos defectos de la solicitud internacional VIII. ☐ Ciertas observaciones sobre la solicitud internacional

Fecha de presentación de la demanda 19.02.2003	Fecha de terminación de este informe 01.10.2003
Nombre y dirección de la autoridad examinadora primaria Internacional: Oficina Europea de Patentes D-80298 Munich Tel: +49 89 2399 – 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 – 4465	Funcionario autorizado: BOLETTI, C. Teléfono No. +49 89 2399 – 8527

I. Base del Informe

1. Con respecto a los **elementos** de la solicitud internacional: *(Los folios sustitutivos que le han sido entregados a la Oficina receptora en respuesta a una invitación extendida según lo previsto en el Artículo 14 se refieren a este Informe "tal como se presentó originalmente" y no se anexan al presente Informe porque no contienen modificaciones (Normas 70.16 y 70.17).*

Descripción, páginas

1-15 tal como fueron presentadas

Reivindicaciones, No.:

1-18 tal como fueron presentadas

2. Con respecto al **Idioma**, todos los elementos marcados arriba estaban disponibles o se le presentaron a esta Autoridad en el idioma en el cual se presentó la solicitud internacional, a menos que se indique lo contrario en este artículo.

Estos elementos se pusieron a disposición de esta Autoridad en el siguiente idioma

_____ el cual es:

- ☐ El idioma de una traducción presentada para propósitos de búsqueda internacional (según la norma 23.1(b)).
- ☐ El idioma de publicación de la solicitud internacional
- ☐ El idioma de la traducción presentada para propósitos del examen preliminar (según las Normas 55.2 o 55.3).
3. Con respecto a cualquier **secuencia de nucleótidos o aminoácidos** revelada en la solicitud internacional, el examen internacional preliminar se llevó a cabo con base en los listados de secuencias.
- ☐ Contenidos en la solicitud internacional en forma escrita X
- ☐ Presentados juntos con la solicitud internacional en forma de archivo electrónico X
- ☐ Presentados más adelante a esta Autoridad en forma escrita
- ☐ Presentados más adelante en forma de archivo electrónico
- ☐ Se ha adjuntado la declaración de que el listado de secuencia presentado más adelante por escrito no va más allá de la revelación contenida en la solicitud internacional tal como ha sido presentada

☐ Se ha adjuntado la declaración de que la información registrada en forma de archivo electrónico es idéntica a los listados escritos de secuencias.

4. Las modificaciones han dado lugar a la cancelación de:

- ☐ La descripción, páginas
- ☐ Las reivindicaciones, Nos.
- ☐ Las ilustraciones, folios / figuras

5. ☐ Este informe ha sido establecido como si (algunas de) las modificaciones no se hubiesen realizado, ya que se ha considerado que van más allá de la revelación tal como ha sido presentada, según lo previsto en la Casilla Complementaria (Norma 70.2(c)).

(Cualquier folio sustitutivo que contenga una modificación de esta naturaleza deberá ir referenciado en el numeral 1 y anexo al presente informe.)

6. Observaciones adicionales, si es necesario:

V. Declaración razonada conforme al Artículo 35(2) en lo que respecta a la novedad, el nivel inventivo o la aplicabilidad industrial; citas y explicaciones en respaldo de dicha declaración

1. Declaración

Novedad (N)	SÍ	Reivindicaciones	
	NO:	Reivindicaciones	1,12
Nivel inventivo (NI)	SÍ	Reivindicaciones	
	NO:	Reivindicaciones	2-11, 13-18
Aplicabilidad industrial	SÍ	Reivindicaciones	1-18
	NO:	Reivindicaciones	

7. Citas y explicaciones:

Véase página separada.

INTERNACIONAL – FOLIO SEPARADO

Se hace referencia a los siguientes documentos:

D1: GB 1027326 (ver reivindicaciones y p. 3, l. 74-83)

D2: US 3487127 (ver reivindicaciones 1,2,4,11; col. 2, l. 25-35; col. 3, l. 53 a col. 4, l. 6)

D3: US 3309422 (ver reivindicaciones 1,2,6,7; col. 2, l. 44-64 y ejemplos)

D4: US 4183878 (ver reivindicaciones 1,2 y col. 3, l. 3-15)

D5: GB 1199672 (ver reivindicaciones 1, 14-18, 24)

El polímero aromático de monovinilideno de caucho modificado que representa la materia objeto de la reivindicación 1, así como el proceso para su obtención divulgado en la reivindicación 12, ya son conocidos en los documentos del arte previo D1 a D5. Aunque D1-D5 no se refieren explícitamente a la viscosidad de la solución, es razonable asumir que también D1-D5 cumplen el requisito de viscosidad de solución como se indica en la presente solicitud.

Por lo tanto, la materia objeto de las reivindicaciones 1 y 12 no es novedosa bajo el artículo 33(2) del PCT.

La materia objeto de las reivindicaciones 2 a 11 y 13 a 18 o no es novedosa con relación a D1-D5 o no parece ser inventiva con relación a dichas enseñanzas (Art. 33(2) y (3) del PCT).

POLIMEROS AROMATICOS DE MONOVINILIDENO CON BASE EN
HULES DE POLIBUTADIENO DE ALTO PESO MOLECULAR ALTAMENTE
LINEALES Y UN PROCESO PARA SU PREPARACION

5 La presente invención se refiere a composiciones de polímeros aromáticos de monovinilideno reforzados con hule del tipo aludido comúnmente como "poliestireno de alto impacto" o "HIPS" y copolímeros de Acrilonitrilo-Estireno-Butadieno, "ABS". Más particularmente, la invención se refiere a tales composiciones, en las cuales las partículas
10 de refuerzo de hule se producen a partir de un hule de polibutadieno específico, tienen una distribución específica de tamaño de partícula y un proceso para la producción de tales composiciones.

Las composiciones de polímeros reforzadas con hule del tipo de HIPS se usan ampliamente en muchas aplicaciones debido a su facilidad
15 de moldeo, buen brillo y generalmente buenas propiedades mecánicas. Se ha sabido que las propiedades específicas de los hules utilizados tienen una fuerte influencia sobre las propiedades de resinas HIPS. Los atributos específicos de los hules tales como microestructura, peso molecular, distribución de peso molecular y ramificado son parámetros
20 importantes. Existen muchos ejemplos en la técnica que combinan uno o más de estos atributos para mejorar las propiedades del producto final.

Se ha sabido durante algún tiempo que las combinaciones de brillo, flujo y propiedades mecánicas mejoradas pueden ser logradas en tales polímeros reforzados con hule mediante el aporte de una distribución
25 llamada "bimodal" en los tamaños de las partículas de hule de refuerzo,

es decir, las partículas muestran dos distintos picos en su distribución de tamaños. Esto se puede lograr combinando dos o más de tales resinas o componentes, teniendo cada uno un grupo de partículas de hule que tienen un tamaño promedio de partícula diferente. Se conocen varias composiciones de polímeros aromáticos de monovinilideno que tienen por lo menos dos grupos de partículas de hule en donde los grupos tienen tamaños promedios de partícula diferentes. Por ejemplo, tales composiciones se describen en las Patentes de E. U. Nos. 4,146,589; 4,214,056 y 4,334,039 y las Patentes Europeas 0 096 447, 0 158 258 y 0 152 752.

