

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 438 980**

51 Int. Cl.:

C08F 297/04 (2006.01)

C08J 5/18 (2006.01)

C08L 53/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.01.2007 E 07710316 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.09.2013 EP 1984411**

54 Título: **Composiciones de copolímero en bloque de dieno conjugado con monovinilareno para películas contraíbles**

30 Prioridad:

26.01.2006 US 340122

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

21.01.2014

73 Titular/es:

**CHEVRON PHILLIPS CHEMICAL COMPANY LP
(100.0%)
10001 SIX PINES DRIVE
THE WOODLANDS, TX 77380, US**

72 Inventor/es:

**BROWN, JOHN M.;
STOUFFER, CARLETON E y
WILKEY, JOHN D**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 438 980 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Composiciones de copolímero en bloque de dieno conjugado con monovinilareno para películas contraíbles

FUNDAMENTO DE LA INVENCION

5 La presente invención se refiere generalmente a copolímeros en bloque de dieno conjugado con monovinilareno adaptados para aplicaciones de película contraíble.

10 Los copolímeros en bloque de dieno conjugado con monovinilareno se usan cada vez más en aplicaciones de película contraíble. Típicamente, una película está "orientada", es decir, estirada, a una temperatura de "orientación" lo suficientemente alta para permitirle estirarse a una película de espesor deseado sin romperse. Como un ejemplo, las temperaturas de orientación son generalmente menores que 100°C, y las películas que tienen un espesor de 2 mil (50,8 µm) son comunes.

15 La película retendría generalmente su orientación estirada a temperaturas ambiente, evitando así la "contracción natural" durante el almacenaje. Una especificación común para la contracción natural es que una película no se contraería más de 5% cuando se almacena a 40°C durante 7 días. En el contexto de películas contraíbles, el porcentaje de contracción se refiere al cambio en la dimensión de una película orientada en comparación con su forma orientada. En la aplicación, la película puede contraerse alrededor de un objeto a una elevada temperatura de "activación", que puede ser alrededor de 100°C, como un ejemplo.

Generalmente es deseable que una película contraíble sea esencialmente clara. Una especificación común en tales casos es que una película tendría una turbidez de menos de 5% (BYK Gardner Haze-Gard Plus según la norma ASTM D-1003 (1992) usando especímenes de muestra de 2 mil (50,8 µm) de espesor).

20 Hay una necesidad continua de composiciones y métodos dirigidos a alcanzar objetivos que incluye lo anterior, particularmente de una manera rentable.

COMPENDIO DE LA INVENCION

25 Se proporcionan copolímeros en bloque de dieno conjugado con monovinilareno que se adaptan a aplicaciones de película contraíble. En general, se toman películas orientadas de 2 mil (50,8 µm) como un punto de referencia para la realización de copolímeros en bloque bajo la presente invención. Los expertos en la técnica apreciarán que también son posibles otras configuraciones de película a partir de los copolímeros en bloque inventivos.

30 Como un ejemplo, la invención proporciona un copolímero en bloque adecuado para formar una película de 2 mil (50,8 µm) orientada a 80°C o menos que muestra al menos contracción del 50% a 80°C. Como otro ejemplo, la invención proporciona un copolímero en bloque adecuado para formar una película de 2 mil (50,8 µm) orientada a 100°C o menos que muestra menos de 10% de contracción a 70°C, y al menos 70% de contracción a 100°C. Como otro ejemplo, la invención proporciona un copolímero en bloque adecuado para formar una película de 2 mil (50,8 µm) orientada a 80°C o más que muestra menos de 17% de contracción a 70°C, al menos 42% de contracción a 80°C, y al menos 73% de contracción a 100°C.

35 Algunas realizaciones pueden proporcionar menores temperaturas de orientación, por ejemplo, 75°C o menos, o incluso 70°C o menos. Algunas realizaciones pueden tener baja turbidez, por ejemplo, no más de 5%. Algunas realizaciones pueden tener baja contracción natural, por ejemplo, no más de 5%. Algunas realizaciones pueden proporcionar alta contracción a 100°C, por ejemplo, al menos 70% o al menos 75%.

