

JQ



Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

Delegatura de Propiedad Industrial

División de Nuevas Creaciones

PCT
SOLICITUD

PATENTE DE INVENCION

04-84709

21 EXPEDIENTE No.

54 TITULO

COMPOSICIONES DE COPOLIMERO DE BLOQUE QUE TIENEN PROPIEDADES

MECANICAS Y DE PROCESABILIDAD

MEJORADAS

51 CLASIFICACION INTERNACIONAL

C08153/02

71 SOLICITANTE

KRATON POLYMERS RESEARCH B V.

DOMICILIO

Amsterdam, Holanda.

74 APODERADO

EMILIO FERRERO

Código No. 1092

22 BOGOTA, D.C.,



Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

PETITORIO

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO
Radicación : 04004799 00000000
Fecha (AMB): 2004-08-20 17:05:07
Trámite : 011 PCT-PATENT 378 FASE NACI 411 PRESENTA
Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES
Folios: 36

FORMULARIO UNICO DE SOLICITUD DE PATENTE .
PCT
ENTRADA EN FASE NACIONAL

SOLICITUD DE:

1

☒ Patente de Invención.

☐ Patente de Modelo de Utilidad.

☒ Capítulo I.

☐ Capítulo II.

2

SOLICITANTE
(71)

Nombre: **KRATON POLYMERS
RESEARCH B.V.**

sociedad constituida y existente bajo las
leyes de Holanda

Dirección: Badhuisweg 3,
NL-1031 CM Amsterdam,
Holanda.

Domicilio: Amsterdam, Holanda.

IDENTIFICACIÓN

C.C. ☐ NIT ☐

C.E. ☐ Otro ☐

Cual _____

Número _____

3

**REPRESENTANTE
APODERADO**

Nombre: **EMILIO FERRERO**

Dirección: **Carrera 4ª. No. 72-35**

Teléfono: **347 36 11**

Fax: **217 92 11**

E-mail: **clientes@camyp.com.**

Domicilio: **Bogotá, Colombia.**

IDENTIFICACIÓN

C.C. ☒ NIT ☐

C.E. ☐ Otro ☐

Cual _____

Número **438.019** T.P **31.929**

4

INVENTOR (ES)
(72)

1. Catherine Augusta MARIS
1, Av. Jean Monnet,
B-1348 Ottignies-Louvain-la-Neuve,
Bélgica

3. Jacques MOERENHOUT
1, Av. Jean Monnet,
B-1348 Ottignies-Louvain-la-Neuve,
Bélgica

2. Gert Johan JOLY
1, Av. Jean Monnet,
B-1348 Ottignies-Louvain-la-Neuve,
Bélgica

4. Sonja Marie OOSTERBOSCH
1, Av. Jean Monnet,
B-1348 Ottignies-Louvain-la-Neuve,
Bélgica

5

PCT (86)

Solicitud Internacional No. **PCT/EP03/00278** : Fecha: **13 de Enero de 2003**

Publicación Internacional No. **WO 03/064528 A2** Fecha: **7 de Agosto de 2003**

6

Título (54)

**COMPOSICIONES DE COPOLÍMERO DE BLOQUE QUE TIENEN PROPIEDADES
MECÁNICAS Y DE PROCESABILIDAD MEJORADAS**

7

Clasificación Internacional (51) **C08L 53/02**

8

Prioridad

SI ☒ NO ☐

(33) País de Origen

EP
EP

(32) Fecha

31 de Enero de 2002
24 de Octubre de 2002

(31) Número de Solicitud

02075463.6
02079462.4

9

Comprobante de pago No.: **04 - 66.295**

Fecha: **23 de Agosto de 2004**

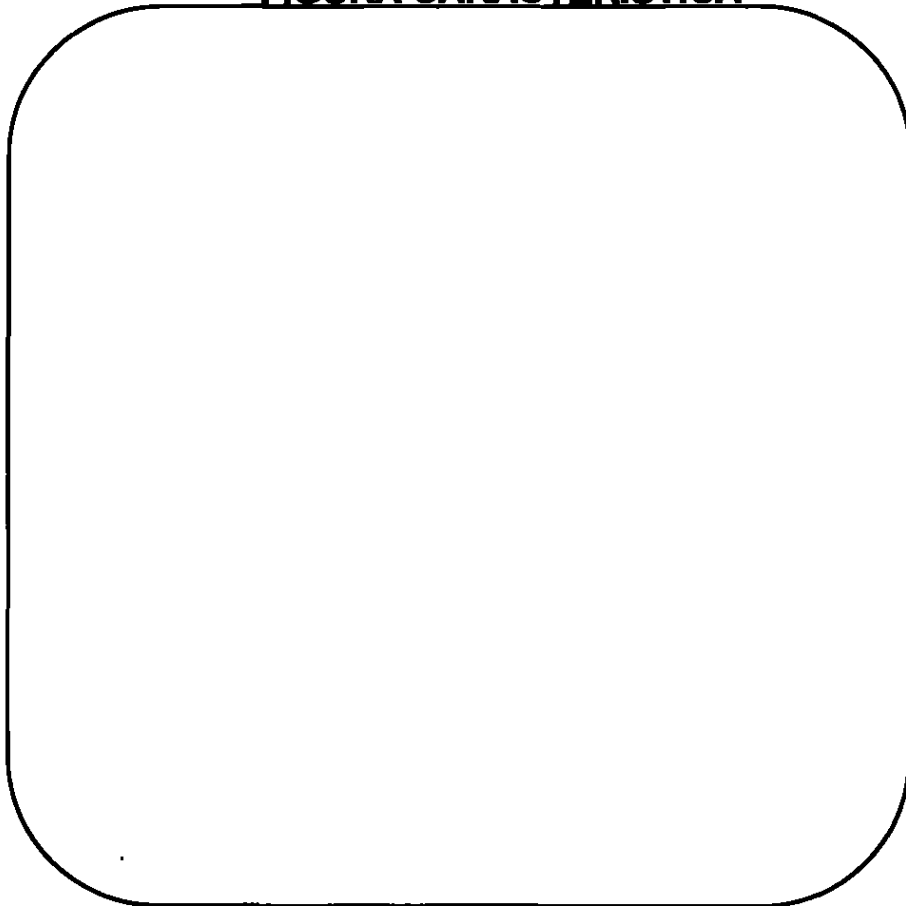
10

Anex s:

- ☒ 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 CARACTERÍSTICA



12

Solicito la concesión de la patente,

NOMBRE: EMILIO FERREROFIRMA: 

C.C. 438.019 de Usaquén T.P. 31.929

REPRESENTACION Y PODER

REPRESENTATION AND POWER-OF-ATTORNEY

Yo (nosotros), abajo firmado (s)/I (we), the undersigned

KRATON POLYMERS RESEARCH B.V.

domiciliado (s) en/of Badhuilsweg, 3,

NL-1031 CM Amsterdam, Holanda

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, al 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, declarará 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 cese la ausencia o impedimento del representante principal, o de su primero o segundo suplente, en su caso, podrán ejercer la representación, en su orden, uno u otros según el caso, asumiéndola por el solo hecho de ejercerla, cesando en ese momento el ejercicio de la representación por el primero, segundo o tercer suplente en su caso.

Además, 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,

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 their sequence, by the principal, the first or second alternate depending on case, and the more first or its successor, as the case may be, shall end at such time.

In addition, we grant a Power of Attorney to the above named attorneys at law so that they may obtain the protection of my (our) industrial property and against unfair competition, to which purpose (we) authorize the said attorneys to represent us before any authorities or persons, with or without jurisdiction, before administrative, administrative contencioso 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

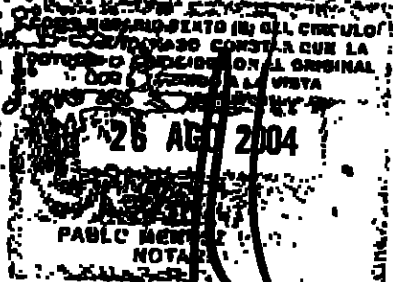
la protección de secretos industriales, y en general los juicios civiles, penales, administrativos o contencioso administrativos relacionados con estos derechos; acciones y procesos que promovamos o se nos promuevan. Y para que en todos los asuntos arriba determinados, puedan sustituir este mandato, transigir, conciliar, admitir los hechos del proceso, desistír, cancelar, recibir, renunciar, y ratificar los actos de agentes oficiales.

the civil, penal, and administrative suits relating to these rights; actions and suits instituted by me (us) or against me (us). And that in all the above matters they may substitute this Power of Attorney, compromise, conciliate, admit the facts of the case, desist, cancel, receive, resign, and ratify acts done by representatives without a power of attorney.

Dado y firmado hoy/Given and signed this July 22nd, 2004
en/In Amsterdam

por/by M.C.J.A. Kortekaas (Special Proxy)

Firma/Signature



CERTIFICACION NOTARIAL (SOCIEDAD)

El infrascrito Notario Certifica: Que la firma que antecede de
M.C.J.A. Kortekaas
es auténtica; que el signatario desempeña actualmente el cargo de
de la compañía **KRATON POLYMERS
RESEARCH B.V.**
sociedad que actualmente existe y está organizada de acuerdo
a las leyes de **Holanda**
que la dirección de dicha compañía es
**Badhuisweg, 3,
NL-1031 CM Amsterdam,
Holanda**
y que el signatario tiene facultad para otorgar este documento.

Todos los hechos anteriores le constan por haber examinado
los documentos respectivos y de todo ello da fe.
Dado y firmado en
Ciudad _____
País _____
Hoy _____ del mes de _____ de 200 _____

NOTARIAL CERTIFICATION (COMPANY)

The undersigned Notary certifies: That the preceding signature of
M.C.J.A. Kortekaas (Special Proxy)
is authentic, that the signatory currently acts in the position of
Special Proxy
of the company **KRATON POLYMERS
RESEARCH B.V.**
a company currently existing and organized under the laws of
The Netherlands
that the address is
**Badhuisweg, 3,
NL-1031 CM Amsterdam,
The Netherlands**
and that the signatory has the power to grant this document.