La Patente de E. U. No. 4,493,922 describe también composiciones de poliestireno reforzadas con hule que tienen ciertas distribuciones de tamaños de partículas de hule bimodales. Los tamaños promedio de partículas de hule descritos para los grupos de partículas fluctúan desde 2 hasta 8 micrómetros (especialmente desde 5 hasta 6 micrómetros) para el grupo de partículas más grandes y desde 0.2 hasta 2.0 micrómetros para el grupo de partículas más pequeñas. Se proponen un número de métodos para lograr tal distribución bimodal de partículas. Por ejemplo, la Patente de E. U. No. 4,153,645 describe un método para la preparación de polímero tipo HIPS en el cual se preparan dos composiciones de polímeros usando proceso de producción normales, teniendo las composiciones diferentes tamaños promedio de partículas. Estas dos composiciones de polímeros se mezclan entonces mediante un proceso subsiguiente de mezclado mecánico.

Un enfoque alternativo para producir polímeros HIPS con una

distribución bimodal de hule ha sido introducir corrientes de alimentación de monómero y hule en dos puntos diferentes en el sistema de polimerización. Esto resulta en un producto polimérico que tiene generalmente una distribución de tamaños de partículas de hule
5 relativamente amplia. Ejemplos de este enfoque se describen en EP 0 015 752, la Patente de E. U. No. 4,334,039 y EP 0 096 447. Una desventaja de tales métodos es que las propiedades mecánicas deseadas del producto resultante pueden ser algo pobres y difíciles de controlar.

10 Todavía otro enfoque para una distribución bimodal de tamaño de partículas de hule se describe en la Patente de E. U. No. 4,146,589 y EP 0 048 389. En este método, se preparan dos composiciones de prepolímeros que contienen partículas de hule con diferentes tamaños de partícula. Las composiciones de prepolímeros se mezclan entonces y se
15 polimerizan después para proporcionar un polímero que tiene una distribución bimodal de tamaños de partículas de hule.

Otras referencias relevantes incluyen EP-418,042 en donde el hule comprende un hule radial o de estrella parcialmente acoplado, que tiene un contenido cis de menos de o igual a aproximadamente 70%, la JP
20 02762722 en donde el hule es una mezcla de un polibutadieno alto en cis de alto peso molecular y un polibutadieno bajo en cis de bajo peso molecular, y la JP 95005789 en donde el hule es una mezcla de un polibutadieno de alto peso molecular y un polibutadieno de bajo peso molecular, teniendo ambos un contenido de cis mayor que 80%. Sin
25 embargo, aún no se ha obtenido un equilibrio deseable de resistencia al

impacto y resistencia a la tensión para algunas aplicaciones específicas de uso final.

Se ha llevado una gran cantidad de trabajo en el diseño de una distribución específica de tamaños de partícula de hule en la resina terminada mediante la modificación del hule que se está usando, la modificación de variables de proceso durante la fabricación de la resina, el mezclado de diferentes composiciones de resinas y similares. Sin embargo, se ha hecho muy poco esfuerzo para entender cómo funcionan las moléculas de hule en las partículas de hule y cómo puede mejorarse su rendimiento adicionalmente.

Por lo tanto, aún es altamente deseable obtener un polímero aromático de monovinilideno modificado con hule que tenga un equilibrio de brillo, flujo, propiedades de impacto y de tensión mejorados para aplicaciones seleccionadas.

La presente invención es un polímero aromático de monovinilideno modificado con hule que comprende:

a) una matriz de polímero aromático de monovinilideno; y

b) partículas de hule dispersas en la misma, caracterizada porque las partículas de hule son producidas a partir de un hule dieno que tiene una estructura substancialmente lineal que contiene menos de una ramificación de cadena larga por 10,000 átomos de carbono en la columna vertebral del polímero con una viscosidad en solución de 5 cPoise y una viscosidad Mooney desde 5 hasta 120.

Una modalidad preferida de la presente invención es un polímero aromático de monovinilideno modificado con hule que comprende:

a) una matriz de polímero aromático de monovinilideno; y

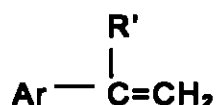
b) partículas de hule dispersas en la misma, en la forma de partículas celulares o de núcleo de concha, dichas partículas son producidas a partir de un hule de polibutadieno de estructura
5 substancialmente lineal conteniendo menos de una ramificación de cadena larga por 10,000 átomos de carbono en la columna vertebral del polímero.

Otro aspecto de la presente invención es un proceso para preparar un polímero aromático de monovinilideno modificado con hule que
10 comprende los pasos de: (a) suministrar continuamente una mezcla de reacción que comprende un monómero aromático de monovinilideno y un hule dieno disuelto a un medio de reactor, (b) polimerizar continuamente el monómero aromático de monovinilideno en la presencia del hule dieno disuelto en el medio de reactor bajo condiciones mediante las cuales
15 ocurre subsiguientemente la inversión de fase, (c) remover continuamente del medio de reactor un polímero aromático de monovinilideno reforzado con hule dieno, dicho proceso está caracterizado porque: (d) el hule dieno que está disuelto en la mezcla de reacción comprende un polibutadieno substancialmente lineal que
20 contiene menos de una ramificación de cadena larga por 10,000 átomos de carbono en la columna vertebral del polímero.

En la modalidad preferida, el proceso comprende además (e) el uso de cantidades apropiadas de iniciadores de injerto y un nivel de agitación suficiente de los reactores para lograr la distribución de tamaños de
25 partícula de hule deseada.

En otra modalidad preferida, el proceso comprende además (f) el uso de una mezcla de hules que comprende dos diferentes hules dieno para lograr el tamaño de partículas de hule deseado y la distribución de tamaños de partículas.

- 5 Los polímeros aromáticos de monovinilideno adecuados para la presente invención son aquellos producidos mediante la polimerización de un monómero aromático de vinilo. Los monómeros aromáticos de vinilo incluyen, pero no están limitados a, aquellos descritos en las Patentes de E. U. Nos. 4,666,987, 4,572,819 y 4,585,825. De
10 preferencia, el monómero es de la fórmula:



- 15 en donde R' es hidrógeno o metilo, Ar es una estructura de anillo aromático que tiene desde 1 hasta 3 anillos aromáticos con o sin sustitución de 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 sustituido con halo. De preferencia, Ar es fenilo o
20 alquilfenilo, en donde alquilfenilo se refiere a un grupo fenilo sustituido con alquilo, siendo fenilo el más preferido. Los monómeros aromáticos de vinilo típicos que pueden usarse incluyen: estireno, alfa-metilestireno, todos los isómeros de viniltolueno, especialmente paraviniltolueno, todos los isómeros de etilestireno, propilestireno, vinilbifenilo, vinilnaftaleno,
25 vinilaltraceno y los similares, y mezclas de los mismos. Los monómeros

aromáticos de vinilo pueden combinarse 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 maléico. Sin embargo, para la práctica de la presente invención se prefiere usar ya sea menos de aproximadamente 10% en peso o substancialmente ningún otro monómero copolimerizable. La distribución específica de tamaños de partícula ya no es óptima para cantidades más grandes de uno o más de estos monómeros. En general, los monómeros aromáticos de monovinilideno preferidos son estireno, alfa-metilestireno, uno o más de los isómeros de viniltolueno y/o mezclas de dos o más de éstos, siendo estireno el compuesto aromático de monovinilideno más preferido.

