

2-2



Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

Delegatura de Propiedad Industrial

División de Nuevas Creaciones

PCT
SOLICITUD

PATENTE DE INVENCION

21. EXPEDIENTE No.

0484710

54. TITULO

COMPOSICIONES DE COPOLÍMERO DE BLOQUE QUE TIENEN PROPIEDADES

MECANICAS Y DE PROCESABILIDAD MEJORADAS Y COPOLIMEROS DE BLOQUE

ESTIRENICOS PARA SE USADOS EN ELLOS

51. CLASIFICACION INTERNACIONAL

C08L53/02

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

SUPERINTENDENCIA Y COMERCIO

Radicación : 04084710 00000000

Folios: 61

Fecha (MD): 2004-08-30 17:10:26

ción

Trámite : 011 PCT-PATENT 376 FASE INCI 411 PRESENTA

Dependencia: 2009 DIVISION DE MARCAS CREACIONES

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: Badhuysweg 3,
NL-1031 CM Amsterdam,
Holanda.

Domicilio: Amsterdam, Holanda.

IDENTIFICACIÓN

C.C. ☐

NIT ☐

C.E. ☐

Otro ☐

Cual

Número

3

**REPRESENTANTE
O APODERADO**

Nombre: **EMILIO FERRERO**

Dirección: **Carrera 4ª. No. 72-35**

Teléfono: **347 38 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/EP03/00277**

Fecha: **13 de Enero de 2003**

Publicación Internacional No. **WO 03/064527 A2**

Fecha: **7 de Agosto de 2003**

6

Título (54)

**COMPOSICIONES DE COPOLÍMERO DE BLOQUE QUE TIENEN PROPIEDADES
MECÁNICAS Y DE PROCESABILIDAD MEJORADAS Y COPOLÍMEROS DE BL QUE
ESTIRÉNICOS PARA SER USADOS EN ELLOS**

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
02079638.9**

9

Comprobante de pago No.: 04 - 66.296

Fecha: 23 de Agosto de 2004

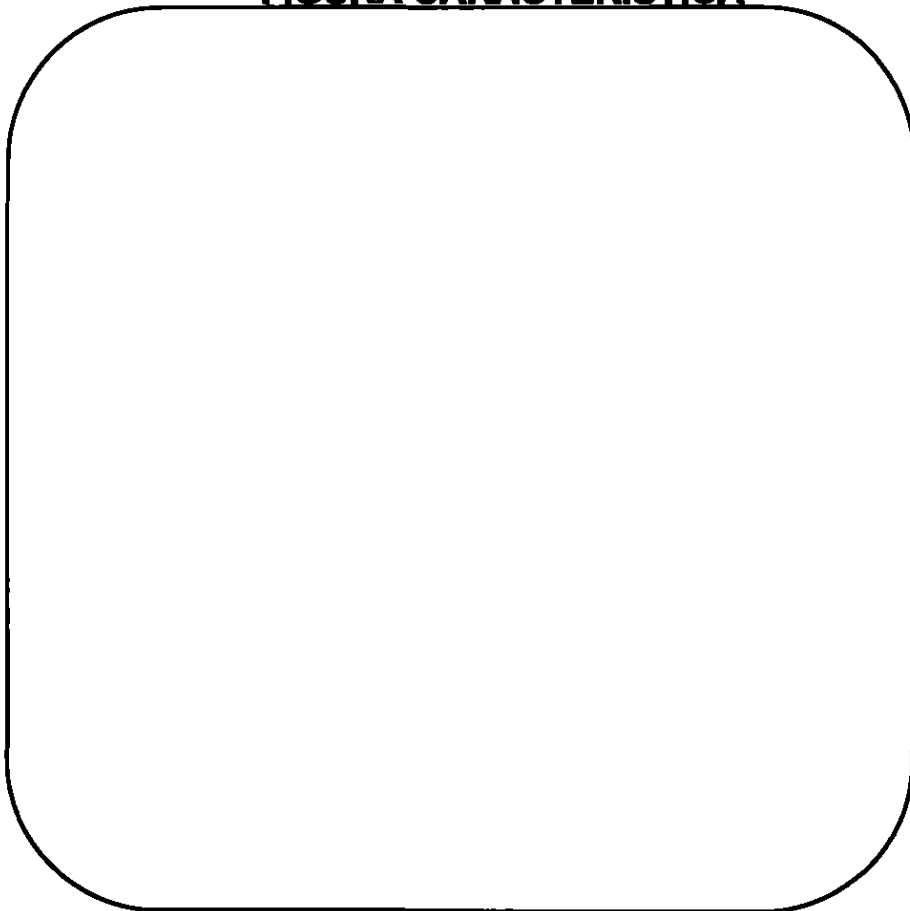
10

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 FERRERO

FIRMA :

C.C. 438.019 de Usaquén T.P. 31.929

PRP

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 Badhulaweg, 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, 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 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 (confirimos) poder a los abogados arriba nombrados, para obtener la protección de mi (nuestra) propiedad industrial y contra la competencia desleal, a cuyo efecto autorizo (emos) 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 mere fact of its exercise will suffice. The exercise of the representation by the first, second or third alternates in their turn shall end at such time.

In addition, we grant a Power of Attorney in favor of the above-named attorneys-at-law so that they may obtain the protection of my (our) industrial property and against the unfair competition, for which purpose I (we) authorize the said attorneys to represent me (us) before any authorities or persons, with or without jurisdiction, specially 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 services marks, slogans, commercial names, trade emblems, domain names, trade names, varieties and denominations of origin; their renewal, 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, opposition, or observations, administrative or Court cancellation, nullity, infringement, precautionary measures, action for writ mandamus, the protection of trademarks, the protection of

la protección de secretos industriales, y en general los juicios civiles, penales, administrativos o contenciosos 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, desistir, cancelar, recibir, renunciar, y ratificar los actos de agnos oficiales.

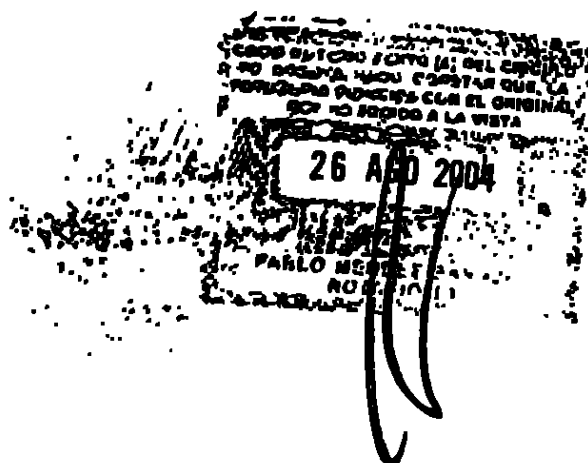
the civil, penal, and administrative suits relating to these rights, actions and suits instituted by me (us) or against me (us). And that in all the above matters they may substitute this Power of Attorney, compromise, conciliate, admit the facts of the case, desist, cancel, receive, resign, and ratify 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

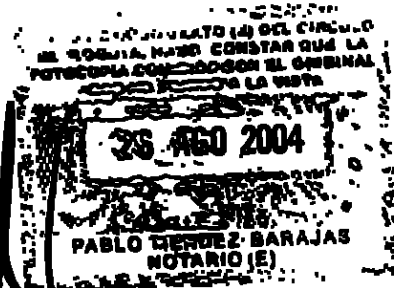
5. at _____
6. the _____
7. by _____
8. No. _____
9. Seal/stamp _____
10. Signature _____

CC NOTARIADO EN EL CIRCULO
NOTARIA, HAGO CONSTAR QUE LA
FOTOCOPIA CONFORME CON EL ORIGINAL
QUE SE LE PRESENTA A LA VISTA
26 AGO 2004
PABLO MENDOZA HERRERA
NOTARIO

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.pdf.nl.