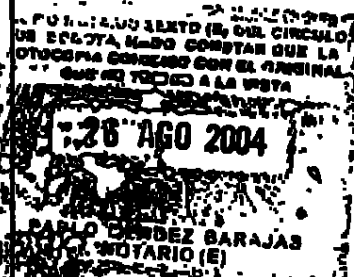
The Notary Public is aware and attests to the above facts upon
examination of the corresponding documents.
Given and signed in
City _____
Country _____
This _____ day of _____ 200 _____

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

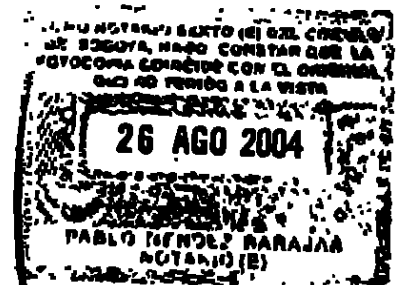
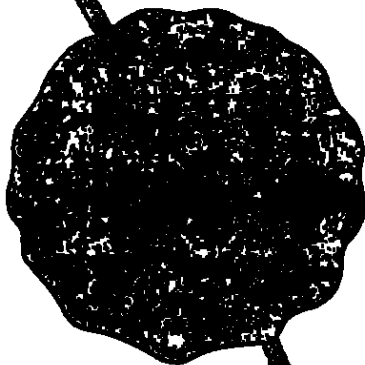
5. at 6. the
7. by
8. No.
9. Seal/stamp 10. Signature
.....



Seen by me, mr. Robbert Alexander Gallas, civil-law notary practising in The Hague,
for the authentication of the signature on the attached document of:

Mr Marcellinus Cornelius J.A. Kortekaas, born on the eighth of October
nineteenhundred sixty-one in Leeuwarden, The Netherlands, residing at
Wateringen, The Netherlands, holder of a Dutch passport, number M12546000,

The Hague, the eleventh day of August twothousandfour.



All instructions are carried out on the basis of an agreement as meant in Section 400 of Book 7
of the Dutch Civil Code by Pels Rijcken & Droogleevers Fortuijn, a partnership consisting of
private companies with limited liability. The agreement is subject to terms of business registered
with the District Court at The Hague. A limitation of liability is included in these terms of
business. The terms of business will be provided on request. These can also be accessed at
www.prdf.nl.

A P O S T I L L E

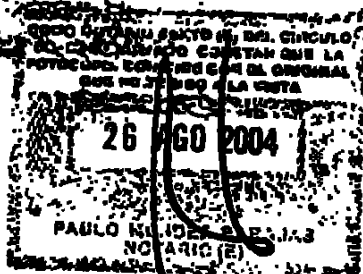
(Convention de La Haye du 5 octobre 1961)

1. País: Países Bajos
- El presente documento público
2. ha sido firmado por sr. R.A. Gallas
3. quien actúa en calidad de notario en 's-Gravenhage
4. y está revestido del sello/timbre de el susodicho notario

Certificado

5. en La Haya. 6. el día 12 augustus 2004
7. por El secretario Judicial de Tribunal del Distrito.
8. bajo el número: 2004-3059
9. Sello/timbre: 10. Firma:

J. Heesterman



6

TRADUCCIÓN OFICIAL N . 15.08/04 preparada por María Elvira Martelo, traductora oficial aprobada por el Ministerio de Justicia mediante Resolución No. 2879 de 1995 y reconocida por el Ministerio de Relaciones Exteriores.

A continuación se traducen los sellos y legalizaciones de un documento escrito en inglés y español, por el cual **KRATON POLYMERS RESEARCH B.V.** sociedad domiciliada en Badhuisweg 3, NL-1031 CM Amsterdam, Holanda, otorga poder a **EMILIO FERRERO, GONZALO PERDOMO, LUZ CLEMENCIA DE PAEZ Y GERMÁN CAVELIER.**

Dado y firmado hoy 22 de julio de 2004
en Amsterdam
por M.C.J.A. Kortekaas (Apoderado Especial)
(Firma ilegible)

(Sin firma) **CERTIFICACIÓN NOTARIAL – SOCIEDAD** – otorgada en inglés y español y referente a la existencia legal de **KRATON POLYMERS RESEARCH B.V.** capacidad legal de M.C.J.A. Kortekaas (Apoderado Especial) para otorgar el documento anterior.

Visto por mí, Sr. Robbert Alexander Gallas, notario público de La Haya, para la legalización de la firma que aparece en el documento de:
Sr. Marcellinus Cornelius J.A. Kortekaas, nacido el ocho de octubre de mil novecientos sesenta y uno en Leeuwarden, Países Bajos, residente en Wateringen, Países Bajos, identificado con pasaporte holandés número M12546000.
La Haya, once de agosto de dos mil cuatro.
(Firma ilegible), Sello de R.A. Gallas.

(En español) Certificación de la firma que antecede mediante **APOSTILLA No. 2004-3059** otorgada en La Haya el 12 de agosto de 2004 por el Secretario Judicial del Tribunal del Distrito. (Firma ilegible) J. Heesterman.

Es traducción fiel y completa de la cual se deja copia en esta oficina para su confrontación.

COLO 14012-841-001-0
WPC 14012 ID 2
AGO 23 /04

María E. Martelo
TRADUCCION No. 15.08/04
MARIA ELVIRA MARTELO
Traductora e Interprete Oficial
Inglés - Español - Inglés
Res. No. 2879 Min. Justicia

NO SE ASUME
RESPONSABILIDAD DEL TEXTO

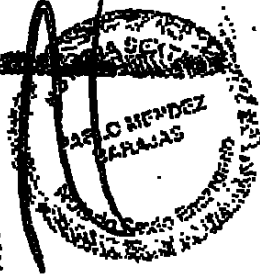
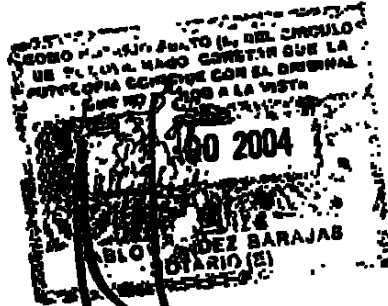
2004 AGO 25 P 12:28

hcs
JEFE DE LEGALIZACIONES
BOGOTÁ D.C.

MINISTERIO DE
RELACIONES EXTERIORES

2555411
María Horacio
CUYA FIRMA APARECE EN EL
DOCUMENTO DESEMPEÑA
LAS FUNCIONES INDICADAS

COMO NOTARIO SEXTO DEL CIRCULO DE SANTA
BAGOTA, HAGO CONSTAR QUE LA(S) FIRMA(S)
María Horacio
María Horacio
CONCURREN CON LA FIRMA REGISTRADA POR
EL (ELLOS) EN ESTA NOTARIA
SANTA DE BOGOTÁ 25 AGO 2004



CAVELIER

374

Petro

7

ABOGADOS

EDIFICIO SISKI

CARRERA 4a N° 72-35
BOGOTÁ, 8 - COLOMBIA

COLO 14012 841 0010

CESION

Yo, (nosotros) abajo firmado (s)

domiciliado(s) en

Belgica.

declaro(amos) bajo juramento ser único(s) y verdadero(s) inventor(es) de la invención:

Composiciones de copolímeros de Bloque que tienen propiedades mecánicas y procesabilidad mejoradas.

declaro(amos) así mismo que cedo(emos) y transfiero(emos), sin limitación, a favor de la sociedad

KRATON polymers Research B.V.

constituida y existente de conformidad con las leyes de

Holanda

domiciliada en Amsterdam.

de

de

de

todos los derechos inherentes a dicha invención y que la citada compañía queda facultada para solicitar en su nombre la patente de invención correspondiente en la República de Colombia.

Dado y firmado hoy/ Given and signed this 12 DEC. 2003

Louvain-La-Neuve,

BELGIUM

Firma

KRATON
KRATON

ASSIGNMENT

I (we), the undersigned

Gert Joly

Jaak Lodewijk Moerenhout

Catherine Augusta Louis Maris

Sonja Marie Oosterbosch

of

KRATON Polymers Research S.A.

Mommet Centre

Avenue Jean Monnet 1

1348 Ottignies

Louvain-La-Neuve

Belgium

state(s) under oath to be sole and true inventor(s) of the invention:

PCT/EP03/00278: BLOCK COPOLYMER COMPOSITIONS, HAVING IMPROVED MECHANICAL PROPERTIES AND PROCESSABILITY.

state as well, that assign, without reservations or limitations in favour of

KRATON Polymers Research B.V.

a corporation constituted and existing in conformity with the laws of The Netherlands

domiciled in

Amsterdam

all rights inherent to said invention and that the above mentioned company hereby is enabled to apply, in its name, for the corresponding patent invention, in the Republic of Colombia

Signature:

Signature:

Signature:

Signature:

AUTENTICACION NOTARIAL (INDIVIDUO)

A los _____ días del mes de _____ de
200_____ ante mí, Notario Público 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.

NOTARIAL AUTHENTICATION (INDIVIDUAL)

On this _____ day of _____ 200_____
before me, a Notary Public 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.

Notario Público / Notary Public

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

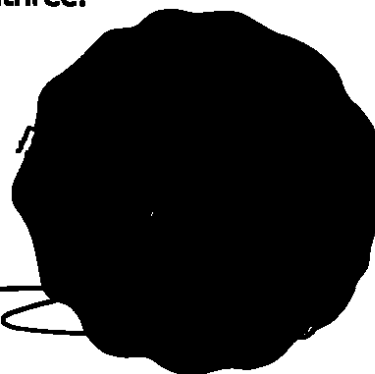
- 5. at 6. the
- 7. by
- 8. No.
- 9. Seal/stamp 10. Signature

.....

Seen by me, mr. Robbert Alexander Gallas, civil-law notary practising in The Hague, for the authentication of the signatures on the attached document of:

- Mr Gert Johan Joly, born on the second day of October nineteenhundred sixty-nine in Ukkel, Belgium, residing at Leuven, Belgium, holder of a Belgium Identity card, number 143.0166412.61;
- Mr Jaak Lodewijk Moerenhout, born on the twenty-second day of September nineteenhundred fifty in Oudergem, Belgium, residing at Overnise, Belgium, holder of a Belgium Identity card, number 108.0036022.95;
- Mrs. Catherine Augusta Louis Maris, born on the second day of July nineteenhundred sixty-six in Duffel, Belgium, residing at Watermael-Boitsfort, Belgium, holder of a Belgium identity card, number 087.0040407.71; and
- Mrs. Sonja Maria Oosterbosch, born on the twenty-second day of January nineteenhundred sixty-six in Hasselt, Belgium, residing at Sint-Truiden, Belgium, holder of a Belgium identity card, number 476.0072882.30,

The Hague, the seventeenth day of December twothousandthree.