El polímero aromático de monovinilideno tiene típicamente un peso molecular en promedio de peso (Mw) desde aproximadamente 120,000 hasta 1,000,000.

Los hules empleados de preferencia en la práctica de la presente invención son aquellos polímeros y copolímeros que exhiben una temperatura de transición de segundo orden la cual no es mayor que 0° C, de preferencia no mayor que - 50° C y más preferiblemente no mayor que - 70° C según determinación o aproximación utilizando técnicas convencionales, por ejemplo, el Método de Prueba D-746-52 T de ASTM.

Los hules altamente preferidos son polímeros de alcadieno. Los alcadienos adecuados son dienos 1,3-conjugados tales como butadieno, isopreno, cloropreno o piperileno. Los más preferidos son

homopolímeros (exceptuando cualesquiera monómeros de acoplamiento) preparados a partir de dienos 1,3-conjugados, siendo tales homopolímeros de 1,3-butadieno especialmente preferidos. Los hules de copolímero de alcadieno que contienen pequeñas cantidades, por ejemplo menos de 15, preferiblemente menos de 10% en peso, de otros monómeros tales como aromáticos de monovinilideno pueden emplearse también si los hules cumplen las otras calificaciones descritas en la presente. Los hules más preferidos son los homopolímeros lineales de 1,3-butadieno que tienen un contenido cis de por lo menos 30%.

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

Con respecto a los materiales de hule adecuados para uso de acuerdo con la presente invención, el requerimiento esencial de 15 materiales presentes es que, el hule de polibutadieno es de tipo substancialmente lineal y no contiene ramificación de cadena larga. Tales hules contienen generalmente menos de una ramificación de cadena larga por 10,000 átomos de carbono en la columna vertebral del polímero. Estos hules deben tener un peso molecular en el rango más 20 adecuado para hacer resinas de HIPS y ABS. La micro-estructura de estos hules puede ser cualquiera de los tipos convencionales que contienen varias cantidades de niveles de 1,2-vinilo, 1,4-cis y 1,4-trans. Los hules de tipo delgado pueden prepararse mediante la polimerización aniónica de butadieno así como también de tipo Ziegler-Natta de técnicas 25 de polimerización. Una de las rutas más económicas para fabricar estos

hules utiliza catalizadores con base en neodimio como se describe en la EP 109971, las solicitudes de Patente Japonesa Nos. 1999-307572 y 1999-322370 y la Patente de E. U. No. 5,914,377. El nivel de ramificación en hules puede ser determinado fácilmente mediante las técnicas generalmente bien conocidas por aquellos expertos en la técnica como se detalla en "Una Estrategia para Interpretar Información de Cromatografía por Exclusión de Tamaño de Multidetector: Desarrollo de un Enfoque Sistemático", T. H. Mourey y S. T. Balke, Am. Chem. Soc. Symp. Ser., 521,180 (1993); "Medición de Frecuencia de Ramificación de Cadena Larga en Polímeros Sintéticos" de A. Rudin, "Métodos Modernos de Caracterización de Polímeros", H. G. Barth y J. W. Mays (Eds.), John Wiley and Sons, New York, 1991; y "Evaluación Cromatográfica por Exclusión de Tamaño de Frecuencia de Ramificación de Cadena Larga en Polietilenos", S. Pang y A. Rudin, Am. Chem. Soc. Symp. Ser. 521, 254 (1993).

Como se usa en la presente, los pesos moleculares aludidos son los pesos moleculares en promedio de peso o Mw's para los componentes de hule según determinación mediante técnicas cromatográficas de penetración en gel descritas por el Método de Prueba de ASTM designado D-3536 (estándar de poliestireno) y expresados sin corrección para las diferencias entre hule y estándares de poliestireno.

Los hules particularmente adecuados para esta invención son substancialmente lineales porque contienen menos de una ramificación de cadena larga por 10,000 átomos de carbono en la columna vertebral del polímero, de preferencia contienen menos de una ramificación de

cadena larga por 10,500 átomos de carbono en la columna vertebral del polímero y más preferiblemente contienen menos de una ramificación de cadena larga por 11,000 átomos de carbono en la columna vertebral del polímero. Los hules particularmente adecuados para esta invención
5 tienen una viscosidad en solución (5% en peso en estireno a 23° C usando un viscosímetro capilar Canon-Fenske, capilar No: 400, diámetro interno 1.92 mm) de 5 a 1000 cPoise, de preferencia de 10 a 900 cPoise y más preferiblemente de 20 a 800 cPoise. Los hules particularmente adecuados para esta invención tienen también una viscosidad Mooney
10 (ML4+1, 100° C DIN 53523) de 5 a 120, de preferencia de 10 a 100 y más preferiblemente de 20 a 90.

Aunque el hule puede contener una pequeña cantidad de un agente entrelazador, el entrelazamiento excesivo puede resultar en pérdida de las características de hule y/o volver al hule insoluble en el monómero.

15 El hule se emplea ventajosamente en cantidades tales que el producto de polímero reforzado con hule contiene desde 2 hasta 20%, de preferencia desde 3 hasta 17%, más preferiblemente desde 3 hasta 15% en peso de hule o equivalente de hule, con base en el peso total del polímero aromático de monovinilideno modificado con hule.

20 El término "hule" o "equivalente de hule" como se usa en la presente para indicar cantidades en peso de material de hule quiere 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 del (de los) monómero(s) los
25 cuales, cuando se homopolimerizan forman un polímero ahulado. Por

ejemplo, para calcular la cantidad de hule en una composición donde se ha empleado un hule de copolímero de bloque butadieno-estireno, el "hule" o "equivalente de hule" de la composición se calcula con base en solamente el componente de butadieno en el copolímero de bloque.

- 5 Obviamente cuando se miden las propiedades físicas u otros aspectos del material de hule, se refiere al material de hule completo incluyendo cualesquiera comonómeros.

Se ha encontrado de manera sorprendente que los hules de la presente invención conducen a mejores productos de resina. Se cree
10 que esto se debe al hecho de que cuando se forma una partícula de hule, el hule se convierte a una red tridimensional mediante el entrelazamiento de las moléculas de hule. A medida que las partículas se deforman durante el proceso de fractura, se extienden y se vuelven el componente de soporte de carga que absorbe la energía de fractura, conduciendo al
15 endurecimiento de la resina. Con los hules convencionales que contienen ramificación de cadena larga, no todo el hule participa en el proceso de soporte de carga. Esto es debido a que cada punto de ramificación introduce otro extremo libre y cuando se entrelaza una cierta cantidad de estos extremos libres, termina no uniéndose la red
20 tridimensional, se desperdicia, no contribuyendo al endurecimiento de la resina. Aunque esta porción desperdiciada del hule no contribuye al endurecimiento de la resina, sin embargo, continúa teniendo un impacto perjudicial en la reducción del flujo de la resina, reduciendo el brillo y la rigidez, así como también el costo.