A P O S T I L L E

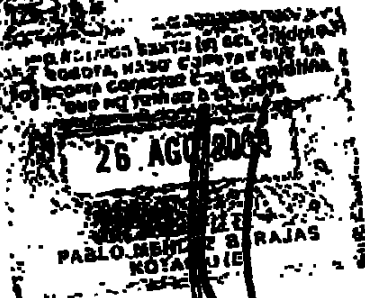
(Convention de La Haye du 5 octobre 1961)

1. País: Países Bajos
2. El presente documento público
3. ha sido firmado por Mr. A.A. Gallas
4. quien actúa en calidad de notario en 's-Gravenhage
5. 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 No. 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.** y la capacidad legal de M.C.J.A. Kortekaas (Apoderado Especial) para otorgar el documento anterior.

Visto por mí, Sr. Robbert Alexander Gallas, notario público, 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
TRADUCCIÓN 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
25 AGO 25 P 12:28
JCS
JEFE DE LEGALIZACIONES
BOGOTÁ D.C.

MINISTERIO DE
RELACIONES EXTERIORES

25 5 5 4 19

Maria Mercedes

CUYA FIRMA APARECE EN EL
DOCUMENTO PRESENTE
LAS FUNCIONES DE

COMO NOTARIO SEXTO DEL CIRCULO DE SANTA
BOGOTÁ, HAGO CONSTAR QUE LA
FIRMA CONCORDA CON EL ORIGINAL
QUE SE PRESENTA A LA OFICINA
25 AGO 2004

COMO NOTARIO SEXTO DEL CIRCULO DE SANTA
BOGOTÁ, HAGO CONSTAR QUE LA(S) FIRMA(S)
Maria Mercedes
[Signature]
CONCORDA(N) CON LA FIRMA REGISTRADA POR
EL (ELLOS) EN ESTA NOTARIA
SANTA FE DE BOGOTÁ 25 AGO 2004

PAOLO MENDEZ
SARAJAS

CAVELIER

374

ABOGADOS
EDIFICIO SISKI
CARRERA 4a N° 72-36
BOGOTÁ, 8 - COLOMBIA

CESION

Yo, (nosotros) abajo firmado (s)

domiciliado(s) en

CAI KRATON Polymers Research S.A
Monnet Centre
Avenue Jean Monnet 1 1348 Ottignies
Louvain-La-Neuve Belgique.

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

COPOLIMEROS DE BLOQUE QUE POSEEN
PROPIEDADES MECANICAS Y PROCESABILIDAD
MEJORADAS, Y COPOLIMERO ESTIRENICO
DE BLOQUE PARA SER USADO EN ELAS.

declaro(amos) así mismo que cedo(amos) 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.

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

en/in BELGIUM

Firma

KRATON

Polymers

ASSIGNMENT

I (we), the undersigned

Gert Joly

Jaak Lodewijk Moerenhout

Catherine Augusta Louis Maris

Sonja Marie Oosterbosch

of

KRATON Polymers Research S.A.

Monnet 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/EP03/00277: BLOCKCOPOLYMER COMPOSITIONS, HAVING
IMPROVED MECHANICAL PROPERTIES AND PROCESSABILITY AND
STYRENIC BLOCKCOPOLYMER TO BE USED IN THEM.

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:

20

AUTENTICACION NOTARIAL (INDIVIDUO)

NOTARIAL AUTHENTICATION (INDIVIDUAL)

A los _____ días del mes de _____ de
2000 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.

On this _____ day of _____ 2000
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

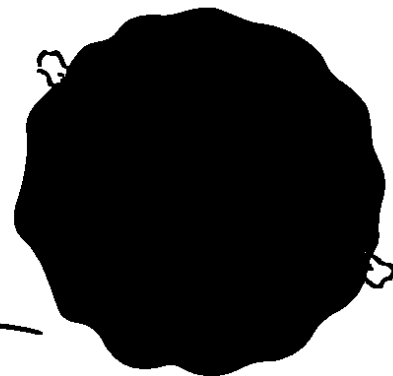
5. at 6. the
7. by
8. No.
9. Seal/stamp 10. Signature

.....

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 Marls, 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)

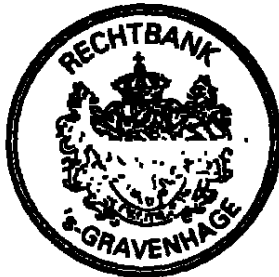
1. Country: THE NETHERLANDS
This public document
2. has been signed by mr.R.A.Gallas
3. acting in the capacity of notary at 's-Gravenhage
4. bears the seal/stamp of aforesaid notary

Certified

5. at 's-GRAVENHAGE 6. the 19 december 2003
7. by the registrar of the court (rechtbank)
8. no. 2003-4648
9. Seal/stamp:

10. Signature:

[Handwritten signature]
CHERTOG



TRADUCCIÓN OFICIAL No. 06.01/04 realizada por Diego Vargas, Traductor Oficial, Resolución No. 0001 de 1999 del Ministerio de Justicia, registrado ante el Ministerio de Relaciones Exteriores de Colombia.

A continuación se traducen los sellos y legalizaciones de un documento de Cesión escrito en inglés y español por medio del cual Gert Joly, Jaak Lodewijk Moerenhout, Catherine 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, Bélgica, declaran bajo juramento ser únicos y verdaderos inventores de la invención: PCT/EP03/00277: COPOLÍMEROS DE BLOQUE QUE POSEEN PROPIEDADES MECÁNICAS Y PROCESABILIDAD MEJORADAS, Y COPOLÍMERO ESTIRÉNICO DE BLOQUE PARA SER USADO EN ELLAS y declaran así mismo que ceden y transfieren, sin limitación, a favor de KRATON Polymers Research B.V. una sociedad constituida y existente de conformidad con las leyes de HOLANDA domiciliada en Ámsterdam, Holanda, todos los derechos inherentes a dicha invención y que dicha Compañía queda facultada para solicitar a su nombre la patente de invención correspondiente en la República de Colombia. Dado y firmado hoy 12 de Diciembre en Louvain-La-Neuve, Bélgica.

Gert Joly	Firma	<i>Firma Ilegible</i>
Jaak Lodewijk Moerenhout	Firma	<i>Firma Ilegible</i>
Catherine Augusta Louis Maris	Firma	<i>Firma Ilegible</i>
Sonja Marie Oosterbosch	Firma	<i>Firma Ilegible</i>

Sello Corporativo

(Anexo)

JH

Examinado por mí, el Señor Robbert Alexander Gallas, Notario Público ejerciendo en La Haya, para la autenticación de las firmas en el documento adjunto de:

- El señor Gert Johan Joly, nacido el dos de octubre de mil novecientos sesenta y nueve en Ukkel, Bélgica, residente en Leuven, Bélgica, portador de la tarjeta de identidad belga 143.0166412.61; y
- El señor Jaak Lodewijk Moerenhout, nacido el veintidós de septiembre de mil novecientos cincuenta en Oudergem, Bélgica, residente en Overnise, Bélgica, portador de la tarjeta de identidad belga número 108.0036022.95
- La señora Catherine Augusta Louis Maris, nacida el dos de julio de mil novecientos sesenta y seis en Dural, Bélgica, residente en Watermael-Boitsfort, Bélgica, portadora de la tarjeta de identidad belga número 087.0040407.71; y
- La señora Sonja Maria Ooterbosch, nacida el veintidós de enero de mil novecientos sesenta y seis en Hasselt, Bélgica, residente en Sint-Truiden, Bélgica, portadora de la tarjeta de identidad belga número 476.0022882.30,

La Haya, diecisiete de diciembre de dos mil tres.