40 Además de definirse por características de realización, o copolímeros en bloque bajo la invención incluyen las siguientes características de composición: el copolímero en bloque comprende un bloque de monovinilarileno inicial que es el 15-30% en peso del copolímero en bloque, el copolímero en bloque comprende 20-30% en peso de dieno conjugado, y el copolímero en bloque está acoplado. Además, el copolímero en bloque comprende un bloque mezclado de forma aleatoria de monovinilarileno y dieno conjugado, en donde el bloque mezclado de forma aleatoria comprende 4-9 veces tanto monovinilarileno como dieno conjugado.

45 Algunas realizaciones de copolímeros en bloque de la invención pueden incluir también diversas características estructurales. Como ejemplos, en algunas realizaciones, los copolímeros en bloque pueden formarse a través de cualquiera de los siguientes órdenes de carga: i-A-B-C-CA; i-A-B-C-A-CA; i-A-C-B-CA; y i-A-i-C-B-CA, donde "i" es una carga de iniciador de polimerización; "A" es una carga de monovinilarileno; "B" es una carga de dieno conjugado; "C" es un bloque mezclado de forma aleatoria de monovinilarileno y dieno conjugado; y "CA" es un agente de acoplamiento. Dichas definiciones estructurales en términos de orden de carga se pretenden como ilustraciones útiles. Se apreciará que estructuras similares o idénticas pueden derivarse por otros medios, incluyendo

50

modificaciones de adiciones de reactivo y condiciones de polimerización, y dichos copolímeros en bloque son además parte de la invención.

Las ventajas y otras características de la invención serán evidentes a partir de la siguiente descripción y de las reivindicaciones.

5 DESCRIPCIÓN DE REALIZACIONES ILUSTRATIVAS

Los materiales de partida básicos y las condiciones de polimerización para preparar copolímeros en bloque de dieno conjugado con monovinilareno se describen en, por ejemplo, las Patentes de EE.UU. núms. 4.091.053; 4.584.346; 4.704.434; 4.704.435; 5.130.377; 5.227.419; 6.265.484; 6.265.485; 6.420.486; y 6.444.755, que se incorporan así en este documento por referencia. Las técnicas enseñadas en este documento son generalmente aplicables a la preparación de los cauchos de dieno conjugado con monovinilareno tratados posteriormente.

“Monovinilareno”, como se usa en este documento, se refiere a un compuesto orgánico que contiene un único doble enlace carbono-carbono, al menos un resto aromático, y un total de 8 a 18 átomos de carbono, tal como 8 a 12 átomos de carbono. Monovinilarenos ejemplares incluyen, aunque no están limitados a, estireno, alfa-metilestireno, 2-metilestireno, 3-metilestireno, 4-metilestireno, 2-etilestireno, 3-etilestireno, 4-etilestireno, 4-n-propilestireno, 4-t-butilestireno, 2,4-dimetilestireno, 4-ciclohexilestireno, 4-decilestireno, 2-etil-4-bencilrestireno, 4-(4-fenil-n-butil)estireno, 1-vinilnaftaleno, 2-vinilnaftaleno y mezclas de los mismos. En una realización, el monovinilareno es estireno. Una unidad de polímero, en donde la unidad se deriva de la polimerización de un monómero de monovinilareno, es una “unidad de monovinilareno”.

“Dieno conjugado”, como se usa en este documento, se refiere a un compuesto orgánico que contiene dobles enlaces carbono-carbono conjugados y un total de 4 a 12 átomos de carbono, tal como 4 a 8 átomos de carbono. Dienos conjugados ejemplares incluyen, aunque no están limitados a, 1,3-butadieno, 2-metil-1,3-butadieno, 2-etil-1,3-butadieno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 1,3-pentadieno, 3-butil-1,3-octadieno y mezclas de los mismos. En una realización, el dieno conjugado puede ser 1,3-butadieno o isopreno. Una unidad de polímero, en donde la unidad se deriva de la polimerización de un monómero de dieno conjugado, es una “unidad de dieno conjugado”.