- 25 Una molécula de hule substancialmente lineal, por otra parte, tiene

solamente dos extremos de cadena, y cuando se entrelaza en una red tridimensional de polímero contiene menos extremos sueltos de cadena lo que conduce a un mejor endurecimiento sin sufrir atributos perjudiciales del hule. En conclusión, tales hules conducen a resinas
5 que tienen un mejor equilibrio de propiedades.

Con respecto a la morfología de las partículas de hule, pueden tener núcleo tipo concha, tipo celular, tipo laberinto así como también piel tipo cebolla.

El proceso de la presente invención está caracterizado por la
10 utilización de un hule que tiene estructura molecular substancialmente lineal bajo condiciones de proceso, por lo cual se puede obtener una serie de tamaños de partícula y distribuciones con procesos y equipo normales de polimerización.

En la preparación de los polímeros reforzados con hule, se prepara
15 una mezcla de reacción disolviendo el hule en el (los) monómero(s) y la solución de monómero/hule resultante, aludida en la presente como la mezcla de reacción, se suministra a un medio de reactor y se polimeriza subsiguientemente. La cantidad de hule disuelta inicialmente en la mezcla de reacción depende de la concentración deseado de hule en el
20 producto final de polímero reforzado con hule, el grado de conversión durante la polimerización y la viscosidad de la solución de mezcla de reacción. Específicamente, la viscosidad de la solución de mezcla de reacción es ventajosamente menor que aproximadamente 10,000 centipoise. A viscosidades más altas, es difícil procesar la solución de
25 mezcla de reacción. Siempre que la viscosidad de la mezcla de reacción

no sea indeseablemente alta, la solución de la mezcla de reacción comprenderá generalmente desde 4 hasta 20, por ciento en peso del hule, dicho por ciento en peso estando con base en las cantidades totales de hule y monómeros empleados.

- 5 Opcionalmente, la mezcla de reacción puede contener un diluyente orgánico líquido. Los diluyentes orgánicos líquidos empleados de manera adecuada son materiales orgánicos normalmente líquidos que no hierven en las condiciones de polimerización empleadas y los cuales forman una solución con el monómero (3) polimerizable y el polímero
- 10 preparado a partir del mismo. Los diluyentes orgánicos líquidos representativos incluyen hidrocarburos aromáticos (y aromáticos sustituidos de manera inerte) tales como tolueno, benceno, etilbenceno y xileno; saturados o sustituidos de manera inerte, alifáticos saturados que tienen cadenas ya sea rectas o ramificadas de cinco o más átomos
- 15 de carbono tales como heptano, hexano y octano; hidrocarburos alicíclicos o alicíclicos saturados de manera inerte que tienen cinco o seis átomos de carbono tal como ciclohexano. Preferidos de tales diluyentes orgánicos líquidos son los aromáticos sustituidos de manera inerte, siendo etilbenceno y xileno los más preferidos. En general, el
- 20 líquido orgánico se emplea en cantidades suficientes para mejorar la procesabilidad y transferencia de calor durante la polimerización, por ejemplo, características de flujo de la mezcla de polimerización. Tales cantidades variarán dependiendo del hule, monómero y diluyente empleado, el equipo de proceso y el grado deseado de polimerización.
- 25 En general, si se emplea, la mezcla de reacción contendrá normalmente

de 2 a 30% en peso del diluyente con base en el peso total del hule, monómero y diluyente.

Durante la polimerización de la mezcla de reacción resultante, se mantienen las condiciones de polimerización de manera que ocurra
5 subsiguientemente la inversión de fase. Bajo tales condiciones el monómero se polimeriza tanto con el hule (injertado) y por separado (polímero libre), dicho hule disuelto se vuelve injertado de ese modo con una porción de monómero polimerizado. El equilibrio de polímero libre, básicamente incompatible con el hule, forma una fase de
10 polímero/monómero discontinua de menor volumen dispersa en toda la fase continua de mayor volumen de la solución de monómero/hule (que incluye el hule injertado).

Eventualmente, en un momento después de que se forman cantidades suficientes de polímero libre, el polímero libre se convierte de
15 una fase discontinua dispersa en la fase continua del (de los) monómero(s) sin polimerizar, hasta un punto donde no hay fases continua o discontinua distintas en la mezcla de polimerización, hasta una fase continua de polímero que tiene el hule disperso como partículas discretas en la misma. A medida que la fase de polímero/monómero se
20 vuelve la fase de mayor volumen y por lo tanto la fase continua, el hule injertado forma una fase discontinua. Este es el momento en la polimerización cuando ocurre la inversión de fase y el hule se dispersa en la forma de partículas a través de la fase continua de polímero lo que resulta en un producto que tiene partículas de hule dispersas en una
25 matriz de polímero aromático de monovinilideno.

De preferencia, en la inversión de fase, el hule está suficientemente injertado de manera que las partículas de hule dispersas, siguiendo la clasificación por tamaño inicial, son capaces de retener esencialmente el mismo tamaño promedio de partícula y las propiedades morfológicas durante el resto del proceso de polimerización.

En una modalidad preferida, la cantidad de hule injertado es por lo menos 30% del hule total en la inversión de fase. El grado de injertado del hule dieno al momento de la inversión de fase tiene un impacto significativo en las propiedades del polímero producido modificado con hule resultante. Generalmente, el número de injertos por cadena contribuye al tamaño de la partícula, la estructura y la cantidad de polímero de matriz ocluido dentro de las partículas de hule. Niveles mayores de injertado resulta en contenido mayor de gel, una cantidad mayor de hule injertado y un contenido mayor de polímero de matriz injertado y ocluido dentro de las partículas de hule. El contenido de gel incrementado es altamente deseable porque permite que se alcance un volumen de fase de hule incrementado.

El control cuidadoso de retro-mezclado durante el proceso de polimerización es crítico para lograr el tamaño deseado de partícula de hule. En consecuencia, un aspecto esencial de la presente invención es que antes de la inversión de fase la polimerización debe proceder en una forma de tapón de flujo con una cantidad limitada o mínima de retro-mezclado. El tamaño deseado de partícula de hule no se realizará si la mezcla de reacción de polimerización se deja que se deshaga la mezcla de manera extensiva o, peor aún, totalmente. Por lo tanto, es preferible

que se controle o limite el grado de retro-mezclado hasta tal grado de que el tamaño deseado de partícula de hule pueda ser obtenido. El grado y tipo de control para la cantidad de retro-mezclado dependerá de, por una parte, los aspectos geométricos del equipo que se emplea en el

5 proceso de polimerización, el logro de tal control está en la capacidad de aquellos que son expertos en la técnica que usan técnicas de control de proceso convencionales sin experimentación indebida.