Sello Notarial: Sr. R.A. GALLAS NOTARIS TE 's-GRAVENHAGE

Firma Ilegible

Sello de oblea ilegible

Todas las instrucciones se realizan basadas en un acuerdo, como lo establece en la Sección 400 del Libro 7 del Código Civil Holandés por parte de Pels Rijcken & Droogleever Fortuijn, una sociedad conformada por sociedades privadas de responsabilidad limitada. El acuerdo está sujeto a

12

términos comerciales registrados ante el Tribunal del Distrito en La Haya.
Se incluye una limitación de responsabilidad en estos términos
comerciales. Los términos comerciales serán suministrados a petición.
Estos también pueden ser consultados en www.prdf.nl.

(RESPALDO)

A P O S T I L L A

(Convention de La Haye du 5 octobre 1961)

1. País: HOLANDA

Este documento público

2. ha sido firmado por el Señor R.A. Gallas

3. actuando en calidad de Notario en 's-Gravenhage

4. lleva el sello/estampilla del susodicho Notario

Certificado

5. en 's-Gravenhage 6. el 19 de Diciembre de 2003

7. por el Registrador de la Corte (rechtbank)

8. No. 2003-4045

9. Sello/Estampilla 10. Firma

Sello

S. Petronilia

Firma Ilegible

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

DVZ/ID-005213/WPCL002G/COLO 14012-841-002-8

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

NO SE ASUME
RESPONSABILIDAD DEL TEXTO

2004 JAN -8 P 1:42

Diego Vargas
OFFICE OF THE
NOTARY PUBLIC

ANULADO

401442

Diego Vargas
OFFICE OF THE
NOTARY PUBLIC
LAS VEGAS

NOTARIO SEXTO DEL CIRCULO DE SANTO
DIEGO CONTRA EL LAIS FAIS

Diego Vargas

CON LA FIRMA REGISTRADA POR
(SELLOS) EN ESTA NOTARIA
SANTO DUCOTA. 8 DE ENE 2004



(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau



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

PCT

(10) International Publication Number
WO 03/064527/A2

(51) International Patent Classification⁷: C08L 53/02, C08F 297/04

(74) Agents: KRATON POLYMERS RESEARCH B.V., KORTEKAAS, Marcel et al.; Legal Department, Badhuilweg, 3, NL-1031 CM Amsterdam (NL).

(21) International Application Number: PCT/EP03/00277

(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) EP
02079638.9 24 October 2002 (24.10.2002) EP

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

(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, GR, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, 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, KH, 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).

(72) Inventors; and
(75) Inventors/Applicants (for US only): JOLY, Gert, Johan [BE/BE]; av. Jean Monnet, 1, B-1348 Outignies-Louvain-la-Neuve (BE). MARIS, Catherine, Augusta, Louis [BE/BE]; av. Jean Monnet, 1, B-1348 Outignies-Louvain-la-Neuve (BE). MOERENHOUT, Jaak, Lodewijk [BE/BE]; av. Jean Monnet, 1, B-1348 Outignies-Louvain-la-Neuve (BE). OOSTERBOSCH, Sonja, Marie [BE/BE]; av. Jean Monnet, 1, B-1348 Outignies-Louvain-la-Neuve (BE).

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.

(54) Title: BLOCKCOPOLYMER COMPOSITIONS, HAVING IMPROVED MECHANICAL PROPERTIES AND PROCESSABILITY AND STYRENIC BLOCKCOPOLYMER TO BE USED THEREIN

(57) Abstract: A composition to be used for the manufacture of fibers, filaments, melt blown or spun bond non-wovens or cast or blown films, comprising at least 50 wt% of a styrenic block copolymer; a polyolefin in an amount of from 10 to 30 wt%; a resin which is compatible with the poly(styrene) blocks in the styrenic block copolymer in an amount of at least 5 wt%, and a resin which is compatible with the hydrogenated polybutadiene blocks in the styrenic block copolymer an amount of at least 3 wt%, wherein all weight percentages are relative to the weight of the complete composition; styrenic block copolymers to be used therein; and fibers, melt blown or spun bond non-wovens or cast or blown films prepared from it.

WO 03/064527 A2

BLOCKCOPOLYMER COMPOSITIONS, HAVING IMPROVED MECHANICAL
PROPERTIES AND PROCESSABILITY AND STYRENIC BLOCKCOPOLYMER
TO BE USED IN THEM.

Field of the invention

The invention relates to blockcopolymer compositions with improved mechanical properties and processability and to modified styrenic blockcopolymer to be used in them.

In particular, the invention relates to compositions comprising a modified hydrogenated styrene butadiene blockcopolymer, to be used for the manufacture of fibers, filaments, melt blown or spun bond non-wovens or cast or blown films.

Background of the Invention

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 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 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 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 properties in personal hygiene applications (fibers, filaments, non-wovens or cast or blown films).

Summary of the invention

Accordingly a composition is provided, which can be used for the manufacture of fibers, filaments, melt blown or spun bond non-wovens or cast or blown films, comprising at least 50 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 a poly(styrene) content in the range of from 10 to 29% by weight (wt%), 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 and preferably from 7,000 to 8,500, 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 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

16

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 from 10 to 30 wt%; a resin which is compatible with the poly(styrene) blocks in an amount of at least 5 wt%, and a resin which is compatible with the hydrogenated polybutadiene blocks in an amount of at least 3 wt%, wherein all weight percentages are relative to the weight of the complete composition.

10 In addition modified styrenic block copolymers are provided which have been found to be in particular suitable in the compositions for the manufacture of fibers, filaments and melt blown or spun bond non-wovens or cast or blown films. Said products are applied for personal hygiene applications.

15 Accordingly styrenic block copolymers are provided to be used in compositions for the manufacture of fibers, filaments, melt blown or spun bond non-wovens, wherein
20 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



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,
25 iii. the apparent molecular weight of the poly(styrene) blocks (S) is in the range of from 7,000 to 8,500,
30 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 precursor poly (butadiene) block (EB) precursor is in the
35 range of from 60 to 80 (mole/mole),

17

- vi. the block EB has a hydrogenation degree 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

Compositions according to the present invention comprise at least 50 wt% of at least one block copolymer, derived from predominantly styrene and predominantly butadiene.

Preferably said compositions comprise said block copolymer(s) in weight proportions of from 50 to 70 wt% and more preferably from 55 to 65 wt%.

Said compositions comprise in addition to the block copolymer a polyolefin in a weight proportion of from 10 to 30 wt% and preferably of from 15 to 20 wt%; a polystyrene block compatible resin in a weight proportion of at least 5 wt% and preferably of from 5 to 15 wt% and more preferably from 8 to 12 wt%; and at least 3 wt% of a hydrogenated polybutadiene compatible resin, preferably of from 3 to 10 wt% and more preferably of from 5 to 10 wt%, relative to the weight of the total composition.

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 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 polystyrene blocks can consist of structurally related comonomers such as alpha-methyl styrene, p-methyl

18

styrene, o-methyl styrene, p-test.butyl styrene, dimethyl styrene and vinyl naphthalene, or butadiene.

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

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

10 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



15 wherein each S independently is a polymer block predominantly styrene, and EB is a hydrogenated polymer block of predominantly butadiene, having a hydrogenation degree of at least 80%, preferably at least 90% and more preferably more than 95%, wherein n is an integer equal
20 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 7,000 to 8,500.

25 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
30 range of 65 to 75%.

35 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) 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)).

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

10 It will be appreciated that block copolymers, prepared by means of coupling of living diblock 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 the total block copolymer).