All instructions are carried out on the basis of an agreement as meant in Section 400 of Book 7 of the Dutch Civil Code by Pels Rijcken & Droogleevers Fortuijn, a partnership consisting of private companies with limited liability. The agreement is subject to terms of business registered with the District Court at The Hague. A limitation of liability is included in these terms of business. The terms of business will be provided on request. These can also be accessed at www.prd.nl.

A P O S T I L L E

(Convention de La Haye du 5 octobre 1961)

1. Country: THE NETHERLANDS
This public document
2. has been signed by Mr. R.A. Gallas
3. acting in the capacity of notary at 's-Gravenhage
4. bears the seal/stamp of aforesaid notary

- Certified
5. at 's-GRAVENHAGE 6. the 19 december 2003
 7. by the registrar of the court (rechtbank)
 8. no. 2003-4048
 9. Seal/stamp:
 10. Signature:

[Signature]
CHERPOE



170

TRADUCCIÓN OFICIAL 003/2004 DE UN DOCUMENTO ESCRITO EN INGLÉS Y EN ESPAÑOL, REALIZADA POR EDUARDO CALADO NOGUERA, TRADUCTOR OFICIAL APROBADO POR RESOLUCIÓN 541 DEL 27 DE FEBRERO DE 1976 POR EL MINISTERIO DE JUSTICIA Y DEBIDAMENTE REGISTRADO ANTE EL MINISTERIO DE RELACIONES EXTERIORES DE LA REPÚBLICA DE COLOMBIA Y MEDIANTE EL CUAL LOS ABAJO FIRMANTES, GERT JOLY, JAAK LODELIJK MOERENHOUT, CATHERINA AUGUSTA LOUIS MARIS Y SONJA MARIE OOSTERBOSCH, DOMICILIADOS EN KRATON POLYMERS RESEARCH S.A., MONNET CENTRE, AVENUE JEAN MONNET 1, 1348 OTTIGNIES, LOUVAIN-LA-NEUVE, BELGIUM, INVENTORES ÚNICOS Y VERDADEROS DE LA INVENCION: PCT/EP03/00278: COMPOSICIONES DE COPOLÍMEROS DE BLOQUE QUE TIENEN PROPIEDADES MECÁNICAS Y PROCESABILIDAD MEJORADAS DECLARAMOS ASÍMISMO QUE CEDEMOS Y TRANSFERIMOS SIN LIMITACIÓN, EN FAVOR DE LA SOCIEDAD KRATON POLYMERS RESEARCH B.V. EMPRESA ORGANIZADA Y EXISTENTE BAJO LAS LEYES DE HOLANDA, DOMICILIADA EN AMSTERDAM, JUNTO CON TODOS LOS DERECHOS INHERENTES Y QUE DICHA COMPAÑÍA QUEDA FACULTADA PARA SOLICITAR EN SU NOMBRE LA PATENTE CORRESPONDIENTE EN LA REPÚBLICA DE COLOMBIA.

DADO Y FIRMADO HOY 12 DE DICIEMBRE DE 2003 EN LOUVAIN-LA-NEUVE, BÉLGICA.

FIRMADO: GERT JOLY, JAAK LODEWIJK MOERENHOUT, CATHERINE AUGUSTA LOUIS MARIS, SONJA MARIE OOSTERBOSCH.

Visto por mi, ROBBERT ALEXANDER GALLAS, notario de ley civil que practica en La Haya, para la autenticación de las firmas en el documento adjunto de:

- 
- Gert Johan Joly, nacido el dos de octubre de 1969 en Ukkel, Bélgica, residente en Leuven, Bélgica, portador de la tarjeta de identidad belga número 143.0166412.61;
 - Jaak Lodelijk Moerenhout, nacido el 22 de septiembre de mil novecientos cincuenta en Oudergem, Bélgica, residente en Overnise, Bélgica, portador de una tarjeta de identidad belga número 108.0036022.95
 - La señora Catherine Augusta Louis Maris, nacida el 2 de julio de mil novecientos sesenta y seis en Duffel, Bélgica, residente en Watermael-Boitsfort, Bélgica, portador de una tarjeta de identidad belga número 087.0040407.71 y
 - la señora Sonya María Oosterbosch, nacida el veintidós de enero de mil novecientos sesenta y seis en Hassert, Bélgica, residente en Sint-Truiden, Bélgica, portador de una tarjeta de identidad belga número 476.0072882.30,

La Haya, diecisiete de diciembre de 2003.

Firmado: R. A. GALLAS, NOTARIO DE LA HAYA

Todas las instrucciones se ejecutan con base en un convenio de acuerdo con la Sección 400 del Libro 7 del Código Civil holandés por Pels Rijcken & Droogleever Fortuijn una sociedad formada por empresas privadas de responsabilidad limitada. El convenio está sujeto a condiciones de negocios registradas ante la Corte de Distrito de La Haya. En estas condiciones de negocios se incluye limitación de responsabilidad. Dichas condiciones se suministrarán cuando así se solicite. También pueden consultarse en www.prd.f.nl.

APOSTILLA:

(Convención de La Haya del 5 de octubre de 1961)

1. Países Bajos

Este documento público

2. ha sido firmado por R.A GALLAS

3. quien actúa en su calidad de NOTARIO PÚBLICO DE LA HAYA

4. lleva el sello de dicho NOTARIO PÚBLICO,

CERTIFICADO

5. en LA HAYA

6. el 19 de diciembre de 2003

7. por el registrador de la corte

8. Número 2003-4045

9. Sello: Cancillería del Estado, Cantón Thurgau

10. Firma: C. MERTROG

CORTE DE LA HAYA.

COLO-14012-841-001-0

WPCL002G. ID 5217

Bogotá, 7 de enero de 2004.

Eduardo Calado

Eduardo Calado Reguero
"TRADUCTOR OFICIAL"
COLO - SPAIN
Reg. 541 Febrero de 1999

COLO-14012-841-001-0
Eduardo Calado

2004 JAN - 8 P 1:41
SECRETARÍA DE JUSTICIA
AFE DE NOTARÍA N.º

NO SE ASUME
RESPONSABILIDAD DEL TEXTO

COMO NOTARIO SEXTO DEL CIRCULO DE SANTO
BO. EL HAGO CONSTAR QUE LA(S)
Gerardo Calado
roques
CONTINUA CON LA FIRMA REGISTRADA POR
2 (DOS) EN ESTA NOTARIA
SANTO D. D. C. 08 ENE 2002



(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau



(43) International Publication Date
7 August 2003 (07.08.2003)

PCT

(10) International Publication Number
WO 03/064528 A2

(51) International Patent Classification²: C08L 53/02, C08F 297/04

(74) Agents: KORTEKAAS, Marcel et al.; Kraton Polymers Research B.V., Legal Department, Badhuysweg 3, NL-1031 CM Amsterdam (NL).

(21) International Application Number: PCT/EP03/00278

(22) International Filing Date: 13 January 2003 (13.01.2003)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
02075463.6 31 January 2002 (31.01.2002) HP
02079462.4 24 October 2002 (24.10.2002) HP

(71) Applicant (for all designated States except US): KRATON POLYMERS RESEARCH B.V. [NL/NL]; Badhuysweg 3, NL-1031 CM Amsterdam (NL).

(72) Inventors; and

(75) Inventors/Applicants (for US only): MARIS, Catherine, Angusta [BE/BE]; 1, av. Jean Monnet, B-1348 Ottignies-Louvain-la-Neuve (BE). JOLY, Gert, Johan [BE/BE]; 1, av. Jean Monnet, B-1348 Ottignies-Louvain-la-Neuve (BE). MOERENHOUT, Jacques [BE/BE]; 1, av. Jean Monnet, B-1348 Ottignies-Louvain-la-Neuve (BE). OOSTERBOSCH, Sonja, Marie [BE/BE]; 1, av. Jean Monnet, B-1348 Ottignies-Louvain-la-Neuve (BE).

(81) Designated States (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KI, KG, KP, 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, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Designated States (regional): ARIPO patent (GH, GM, KI, 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, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Published:

— without international search report and to be republished upon receipt of that report

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

WO 03/064528 A2

(54) Title: BLOCK COPOLYMER COMPOSITIONS, HAVING IMPROVED MECHANICAL PROPERTIES AND PROCESSABILITY

(57) Abstract: A composition to be used for the manufacture of mono- or multilayer or films for food-wrap applications comprising from 5 to 40 wt% of a styrenic block copolymer, a polyolefin in an amount of at least 40 wt% and optionally a resin which is compatible with the hydrogenated poly(butadiene) blocks of the styrenic block copolymer in an amount of from 0 to 25 %wt, wherein all weight percentages are relative to the weight of the complete composition; a styrenic block copolymer to be used in said composition, and mono- or multi-layer films comprising said composition.

A
X
14

**BLOCK COPOLYMER COMPOSITIONS, HAVING IMPROVED MECHANICAL
PROPERTIES AND PROCESSABILITY**

Field of the invention

5 The invention relates to block copolymer compositions, having improved mechanical properties and processability, and to modified styrenic block copolymers to be used therein.

 In particular, the invention relates to compositions to be used for the manufacture of mono- or multi-layer films for food wrap applications, comprising a modified hydrogenated styrene-butadiene block copolymer.

10 The invention also relates to the preparation of films for food wrap application and to said films themselves.

Background of the Invention

15 Elastomeric compounds which can be easily extruded, spunbond or melt blown into elastic fibers or films having low stress relaxation, low hysteresis or permanent set, and high recoverable energy are described in United States Patents Nos. 4,663,220, 4,789,699, 4,970,259, 5,093,422, 5,705,556 and many others. The elastomeric
20 fibers or films are useful in making a variety of applications such as diaper waistbands and non-woven fabrics.