Los aspectos del proceso de polimerización que se utilizan para lograr la distribución requerida de tamaños de partícula de hule incluyen

10 el uso de un iniciador químico promotor de injertado, tales como los iniciadores de peróxido que incluyen los perésteres, por ejemplo, peroxibenzoato de butilo terciario, peroxiacetato de butilo terciario, peróxido de dibenzoilo y peróxido de dilauroilo, los percetales, por ejemplo, peroxiciclohexano 1,1-bis butilo terciario, peroxi-3,3,5-trimetil

15 ciclohexano 1,1-bis butilo terciario y peróxido de dicumilo, y los percarbonatos; técnicas de iniciación foto-química y similares. Los iniciadores preferidos incluyen peroxibenzoato de butilo terciario, peroxiciclohexano 1,1-bis butilo terciario, peroxi-3,3,5-trimetil ciclohexano 1,1-bis butilo terciario y peroxiacetato de butilo terciario.

20 Los iniciadores pueden emplearse en un rango de concentraciones dependiente de una variedad de factores que incluyen el iniciador específico empleado, los niveles deseados de injertado de polímero y las condiciones a las cuales se conduce la polimerización en masa. Específicamente, en el proceso de polimerización en masa preferido para

25 preparar polímeros reforzados con hule, se emplean desde 50 hasta

2000, de preferencia desde 100 hasta 1,500 partes en peso del iniciador por millón de partes en peso de monómero lo que resulta en un producto que tiene partículas de hule dispersas en una matriz de polímero aromático de monovinilideno.

5 La inversión de fase tiene lugar generalmente en un punto en el proceso de polimerización donde la mezcla de reacción contiene un nivel de sólidos el cual, en por ciento en peso con base en la mezcla de reacción, es de por lo menos 3, de preferencia 4 veces el contenido en peso del material de hule agregado.

10 Por ejemplo, cuando se agrega de 5 a 10% en peso de hule a la mezcla de reacción, se mantiene una agitación relativamente elevada hasta que la mezcla de reacción contiene 30% en peso de sólidos. Como se usa en la presente, el término sólidos se refiere a los componentes poliméricos de la mezcla de reacción tal como el hule el cual se agregó
15 Inicialmente y el polímero aromático de monovinilideno que se ha formado.

 Dependiendo del equipo de producción en particular puede haber también otros aspectos de proceso que pueden ser utilizados para facilitar más la formación de la distribución específica de tamaños de
20 partículas de hule.

 En general, se emplean métodos continuos para polimerizar en masa el compuesto aromático de monovinilideno en la mezcla de reacción. En la práctica de la presente invención se prefiere utilizar generalmente un reactor de tipo estratificado, de flujo lineal, de torre
25 agitada, también aludido como un reactor de tipo de tapón de flujo.

Tales reactores son bien conocidos. Ver, por ejemplo, la Patente de E. U. No. 2,727,884.

Un aspecto importante de tales procesos de polimerización es que una porción significativa de la polimerización del monómero aromático de monovinilideno en la mezcla de reacción puede tener lugar en la presencia del hule disuelto. La inversión de fase y precipitación y dispersión de las partículas de hule no ocurre hasta después de suficiente injertado de polímero aromático de monovinilideno en el hule, lo cual tiene lugar principalmente cuando el hule está en solución.

Esta es una ventaja mayor en la polimerización en reactores (no estratificados, no de tapón de flujo) de tipo de tanque agitado, de mezclado completo que son operados en un nivel predeterminado de conversión. Típicamente, debido a la presencia de niveles importantes del polímero aromático de monovinilideno ya polimerizado, el hule que puede estar disuelto en la corriente de alimentación para tal reactor, se dispersa inmediatamente como partículas antes de que pueda ocurrir la polimerización con injerto y, de manera más importante, antes de que los componentes de alta y baja viscosidad en solución de un material de hule apropiado puedan separarse y formar grupos separados de partículas de hule.

Además, el proceso de acuerdo con la presente invención puede ser puesto en práctica ventajosamente en equipo de proceso de polimerización en masa estándar no capaz de otra forma de la preparación de polímeros aromáticos de monovinilideno con distribuciones bimodales de partículas de hule sin modificaciones

significativas al equipo. Tal equipo estándar utiliza normalmente un solo suministro de la mezcla de reacción sin polimerizar que comprende una solución de hule, monómero, diluyente opcional y otros aditivos. La mezcla de reacción se polimeriza entonces con forme procede a través de uno de una serie de tales recipientes de reactor. Al final del recipiente (serie) reactor el producto es retirado y el diluyente y cualquier monómero residual retirados.

La mezcla de polimerización puede contener también otros materiales aditivos y/o auxiliares de polimerización tales como plastificantes o lubricantes, tales como aceite mineral, estearato de butilo o ftalato de dietilo; los estabilizadores que incluyen antioxidantes (por ejemplo, fenoles alquilados tales como di-ter-butil-p-cresol o fosfatos tales como fosfatos de trisnonil fenilo); agente de transferencia de cadena, tal como un mercaptano de alquilo tal como n-dodecil mercaptano; o agentes de liberación de moldes, por ejemplo, estearato de zinc; todos estos aditivos y/o auxiliares de polimerización se agregan a la mezcla de reacción cuando es apropiado incluyendo antes, durante o después de la polimerización.

El uso de un agente de transferencia de cadena es opcional y se emplea usualmente solo en la producción de una composición o prepolímero que contiene partículas de hule de tamaño más grande (por ejemplo, que tiene un tamaño promedio de partícula de por lo menos un micrómetro). Si se emplea, el agente de transferencia de cadena se utiliza generalmente en una cantidad desde 0.001 hasta 0.5% en peso con base en el peso total de la mezcla de polimerización a la cual se

agrega.

Las temperaturas empleadas a las cuales se conduce la polimerización de la manera más ventajosa dependen de los componentes específicos, el iniciador en particular, pero variarán
5 generalmente desde 60 hasta 190° C.

El entrelazamiento del hule en el producto resultante y la eliminación de los monómeros sin reaccionar, así como también cualquier diluyente de reacción, si se emplea, y otros materiales volátiles se conducen ventajosamente empleando técnicas convencionales.

10 El polímero aromático de monovinilideno modificado con hule de la presente invención tiene un equilibrio excelente de propiedades de flujo, brillo, módulo de impacto y de tensión, permitiendo su uso en varias aplicaciones que incluyen aplicaciones en moldeo por inyección, aplicaciones en extrusión, aplicaciones de espuma incluyendo aparatos
15 grandes, electrónicos de consumo, acondicionadores de aire, refrigeradores, congeladores, aparatos pequeños, cassettes, aplicaciones en edificaciones y construcción, calzado, aplicaciones médicas, empaque, desechables tales como volcadores, vasos, platos, tazas, tazones, cubertería, cuchillería, artículos moldeados por sople, paneles
20 de espuma, láminas, películas y similares.

Los siguientes ejemplos se exponen para ilustrar la presente invención y no deben ser tomados para limitar su alcance. En los ejemplos, todas las partes y porcentajes son en peso, a menos que se indique lo contrario.