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

20 As examples of the coupling agent may be mentioned 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;

25 halogenated silicon coupling agents such as dichlorosilane, monomethyldichlorosilane, dimethyldichlorosilane, diethyldichlorosilane, monobutyldichlorosilane, dibutyldichlorosilane, monohexyldichlorosilane, dihexyldichlorosilane,

30 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

35 dichloroethane, dibromoethane, methylene chloride

dibromomethane, dichloropropane, dibromopropane, chloroform, trichloroethane, trichloropropane and tribromopropane; halogenated aromatic compounds such as dibromobenzene; epoxy compounds such as the diglycidyl 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, dibromobenzene, tetramethoxysilane and dimethyldichlorosilane are 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-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 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.

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 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 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 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 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, 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 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 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 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 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 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.

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), more preferably a high MFR PP (i.e., having a melt flow rate as determined at 230 °C/2.16 kg, in accordance to ASTM D1238-95 of greater than 400 gr/10 min.). Suitable polyolefins having an MFR of about 800 gr/10 min are "VALTEC" HH442 or "MOPLEN" HF568 by Basell (trademarks), "BORFLOW" HL508 by Borealis and "MIRAEPOL PA189V" by PolyMirae (trademarks). The polyolefin is preferably used in an amount of from 15 to 25 %w (on the total compound).

The polystyrene block compatible resin may be selected from the group consisting of coumarone-indene resin, polyindene resin, poly(methyl indene) resin, polystyrene resin, vinyltoluene-alpha-methylstyrene resin, alpha-methylstyrene resin and polyphenylene ether, in particular poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene ether). Such resins are e.g. sold under the trademarks "HERCURES", "ENDEX", "KRISTALLEX", "NEVCHEM" and "PICCOTEX". A very suitable resin is "KRISTALLEX" F-100. The compound preferably comprises from 8 to 12 %w of the polystyrene block compatible resin.

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 .
5 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 5 to 10 %w of the (mid)block compatible resin.

10 It will be appreciated that another aspect of the present invention is formed by the fibers, filaments, melt blown or spun bond non-wovens or cast or blown films, obtained by processing the hereinbefore defined compositions.

15 A further aspect of the present invention is formed by the specific block copolymers to be used in the compositions for the manufacture of fibers, filaments, melt blown or spun bond non-wovens or cast or blown films.

20 The compositions of the embodiments may contain a plasticizer. However, as plasticizers have the tendency to migrate, their presence is typically to be avoided.

Other ingredients may be incorporated into the compositions according to the present invention. For
25 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.

Preparation of the composition

30 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 a twin-screw extruder provided with adequate mixing

2X

elements, thereby obtaining an intimate mixture of the ingredients.

Use of the composition

5 Compositions according to the present invention may be applied, e.g. by extrusion, for the preparation of fibers, filaments and melt blown or spun bond non-wovens or cast or blown films.

10 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
15 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 on fibers:
- 20 • hysteresis: strands produced by melt index tester are clamped in a mechanical tester (Zwick). Strands are elongated to 150% extension at a speed of 100 mm/sec (load step), and immediately relaxed to zero force (unload step). A second cycle follows right after
25 the first one. Forces at 50 and 100% elongation are recorded for the first cycle. Hysteresis is measured as the difference in energy between the load and the unload step. Permanent set is measured as the difference between the original sample length of the
30 first cycle (force equals zero) and the sample length before the second cycle (force equals zero).
- stress-relaxation: strands produced by melt index tester are clamped in a mechanical tester (Zwick). Strands are elongated to 50% extension, in a hot-air

oven at 40°C. The samples are held in that position for 2 hrs. The force decay is measured. The stress-relaxation is expressed as the ratio between the final force and the initial force (equaling the percentage of retained stress).

- 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	A linear SEBS having a PSC of 21 %, a MW (PS) of about 8,000; an apparent MW of about 115,000 and a vinyl content of 65 %
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 comp	A linear SEBS having a PSC of 30 %, a MW (PS) of about 7,000; an apparent MW of about 80,000 and a vinyl content of 40 %
Polyolefins:	
HF568X	"VALTEC" HH442H or "MOPLEN" HF568X, a PP having an MFR of 800 g/10 min and a Modulus of 1500 MPa
PA189V	"MiraePol" PA189V, a PP having an MRF of 900 g/10 min
Endblock compatible resins:	
F-100	"KRISTALLEX" F-100; an alpha-methylstyrene resin
Midblock compatible resins	
R-1125	"REGALITE" R-1125; a fully hydrogenated C9 hydrocarbon resin

EXAMPLES 1 - 6

Compositions for the preparation of fibers, non-wovens use 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.

Strands were prepared with a Gottfert melt index tester as described in ASTM D-1238-95. The mechanical properties of these strands were measured, and the results are included in Table 2.

Table 2 composition

Examples	1	2	3	4	5	6
SBC A comp						65
SBC B	60	65	65			
SBC C comp					65	
SBC D comp				65		
HF568x	20	15	20	20	20	20
F-100	10	10	10	10	10	10
R-1125	10	10	5	5	5	5
<u>Properties</u>						
MFR (g/10 min)	49	37	30	27	11	1.5
Stress Relaxation (%)	n.m	42	40	38	41	56
Permanent Set (%)	17	12	14	24	23	11
Modulus 50%	3.17	2.32	3.18	2.64	4.31	2.16

27

Conclusion:

- The compound of Example 3 is based on the right polymer at the right amount. Accordingly, it has the right balance of properties. On the other hand, the compound of Example 1 has a very high MFR and a high modulus, but a permanent set that is too high. The compound of Example 2 has a good MFR and elasticity (stress-relaxation and permanent set), but a high flow and a too low modulus.
- 10 In Example 4 the composition has a good flow, but a too low modulus and no elasticity (bad hysteresis and stress-relaxation).
- 15 In Example 5 the composition has a very high modulus, a too low flow, and no elasticity (bad hysteresis; the stress-relaxation is acceptable).
- In Example 6, the composition shows a very good elasticity (hysteresis and stress-relaxation) but a too low modulus and a very poor flow.

C L A I M S

1. A composition to be used for the manufacture of fibers, filaments, melt blown or spun bond non-wovens or cast or blown films, comprising at least 50 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 agent, having a poly(styrene) content in the range of from 10 to 29% by weight (wt%), 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 and preferably from 7,000 to 8,500, 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 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 from 10 to 30 wt%; a resin which is compatible with the poly(styrene) blocks in an amount of at least 5 wt%, and a resin which is compatible with the hydrogenated polybutadiene blocks in an amount of at least 3 wt%, wherein all weight percentages are relative to the weight of the complete composition.
- 15 20 25 30
2. A composition according to claim 1, wherein the polyolefin is a polypropylene having a melt flow rate greater than 400 gr/10 min (according to ASTM D1238-95).

3. Composition according to any one of claims 1 or 2, wherein the block EB of the block copolymer has a hydrogenation degree of at least 95%.
4. Composition according to any one of claims 1 to 3 wherein the EB block precursor has an 1,2-addition degree (vinyl content) in the range of from 65 to 75%.
5. Composition according to any one of claims 1 to 4, wherein any S-EB diblock occurs in a content of at most 10 mole%, relative to the total block copolymer amount.
- 10 6. Fibers, filaments, melt blown or spun bond non-wovens or cast or blown films, derived from a composition according to any one of claims 1 to 5.
7. A styrenic block copolymer, wherein
- 15 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
- $$S - EB - S \text{ (1) or } (S - EB)_n X \text{ (2),}$$
- wherein each S independently is a polymer block of styrene and EB is a hydrogenated polymer block of
- 20 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 7,000 to 8,500,
- 25 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 precursor poly (butadiene) block (EB) precursor is in the
- 30 range of from 60 to 80 (mole/mole),
- vi. the block EB has a hydrogenation degree 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
- 35 total block copolymer amount.