 Polystyrene-poly(ethylene-butylene)-polystyrene elastomeric block copolymers have been compounded with
25 other materials such as, for example, polyolefins and tackifying resins to form extrudable elastomeric compositions which can be more easily extruded into elastic fibers or films having improved processing and/or bonding properties. Processes for making cast extruded
30 films, extrusion blown films, extruded fibers, filaments,

non-wovens and such like have high requirements around viscosity of the compound. At the same time, applications of these extrudates in personal hygiene, food wrapping and the like result in stringent requirements on mechanical behavior; a combination of stiffness (high modulus), and excellent elasticity (good stress-relaxation and low hysteresis and permanent set) is needed. One of the greatest challenges in this field is to find a good balance between flow/viscosity and the mechanical properties mentioned above.

It is an object of the present invention to provide compositions that have excellent balance of mechanical properties and results in low anisotropy in films derived from them: i.e. the properties of the final film are (almost) equal when measured in machine direction (MD) or traverse direction (TD).

It is also an object of the present invention to provide modified styrene-butadiene block copolymers to be used in said compositions.

Summary of the invention

Accordingly, a composition is provided to be used for the manufacture of mono- or multilayer films, wherein a core layer as formed from said composition, for food wrap applications, comprising from 5 to 25 wt% of a styrenic block copolymer, having a molecular structure according to the general formulae $S - EB - S$ (1) or $(S - EB)_n X$ (2), wherein each S independently is a polymer block of predominantly styrene and EB is a hydrogenated polymer block of predominantly butadiene, n is an integer equal to or greater than 2, and X is the residue of a coupling agent, having predominantly poly(styrene) blocks (S) of an apparent molecular weight in the range of from 6,000 to 9,000, having an apparent molecular weight of the complete block copolymer in the range of from 80,000 to 150,000 having an 1,2-addition degree (vinyl content) in

16

the precursor of the poly(butadiene) block (EB) in the range of from 60 to 80% (mole/mole), wherein the block EB has a hydrogenation degree of at least 80% and preferably at least 90% and wherein diblock S-EB optionally occurs in a content of at most 20 mole% and preferably at most 10 mole%, a polyolefin in an amount of at least 40 wt% and optionally a resin which is compatible with the hydrogenated poly(butadiene) blocks in an amount of up to 25 %wt, wherein all weight percentages are relative to the weight of the complete composition.

In addition, a styrenic block copolymer is provided, wherein

- i. the poly(styrene) content (PSC) is from 17 to 24 wt%,
- ii. the styrenic block copolymer has a molecular structure according to the general formulae

$S - EB - S$ (1) or $(S - EB)_n X$ (2), wherein each S independently is a polymer block of styrene and EB is a hydrogenated polymer block of butadiene, n is an integer equal to or greater than 2, and X is the residue of a coupling agent,

- iii. the apparent molecular weight of the poly(styrene) blocks (S) is in the range of from 7,500 to 8,500,

iv. the apparent molecular weight of the complete styrenic block copolymer is in the range of from 80,000 to 150,000,

- v. the 1,2 addition degree (vinyl content) in the poly(butadiene) block (EB) precursor is in the range of from 60 to 80 (mole/mole),

vi. the block EB has a hydrogenation of at least 80% and preferably of at least 90%, and

- vii. an optional diblock S-EB content of at most 20 mole% and preferably of at most 10 mole%, relative to the total block copolymer amount.

Detailed description of the invention

The compositions of the present invention comprise from 5 to 40 wt% of at least one styrenic block copolymer as specified hereinbefore, preferably from 15 to 30 wt%;
5 at least 40 wt% of a polyolefin, preferably from 40 to 85 wt% and more preferably from 50 to 80 wt%; and optionally a hydrogenated poly(butadiene) compatible resin in an amount of from 0 to 25 wt%, preferably from 1 to 25 wt% and more preferably from 1 to 10 wt%.

10 With the terms "predominantly styrene" and "predominantly butadiene" respectively, as used throughout the specification, are meant that for the respective blocks to be prepared, substantially pure styrene or mixtures comprising at least 95 wt% of styrene
15 and minor amounts of other comonomers can be used, and substantially pure butadiene or mixtures comprising at least 95 wt% of butadiene and minor amounts of other comonomers, can be used.

The small proportions of other comonomers in the
20 polystyrene blocks can consist of structurally related comonomers such as alpha-methyl styrene, p-methyl styrene, o-methyl styrene, p-tert-butyl styrene, dimethyl styrene and vinyl naphthalene, or butadiene.

The small proportions of other comonomers in the
25 poly(butadiene) block can consist of isoprene or styrene.

However, preferred block copolymers to be applied according to the present invention, contain blocks of substantially pure styrene and substantially pure butadiene.

30 The block copolymer according to the present invention may be branched or linear and may be a triblock, tetrablock or multiblock.

It has a structure represented by the following general formulae

35 S-EB-S (1) or (S-EB)_nX (2) wherein each S

18
18

independently is a polymer block predominantly styrene,
and EB is a hydrogenated polymer block of predominant
butadiene, having a hydrogenation degree of at least 80%,
preferably at least 90% and more preferably more than
5 95%, wherein n is an integer equal to or greater than 2
and wherein X is the residue of a coupling agent.

The polymer blocks S have an apparent molecular
weight in the range of from 6,000 to 9,000 and preferably
from 7,500 to 8,500.

10 In the block copolymers according to the present
invention, the PSC is in the range of 10-29 %w,
preferably 17-24 %w based on the total block copolymer.
The 1,2 addition (vinyl content) in the midblock
precursor is in the range of 60 to 80%, preferably in the
15 range of 65 to 75%.

The complete block copolymers according to the
present invention each preferably have a total apparent
molecular weight (Mw, determined by Gel Permeation
Chromatography and expressed in terms of polystyrene)
20 ranging from 80,000 to 150,000, preferably from 100,000
to 120,000 (using the method described by J.R. Runyon et
al in J. Polym. Sci., 13, 2359 (1969)).

The block copolymers according to the present
invention can be made e.g. by coupling living diblock
25 copolymer prepared by anionic polymerization with a
coupling agent or by sequential polymerization. The
latter is preferred:

It will be appreciated that block copolymers,
prepared by means of coupling of living diblock
30 copolymers by means of a coupling agent and termination
of remaining living block copolymers, will finally
contain small amounts (i.e. less than 20 mole% and
preferably less than 10 mole%) of diblock copolymer,
having the same S blocks (mole% relative to the weight of
35 the total block copolymer).

Preferred block copolymers to be used in the compositions of the present invention do not contain any detectable amount of diblock copolymer.

As examples of the coupling agent may be mentioned
5 tin coupling agents such as tin dichloride, monomethyltin dichloride, dimethyltin dichloride, monoethyltin dichloride, diethyltin dichloride, methyltin trichloride, monobutyltin dichloride, dibutyltin dibromide, monohexyltin dichloride and tin tetrachloride;
10 halogenated silicon coupling agents such as dichlorosilane, monomethyldichlorosilane, dimethyldichlorosilane, diethyldichlorosilane, monobutyldichlorosilane, dibutyldichlorosilane, monohexyldichlorosilane, dihexyldichlorosilane,
15 dibromosilane, monomethyldibromosilane, dimethyldibromosilane, silicon tetrachloride and silicon tetrabromide; alkoxysilanes such as tetramethoxysilane; divinyl aromatic compounds such as divinylbenzene en divinyl naphthalene; halogenated alkanes such as
20 dichloroethane, dibromoethane, methylene chloride dibromomethane, dichloropropane, dibromopropane, chloroform, trichloroethane, trichloropropane and tribromopropane; halogenated aromatic compounds such as dibromobenzene; epoxy compounds such as the diglycidyl
25 ether of bisphenol-A (e.g. EPON 825, a trademark), and other coupling agents such as benzoic esters, CO₂, 2 chloroprene and 1 chloro-1,3-butadiene.

Of these EPON 825, diglycidyl ether, dibromobenzene, tetramethoxysilane and dimethyldichlorosilane are
30 preferred.

The anionic polymerization of the conjugated diene hydrocarbons is typically controlled with structure
modifiers such as diethyl ether or ethyl glyme (1,2-
diethoxyethane), to obtain the desired amount of 1.2-
35 addition. As described in Re 27,145 which is incorporated

by reference herein, the level of 1,2-addition of a butadiene polymer or copolymer can greatly affect elastomeric properties after hydrogenation. The 1,2-addition of butadiene polymers significantly and
5 surprisingly additionally influences the polymer as described above. More in particular, a 1,2-addition of 78% (within the scope of this invention) is achieved during polymerization by the presence of about 300 ppm of 1,2-diethoxypropane (DEP) in the final solution.

10 In general, the polymers useful in this invention may be prepared by contacting the monomer or monomers with an organoalkali metal compound in a suitable solvent at a temperature within the range from -150°C to 300°C, preferably at a temperature within the range from 0°C to
15 100°C. Particularly effective polymerization initiators are organolithium compounds having the general formula



wherein R is an aliphatic, cycloaliphatic, alkyl-substituted cycloaliphatic, aromatic or alkyl-substituted
20 aromatic hydrocarbon radical having from 1 to 20 carbon atoms of which sec.butyl is preferred.

Suitable solvents include those useful in the solution polymerization of the polymer and include aliphatic, cycloaliphatic, alkyl-substituted
25 cycloaliphatic, aromatic and alkyl-substituted aromatic hydrocarbons, ethers and mixtures thereof. Suitable solvents, then, include aliphatic hydrocarbons such as butane, pentane, hexane and heptane, cycloaliphatic hydrocarbons such as cyclopentane, cyclohexane and
30 cycloheptane, alkyl-substituted cycloaliphatic hydrocarbons such as methylcyclohexane and methylcycloheptane, aromatic hydrocarbons such as benzene and the alkyl-substituted hydrocarbons such as toluene and xylene, and ethers such as tetrahydrofuran,

24

diethylether and di-n-butyl ether. Preferred solvents are cyclopentane or cyclohexane.

It will be appreciated that the EB blocks in the finally applied block copolymers preferably have been
5 selectively hydrogenated to a degree of at least 95%, whereas the poly(styrene) blocks have not been hydrogenated or only in a degree of at most 5%.