Un “copolímero en bloque de dieno conjugado con monovinilareno” es un polímero que comprende unidades de monovinilareno y unidades de dieno conjugado. El polímero comprende uno o más bloques, en donde cada bloque comprende unidades de monovinilareno o unidades de dieno conjugado. Cualquier bloque particular puede comprender cada uno o ambos de unidades de monovinilareno o unidades de dieno conjugado. Si comprende solo un tipo de unidades, puede denominarse un “monobloque”. Si comprende ambos, puede ser un bloque aleatorio, un bloque cónico, un bloque escalonado o cualquier otro tipo de bloque.

Un bloque es “cónico” cuando tanto (a) la fracción molar de unidades de dieno conjugado en una primera sección del bloque es mayor que la fracción molar de unidades de dieno conjugado en una segunda sección del bloque, en donde la segunda sección del bloque está más cerca de un extremo dado del bloque como (b) la condición (a) es cierta para esencialmente todas las secciones del bloque. (Dependiendo del tamaño de las secciones a considerar, la condición (a) puede no ser cierta para todas las secciones, aunque si lo es, no será cierta a no más que aproximadamente el nivel esperado por casualidad).

Un bloque es “aleatorio” cuando las fracciones molares de unidades de dieno conjugado y unidades de monovinilareno en una sección del bloque son esencialmente las mismas que las fracciones molares de unidades de dieno conjugado y unidades de monovinilareno en el bloque entero. Esto no descarta la posibilidad de secciones del bloque que tengan regularidad (es decir, que aparecen de forma no aleatoria), aunque dichas secciones regulares estarán presentes típicamente a no más que aproximadamente el nivel esperado por casualidad.

El procedimiento de polimerización puede llevarse a cabo en un diluyente hidrocarbonado a cualquier temperatura adecuada en el intervalo de aproximadamente -100°C a aproximadamente 150°C, tal como de aproximadamente 0°C a aproximadamente 150°C, y a una presión suficiente para mantener la mezcla de reacción esencialmente en la fase líquida. En una realización, el diluyente hidrocarbonado puede ser una parafina lineal o cíclica, o mezclas de las mismas. Parafinas lineales o cíclicas ejemplares incluyen, aunque no están limitadas a, pentano, hexano, octano, ciclopentano, ciclohexano y mezclas de las mismas, entre otras.

Es típicamente deseable que el procedimiento de polimerización se lleve a cabo en ausencia esencial de oxígeno y agua, tal como bajo una atmósfera de gas inerte.

El procedimiento de polimerización puede realizarse en presencia de un iniciador. Se conocen diversos compuestos de metal organomonoalcalino para usar como iniciadores. Como un ejemplo, el iniciador puede tener la fórmula RM, en donde R es un radical alquilo, cicloalquilo o arilo que contiene 4 a 8 átomos de carbono, tal como un radical n-

butilo, y M es un metal alcalino, tal como litio. En una realización particular, el iniciador es n-butil-litio. Otros iniciadores pueden usarse también, incluyendo aunque no limitado a, sec-butil-litio y t-butil-litio.

La cantidad de iniciador empleado puede depender del peso molecular del polímero o bloque deseado, como se conoce en la técnica y es fácilmente determinable, teniendo debida cuenta de las trazas de venenos de reacción en las corrientes de alimentación. En el actual contexto, a menos que se especifique otra cosa, el peso molecular se toma del peso molecular del pico medio como se mide por cromatografía de permeación en gel (GPC).

El procedimiento de polimerización puede implicar además la inclusión de pequeñas cantidades de generadores de aleatoriedad. En una realización, el generador de aleatoriedad puede ser un compuesto orgánico polar, tal como un éter, un tioéter o una amina terciaria. En otra realización, el generador de aleatoriedad puede ser una sal de potasio o una sal de sodio de un alcohol. El generador de aleatoriedad puede incluirse en el diluyente de hidrocarburo para mejorar la efectividad del iniciador, para aleatorizar al menos parte del monómero de monovinilareno en una carga de monómero mezclada o ambos. La inclusión de un generador de aleatoriedad puede ser de valor cuando se forma un bloque de dieno conjugado con monovinilareno aleatorio o cónico del presente polímero.