8. A styrenic block copolymer according to claim 7 wherein the hydrogenation degree of the EB block is at least 95%.
- 5 9. A styrenic block copolymer according to claim 7 wherein the 1,2-addition degree in the EB block is in the range of from 65 to 75%.
- 10 10. A styrenic block copolymer according to any one of claims 7 to 9 wherein the apparent molecular weight of the styrenic block copolymer is in the range from 100,000 to 120.000.

COMPOSICIONES DE COPOLÍMEROS DE BLOQUE, QUE TIENEN
PROPIEDADES MECÁNICAS MEJORADAS Y PROCESABILIDAD Y
COPOLÍMEROS DE BLOQUE ESTIRÉNICOS
PARA SER USADOS EN ELLOS

Campo de la Invención

La invención se relaciona con composiciones de copolímero de bloque con propiedades mecánicas y procesabilidad mejoradas y para copolímeros de bloques estirénicos modificados para ser usados en ellos.

En particular, la invención se relaciona con composiciones que comprende un copolímero de bloque de estireno butadieno hidrogenado modificados, para ser ^{Introducción} usados en la fabricación de fibras, filamentos, no tejidos por fusión soplados o hilados por pegado o películas tendidas o sopladas.

Antecedentes de la Invención

Los compuestos elastoméricos que pueden ser fácilmente extruidos, hilados o soplados por fusión y convertidos en

fibras o películas elásticas que tienen una baja resistencia a la relajación, baja histéresis o endurecimiento permanente, y una alta energía recuperable se describen en las patentes estadounidense Nos. 4,663,220, 4,789,699, 4,970,259, 5,093,422, 5,705,556 y muchas otras. Las fibras o películas elastoméricas son útiles para fabricar una variedad de aplicaciones tales como cintas de cintura para pañales y telas no tejidas.

Los copolímeros de bloque elastomérico de poliestireno-poli(etileno-butileno)-poliestireno han sido ensamblados con otros materiales tales, como por ejemplo, poliolefinas y resinas espesantes para formar composiciones elastoméricas extruibles que pueden ser extruidas más fácilmente y convertidas en fibras o películas elásticas que tienen un procesamiento y/o propiedades de pegado mejoradas. Los procesos para fabricar películas extruidas fundidas, películas sopladas por extrusión, fibras extruidas, filamentos, no tejidos y similares tienen altos requerimientos alrededor de la viscosidad del compuesto. Al mismo tiempo, las aplicaciones de estos extrudados en higiene personal, envolturas para alimentos, y similares resulta en requerimientos asringentes sobre el comportamiento

mecánico; una combinación de rigidez (alto módulo), y elasticidad excelente (una resistencia a la relajación y baja histéresis y endurecimiento permanente) de requieren. Uno de los grandes retos en este campo es encontrar un buen balance entre el flujo/viscosidad y las propiedades mecánicas mencionadas anteriormente.

En un objeto e la presente invención suministrar composiciones que tengan un balance excelente de propiedades en aplicaciones para higiene personal (fibras, filamentos, no tejidos o películas fundidas o sopladas).

Resumen de la Invención

De acuerdo a lo anterior se suministra una composición, que pueda ser usada para la fabricación de fibras, filamentos, no tejidos soplados por fusión o pegados por hilado o películas fundidas o sopladas, que comprende por lo menos 50% en peso de un copolímero de bloque estirénico que tiene una estructura molecular de acuerdo con 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 predominantemente y EB es un bloque de

polímero hidrogenado de butadieno predominantemente, n es un entero igual a o mayor que 2, y X es el residuo de un agente de acoplamiento, que tiene un contenido de poli(estireno) en el rango entre 10 a 29% en peso (% en peso), preferiblemente entre 17 a 24% en peso, que tiene bloques de poli(estireno) (S) de un peso molecular aparente en el rango entre 6.000 a 9.000 y preferiblemente entre 7.000 a 8.500, que tiene un peso molecular aparente de el copolímero de bloque completo en el rango entre 80.000 a 150.000, que tiene un grado 1,2 de adición (contenido de vinilo), en el precursor del bloque de poli(butadieno) (EB) en el rango entre 60 a 80% (mol/mol), en donde el bloque EB tiene un grado de hidrogenación de por lo menos 80% y preferiblemente por lo menos 90%, y en donde el dibloque S - EB ocurre opcionalmente en un contenido a lo sumo de 20% en moles y preferiblemente a lo sumo de 10% en moles; una poliolefina en una cantidad entre 10 a 30% en peso,; una resina que es compatible con los bloques de poli(estireno) en una cantidad de por lo menos 5% en peso, y una resina que es compatible con los bloques de polibutadieno hidrogenado en una cantidad de por lo menos 3% en peso, en donde todos los porcentajes en peso son relativos al peso de la composición completa.

polímero de
butadieno
hidrogenado?

Reducción!

En adición los copolímeros del bloque estirénico modificados que son suministrados se ha encontrado que son adecuados en particular en las composiciones para la fabricación de fibras, filamentos y no tejidos soplados por fusión o pegados por hilado o películas fundidas o sopladas. Dichos productos son aplicados para aplicaciones de higiene personal.

De acuerdo a lo anterior los copolímeros de bloque estirénico son suministrados para ser usados en composiciones para la fabricación de fibras, filamentos, no tejidos soplados por fusión o pegados por hilado, en donde

i. El contenido del poli(estireno) (PSC) es entre 17 a 24% en peso,

ii. El copolímero del bloque estirénico tiene una estructura molecular de acuerdo con las fórmulas generales $S - EB - S$ (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 o mayor que 2, y X es el residuo de un agente de acoplamiento

iii. El peso molecular aparente de los bloques de poli(estireno) (S) están en el rango entre 7.000 a 8.500,

iv. El peso molecular aparente del copolímero de bloque estirénico completo está en el rango entre 80.000 a 150.000,

v. El grado 1,2 de adición (contenido de vinilo) en el bloque de poli(butadieno) como precursor (EB) está en el rango entre 60 a 80% (mol/mol),

vi. El bloque EB tiene un grado de hidrogenación de por lo menos 80% y preferiblemente de por lo menos 90%, y

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

Descripción Detallada de la Invención

Las composiciones de acuerdo con la presente invención ^{Redacción} comprende ^{comprende} por lo menos 50% en peso de por lo menos un copolímero de bloque, derivado de estireno predominantemente y butadieno predominantemente.

Preferiblemente dicha composiciones comprenden dichos copolímeros de bloque en proporciones en peso entre 50 a 70% en peso y más preferiblemente entre 55 a 65% en peso.

Dichas composiciones comprenden en adición al copolímero de bloque una poliolefina en una proporción de peso entre 10 a 30% en peso y preferiblemente entre 15 a 20% en peso; una resina compatible con el bloque de poliestireno en una proporción de peso de por lo menos 5% en peso y preferiblemente entre 5 a 15% en peso y más preferiblemente entre 8 a 12% en peso; y por lo menos 3% en peso de una resina compatible con polibutadieno hidrogenado, preferiblemente entre 3 a 10% en peso y más preferiblemente 5 a 10% en peso, en relación con el peso de la composición total.

Con los términos "estireno predominantemente" y "butadieno predominantemente" respectivamente, como se usa a lo largo de la especificación, se quiere significar que para los bloques respectivos que van a ser preparados, estireno sustancialmente puro o mezclas que comprende por lo menos 95% en peso de estireno y cantidades menores de otros comonomeros pueden ser usados, y butadieno sustancialmente puro o mezclas que comprenden por lo menos 95% en peso de butadieno y cantidades menores de otros comonomeros, pueden ser usadas.

Debería
ir
en
reivindic.