The hydrogenation of these polymers may be carried out by a variety of well established processes including
10 hydrogenation in the presence of such catalysts as Raney Nickel, noble metals such as platinum and palladium and soluble transition metal catalysts. Suitable hydrogenation processes which can be used are ones wherein the diene-containing polymer or copolymer is
15 dissolved in an inert hydrocarbon diluent such as cyclohexane and hydrogenated by reaction with hydrogen in the presence of a soluble hydrogenation catalyst. Such processes are disclosed in US Patent Nos. 3,113,986, 4,226,952 and Reissues 27,145, the disclosure of which
20 are herein incorporated by reference. The polymers are hydrogenated in such a manner as to produce hydrogenated polymers having a residual unsaturation content in polydiene blocks of less than 5 percent by weight, preferably less than 1%wt and more preferably as close to
25 0 percent as possible, of their original unsaturation content prior to hydrogenation. A titanium catalyst such as disclosed in US Patent 5,039,755, which is herein incorporated by reference, may also be used in the hydrogenation process.

30 The finally applied selectively hydrogenated block copolymers can also consist of mixtures of linear block copolymers or of mixtures of linear block copolymer and branched block copolymers.

The polyolefin used in the compositions of the present invention is preferably polypropylene (PP) or polyethylene (PE).

5 The polyolefin is preferably a random PP copolymer, most preferable a copolymer of propylene and ethylene, with flexural modulus smaller than 300 MPa (ASTM D-790).

Resins compatible with the hydrogenated polybutadiene (mid)block may be selected from the group consisting of compatible C₅ hydrocarbon resins, hydrogenated C₅ hydrocarbon resins, styrenated C₅ resins, C₅/C₉ resins, styrenated terpene resins, fully hydrogenated or partially hydrogenated C₉ hydrocarbon resins, rosins esters, rosins derivatives and mixtures thereof. These resins are e.g. sold under the trademarks "REGALITE", "REGALREZ", "ESCOREZ" and "ARKON". A very suitable resin is "REGALITE" R-1125. The compound preferably comprises from 1 to 10 %w of the (mid)block compatible resin.

15 It will be appreciated that another aspect of the present invention are formed by the monolayer or multilayer films, obtained by processing the hereinbefore defined compositions.

A further aspect of the present invention is formed by the specific block copolymers to be used in the compositions for the manufacture of monolayer or multilayer films.

25 The compositions of present invention may contain, if desired, a plasticizer. However, as plasticizers have the tendency to migrate, their presence is typically to be avoided.

30 Other ingredients may be incorporated into the compositions according to the present invention. For instance, processing aids can be added or colorants, as well as antioxidants and other stabilizing ingredients to protect the compounds from degradation induced by heat, light and processing or during storage.

35

Preparation of the composition

No particular limitation is imposed on the preparation process of the compound of the present invention. Therefore, there may be used any process such as a mechanically mixing process: e.g., a Banbury mixer or twin-screw extruder provided with adequate mixing elements, thereby obtaining an intimate mixture of the ingredients.

Use of the composition

Compositions according to the present invention may be applied, e.g. by extrusion, for the preparation of monolayer or multilayer films.

The present invention will hereinafter be described more specifically by reference to the following examples and comparative examples. However, this invention is not limited to these examples only. Incidentally, all designations of "part" or "parts" and "%" as will be used in the following examples mean part or parts by weight and percentage by weight unless expressly noted. The measurements of physical properties were conducted in accordance with the following methods.

Test methods

- melt flow rate (MFR): ASTM D1238-95 (230°C, 2.16kg)
- tensile properties according to ASTM D882-81 (tested on films)

..Table 1 (ingredients)Styrenic Block copolymers:

SBC A Comp	A linear SEBS having a diblock content of about 30%; a PSC of 13.3 %, a MW (PS) of about 5,300; an apparent MW of about 145,000 and a vinyl content of 45 %
SBC B	SEBS having a diblock content of about 30%; a PSC of 13.3 %, a MW (PS) of about 5,300;

an apparent MW of about 145,000 and a vinyl content of 45 %

SBC C Comp A linear SEBS having a PSC of 20.5 %, a MW (PS) of about 10,000; an apparent MW of about 150,000 and a vinyl content of 68 %

SBC D A linear SEBS having a PSC of 21 %, a MW (PS) of about 7,000; an apparent MW of about 110,000 and a vinyl content of 74 %

Polyolefins:

Q100 F "ADFLEX" Q100F, a random polypropylene copolymer having an MFR of 0.6 g/10 min and a Modulus of 80 MPa

Midblock compatible resins:

R-1125 "REGALITE" R-1125; a fully hydrogenated C9 hydrocarbon resin

ARKON P125 a fully hydrogenated C₉ hydrocarbon resin

EXAMPLES 1-3

5 Compositions according to the present invention were prepared on a 25mm Werner & Pfleiderer ZSK25 co-rotating twin-screw extruder with 49 L/D. The ingredients from Table 1 were pre-blended according to the amounts in Table 2 in a Papenmeier internal mixer, and fed into one feeding port. Strands were cooled in a water-bath and granulated using a strand-cutter. These compounds were
10 used for film blowing on a Plastik Maschinebau equipment. (The ingredients may also be fed directly into the feeding system of the film blowing line.)

In Table 2 the properties are listed of a monolayer blown film (2*15 µm thick) produced with a blow up ratio
15 of 2.4 using an extruder with a die gap of 1 mm.

Conclusion

All these formulations could be successfully blown into monolayer films. These films have no yield point in the tensile graph, whereas a pure Adflex Q100F film has.

Example 2 additionally has good mechanical properties, combined with low anisotropy, which is an advantage for applications where the film is stretched in the two directions, like food-wrap film.

- 5 It will be appreciated that monolayer films can also be successfully applied as core layer in a sandwich film in combination with external layers of polyolefin or EVA polymers as illustrated in Example 4 and comparative examples A and B.

10

Table 2 Properties of a monolayer film

<u>Examples</u>	<u>1</u>		<u>2</u>		<u>3</u>	
Q100F	80		80		80	
SBC A	20					
SBC C					20	
SBC D			20			
<u>Properties</u>	<u>MD</u> <u>TD</u>		<u>MD</u> <u>TD</u>		<u>MD</u> <u>TD</u>	
Modulus 100% MPa	5.7	3.9	5.2	4.7	6.3	4.7
Modulus 300% MPa	9.5	4.9	6.8	5.8	10.1	6.3
Modulus 500% MPa	18.1	6.9	17.5	9.0	17.5	9.0
Tensile strength MPa	22.5	18.5	21.1	18.0	26.8	24.0
Elongation at break %	580	1000	920	1080	660	1010
Anisotropy in elong. at break (TD/MD)	1.7		1.2		1.5	

Example 4

- 15 A composition, comprising 30 wt% of block copolymer B (according to the present invention), 50 wt% of random poly(propylene) and 20 wt% ARKON P125 (a resin compatible with the hydrogenated poly(butadiene) blocks was prepared by mixing the ingredients in an extruder.

On a blown film equipment a multilayer film was produced having two outer layers of EVA polymer and one core layer of the beforementioned composition.

The three layers had the following ratio: 1:1.5:1.

- 5 The produced film had a thickness of 11 micron and showed the following mechanical properties:

Tensile strength	MD	32 MPa
	TD	32 MPa
Elongation at break	MD	320%
	TD	470%

Thus said film showed a high strength combined with a low level of anisotropy.

Comparative Examples A and B

- 10 Similar three layer films were prepared under the same conditions, having two outer layers of EVA polymer and a core layer derived from compositions as listed below.

- 15 Random PP 50 wt%
- A KRATON G-1657 blockcopolymer 30wt%
- ARKON P125 resin 20 wt%
- and
- B KRATON G 1657 blockcopolymer 30 wt%
- ADFLEX Q100F resin 70 wt%

- 20 The mechanical properties of both produced films, having a thickness of 11 micron, have been listed below

		core layer A		core layer B
Tensile strenght	MD	27 MPa	MD	27 Mpa
	TD	19 MPa	TD	18 Mpa
Elongation at break	MD	245%	MD	210%
	TD	860%	TD	580%

C L A I M S

1. A composition to be used for the manufacture of mono- or multilayer films for food-wrap applications comprising from 5 to 40 wt% of a styrenic block copolymer, having a molecular structure according to the general formulae

5 S - EB - S (1) or (S - EB)_n X (2),
wherein each S independently is a polymer block of predominantly styrene and EB is a hydrogenated polymer block of predominantly butadiene, n is an integer equal to or greater than 2, and X is the residue of a coupling
10 agent, having a poly(styrene) content of from 10 to 29 wt% and preferably from 17 to 24 wt%, having poly(styrene) blocks (S) of an apparent molecular weight in the range of from 6,000 to 9,000, having an apparent molecular weight of the complete block copolymer in the
15 range of from 80,000 to 150,000 having an 1,2-addition degree (vinyl content) in the precursor of the poly(butadiene) block (EB) in the range of from 60 to 80% (mole/mole), wherein the block EB has a hydrogenation degree of at least 80% and preferably at least 90% and
20 wherein diblock S-EB optionally occurs in a content of at most 20 mole% and preferably at most 10 mole%, a polyolefin in an amount of at least 40 wt% and optionally a resin which is compatible with the hydrogenated poly(butadiene) blocks in an amount of from 0 to 25 wt%,
25 wherein all weight percentages are relative to the weight of the complete composition.

2. A composition according to claim 1, wherein the polyolefin is a random propylene copolymer with a flexural modulus smaller than 300 MPa (ASTM D-790).

3. A composition according to any one of claims 1 and 2, wherein the polyolefin is copolymer of propylene and ethylene, having a flexural modulus smaller than 300 MPa (ASTM-D-790).
- 5 4. Mono- or multilayer film comprising at least one layer based on a composition according to any one of claims 1 to 3.
5. A styrenic block copolymer, wherein
- 10 i. the poly(styrene) content (PSC) is from 17 to 24 wt%,
- ii. the styrenic block copolymer has a molecular structure according to the general formulae
- $S - EB - S$ (1) or $(S - EB)_n X$ (2), wherein
- each S independently is a polymer block of styrene and EB is a hydrogenated polymer block of butadiene, n is an
- 15 integer equal to or greater than 2, and X is the residue of a coupling agent,
- iii. the apparent molecular weight of the poly(styrene) blocks (S) is in the range of from 7,500 to 8,500,
- 20 iv. the apparent molecular weight of the complete styrenic block copolymer is in the range of from 80,000 to 150,000,
- v. the 1,2 addition degree (vinyl content) in the poly (butadiene) block (EB) precursor is in the range of from
- 25 60 to 80 (mole/mole),
- vi. the block EB has a hydrogenation of at least 80% and preferably of at least 90%, and
- vii. an optional diblock S-EB content of at most 20 mole% and preferably of at most 10 mole%, relative to the
- 30 total block copolymer amount.
6. A styrenic block copolymer according to claim 5 wherein the hydrogenation degree of the EB block is at least 95%.