Agentes de aleatoriedad ejemplares incluyen, aunque no están limitados a, dimetiléter, dietiléter, etilmetiléter, etilpropiléter, di-n-propiléter, di-n-octiléter, anisol, dioxano, 1,2-dimetoxietano, 1,2-dietoxipropano, dibenciléter, difeniléter, 1,2-dimetoxibenceno, tetrahidrofurano, terc-amilato de potasio, sulfuro de dimetilo, sulfuro de dietilo, sulfuro de di-n-propilo, sulfuro de di-n-butilo, sulfuro de metiletilo, dimetiletilamina, tri-n-etilamina, tri-n-propilamina, tri-n-butilamina, trimetilamina, trietilamina, tetrametiletilendiamina, tetraetiletilendiamina, N,N-di-metilaniilina, N-metil-N-etilaniilina, N-metilmorfolina y mezclas de los mismos, entre otros.

En general, algunos agentes de aleatoriedad tales como éteres tienden a tener efectos de aleatorización más lentos y más controlables en la mezcla de polimerización, y por tanto se usan normalmente cuando el objetivo es alcanzar un bloque mezclado cónico. Por otro lado, algunos agentes de aleatoriedad tales como sales de potasio tienen generalmente efectos de aleatorización más rápidos y menos controlables, por tanto se usan normalmente cuando el objetivo es alcanzar un bloque mezclado aleatorio. Debería notarse que la función y efecto de dichos agentes de aleatoriedad no están limitados a lo precedente. Otros factores que incluyen etapas y condiciones de polimerización pueden manipularse también para alcanzar una composición y estructura de polímero deseada.

Cuando se forma un bloque particular, cada carga de monómero o carga de mezcla de monómero puede polimerizarse bajo condiciones de polimerización en disolución de manera que la polimerización de cada carga de monómero o carga de mezcla de monómero, para formar el bloque particular, esté esencialmente completa antes de cargar una carga posterior. "Cargar", como se usa en este documento, se refiere a la introducción de un compuesto a una zona de reacción, tal como el interior de un recipiente de reactor.

Aunque sin restringirse a condiciones teóricas, si un iniciador está incluido en una carga, un bloque se formará típicamente o bien *de novo* o por adición al final de un bloque no terminado, formado anteriormente. Sin restringirse además a condiciones teóricas, si un iniciador no está incluido en una carga, un bloque se formará típicamente solo por adición al final de un bloque no terminado, formado anteriormente.

Un agente de acoplamiento puede añadirse después de que la polimerización está completa. Agentes de acoplamiento adecuados incluyen, aunque no están limitados a, compuestos de di- o multivinilareno; di- o multiepóxidos; di- o multiisocianatos; di- o multialcoxisilanos; di- o multiiminas; di- o multialdehídos; di- o multicetonas; compuestos de alcoxitina; di- o multihaluros, tales como haluros de silicio y halosilanos; mono-, di- o multianhídridos; di- o multiésteres, tales como los ésteres de monoalcoholes con ácidos policarboxílicos; diésteres que son ésteres de alcoholes monohídricos con ácidos dicarboxílicos; diésteres que son ésteres de ácidos monobásicos con polialcoholes tales como glicerol; y mezclas de dos o más de dichos compuestos, entre otros.

Agentes de acoplamiento multifuncionales útiles incluyen, aunque no están limitados a, aceites vegetales epoxidados tales como aceite de soja epoxidado, aceite de lino epoxidado y mezclas de los mismos, entre otros. En una realización, el agente de acoplamiento es aceite de soja epoxidado. Los aceites vegetales epoxidados están disponibles comercialmente bajo la marca comercial VikoflexTM de Arkema Chemicals.

Si se va a llevar a cabo el acoplamiento, puede emplearse cualquier cantidad eficaz del agente de acoplamiento. En una realización, una cantidad estequiométrica del agente de acoplamiento respecto al polímero de metal alcalino activo tiende a promover el máximo acoplamiento. Sin embargo, más o menos que cantidades estequiométricas pueden usarse para variar la eficacia de acoplamiento donde se desee para productos particulares.

Después de completarse la reacción de acoplamiento, si la hay, la mezcla de reacción de polimerización puede tratarse con un agente de terminación tal como agua, dióxido de carbono, alcohol, fenoles o ácidos mono- o dicarboxílicos alifáticos saturados lineales, para eliminar el metal alcalino del copolímero en bloque o para control de color.