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

Las proporciones menores de otros comonomeros en el bloque de poli(butadieno) puede consistir de isopreno o estireno.

Sin embargo, los copolímeros de bloque preferidos a ser aplicados de acuerdo con la presente invención, contienen Redacción 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.

Éste tiene una estructura representada por las siguientes fórmulas generales



En donde cada S independientemente es un bloque de polímero de estireno predominantemente, y EB es un bloque de polímero hidrogenado de butadieno predominantemente, que tiene un grado de hidrogenación de por lo menos 80%, preferiblemente por lo menos 90% y más preferiblemente más del 95%, en donde n es un entero igual o mayor a 2 y X es el residuo de un agente de acoplamiento.

Los bloques de polímero S tienen un peso molecular aparente en el rango entre 6.000 a 9.000 y preferiblemente entre 7.000 a 8.500.

En los copolímeros de bloque de acuerdo con la presente invención, el PSC está en el rango de 10 a 29% en peso preferiblemente 17 a 24% en peso con base en el copolímero del bloque total. La adición 1,2 (contenido de vinilo) en el precursor de bloque medio está en el rango entre 60 a 80% preferiblemente en el rango entre 65 a 75%. Redacción

Los copolímeros de bloque completos e acuerdo con la presente invención tienen cada uno preferiblemente un peso molecular aparente total (Mp, determinado por la cromatografía de permeación de gel y expresados en términos de poliestireno) en el rango entre 80.000 a 150.000, preferiblemente entre 100.000 a 120.000 (usando el método descrito por J.R. Runyon et al en J. Polym. Sci., 13, 2359 (1969)). Redacción

Los copolímeros de bloque de acuerdo con la presente invención pueden ser hechas por ejemplo por medio de acoplar copolímeros de dibloque vivientes preparados por

polimerización aniónica con un agente de acoplamiento o por polimerización secuencial. Esta última es la preferida.

Como podrá apreciarse los copolímeros de bloque, preparados por medios de acoplamiento de copolímeros de dibloque vivientes por medio de un agente de acoplamiento y la terminación de los copolímeros de bloque vivientes restantes, finalmente contendrán cantidades pequeñas (es decir menos de 20% en moles y preferiblemente menos de 10% en moles) del copolímero de dibloque, que tienen los mismos bloques S (% de moles en relación al peso del copolímero de bloque total).

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

Como ejemplos de agentes de acoplamiento se pueden mencionar agentes de acoplamiento de estaño tales como dicloruro de estaño, dicloruro de monometilestaño, dicloruro de dimetilestaño, bicloruro de monoetilestaño, dicloruro de dietilestaño, tricloruro de metilestaño, dicloruro de monobutilestaño, dibromuro de diftilestaño,

dicloruro de monohexilestaño y tetracloruro de estaño;
agentes de acoplamiento de silicio halogenados tales
diclorosilano, monometildiclorosilano,
dimetildiclorosilano, dietildiclorosilano,
monobutildiclorosilano, dieftildiclorosilano,
monohexildiclorosilano, dihexildiclorosilano,
dibromosilano, monometildibromosilano,
dimetildibromosilano, tetracloruro de silicio y
tetrabromuro de silicio; alcoxilanos tales como
tetrametoxisilano; compuestos de divinilaromáticos tales
como divinilbenceno en divinilnaftaleno; alcanos
halogenados tales como dicloroetano, dibromoetano,
cloruro de metileno, dibromometano, dicloropropano,
dibromopropano, cloroformo, tricloroetano,
tricloropropano y tribromopropano; compuestos aromáticos
halogenados tales como dibromobenceno; compuestos epoxi
tales como el éter de diglicidil de bisfenol-A (por
ejemplo EPON 825, una marca registrada), y otros agentes
de acoplamiento tales como ésteres benzoicos, CO₂, 2-
cloropreno y 1-cloro-1,3-butadieno. De estos el EPON 825,
el tribromobenceno, el tetrametoxisilano y
dimetildiclorosilano son los preferidos.

La polimerización aniónica de los hidrocarburos de dieno conjugados es controlada típicamente con los modificadores de estructura tales como dietiléter o etilglima (1,2-dietoxietano), para obtener la cantidad deseada de la adición 1,2. Como se describió en Re 27,145  que se incorpora como referencia aquí, el nivel de la adición 1,2 de un polímero de butadieno o copolímero de butadieno puede afectar grandemente las propiedades elastoméricas después de la hidrogenación. La adición 1,2 de polímeros de butadieno significativamente y sorprendentemente influencia de manera adicional el polímero como redescubrió anteriormente. Más en particular una adición 1,2 de 78% (dentro del alcance de esta invención) es lograda durante la polimerización por la presencia de cerca de 300 ppm de 1,2-dietoxipropano (DEP) en la solución final.

En general, los polímeros útiles en esta invención pueden ser preparados por medio de poner en contacto el monómero o los monómeros con un compuesto de metal organoálcali en un disolvente adecuado a una temperatura dentro del rango de -150°C a 300°C , preferiblemente a una temperatura dentro del rango entre 0°C a 100°C . particularmente los

iniciadores de polimerización efectivos son compuestos de organolitio que tienen la fórmula general



En donde R es un radical de hidrocarburo aromático sustituido con alquilo o aromático, cicloalifático sustituido con alquilo, cicloalifático, alifático que tiene entre 1 a 20 átomos de carbono y de los cuales sec.butilo es el preferido.

Los disolventes adecuados incluyen aquellos útiles en la polimerización de solución de solución del polímero e incluyen hidrocarburos alifáticos, cicloalifáticos, cicloalifáticos sustituidos con alquilo, aromáticos y aromáticos sustituidos con alquilo, éteres y mezclas de ellos. Los disolventes adecuados, entonces, incluyen hidrocarburos alifáticos tales como butano, pentano, hexano y heptano, e hidrocarburos cicloalifáticos tales como ciclopentano, ciclohexano, y cicloheptano, hidrocarburos cicloalifáticos sustituidos con alquilo tales como metil ciclohexano y metilcicloheptano, hidrocarburos aromáticos tales como benceno, e hidrocarburos sustituidos con alquilo tales como tolueno

15

y xileno, y éteres tales como tetrahidrofurano, dietiléter y di-n-butil éter. Los disolventes preferidos son ciclopentano o ciclohexano.

Podrá apreciarse que los bloques EB en los copolímeros de bloque finalmente aplicados preferiblemente han sido hidrogenados selectivamente a un grado de por lo menos 95%, mientras que los bloques de poli(estireno) no han sido hidrogenados o solamente en un grado a lo sumo de 5%.

La hidrogenación de estos polímeros puede llevarse a cabo por una variedad de procesos bien establecidos incluyendo hidrogenación en la presencia de tales catalizadores, como Raney Níquel, metales nobles tales como platino y paladio y catalizadores de ~~metales~~ de transición solubles. Los procesos de hidrogenación adecuados que pueden ser usados son aquellos donde el polímero que contiene dieno o copolímero es disuelto en un diluyente de hidrocarburo inerte tal como el ciclohexano y es hidrogenado por reacción con hidrógeno en la presencia de un catalizador de hidrogenación soluble. Tales procesos se describen en las patentes estadounidenses No. 3,113,986, 4,226,952 y las reemitidas 27,145, cuya descripción se incorpora aquí

Redacción

Redacción

como referencia. Los polímeros con hidrogenados de tal manera que se producen polímeros hidrogenados que tienen un contenido de instauration residual en los bloques de polidieno de menos del 5% en peso, preferiblemente menos de 1% en peso y más preferiblemente tan cerca de 0% como sea posible, de su contenido de instauration original antes de la hidrogenación. Un catalizador de titanio tal como el descrito en la patente estadounidense 5,039,755, el cual se incorpora aquí como referencia, también puede ser usado en el proceso de hidrogenación.