EJEMPLOS

Todas las propiedades físicas se miden en muestras moldeadas por inyección.

Medición de Ramificación de Cadena Larga en Polibutadieno por

5 Cromatografía de Exclusión de Tamaño con Detección de Viscometría Diferencial (SEC/DV)

Condiciones Experimentales

La cromatografía por exclusión de tamaño se realiza en tres columnas GMH6, TSK-Gel de TosoHaas (E0001, E0003 y C0010) mantenidas a temperatura ambiente. El eluyente es tetrahidrofurano grado HPLC, desgasificado al vacío, fluyendo a 1 ml/minuto. Se usa un sistema Waters 2690 LC para entrega de solvente e inyectar las muestras. El volumen de inyección es de 50 microlitros. El detector de viscosidad diferencial es un Viscotek Modelo H operado a 35° C. El detector de concentración es un detector de índice de refracción diferencial (DRI) Waters, 2410 operado a 35° C. Los detectores están conectados en serie con el último DRI en línea. La información se adquiere y reduce usando software Calibre de Polymer Laboratories. La calibración universal se establece utilizando estándares de peso molecular angosto, lineal PS de Polymer Laboratories. El rango de pesos moleculares usado en un espacio de calibración de 6,850,000 g/mol hasta 1,300 g/mol. La curva de calibración universal se ajusta con un polinomio de tercer orden. Las concentraciones de los estándares individuales dependen del peso molecular y fluctúan desde 0.2 mg/ml hasta 1 mg/ml (Mw alto a Mw bajo). El enfoque sistemático descrito por

Balke (1) se usa para establecer la desviación del interdetector y para asegurar la calibración apropiada de la columna y el viscosímetro. Se usa Dow PS 1683 como el material de referencia amplia a una concentración de 1.4 mg/ml.

5 Muestras de polibutadieno alto en cis se mantienen en la obscuridad y se almacenan en un congelador hasta que se preparen para análisis. La preparación de muestras consiste en pesar 0.010 a 0.012 g (pesados hasta lo más cercano a 0.0001 g) en un frasco, agregar 10 ml de THF grado HPLC que contiene ~1000 ppm de IONOL y agitar
10 suavemente en un agitador de cama plana durante 24 horas. Las soluciones se filtran a través de un filtro PTFE de 1 micrón antes de la inyección.

Se ha usado la cromatografía por exclusión de tamaño acoplada a detectores sensibles de peso molecular (dispersión de luz y/o
15 viscosimetría diferencial) para medir la frecuencia de ramificación de cadena larga en polímeros (2, 3). En este trabajo, se emplearon modificaciones ligeras a los procedimientos descritos en las referencias 2 y 3. Los pasos son los siguientes:

1) Suponer una frecuencia λ de ramificación constante, descrita
20 mediante la ecuación $\lambda = (n \cdot 13,500 / Mb)$, donde n es el número de sitios de ramificación trifuncional por cadena, y λ es el número de ramificaciones de cadena larga por 1,000 átomos de carbono de columna vertebral.

2) Medir la distribución de peso molecular absoluto de una muestra
25 ramificada y una muestra lineal mediante SEC DV. Registrar el

peso molecular (M) resultante y los pares de viscosidad intrínseca (IV) en cada incremento de volumen de elusión SEC.

- 3) Graficar $\log IV$ versus $\log M$ para la muestra de polímero ramificado y la muestra de polímero lineal.
- 5 4) Ajustar la gráfica de $\log IV$ versus $\log M$ para la muestra lineal con un polinomio de primer orden en el rango de $\log$ de peso molecular de 6 a 5.
- 5) Hacer una suposición inicial para λ . Utilizando la ecuación de 1) anterior, calcular n .
- 10 6) Usar el valor n determinado en 5) y la ecuación de Zimm-Stockmayer para puntos de ramificación trifuncional, fraccionados, ramificados aleatoriamente, calcular g (ver referencias 2 y 3 "ecuación de número promedio".
- 7) Supone $g' = g^{(0.5)}$ calcular g' , la proporción de viscosidad intrínseca de polímero ramificado a viscosidad intrínseca de polímero lineal, y calcular este valor para cada peso molecular N .
- 15 8) Usar la g' calculada y la línea recta ajustada en 4) para la viscosidad intrínseca de referencia lineal, calcular la viscosidad intrínseca de polímero ramificado para el peso molecular M .
- 20 9) Repetir 8) para todos los pesos moleculares que cubren el rango de $\log M$ de 6.5 a 4.8.
- 10) Determinar la suma pesada de cuadrados* apropiada. Usar una rutina de optimización tal como solucionador en EXCEL para variar el valor de λ hasta que se minimice la suma pesada de cuadrados.
- 25

* se usan dos pesadas independientes. Un factor de pesada es el C^6 donde C es la concentración de polímero eluido a un incremento de volumen de retención dado. El segundo factor de pesada es M, el peso molecular del polímero ramificado. Así, las ecuaciones para calcular la
5 suma pesada de cuadrados son las siguientes:

$$SS_C = \sum C^6 * (\eta_{M,exp} - \eta_{M,pre})^2$$

10
$$SS_M = \sum M * (\eta_{M,exp} - \eta_{M,pre})^2$$

11) Determinar la g' experimental para cada M cubriendo el rango de log M de 6.5 a 4.8. Determinar g suponiendo que $g = g'^2$. Determinar n a partir de la ecuación de Zimm Stockmayer para sitios de ramificación
15 trifuncional, ramificados aleatoriamente en muestras fraccionadas (aludida como la ecuación de "número promedio" en las referencias 2 y 3). Calcular λ usando la ecuación dada en 1) anteriormente. Calcular la frecuencia de ramificación promedio sumando el producto de la fracción de peso de polímero y la frecuencia de ramificación en ese peso
20 molecular en particular. Sumar desde log M = 6.5 hasta que g' alcance un valor máximo, o 1. Este valor se alude como el valor LCB de Fuerza Bruta.

1) T. H. Mourey y S. T. Balke, "Una Estrategia para Interpretar Información I de Cromatografía por Exclusión de Tamaño de
25 Multidetector: Desarrollo de un Enfoque Sistemático", Am. Chem.

Soc. Symp. Ser., 521, 180 (1993).

- 2) A. Rudin, "Medición de Frecuencia de Ramificaciones de Cadena Larga en Polímero Sintéticos", de H. G. Barth y J. W. Mays (Eds.), "Métodos Modernos para Caracterización de Polímeros", John Wiley and Sons, New York, 1991.
- 3) S. Pang y A. Rudin, "Evaluación Cromatográfica por Exclusión de Tamaño de Frecuencia de Ramificaciones de Cadena Larga en Polietilenos", Am. Chem. Soc. Symp. Ser. 521, 254 (1993).

10 **Ejemplo 1**

Se producen dos productos de HIPS como se describe en la Tabla I, bajo las mismas condiciones que utiliza un reactor convencional 3 erigido donde se ajustan los regímenes de temperatura y agitación para obtener el tamaño deseado de partícula.