7. A styrenic block copolymer according to claim 5 wherein the 1,2-addition degree in the EB block precursor is in the range of from 65 to 75%.

5 8. A styrenic block copolymer according to any one of claims 5 to 7 wherein the apparent molecular weight of the complete styrenic block copolymer is in the range from 100,000 to 120.000.

COMPOSICIONES DE COPOLIMERO DE BLOQUE, QUE TIENEN
PROPIEDADES MECANICAS Y PROCESABILIDAD MEJORADOS

Campo de la invención

La invención se relaciona con composiciones de copolímero de bloque, que tienen propiedades mecánicas y procesabilidad mejoradas, y con copolímeros de bloque estirénicos modificados para ser utilizados allí.

En particular, la invención se relaciona con composiciones para ser utilizadas para la elaboración de películas mono o multicapa para aplicaciones de envoltura de comidas, que comprende un copolímero de bloque de estireno-butadieno hidrogenado modificado.

La invención también se relaciona con la preparación de películas para aplicación de envoltura de alimentos y con dichas películas mismas.

Antecedentes de la invención

Los compuestos elastoméricos que pueden ser fácilmente extruidos, unidos por hilado o soplados por

fusión en fibras elásticas o películas que tienen baja tensión de relajación, baja histéresis permanente solidificación, y alta energía recuperable son descritos en las patentes estadounidenses No. 4,663,220, 4,789,699, 4,970,259, 5,093,422, 5,705,556 y muchas otras. En las fibras o películas elastoméricas son útiles para la elaboración de una variedad de aplicaciones tales como bandas de cintura de pañales y telas no tejidas.

Los copolímeros de 'bloque elastoméricos de poliestireno-poli(etileno-butileno)-poliestireno han sido compuestos con otros materiales tales como, por ejemplo, poliolefinas y resinas pegajosas para formar composiciones elastoméricas extruibles que pueden ser más fácilmente extruidas en fibras elásticas o películas que tienen propiedades de procesamiento y/o unión mejoradas. Los procesos para la elaboración de películas extruidas en molde, películas sopladas por extrusión, fibras extruidas, filamentos, no tejidos tales como las que tienen altos requisitos acerca de la viscosidad del compuesto. Al mismo tiempo, las aplicaciones de estos extruidos en higiene personal, envoltorios de comida y similares dan como resultado requisitos exigentes en comportamiento mecánico; una combinación de rigidez (alto

módulo), y elasticidad excelente (buena tensión-relajación y baja histéresis y permanente solidificación) son necesarias. Uno de los mayores retos en este campo es encontrar un buen balance entre el flujo/viscosidad y las propiedades mecánicas mencionadas anteriormente.

Es un objeto de la presente invención suministrar composiciones que tengan excelente balance de propiedades mecánicas y den como resultado una baja anisotropía en películas derivadas de ellas: es decir, las propiedades de la película final son (casi) iguales cuando se miden en la dirección de la maquina (MD) o en dirección a través de ella (TD).

Es también un objeto de la presente invención suministrar copolímeros de bloque de estireno-butadieno modificados para ser utilizados en dichas composiciones.

Resumen de la invención

De acuerdo con esto, se suministra una composición para ser utilizada en la elaboración de películas mono o multicapa, en donde una capa de núcleos se forma de dicha composición, para aplicaciones de envoltorio de comida,

que comprenden desde 5 a 25 % en peso de un copolímero de bloque estirénico, que tiene una estructura molecular de acuerdo a la formula general $S-EB-S$ (1) o $(S-EB)_n X$ (2) en donde cada S independientemente es un copolímero de bloque de predominantemente estireno y EB es un bloque de polímero hidrogenado de predominantemente butadieno, N es un entero igual o mayor de 2, y X es el residuo de un agente acoplante, que tiene predominantemente bloques de poli(estireno)(S) de peso molecular cierto en el rango desde 6,000 a 9,000, que tiene un peso molecular cierto del copolímero de bloque completo en el rango desde 80,000 a 150,000 que tiene un grado de adición 1,2 (contenido de vinilo) en el precursor del bloque de poli(butadieno)(EB) en el rango de desde 60 a 80 % (mol/mol), en donde el bloque EB tiene un grado de hidrogenación de al menos 80% y preferiblemente al menos 90% y en donde el dibloque S- EB opcionalmente ocurre en un contenido de a lo máximo 20 moles % y preferiblemente a lo máximo 10 moles %, una poliolefina de una cantidad de al menos 40% del peso y opcionalmente una resina que es compatible con los bloques de poli(butadieno) hidrogenados en una cantidad de hasta 25% en peso, en donde todos los porcentajes en peso son con relación al peso de la composición completa.

Además, se suministra copolímero de bloque estirénico en donde

- i. El contenido de poli(estireno) (PSC) va desde /
17 a 24% en peso
- ii. El copolímero de bloque estirénico tiene una estructura molecular de acuerdo a la formula /
general
 $S-EB-S$ (1) o $(S-EB)_n X$ (2) en donde cada S independientemente es un bloque de polímero de estireno y EB es un bloque de polímero ,
hidrogenado de butadieno, N es un entero igual a o mayor que 2, y X es el residuo de un agente acoplante,
- iii. El peso molecular cierto de los bloques de ,
poli(estireno) (S) están en el rango de 7,500 a 8,500,
- iv. El peso molecular cierto del copolímero de /
bloque estirénico completo esta en el rango desde 80,000 a 150,000,
- v. El grado de adición 1,2 (contenido de vinilo) en el precursor de bloque (EB) de
poli(butadieno) esta en el rango desde 60 a 80 (mol/mol),

- vi. El bloque EB tiene una hidrogenación de al menos 80 % y preferiblemente de al menos de 90%, y
- vii. Un contenido S-EB de dibloque opcional de a lo máximo 20 moles % y preferiblemente a lo máximo 10 moles % con relación a la cantidad de copolímero de bloque total.

Descripción detallada de la invención

Las composiciones de la presente invención comprenden desde 5 a 40% en peso de al menos un copolímero de bloque estirénico como se especificó anteriormente, preferiblemente desde 15 a 30% en peso; al menos 40% en peso de una poliolefina, preferiblemente desde 40 a 85% en peso y más preferiblemente desde 50 a 80% en peso; y opcionalmente una resina compatible con poli(butadieno) hidrogenada en una cantidad de desde 0 a 25% en peso, preferiblemente desde 1 a 25% en peso y más preferiblemente desde 1 a 10% en peso.

Con los términos "predominantemente estireno" y "predominantemente butadieno" respectivamente, como se utilizan a lo largo de la especificación, se significan

que para ser preparados los bloques respectivos, se puede utilizar estireno o mezclas sustancialmente puras que comprendan al menos 95% en peso de estireno y cantidades menores de otros comonómeros, y se puede utilizar butadieno o mezclas sustancialmente puras que comprende al menos 95% en peso de butadieno y cantidades menores de otros comonómeros.

Las proporciones pequeñas de otros comonómeros en los bloques de poliestireno pueden consistir de comonómeros estructuralmente relacionados tales como alfa-metil estireno, p-metil estireno, o-metil estireno, p-test.butil estireno, dimetil estireno y vinil naftaleno, o butadieno.

Las porciones pequeñas de otros comonómeros en el bloque de poli(butadieno) consisten de isopreno o estireno.

Sin embargo, los copolímeros de bloque preferidos a ser aplicados de acuerdo con la presente invención, contienen bloques de estireno sustancialmente puro y butadieno sustancialmente puro.

El copolímero de bloque de acuerdo con la presente invención puede ser ramificado o lineal y puede ser un tribloque, tetrabloque o multibloque.

Este tiene una estructura representada por la siguiente formula general

$S-EB-S$ (1) o $(S-EB)_nX$ (2) en donde cada S independientemente es un bloque de polímero predominantemente estireno y EB es un bloque de polímero hidrogenado de butadieno predominante, y que tienen un grado de hidrogenación de al menos 80%, preferiblemente al menos 90% y más preferiblemente más del 95%, en donde n es un entero igual o mayor de 2 y en donde X es el residuo de un agente acoplante.

Los bloques de polímero S tienen un peso molecular cierto en el rango de desde 6,000 a 9,000 y preferiblemente desde 7,500 a 8,500.

En los copolímeros de bloque de acuerdo con la presente invención, el PSC esta en el rango de 10-29% del peso, preferiblemente 17-24% en peso basado en el copolímero de bloque total. La adición 1, 2 (contenido de

vinilo) en el precursor de bloque medio esta en rango de 60 a 80%, preferiblemente en el rango de 65 a 75%.

Los copolímeros de bloque completo de acuerdo con la presente invención tienen preferiblemente cada uno un peso molecular cierto total (MW, determinado mediante cromatografía de permeación de gel y expresado en términos de poliestireno) que varían desde 80,000 a 150,000, preferiblemente desde 100,000 a 120,000 (utilizando el método descrito de J. R. Runyon et al en J. Polym. Sci., 13, 2359 (1969)).

Los copolímeros de bloque de acuerdo con la presente invención pueden ser hechos por ejemplo al acoplar un copolímero de dibloque viviente preparado mediante polimerización aniónica con un agente acoplante o mediante polimerización secuencial. El último es el preferido.

Se apreciará que los copolímeros de bloque, preparados por medio del acoplamiento de los copolímeros de bloque vivientes por medio de un agente de acoplamiento y la terminación del resto de los copolímeros de bloque viviente, finalmente contendrá pequeñas cantidades (es decir menos de 20 moles % y

preferiblemente menos de 10 moles %) de copolímero de bloque, que tienen los mismos bloques S (moles % con relación al peso del copolímero de bloque total).

Los copolímeros de bloque preferidos a ser utilizados en las composiciones de la presente invención no contienen ninguna cantidad detectable de copolímero de dibloque.