Los copolímeros de bloque hidrogenados selectivamente finalmente aplicados pueden también consistir de mezclas de copolímeros de bloque lineales o de mezclas de copolímeros de bloque lineales y copolímeros de bloque ramificados.

La poliolefina usada en la composición de la presente invención es preferiblemente polipropileno (PP) o polietileno (PE), más preferiblemente un MFR PP alto (es decir, que tiene una velocidad de flujo de fusión según se determinó a 230° C/2,16 kg, de acuerdo con el ASTM D1238-95 de más de 400 gr/10 min.). Las poliolefinas adecuadas que tienen un MFR de cerca de 800 g/10 min son

"VALTEC" HH442 O "MOPLEN" HF568 por Basell (marcas registradas), "BORFLOW" HL508 por Boreales y "MIRAEPOL PA189V" por PolyMirae (marcas registradas). La poliolefina es preferiblemente usada en una cantidad entre 15 a 25% en peso (sobre el compuesto total).

Nombres
Químicos

La resina compatible con el bloque de poliestireno puede ser seleccionada del grupo que consiste de resina de coumarona-indeno, resina de poliindeno, resina de poli(metilindeno), resina de poliestireno, resina de viniltolueno-alfametilestireno, resina de alfa-metilestireno y polifeniléneter, en particular poli(2,6-dimetil-1,4-fenilenoéter). Tales resinas son por ejemplo vendidas bajo marcas registradas "HERCURES", "ENDEX", "KRISTALEX", "NEVCHEM" y "PICCOTEX". Una resina muy adecuada es "KRISTALEX" F-100. El compuesto preferiblemente contiene entre 8 a 12% de la resina compatible con el bloque de poliestireno.

Nombres
Químicos

Las resinas compatibles con el bloque (medio) de polibutadieno hidrogenado puede ser seleccionada del grupo que consiste de resinas de hidrocarburo C_5 compatibles, resinas de hidrocarburo C_5 hidrogenado, resinas de C_5 estirenizado, resinas C_5/C_9 , resinas de

terpeno estirenizado, resinas de hidrocarburo C, completamente hidrogenada o parcialmente hidrogenada, ésteres de rosina, derivados de rosina y mezclas de ellos. Estas resinas son por ejemplo vendidas bajo marcas registradas "REGALITE", "REGALEZ" "ESCOREZ" y "ARKON". Una resina muy adecuada es "REGALITE" R-1125. El compuesto preferiblemente comprende entre 5 a 10% en peso de la resina compatible con el bloque (medio).

Quimicamente

Podrá apreciarse por otro aspecto de la presente invención está formado por fibras, filamentos, no tejido soplados por fusión o hilados pegados o películas fundidas o sopladas, obtenidas por el procesamiento de composiciones definidas aquí antes.

Un aspecto adicional de la presente invención está formado por lo copolímeros de bloque específicos que son usados en las composiciones para la fabricación de fibras, filamentos, no tejidos soplados por fusión o pegados por hilado o películas fundidas o sopladas.

Las composiciones de las modalidades pueden contener un plastificador. Sin embargo, como los plastificadores

tienen la tendencia a migrar, su presencia típicamente se debe evitar.

Otros ingredientes pueden ser incorporados en las composiciones de acuerdo con la presente invención. Por ejemplo, auxiliares de proceso pueden ser agregados o colorantes, lo mismo que antioxidantes u otros ingredientes estabilizadores para proteger los compuestos de la degradación inducida por el calor, la luz y el procesamiento o durante el almacenamiento.

Preparación de la Composición

No hay ninguna limitación particular impuesta sobre el proceso de preparación del compuesto de la presente invención. Por lo tanto, se puede usar cualquier proceso tal como un proceso de mezclado mecánico: por ejemplo, un mezclador Banbury o una extrusora de doble tornillos Redacción provista con elementos de mezclado adecuados, obteniéndose así una mezcla íntima de los ingredientes.

Uso de la Composición→ Reivindicación
(6)

Las composiciones de acuerdo con la presente invención pueden ser aplicadas, por ejemplo por extrusión, para la preparación de fibras, filamentos y no tejidos soplados por fusión o pegados por hilado o películas fundidas o sopladas.

La presente invención será descrita de aquí en adelante más específicamente con referencia a los siguientes ejemplos y ejemplos comparativos. Sin embargo, esta invención no está limitada a estos ejemplos solamente. Incidentalmente, todas las designaciones de "parte" o "partes" y "porcentaje" como será usado en los siguientes ejemplos significan partes o partes en peso y porcentajes en peso a menos que se exprese de otra manera. Las medidas de las propiedades físicas fueron conducidas de acuerdo con los siguientes métodos.

Métodos de Ensayo

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

→ Mala traducción

- Propiedades de tensión sobre las fibras:
- Histéresis; hilos producidos por el medidor de índice de fusión son sujetados en un dispositivo de ensayo mecánico (Zwick). Los hilos son alargados hasta una extensión de 150% a una velocidad de 100 mm/seg (paso de carga), e inmediatamente puestos en relajación hasta una fuerza cero (etapa de descarga). Un segundo ciclo sigue enseguida del primero. Las fuerzas a 50 y 100% de elongación son registradas para el primer ciclo. La histéresis es medida como la diferencia en energía entre las etapas de carga y de descarga. El endurecimiento permanente es medido como la diferencia entre la longitud de la muestra original del primer ciclo (fuerza igual a cero) y la longitud de la muestra antes del segundo ciclo (fuerza igual a cero).
- esfuerzo- relajación: los hilos producidos por el dispositivo de prueba del índice de fusión son sujetados en un dispositivo de prueba mecánico (Zwick). Los hilos son alargados hasta una extensión del 50%, en un horno de aire caliente a 40° C. Las muestras son mantenidas en esa posición durante dos horas. El decaimiento de la fuerza es medido. El

esfuerzo - relajación es expresado como la proporción entre la fuerza final y la fuerza inicial (igualando el porcentaje de los esfuerzos retenidos).

- propiedades de tensión de acuerdo con el ASTM D882-81 (ensayado sobre películas)

Tabla 1 (Ingredientes)

Copolímeros de Bloque Estirénico:	
Comp. SBC A	Un SEBS lineal que tiene un contenido de dibloque de cerca de 30%; un PSC de 13,3%, un PM (PS) de cerca de 5.300; un PM aparente cerca de 145.000 y un contenido de vinilo de 45%
SBC B	Un SEBS lineal que tiene un PSC de 21%, un PM (PS) de cerca de 8.000; un PM aparente cerca de 115.000 y un contenido de vinilo de 65%
Comp. SBC C	Un SEBS lineal que tiene un PSC de 20.5%, un PM (PS) de cerca de 10.000; un PM aparente de cerca de 150.000 y un contenido de vinilo de 68%
Comp. SBC D	Un SEBS lineal que tiene un PSC de 30%, un PM (PS) de cerca de 7.000; un PM aparente de cerca de 80.000 y un contenido de vinilo de 40%
Poliiolefinas:	
HF568X	"VALTEC" HH442H o "MOPLen" HF568X, un PP que tiene MFR de 800 g/10 min y un módulo de 1500 MPa

PA189V	"Miraepol" PA189V, un PP que tiene un MRF de 900 g/10 min
Resinas Compatibles de Bloque de Extremo:	
F-100	"KRISTALLEX" F-100; una resina alfa-metilestireno
Resinas compatibles de Bloque Medio	
R-1125	"REGALITE" R-1125; una resina de hidrocarburo C9 completamente hidrogenada

Ejemplos 1 - 6

Las composiciones para la preparación de fibras, no tejidos usados fueron preparadas en un extrusor de tornillo gemelo corrotativo de 25 mm de Werner & Pfleiderer ZSK25 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 alimentadas dentro de una puerta de alimentación. Los hilos fueron enfriados en un baño de agua y granulados usando un cortador de hilos.