5 Después de la terminación, si la hay, el cemento de polímero (polímero en disolvente de polimerización) normalmente contiene aproximadamente 10 a 40 por ciento en peso de sólidos, más normalmente 20 a 35 por ciento en peso de sólidos. El cemento de polímero puede evaporarse instantáneamente para evaporar una parte del disolvente de manera que aumente el contenido en sólidos a una concentración de aproximadamente 50 a aproximadamente 99 por ciento en peso de sólidos, seguido por secado en horno de vacío o extrusor de desvolatilización para eliminar el disolvente restante.

El copolímero en bloque puede recuperarse y trabajarse a una forma deseada, tal como por molido, extrusión o moldeo por inyección. El copolímero en bloque puede contener además aditivos tales como antioxidantes, agentes antibloqueantes, agentes de reparto, rellenos, extensores, tintes, etc.

10 Los copolímeros formados a través de la adición de cargas de iniciador múltiples se denominan generalmente como multi-modales. Analíticamente, esto se evidencia por una población de moléculas de copolímero en bloque que tienen dos o más picos en un histograma de la distribución de peso molecular de la población. En la práctica, cada inyección o carga de un iniciador de polimerización da por resultado un modo adicional. Por ejemplo, un copolímero en bloque bimodal se forma a través de la inyección de al menos dos cargas de iniciador de polimerización, etcétera.

15 Como otro ejemplo, se apreciará que pueden prepararse copolímeros multi-modales mezclando copolímeros unimodales. Alternativamente, un copolímero multi-modal puede prepararse terminando de forma incompleta un copolímero unimodal en crecimiento en diversas etapas durante la polimerización.

20 En la presente invención, los copolímeros en bloque de dieno conjugado con monovinilareno tienen al menos un bloque mezclado aleatorio. En la notación de carga estructural prevista en este documento, esto se describe como elemento "C". Se apreciará que en esta notación, un único elemento "C" puede referirse a uno o más bloques mezclados aleatorios en serie. Por ejemplo, debido a la naturaleza exotérmica de la polimerización, puede ser deseable formar un bloque aleatorio en una serie de etapas de manera que el calor producido por la polimerización pueda manejarse. En casos donde se forman múltiples bloques mezclados aleatorios idénticos de forma secuencial, los segmentos resultantes pueden ser iguales que si se ha formado un único bloque mezclado aleatorio grande.

25 En otros casos, los bloques aleatorios de composiciones variables pueden formarse secuencialmente de manera que el segmento aleatorio resultante del copolímero no es igual que si el segmento aleatorio entero se hubiera formado en una única etapa.

De forma similar, se apreciará que los mono-bloques "A" y "B" en la notación de carga estructural pueden dividirse potencialmente en múltiples cargas menores, que no tiene efecto en el copolímero resultante.

30 Dichos métodos se ilustran adicionalmente por la exposición proporcionada en los siguientes ejemplos.

EJEMPLOS

Materiales:

35 Se secó ciclohexano sobre alúmina activada y se almacenó en nitrógeno. Se recibió iniciador de n-butil-litio ("Li") al 15% en peso en ciclohexano y se diluyó con ciclohexano al 2% en peso. Se almacenó tetrahidrofurano (THF) sobre alúmina activada en nitrógeno. Para ejemplos donde se usó terc-amilato de potasio ("K" o "KTA"), el KTA se compró como una disolución en ciclohexano de BASF y se diluyó con ciclohexano a una concentración adecuada para dosificación de reactores como se indica. Se purificaron estireno y butadieno sobre alúmina activada. Se usó aceite de soja epoxidado como se recibió.

Reactor:

40 Las polimerizaciones en la Tablas 1-3 se llevaron a cabo en un reactor de acero inoxidable de 2 galones (7,57 L). El reactor se equipó con una camisa para el control de temperatura, un impulsor de barrena doble y pantallas. Las polimerizaciones en la Tabla 4 se llevaron a cabo en un reactor similar escalado hasta 106 galones (401,25 L).