15

20

25

85

TABLA I

	Propiedad	Unidades	Ejemplo Comparativo 1	Ejemplo 1
5	Tipo de hule		Polibutadieno	Poli-butadieno
	% de Cis	%	98	97
	Viscosidad en solución	cPoise	160	280
	Viscosidad Mooney	ML 4+1 100° C	45	60
10	No. de ramificaciones por 10,000 átomos de Carbono		1.8	0.5
	% en peso de hule		6.5	6.5
	Tamaño de partícula de hule, Dv	Micrones	2.0	2.0
	Modo de partícula de hule	Micrones	2.6	2.6
15	Acelte mineral	% peso	0.6	0.45
	Impacto Izod (Marcado)	J/m	111.3	106
	Esfuerzo a punto cedente de tensión	MPa	23.0	26.4
	Resistencia a la flexión	MPa	38.8	46.4

20

Todas las propiedades físicas se determinan mediante moldeo por compresión.

Como se puede ver, el Ejemplo 1 tiene una rigidez mejorada según se ve por los parámetros de tensión y flexión cuando se comparan con el
25 Ejemplo Comparativo 1.

Ejemplo 2

Se produce un segundo conjunto de muestras, como en el ejemplo 1 y se describen en la Tabla II.

5

TABLA II

10

15

20

Propiedad	Unidades	Ejemplo Comparativo 2	Ejemplo 2
Tipo de hule		Polibutadieno	Poli-butadieno
% de Cls		45.97	97
Viscosidad en solución	cPoise	160	280
Viscosidad Mooney	ML 4+1 100° C	45	60
No. de ramificaciones por 10,000 átomos de Carbono		1.2	0.5
% en peso de hule		8.3	8.3
Tamaño de partícula de hule, Dv	Micrones	2.4	2.5
Modo de partícula de hule	Micrones	3.2	3.2
Aceite mineral	% peso	2.0	1.6
Impacto Izod (Marcado)	J/M	105	125
Esfuerzo a punto cedente de tensión	MPA	13.7	20.5

El Ejemplo 2 tiene mejores propiedades mecánicas que el Ejemplo Comparativo 2.

25

REIVINDICACIONES

1. Un polímero aromático de monovinilideno modificado con hule que comprende:

5 a) una matriz de polímero aromático de monovinilideno; y

b) partículas de hule dispersas en la misma, caracterizada porque las partículas de hule son producidas a partir de un hule dieno que tiene una estructura substancialmente lineal que contiene menos de una ramificación de cadena larga por 10,000 átomos de carbono en la
10 columna vertebral del polímero con una viscosidad en solución de 5 cPoise a 1,000 cPoise y una viscosidad Mooney desde 5 hasta 120.

2. El polímero aromático de monovinilideno modificado con hule de la reivindicación 1, en donde el hule tiene una viscosidad en solución de 10 a 900 cPoise y una viscosidad Mooney de 10 a 100.

15 3. El polímero aromático de monovinilideno modificado con hule de la reivindicación 1, en donde el hule tiene una viscosidad en solución de 20 a 800 cPoise y una viscosidad Mooney de 20 a 90.

4. El polímero aromático de vinilo modificado con hule de la reivindicación 1, en donde el hule tiene menos de una ramificación de
20 cadena larga por 11,000 átomos de carbono en la columna vertebral de la cadena polimérica.

5. El polímero aromático de monovinilideno modificado con hule de la reivindicación 1, en donde la cantidad de hule en dicho polímero es de 2 a 20% en peso con base en el peso total de dicho polímero.

25 6. El polímero aromático de vinilo modificado con hule de la

reivindicación 1, en donde el hule está disperso como partículas que tienen un tamaño de partícula en promedio de volumen desde 0.1 micrón hasta 10 micrones.

7. El polímero aromático de monovinilideno modificado con hule de la reivindicación 1, en donde las partículas de hule están dispersas en la forma de partículas pequeñas y grandes, en donde el diámetro de partícula en promedio de volumen de las partículas pequeñas es desde aproximadamente 0.1 hasta aproximadamente 2 micrómetros y el diámetro de partícula en promedio de volumen de las partículas grandes es desde 2 hasta 6 micrómetros.

8. El polímero aromático de monovinilideno modificado con hule de la reivindicación 1, en donde el polímero aromático de monovinilideno es poliestireno.

9. El polímero aromático de monovinilideno modificado con hule de la reivindicación 1, en donde el hule dieno es polibutadieno.

10. El polímero aromático de monovinilideno modificado con hule de la reivindicación 1, en donde el hule dieno es una mezcla de uno o más hules de manera que el componente substancialmente lineal es de por lo menos 25% en peso.

11. El polímero aromático de monovinilideno modificado con hule de la reivindicación 1, en donde el hule dieno tiene un contenido de 1,4 cis de más de 30%.

12. Un proceso para preparar un polímero aromático de monovinilideno modificado con hule que comprende los pasos de: (a) suministrar continuamente una mezcla de reacción que comprende un

monómero aromático de monovinilideno y un hule dieno disuelto a un medio de reactor, (b) polimerizar continuamente el monómero aromático de monovinilideno en la presencia del hule dieno disuelto en el medio de reactor bajo condiciones mediante las cuales ocurre subsiguientemente la inversión de fase, (c) remover continuamente del medio de reactor un polímero aromático de monovinilideno reforzado con hule dieno, dicho proceso está caracterizado porque: (d) el hule dieno que está disuelto en la mezcla de reacción tiene estructura substancialmente lineal de manera que contiene menos de una ramificación de cadena larga por 10,000 átomos de carbono en la columna vertebral del polímero, que tiene un valor de viscosidad en solución de 5 a 1,000 cPoise y un valor de viscosidad Mooney de 5 a 120, y un contenido de 1,4 cis mayor que 30 y, opcionalmente, (e) el uso de cantidades apropiadas de iniciadores de Injerto y un nivel de agitación suficiente de los reactores para lograr la distribución deseada de tamaños de partículas de hule.

13. El proceso de la reivindicación 12, en donde el polímero aromático de monovinilideno es poliestireno.

14. El proceso de la reivindicación 12, en donde el hule es polibutadieno.

15. El proceso de la reivindicación 12, en donde el hule dieno es una mezcla de uno o más hules de manera que el componente substancialmente lineal es de por lo menos 25% en peso del hule dieno total presente.

16. El proceso de la reivindicación 12, en donde el hule dieno tiene un contenido de 1,4 cis de más de 30%.

17. El proceso de la reivindicación 12, en donde el proceso comprende además (e) el uso de una mezcla de dos hules dieno diferentes en la mezcla de reacción para lograr el tamaño de partícula de hule y distribución de tamaños de partículas deseados.

5 18. Un artículo producido a partir del polímero modificado con hule de la reivindicación 1.

RESUMEN

Se describen polímeros aromáticos de monovinilideno modificados con hule con dureza y rigidez mejoradas así como también un proceso para la preparación de los mismos. El polímero comprende a) una matriz de polímero aromático de monovinilideno; y b) partículas de hule dispersas en la misma, caracterizada porque las partículas de hule son producidas a partir de un hule dieno que tiene una estructura substancialmente lineal que contiene menos de una ramificación de cadena larga por 10,000 átomos de carbono en la columna vertebral del polímero con una viscosidad en solución de 5 cPoise a 1,000 cPoise y una viscosidad Mooney desde 5 hasta 120.