Como ejemplos del agente de acoplamiento se puede mencionar agentes de acoplamiento de estaño tales como dicloruro de estaño, dicloruro de monometilestaño, dicloruro de dimetilestaño, dicloruro de monoetilestaño, dicloruro de dietilestaño, tricloruro de metilestaño, dicloruro de monobutilestaño, dibromuro de dibutilestaño, dicloruro de monohexilestaño y tetracloruro de estaño; agentes acoplantes de silicio halogenado tales como diclorosilano, monometildiclorosilano, dimetildiclorosilano, dietildiclorosilano, monobutildiclorosilano, dibutildiclorosilano, monohexildiclorosilano, dihexildiclorosilano, dibromosilano, monometildibromosilano, dimetildibromosilano, tetracloruro de silicio y tetrabromuro de silicio; alcosilanos tales como

tetrametoxisilano; compuestos aromáticos de divinilo tales como divinilbenzeno en divinil naftaleno; alcanos halogenados tales como dicloroetano, dibromoetano, cloruro de metileno dibromometano, dicloropropano, dibromopropano, cloroformo, tricloroetano, tricloropropano y tribromopropano; compuestos aromáticos halogenados tales como dibromobenzeno; compuestos etoxi tales como diglicidil éter de bisfenol-A (por ejemplo EPON 825, una marca), y otros agentes acoplantes tales como ésteres benzoicos, CO_2 , 2 cloropreno y 1 cloro-1, 3-butadieno.

De estos el EPON 825, diglicidil éter, el dibromobenzeno, el tetrametoxisilano y el dimetildiclorosilano son los preferidos.

La polimerización aniónica de los hidrocarburos de hielo conjugados son típicamente controlados con modificadores de estructura tales como dietileter o etilglimo (1, 2-dietoxietano), para obtener la cantidad deseada de la adición 1, 2. Como se describió en la Re 27, 145 que se incorpora como referencia aquí, el nivel de adición de 1, 2 de un polímero de butadieno o un copolímero puede afectar grandemente las propiedades

elastoméricas después de hidrogenación. La adición 1, 2 de los polímeros de butadieno significativa y sorprendentemente influyen adicionalmente el polímero como se describió anteriormente. Más en particular, una adición 1, 2 del 78% (dentro del alcance de esta invención) se logra durante la polimeración mediante la presencia de aproximadamente 300 ppm de 1, 2-⁺ dietoxipropano (DEP) en la solución final.

En general, los polímeros útiles en esta invención pueden ser preparados al poner en contacto el monómero o monómeros con un compuesto metálico de órgano alquilo en un solvente adecuado a una temperatura en el rango desde -150°C a 300°C, preferiblemente a una temperatura en el rango desde 0°C a 100°C. Los iniciadores de polimerización particularmente efectivos son compuestos de organolitio que tiene la formula general



En donde R es un alifático, cicloalifático, cicloalifático sustituido con alquilo, aromático o radical de hidrocarburo aromático sustituido con alquilo

que tiene desde 1 a 20 átomos de carbono de los cuales el sec-butilo es el preferido.

Los solventes adecuados incluyen aquellos útiles en la polimerización de solución del polímero e incluyen alifáticos, cicloalifáticos, cicloalifáticos sustituidos por alquilo, aromáticos e hidrocarburos aromáticos sustituidos por alquilo, éteres y mezclas de estos. Los solventes adecuados, entonces, incluyen hidrocarburos alifáticos tales como butano, pentano, hexano y heptano, hidrocarburos cicloalifáticos tales como ciclopentano, ciclohexano y cicloheptano, hidrocarburos cicloalifáticos sustituidos con alquilo tales como metil ciclohexano y metil cicloheptano, hidrocarburos aromáticos tales como benceno y los hidrocarburos sustituidos con alquilo tales como tolueno y sileno, y éteres tales como tetrahidrofurano, dietileter y di-n-butil eter. Los solventes preferidos son ciclopentano y ciclohexano.

Se apreciará que los bloques EB en los copolímeros de bloque finalmente aplicados preferiblemente han sido selectivamente hidrogenados a un grado de al menos 95%, mientras que los bloques de poli(estireno) no han sido hidrogenados o solamente en un grado de como máximo 5%.

La hidrogenación de estos polímeros se puede llevar a cabo mediante una variedad de procesos bien establecidos incluyendo la hidrogenación en la presencia de tales catalizadores como el níquel Raney, metales nobles tales como platino y paladio y catalizadores de metal de transición solubles. Los procesos de hidrogenación adecuados que pueden ser utilizados son aquellos en donde el polímero o copolímero que contiene dieno se disuelve en un diluyente de hidrocarburo inerte tal como ciclohexano y se hidrogena mediante la reacción con hidrógeno en el presente de un catalizador de hidrogenación soluble. Tales procesos son descritos en la patente estadounidense No. 3, 113,986, 4,226,952 y las republicaciones 27, 145, cuyas descripciones se incorporan aquí como referencia. Los polímeros son hidrogenados de tal manera que producen polímeros hidrogenados que tienen un contenido de insaturación residual en bloques de polidieno de menos del 5% en peso, preferiblemente menos del 1% en peso y más preferiblemente tan cercano a 0% como sea posible, de su contenido de insaturación original antes de hidrogenación. Un catalizador de titanio tal como se describió en la patente estadounidense 5,039,755, que se

incorpora aquí como referencia, también se puede utilizar en el proceso de hidrogenación.

Los copolímeros de bloque selectivamente hidrogenados finalmente aplicados también pueden consistir de mezclas de copolímeros de bloque lineal o de mezclas de copolímero de bloque lineal y copolímeros de bloque ramificado.

La poliolefina utilizada en las composiciones de la presente invención es preferiblemente polipropileno (PP) o polietileno (PE).

La poliolefina es preferiblemente un copolímero PP aleatorio, más preferiblemente un copolímero de polipropileno y etileno, con módulo de flexión más pequeño de 300 MPa (ASTM D-790).

Las resinas compatibles con el bloque (medio) de polibutadina hidrogenado se puede seleccionar del grupo que consiste de resinas de hidrocarburos C_5 y compatibles, resinas de hidrocarburos C_5 hidrogenadas, resinas C_5 estirenadas, resinas C_5-C_9 , resinas de terpeno estirenadas, resinas de hidrocarburo C_9 completamente

VS

hidrogenadas o parcialmente hidrogenadas, ésteres de rosinas, derivados de rosinas y mezclas de estos. Estas resinas son por ejemplo vendidas bajo las marcas "REGALITE", "REGALREZ", "ESCOREZ" y "ARKON". Una resina muy adecuada es "REGALITE" R-1125. El compuesto preferiblemente comprende desde 1 a 10% en peso de una resina compatible de bloque (medio).

Se apreciará que otro aspecto de la presente invención está formado por las películas monocapa o multicapa, obtenidas mediante procesamiento de las composiciones definidas anteriormente.

Un aspecto adicional de la presente invención es formado por los copolímeros de bloque específicos a ser utilizados en las composiciones para la elaboración de películas monocapa o multicapa.

Las composiciones de la presente invención pueden contener, si se desea, un plastificador. Sin embargo, como los plastificadores tienen la tendencia a migrar, su presencia debe ser típicamente evitada.

Otros ingredientes pueden ser incorporados dentro de las composiciones de acuerdo con la presente invención. Por ejemplo, las ayudas de procesamiento se pueden agregar o los colorantes, así como también los antioxidantes y otros ingredientes de estabilización para proteger los compuestos de la degradación inducida por calor, luz y el procesamiento o durante el almacenamiento.

Preparación de la composición

Ninguna limitación particular se impone sobre el proceso de preparación del compuesto de la presente invención. Por lo tanto, se puede utilizar cualquier proceso tal como los procesos mecánicamente mezclados: por ejemplo, un mezclador Banbury o un extrusor de tornillo gemelo suministrado con los elementos de mezcla adecuados, obteniendo de esta manera una mezcla íntima de los ingredientes.

Uso de la Composición

Las composiciones de acuerdo con la presente invención se pueden aplicar, por ejemplo, mediante

X
47

extrusión, para la preparación de las películas monocapa o multicapa.

La presente invención será descrita en lo sucesivo más específicamente con referencia a los siguientes ejemplos y ejemplos comparativos. Sin embargo, esta invención está limitada a estos ejemplos solamente. Incidentalmente, todas las designaciones de "parte" o "partes" y "%" serán utilizadas en los ejemplos siguientes significando parte o partes en peso a menos que se haga expresamente anotación. Las mediciones de las propiedades físicas fueron conducidas de acuerdo con los siguientes métodos.

Métodos de ensayo

Indice de flujo de fundición (MFR): ASTM D1238-95 (230°C, 2,16kg)

Propiedad extensible de acuerdo al ASTM D882-81
(ensayados sobre películas)

Tabla 1 (ingredientes)

Copolímeros de Bloque Estirénico:

48

Comp SBC A un SEBS lineal que tiene un contenido de dibloque de aproximadamente 30%; un PSC de 13,3%, un MW (PS) de aproximadamente 5,300; un MW cierto de aproximadamente 145,000 y un contenido de vinilo de 45%.

SBC B los SBS que tienen un contenido de dibloque de aproximadamente 30%; un PSC de 13,3%, un MW (PS) de aproximadamente 5.300; un MW cierto de aproximadamente 145,000 y un contenido de vinilo de 45%

Comp SBC C un SEBS lineal que tiene un PSC de 20,5%, un MW (PS) de aproximadamente 10,000; un MW cierto de aproximadamente 150,000 y un contenido de vinilo de 68%

SBS D un SEBS lineal que tiene un PSC de 21%, un MW (PS) de aproximadamente 7,000; un MW cierto de aproximadamente 110,000 y un contenido de vinilo de 74%.

Poliiolefinas:

Q100 F "ADFLEX" Q100F, un copolímero de polipropileno aleatorio que tiene un MFR de 0,6 g/10 min. y un módulo de 80 MPa.

Resinas compatibles de bloque medio:

R-1125 "REGALITE" R-1125; una resina de hidrocarburos C9 completamente hidrogenada.

ARKON P125 una resina de hidrocarburo C9 completamente hidrogenada.