Polimerizaciones:

45 Las fórmulas para los copolímeros preparados en este estudio se enumeran en la Tablas 1-4, y se expresan en una base de partes Por Ciento de Monómero (PCM). Las entradas entre paréntesis definen una única carga simultánea tanto de estireno como de butadieno. En las Tablas 1-3, una polimerización típica empleó 2000 g de monómeros, a menos que las limitaciones de viscosidad o eliminación por calor necesitaran menos sólidos. En la Tabla 4, una polimerización típica empleó 90.000 g de monómeros, a menos que las limitaciones de viscosidad o eliminación por calor necesitaran menos sólidos.

5 El ciclohexano se cargó inicialmente al reactor, seguido por THF. La temperatura se ajustó a alrededor de 60°C y se cargó el iniciador, seguido por la primera carga de estireno. Después de completarse la polimerización, una muestra del primer bloque de polimerización se coagula en isopropanol rociado en nitrógeno, se filtra, se seca y se analiza por Cromatografía por Permeación en Gel. La polimerización se continuó mediante cargas secuenciales de monómeros y/o iniciadores como se desee. El agente de acoplamiento se cargó y se hizo reaccionar a 100°C durante 15 minutos. El polímero se recuperó por evaporación del disolvente y se hizo bolitas con un extrusor de un solo husillo.

Formación de muestras:

10 En las Tablas 1-3, los productos hechos bolitas se extruyeron en láminas de 10 mil (254 μm) de ancho de 8" (0,2032 m) en un extrusor Davis Standard 150S ajustado con una línea de láminas Killion. Placas de 12 cm x 12 cm se troquelaron a partir de las muestras de lámina de 10 mil (254 μm) para servir como muestras de película. Usando una máquina de orientación biaxial fabricada por Brückner Maschinenbau, las películas se estiraron de forma uniaxial en la dirección transversal a la extrusión a las temperaturas de estiramiento más bajas que permitieron una extensión 5:1. Las muestras de lámina se estiraron a una constante de 3 cm/seg. En la Tabla 4, láminas de 10 mil (254 μm) de productos hechos bolitas se orientaron directamente en equipo a escala comercial.

Contractibilidad por calor:

Las películas orientadas se sumergieron en un baño de aceite durante 30 segundos, tras lo cual se calculó la contractibilidad por calor.

Contracción natural:

20 Las películas orientadas se colocaron en un horno puesto a 40°C durante 7 días, tras lo cual se calculó la contracción natural.

Tabla 1: Composiciones Comparativas

Ej.	THF	i ₁	S ₁	B ₁	KTA	(B ₂ / S ₂)	(B ₃ / S ₃)	(B ₄ / S ₄)	(B ₅ / S ₅)	S ₆	CA		
1	0,04	0,096	20	14	0,0052	1,5	12,5	1,5	12,5	1,5	12,5	10	0,21
2	0,04	0,097	30	14	0,0052	1,5	12,5	1,5	12,5	1,5	12,5	0	0,21
3	0,04	0,090	20	7,5	0,0052	3,125	12,5	3,125	12,5	3,125	12,5	10	0,25

Tabla 2: Composiciones comparativas

Ej.	THF	i ₁	S ₁	KTA	(B ₁ / S ₂)	(B ₂ / S ₃)	(B ₃ / S ₄)	(B ₄ / S ₅)	(B ₅ / S ₆)	CA				
4	0,04	0,090	20	0,0044	1,5	12	1,5	12	1,5	12,0	1,5	12	12,5	0,23
5	0,04	0,095	20	0,0044	1,5	12	1,5	12	1,5	12,0	1,5	12	12,5	0,23
6	0,04	0,095	20	0,0052	1,7	11,5	1,7	11,5	1,7	11,5	1,7	11,5	14,0	0,25
7	0,04	0,095	25	0,0052	1,4	11,0	1,4	11,0	1,4	11,0	1,4	11,0	13,0	0,25
8	0,04	0,090	15	0,0052	1,6	13,0	1,6	13,0	1,6	13,0	1,6	13,0	12,0	0,24
9	0,04	0,105	15	0,0052	2,1	12,0	2,1	12,0	2,1	12,0	2,1	12,0	14,5	0,25
10	0,04	0,112	25	0,0052	1,8	10,0	1,8	10,0	1,8	10,0	1,8	10,0	16,0	0,26