Los hilos fueron preparados con el dispositivo de ensayo de índice de fusión Gottfert como se describió en el ASTM D-1238-95. Las propiedades mecánicas de estos hilos

fueron medidas, y los resultados se incluyen en la Tabla 2.

Tabla 2 Composición

Ejemplos	1	2	3	4	5	6
Comp SBC A						65
SBC B	65	65	65			
Comp SBC C					65	
Comp SBC D				65		
HF568x	20	15	20	20	20	20
F-100	10	10	10	10	10	10
R-1125	10	10	5	5	5	5
<u>Propiedades</u>						
MFR (g/10 min)	49	37	30	27	11	1.5
Esfuerzo - Relajación (%)	n.m	42	40	38	41	56
Endurecimiento	17	12	14	24	23	11
Módulo 50%	3.17	2.32	3.18	2.64	4.31	2.16

Conclusión:

El compuesto del Ejemplo 3 se basa en el polímero correcto en la cantidad correcta. De acuerdo con esto, este tiene un balance correcto de propiedades. Por otro lado, el compuesto del ejemplo 1 tiene un MFR muy alto y un módulo alto, pero un endurecimiento permanente que es demasiado alto. El compuesto del ejemplo 2 tiene un buen MFR y elasticidad (esfuerzo - relajación y endurecimiento permanente), pero un flujo alto y un módulo muy bajo.

En el ejemplo 4 la composición tiene un buen flujo, pero un módulo muy bajo y no tiene elasticidad (mala Histéresis y esfuerzo - relajación).

En el ejemplo 5 la composición tiene un módulo muy alto, un flujo muy bajo, y ninguna elasticidad (mala histéresis; el esfuerzo - relajación es aceptable).

En el ejemplo 6, la composición muestra una muy buena elasticidad (histéresis y esfuerzo - relajación) pero un módulo muy bajo y un flujo muy pobre.

REIVINDICACIONES

1. Una composición para ser usada en la fabricación de fibras, filamentos, no tejidos soplados por fusión o pegados por hilado o películas fundidas o sopladas, comprende por lo menos 50% en peso de un copolímero de bloque estirénico, que tiene una estructura molecular de acuerdo con las fórmulas generales

S - EB - S (1) o $(s) - EB)_n (x)$ (2), en donde cada S independientemente es un bloque de polímero de estireno predominante y EB es un bloque de polímero ^{polímero de butadieno} hidrogenado de butadieno predominantemente, n es un ^{hidrogenado?} entero igual o mayor a 2, y X es el residuo de un agente de acoplamiento, que tiene un contenido de poli(estireno) en el rango entre 10 a 29% en peso (% en peso), preferiblemente 17 a 24% en peso, que tiene bloques de poli (estireno) (S) de un peso molecular aparente en el rango entre 6.000 a 9.000 y preferiblemente entre 7.000 a 8.500, ^{¿tiene un peso molecular..?} que tiene un peso molecular aparente del copolímero de bloque completo en el rango entre 80.000 a 150.000, que tiene un grado de 1,2-adición (contenido de vinilo)

NO ES
CORRECTO

en el precursor del bloque poli(butadieno) (EB) en el rango entre 60 a 80% (mol/mol), en donde el bloque EB tiene un grado de hidrogenación de por lo menos 80% y preferiblemente por lo menos 90%, y en donde el dibloque S-EB ocurre opcionalmente en un contenido a lo sumo del 20% en moles, y preferiblemente a lo sumo 10% en moles; una poliolefina en una cantidad de 10 a 30% en peso; una resina que es compatible con los bloques de poli(estireno) en una cantidad de por lo menos 5% en peso, y una resina que es compatible con los bloques de polibutadieno hidrogenado en una cantidad de por lo menos 3% en peso, en donde todos los porcentajes en peso se dan en relación con el peso de la composición completa.

no es lo predominante

2. Una composición de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la poliolefina es un polipropileno que tiene una velocidad de flujo de fusión, mayor que 400 g/10 min (de acuerdo con el ASTM D1238-95).

?

3. La composición de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 o 2, en donde el bloque EB del

copolímero del bloque tiene un grado de hidrogenación de por lo menos 95%.

4. La composición de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3 en donde el precursor del bloque EB tiene un grado 1,2- de adición (contenido de vinilo) en el rango entre 65 a 75%.

no es correcta la redacción.

5. La composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 en donde cualquier dibloque S-EB ocurre en un contenido de a lo sumo 10% en mol, en relación con la cantidad de copolímero de bloque total.

6. Fibras, filamentos, no tenidos soplados por fusión o pegados por hilado o películas fundidas o sopladas, derivados de una composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5.

uso?

7. Un copolímero de bloque estirénico, en donde → ≠ ①.

- i. El contenido del poli(estireno) (PSC) está entre 17 a 24% en peso,

ii. El copolímero del bloque estirénico tiene una estructura molecular de acuerdo con las fórmulas generales $S - EB - S$ (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 o mayor que 2, y X es el residuo de un agente de acoplamiento

iii. El peso molecular aparente de los bloques de poli(estireno) (S) están en el rango entre 7.000 a 8.500,

iv. El peso molecular aparente del copolímero de bloque estirénico completo está en el rango entre 80.000 a 150.000,

v. El grado 1,2 de adición (contenido de vinilo), en el bloque de poli(butadieno) como precursor (EB), está en el rango entre 60 a 80% (mol/mol), Free

vi. El bloque EB tiene un grado de hidrogenación de por lo menos 80% y preferiblemente de por lo menos 90%, y

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

8. Un copolímero de bloque estirénico de acuerdo con la reivindicación 7 en donde el grado de hidrogenación del bloque EB es de por lo menos 95%.

9. Un copolímero de bloque estirénico de acuerdo con la reivindicación 7 en donde el grado de 1,2-adición en el bloque EB está en el rango entre 65 a 75%.

10. Un copolímero de bloque estirénico de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 9 en donde el peso molecular aparente del copolímero de bloque estirénico está en el rango entre 100.000 a 120.000.

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO
Radicacion : 04084710 00000000
Fecha (AMD): 2004-08-30 17:10:36
Tramite : 011 PCT-PATENT 378 FASE INCI 411 PRESENTA
Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

Folios: 61

61

NTT : 800174089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 04 - 66,29%
FECHA : AGOSTO 23 DE 2004

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.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	30005-01-01 SOLICITUDES	1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE IN	422,000.
		TOTAL :	422,000.

SUM: CUATROCIENTOS VEINTIDOS MIL PESOS

RESPONSABLE : CB

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

Go 1402-841-002-8

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.	()	(X)
- Dibujos de ser estos pertinentes.	()	(X)
- Comprobante de Pago de las tasas establecidas.	()	(X)
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:

Fekra Nacario

30-8-2004

Fecha:



2020
Bogotá, D.C.,

FOLIO 63

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

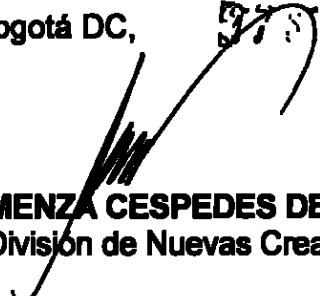
REFERENCIA:	Radicación N°	04- 84710
	Solicitud internacional	PCT/EP03/00277
	Fecha inicio fase nacional	31/08/2004
	Trámite	011
	Evento	379
	Actuación	416
	Oficio N°	1469
	Folios	001

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.

Cúmplase

Dado en Bogotá DC,

2020 08 11


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

202059