EJEMPLOS 1-3

Las composiciones de acuerdo con la presente invención fueron preparadas sobre un extrusor de tornillo gemelo co-rotatorio Werner & Pfleiderer ZSK25 de 25 mm con 49 L/D. Los ingredientes de la tabla 1 fueron premezclados de acuerdo con las cantidades en la tabla 2 en un mezclador interno Papenmeier, y alimentado en un puerto de alimentación. Las hebras fueron enfriadas en un baño de agua y granuladas utilizando un cortador de hebra. Estos compuestos fueron utilizados para soplado de película sobre un equipo Plastik Maschinebau. (Los ingredientes también pueden ser alimentados directamente al sistema de alimentación de la línea de soplado de la película).

En la tabla 2 las propiedades son listadas de una película soplada monocapa (2*15 µm de grosor) producida con un índice de soplado de 2,4 utilizando un extrusor con un espacio de boquilla de un mm.

Conclusión

Todas estas formulaciones pueden ser exitosamente sopladas en películas monocapa. Estas películas no tienen punto de rendimiento en la gráfica tensil, mientras que la película Q100F Adflex pura lo tiene.

El ejemplo 2 tiene adicionalmente unas propiedades mecánicas, combinadas con baja anisotropía, lo cual es una ventaja para las aplicaciones donde la película es tensionada en las dos direcciones, como en las películas de envoltura de alimentos.

Se apreciará que las películas monocapa también pueden ser exitosamente aplicadas como una capa de núcleo en una película sándwich en combinación con capas externas de poliolefina o polímeros EVA como se ilustra en el ejemplo 4 y los ejemplos comparativos A y B.

Tabla 2 Propiedades de una película monocapa

Ejemplos	1		2		3	
Q100F	80		80		80	
SBC A	20					
SBC C					20	
SBC D			20			
Propiedades	MD	TD	MD	TD	MD	TD
Módulos 100% MPa	5,7	3,9	5,2	4,7	6,3	4,7
Módulos 300% MPa	9,5	4,9	6,8	5,8	10,1	6,3
Módulos 500% MPa	18,1	6,9	17,5	9,0	17,5	9,0
Resistencia Tensil MPa	22,5	18,5	21,1	18,0	26,8	24,0
Elongación en ruptura %	580	1000	920	1080	660	1010
Anisotropía en elongación en ruptura (TD/MD)	1,7		1,2		1,5	

Ejemplo 4

Una composición, que comprende 30% en peso de copolímero de bloque B (de acuerdo con la presente invención), 50% en peso de poli(propileno) aleatorio y 20% en peso de ARKON P125 (una resina compatible con los bloques de poli(butadieno) hidrogenados se prepararon con mezclar los ingredientes en un extrusor.

En un equipo de película de soplado se produjo una película multicapa que tiene dos capas exteriores de polímero EVA y una capa de núcleo de la composición anteriormente mencionada.

Las tres capas tenían la siguiente proporción:
1:1,5:1.

La película producida tuvo un grosor de 11 micrómetros y mostró las siguientes propiedades mecánicas:

Resistencia tensil	MD	32 MPa
	TD	32 MPa
Elongación en ruptura	MD	320%
	TD	470%

Así dicha película mostró una alta resistencia combinada con un bajo nivel de anisotropía.

Ejemplos comparativos A y B

Tres películas de capas similares fueron preparadas bajo las mismas condiciones, teniendo dos capas

exteriores de polímero EVA y una capa de núcleo derivada de composiciones como se enlista adelante.

- PP aleatorio

50% en peso
- A

Copolímero de bloque KRATON G-1657

30% en peso

Resina ARKON P125

20% en peso
- Y
- B

Copolímero de bloque KRATON G-1657

30% en peso

Resina ADFLEX Q100F

70% en peso

Las propiedades mecánicas de ambas películas producidas, que tienen un grosor de 11 micrómetros, se han listado adelante.

		Capa de núcleo A		Capa de núcleo B
Resistencia tensil	MD	27 MPa	MD	27 MPa
	TD	19 MPa	TD	18 MPa
Elongación en ruptura	MD	245%	MD	210%
	TD	860%	TD	580%

REIVINDICACIONES

1. Una composición para ser utilizada para la elaboración de películas mono o multicapa para aplicaciones de envoltura de alimentos que comprende desde 5 a 40% en peso de un copolímero de bloque estirénico, que tiene una estructura molecular de acuerdo con la fórmula general



en donde cada S independientemente es un bloque de polímero de estireno predominantemente y EB es un bloque de polímero hidrogenado de butadieno predominantemente, n es un entero igual o mayor de 2, y X es el residuo de un agente de acoplamiento, que tiene un contenido de poli(estireno) de desde 10 a 29% en peso y preferiblemente desde 17 a 24% en peso, que tiene bloques de poli(estireno) (S) de un peso molecular cierto en el rango de desde 6,000 a 9,000, que tiene un peso molecular cierto del copolímero del bloque completo en el rango desde 80,000 a 150,000 que tiene un grado de adición 1, 2 (contenido de vinilo) en el precursor del bloque de poli(butadieno) (EB) en el rango de desde 60 a 80%

✓✓-

(mol/mol), en donde el bloque EB tiene un grado de hidrogenación de al menos 80% y preferiblemente apenas 90% y en donde el dibloque S-EB opcionalmente ocurre en un contenido de máximo 20 moles % y preferiblemente máximo 10 moles %, una poliolefina en una cantidad de al menos 40% en peso y opcionalmente una resina que es compatible con los bloques de poli(butadieno) hidrogenados en una cantidad de desde 0 a 25% en peso, en donde todos los porcentajes en peso son con relación al peso de la composición completa.

2. Una composición de acuerdo a la reivindicación 1, en donde la poliolefina es un copolímero de propileno aleatorio con un módulo de flexión más pequeño que 300 MPa (ASTM D-790).

3. Una composición de acuerdo a una cualquiera de las reivindicaciones 1 y 2, en donde la poliolefina es copolímero de propileno y etileno, que tiene un módulo de flexión más pequeño de 300 MPa (ASTM-D-790).

④. Película mono o multicapa que comprende al menos una capa basada en una composición de acuerdo a una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3.

iso

#(A)

5. Un copolímero de bloque estirénico, en donde

i. el contenido de poli(estireno) (PSC) va desde 17 a 24% en peso,

ii. el copolímero de bloque estirénico tiene una estructura molecular de acuerdo a la fórmula general

$S - EB - S$ (1) o $(S - EB)_n X$ (2), en donde cada S independientemente es un polímero de bloque de estireno y EB es un bloque de polímero hidrogenado de butadieno, n es un entero igual mayor de 2, y X es el residuo de un agente acoplante,

iii. el peso molecular cierto de los bloques de poli(estireno) (S) están en el rango de 7,500 a 8,500,

iv. el peso molecular cierto del copolímero de bloque estirénico completo está en el rango de desde 80,000 a 150,000,

v. el grado de adición 1,2 (contenido de vinilo) en el precursor del lote (EB) de poli(butadieno) está en el rango de desde 60 a 80 (mol/mol),

vi. el bloque EB tiene una hidrogenación de al menos 80% y preferiblemente de al menos 90%, y

vii. un contenido S-EB de dibloque opcional de máximo 20 moles % y preferiblemente de máximo 10 moles %, con relación a la cantidad de copolímero de bloque total.

6. Un copolímero de bloque estirénico de acuerdo a la reivindicación 5 en donde el grado de hidrogenación del bloque EB es al menos 95%.

7. El copolímero de bloque estirénico de acuerdo a la reivindicación 5 en donde el grado de adición 1, 2 en el precursor de bloque EB está en el rango de desde 65 a 75%.

8. Un copolímero de bloque estirénico de acuerdo a una cualquiera de las reivindicaciones 5 a 7 en donde el peso molecular cierto del copolímero del bloque estirénico completo está en el rango de 100,000 a 120,000.

58
2

NTT : 800174089-2

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO

Folios: 58

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 04 - 66,295
FECHA : ABRIL 23 DE 2004

Radicacion : 04084709 00000000
Fecha (HR): 2004-04-30 17:03:07
Tramite : 011 PCT-PATENT 378 FASE INCI 411 PRESENTIN
Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

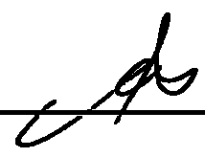
CONSIGNACION

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
CAVELIER ABOGADOS	CONSIGNACION	BANCO POPULAR	050-00110-6	73490085	23/08/2004	34,210,600.00

CONCEPTO

CANT. CONTABILITICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1 50005-01-01 SOLICITUDES	1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE IN	422,000.
	TOTAL :	\$ 422,000.00

SON: CUATROCIENTOS VEINTIDOS MIL PESOS

RESPONSABLE : 

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

Glo 14012-841-001-0

REQUISITOS NECESARIOS PARA PRESENTACION Y AGILIZACION DEL TRAMITE

	USUARIO	RADICADOR
PATENTE DE INVENCION	()	(X)
Indicación de que se solicita la concesión de una patente.	()	(X)
Datos de identificación del solicitante o de la persona que se presenta la solicitud.	()	(X)
Descripción de la invención.	()	()
Dibujos de ser estos pertinentes.	()	(X)
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 o 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:

Eduar Naranjo
 30-08-2004

Fecha:



2020
Bogotá, D.C.,

FOLIO 60

Doctor(a):
EMILIO FERRERO
Apoderado
KRATON POLYMERS RESEARCH B.V.

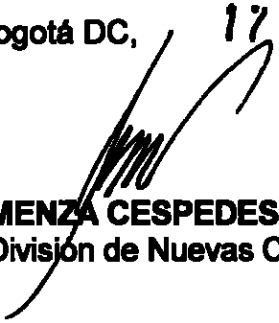
REFERENCIA:	Radicación N°	04- 84709
	Solicitud internacional	PCT/EP03/00278
	Fecha inicio fase nacional	31/08/2004
	Trámite	011
	Evento	379
	Actuación	416
	Oficio N°	1468
	Folios	001

Teniendo en cuenta que la solicitud de privilegio de patente que se tramita bajo el expediente indicado en la referencia, reúne los requisitos de forma establecidos en la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, el Tratado de Cooperación en Materia de Patentes (PCT), el Reglamento y la Circular Unica de la Superintendencia de Industria y Comercio, se envía el extracto de la solicitud a la Oficina de Comunicaciones para efecto de su publicación en la Gaceta de Propiedad Industrial.

Cumplase

Dado en Bogotá DC,

17 SET. 2004


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

202059