Tabla 3: Composiciones comparativas

Ej.	THF	i ₁	S ₁	i ₂	KTA	(B ₁ / S ₂)	(B ₂ / S ₃)	(B ₃ / S ₄)	(B ₄ / S ₅)	(B ₅ / S ₆)	CA				
11	0,04	0,043	20	0,052	0,0044	1,5	12	1,5	12	1,5	12,0	1,5	12	12,5	0,24
12	0,04	0,055	20	0,052	0,0052	1,7	11,5	1,7	11,5	1,7	11,5	1,7	11,5	14	0,25
13	0,04	0,067	30	0,045	0,0052	2,67	15	2,67	15	2,66	15		17	0,28	
14	0,04	0,067	35	0,045	0,0052	3,4	13,4	3,3	13,3	3,3	13,3		15	0,28	

Tabla 4: Composiciones Comparativas

Ej.	Fórmula
15	0,0875i, 15S, 0,0052 KTA, (2B/16,25S) ₄ , 12B, 0,23CA
16	0,099i, 15S, 0,0052 KTA, (1,88B/15B) ₄ , 17,5B, 0,25CA
17	0,078i, 20S, 0,0052 KTA, (1,88B/15B) ₄ , 12,5B, 0,23CA
18	0,095i, 30S, 0,0052 KTA, (1,56B/12,5S) ₄ , 13,8B, 0,25CA
19	0,088i, 22,5S, 0,0052 KTA, (2,13B/13,8S) ₄ , 14B, 0,25CA
20	0,103i, 30S, 0,0052 KTA, (2B/11,3S) ₄ , 17B, 0,28CA
21	0,099i, 15S, 0,0052 KTA, (1,88B/15B) ₄ , 17,5B, 0,25CA
22	0,078i, 20S, 0,0052 KTA, (1,88B/15B) ₄ , 12,5B, 0,23CA
23	0,105i, 30S, 0,0052 KTA, (1,38B/11,3S) ₄ , 19,5B, 0,28CA
24	0,0495i, 20S, 0,059i, 0,0052 KTA, (1,7B/13,75S) ₄ , 18,2B, 0,28CA
25	0,085i, 20S, 0,0045 KTA, (1,88B/15B) ₄ , 12,5B, 0,23CA
26	0,088i, 22,5S, 0,0052 KTA, (2,13B/13,8S) ₄ , 14B, 0,25CA

Tabla 5: Resultados comparativos

Ej.	Temp. de estiramiento °C	% de contracción a 70°C	% de contracción a 80°C	% de contracción a 100°C	Turbidez	% de contracción natural
1	70	22,3	52,7	73,2	*	*
2	70	19,5	51,7	74,2	*	*
3	70	28	58	67	4,6	*
4	75	3	33	73	3,1	1,6
5	85	2	22	67	7,1	1,6
6	75	5	25	73	8,3	*
5	75	5	25	73	3,7	*
8	70	15	50	75	3,0	*
9	75	20	60	75	1,7	*
10	75	15	55	75	4,3	*
11	75	0	20	73	4,3	0,8
12	80	8	37	73	8,9	*
13	70	27	55	70	8,3	*
14	70	25	58	75	6,5	*
15	80	28	60	75	1,8	*
16	80	17	45	75	2,2	9,5
17	80	10	30	73	1,8	4,7
18	90	7	30	73	2,3	*
19	80	17	45	75	2,2	*
20	75	22	52	73	2,2	*
21	85	7	27	74	2,5	3,5
22	90	3	28	73	2,1	2,8
23	90	3	24	69	1,8	6,3
24	90	7	31	73	2,0	5,1
25	90	9,2	36,7	72,5	1,8	4,1
26	90	14,2	45	75	1,8	6,5