REIVINDICACIONES

1. Un polímero aromático de monovinilideno modificado con hule que comprende:

- 5 a) una matriz de polímero aromático de monovinilideno; y
- b) partículas de hule dispersas en la misma, caracterizada porque las partículas de hule son producidas a partir de un hule dieno que tiene una estructura substancialmente lineal que contiene menos de una ramificación de cadena larga por 10,000 átomos de carbono en la
- 10 columna vertebral del polímero con una viscosidad en solución de 5 cPoise a 1,000 cPoise y una viscosidad Mooney desde 5 hasta 120.

2. El polímero aromático de monovinilideno modificado con hule de la reivindicación 1, en donde el hule tiene una viscosidad en solución de 20 a 800 cPoise y una viscosidad Mooney de 20 a 90.

- 15 3. El polímero aromático de vinilo modificado con hule de la reivindicación 1, en donde el hule tiene menos de una ramificación de cadena larga por 11,000 átomos de carbono en la columna vertebral de la cadena polimérica.

4. El polímero aromático de vinilo modificado con hule de la

20 reivindicación 1, en donde el hule está disperso como partículas que tienen un tamaño de partícula en promedio de volumen desde 0.1 micrón hasta 10 micrones.

5. El polímero aromático de monovinilideno modificado con hule de la reivindicación 1, en donde las partículas de hule están dispersas en la

25 forma de partículas pequeñas y grandes, en donde el diámetro promedio

de partícula en volumen de las partículas pequeñas es desde aproximadamente 0.1 hasta aproximadamente 2 micrómetros y el diámetro promedio de partícula en volumen de las partículas grandes es desde 2 hasta 6 micrómetros.

5 6. El polímero aromático de monovinilideno modificado con hule de la reivindicación 1, en donde el hule dieno es polibutadieno.

7. El polímero aromático de monovinilideno modificado con hule de la reivindicación 1, en donde el hule dieno es una mezcla de uno o más hules de manera que el componente substancialmente lineal es de por lo
10 menos 25% en peso.

8. Un proceso para preparar un polímero aromático de monovinilideno modificado con hule que comprende los pasos de: (a) suministrar continuamente una mezcla de reacción que comprende monómero aromático de monovinilideno y un hule dieno disuelto, a un
15 medio de reactor, (b) polimerizar continuamente el monómero aromático de monovinilideno en la presencia del hule dieno disuelto en el medio de reactor bajo condiciones mediante las cuales ocurre subsiguientemente la inversión de fase, (c) remover continuamente del medio de reactor un polímero aromático de monovinilideno reforzado con hule dieno, dicho
20 proceso está caracterizado porque: (d) el hule dieno que está disuelto en la mezcla de reacción tiene estructura substancialmente lineal de manera que contiene menos de una ramificación de cadena larga por 10,000 átomos de carbono en la columna vertebral del polímero, que tiene un valor de viscosidad en solución de 5 a 1,000 cPoise y un valor de
25 viscosidad Mooney de 5 a 120, y un contenido de 1,4 cis mayor que 30 y,

opcionalmente, (e) el uso de cantidades apropiadas de iniciadores de injertado y un nivel de agitación suficiente de los reactores para lograr la distribución deseada de tamaños de partículas de hule.

9. El proceso de la reivindicación 8, en donde el proceso
5 comprende además (e) el uso de una mezcla de dos hules dieno diferentes en la mezcla de reacción para lograr el tamaño de partícula de hule y distribución de tamaños de partículas deseados.

10. Un artículo producido a partir del polímero modificado con hule de la reivindicación 1.

95

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO

Radicacion : 04000359 00000000 Folios: 95
Fecha (AMD): 2004-02-03 17:32:05
Tramite : 011 PCT-PATENT 379 FASE MACI 411 PRESENTAC
Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

NIT : 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 04 - 5,655
FECHA : ENERO 26 DE 2004

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	Nº. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
CAVELIER ABOGADOS	CONSIGNACION	BANCO POPULAR	050-00110-6	10497414	26/01/2004	42,440,000.00

***** CONCEPTO *****

CANT. HISTORICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1 50005-01-01 SOLICITUDES	1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE IN	422,000.00
	TOTAL :	\$ 422,000.00

SOM: CUATROCIENTOS VEINTIDOS MIL PESOS

RESPONSABLE : 

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

066 13518-841-002-5

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO
 Radicación : 04006359 00000000 Folios: 95
 Fecha (AMD): 2004-02-03 17:32:05
 Trámite : 011 PCT-PATENT 379 FASE NACL 411 PRESENTAC
 Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

REQUISITOS NECESARIOS PARA PRESENTACION Y AGILIZACION DEL TRAMITE

	USUARIO	RADICADOR
PATENTE DE INVENCION ✓	()	() ✓
- Indicación de que se solicita la concesión de una patente.	()	() ✓
- Datos de identificación del solicitante o de la persona que se presenta la solicitud.	()	() ✓
- Descripción de la invención.	()	() ✓
- Dibujos de ser estos pertinentes.	()	() ✓
- Comprobante de Pago de las tasas establecidas.		
COMPLETA ()	INCOMPLETA ()	()
DISEÑO INDUSTRIAL ()		
- Indicación de que se solicita el registro de Diseño Industrial	()	()
- Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud.	()	()
- Representación gráfica y fotográfica del Diseño Industrial o muestra del Material que incorpora el diseño.	()	()
- Comprobante de pago de las tasas establecidas	()	()
COMPLETA ()	INCOMPLETA ()	()
ESQUEMA DE TRAZADO ()		
- Indicación de que solicita el registro de un Esquema de trazado.	()	()
- Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud.	()	()
- Representación gráfica del esquema de trazado	()	()
- Comprobante de pago de las tasas establecidas.	()	()
COMPLETA ()	INCOMPLETA ()	()

Firma Responsable:



Fecha:



2020
Bogotá, D.C.,

Doctor:
Emilio Ferrero
Apoderado
Dow Global Technologies Inc.

Oficio N°
04921

ASUNTO:	Radicación N°	04-8359
	Solicitud internacional	PCT/US2002/21189
	Fecha inicio fase nacional	03/03/2004
	Trámite	011
	Evento	379
	Actuación	430
	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, artículo 27 del Tratado de Cooperación en Materia de Patentes (PCT), regla 51 bis del Reglamento y Circular Única de la Superintendencia de Industria y Comercio, se le comunica que:

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

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

Notifíquese el presente oficio conforme a lo dispuesto en el numeral 5.2, literal e), del capítulo quinto del título primero de la Circular Única N° 10 de 2001.


ALIX CARMENZA CESPEDES DE VERGEL
Jefe de la División de Nuevas Creaciones.

17 de Mayo 2004

El anterior requerimiento fue notificado por fijación en lista de fecha _____.

14-5-21



Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

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