* Sin datos

REIVINDICACIONES

1. Un copolímero en bloque que comprende un monovinilarileno y un dieno conjugado, en donde el copolímero en bloque comprende un bloque de monovinilarileno inicial que es 15-30% en peso del copolímero en bloque;
- 5 en donde el copolímero en bloque comprende un bloque mezclado de forma aleatoria de monovinilarileno y dieno conjugado, en donde el bloque mezclado comprende 4-9 veces tanto de monovinilarileno como dieno conjugado;
- en donde el copolímero en bloque comprende 20-30% en peso de dieno conjugado; y en donde el copolímero en bloque está acoplado;
- 10 en donde una película de 50,8 μm (2 mil) orientada del copolímero en bloque muestra una de las siguientes propiedades:
- (1) cuando se orienta a 80°C o menos la película muestra las siguientes propiedades:
- al menos 50% de contracción a 80°C;
- (2) cuando se orienta a 100°C o menos la película muestra las siguientes propiedades:
- menos que 10% de contracción a 70°C; y
- 15 al menos 70% de contracción a 100°C; o
- (3) cuando se orienta a una temperatura de al menos 80°C la película muestra las siguientes propiedades:
- menos que 17% de contracción a 70°C;
- al menos 42% de contracción a 80°C; y
- al menos 73% de contracción a 100°C.
- 20 2. El copolímero en bloque según la reivindicación 1, en donde una película de 50,8 μm (2 mil) del copolímero en bloque con propiedad (1) cuando se orienta a 80°C o menos tiene una turbidez de no más de 5%.
3. El copolímero en bloque según la reivindicación 1, en donde una película de 50,8 μm (2 mil) del copolímero en bloque con propiedad (1) cuando se orienta a 80°C o menos tiene una contracción natural de no más de 5%.
- 25 4. El copolímero en bloque según la reivindicación 1, en donde una película de 50,8 μm (2 mil) del copolímero en bloque con propiedad (1) cuando se orienta a 80°C o menos tiene una contracción a 100°C de al menos 70%, preferiblemente al menos 75%.
5. El copolímero en bloque según la reivindicación 1, en donde el copolímero en bloque con propiedad (1) se orienta a una temperatura de 75°C o menos.
- 30 6. El copolímero en bloque según la reivindicación 1, en donde el copolímero en bloque con propiedad (1) o (2) se orienta a una temperatura de 70°C o menos.
7. El copolímero en bloque según la reivindicación 1, en donde el monovinilarileno es estireno y el dieno conjugado es 1,3-butadieno.
8. El copolímero en bloque según la reivindicación 1, en donde el copolímero en bloque con propiedad (1) se forma a través de un orden de carga: i-A-B-C-CA, donde
- 35 "i" es una carga de iniciador de polimerización;
- "A" es una carga de monovinilarileno;
- "B" es una carga de dieno conjugado;
- "C" es un bloque mezclado aleatorio de monovinilarileno y dieno conjugado; y

"CA" es un agente de acoplamiento.

9. El copolímero en bloque según la reivindicación 1, en donde el copolímero en bloque con propiedad (1) o (2) se forma a través de un orden de carga: i-A-C-B-CA,

donde

5 "i" es una carga de iniciador de polimerización;

"A" es una carga de monovinilarileno;

"B" es una carga de dieno conjugado;

"C" es un bloque mezclado de forma aleatoria de monovinilarileno y dieno conjugado; y

"CA" es un agente de acoplamiento.

10 10. El copolímero en bloque según la reivindicación 1, en donde el copolímero en bloque con propiedad (1) o (2) se forma a través de un orden de carga: i-A-i-C-B-CA,

donde

"i" es una carga de iniciador de polimerización;

"A" es una carga de monovinilarileno;

15 "B" es una carga de dieno conjugado;

"C" es un bloque mezclado de forma aleatoria de monovinilarileno y dieno conjugado; y "CA" es un agente de acoplamiento.

11. El copolímero en bloque según la reivindicación 1, en donde una película de 50,8 μm (2 mil) del copolímero en bloque con propiedad (2) cuando se orienta a 100°C o menos tiene una turbidez de no más de 5%.

20 12. El copolímero en bloque según la reivindicación 1, en donde una película de 50,8 μm (2 mil) del copolímero en bloque con propiedad (2) cuando se orienta a 100°C o menos tiene una contracción natural de no más de 5%.