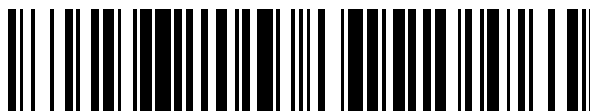


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 598 630**

51 Int. Cl.:

**C08F 297/04** (2006.01)

**C08L 53/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.12.2007** **E 12169704 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.07.2016** **EP 2495269**

54 Título: **Copolímeros en bloque de estireno butadieno para aplicaciones de película**

30 Prioridad:

**11.12.2006 US 609159**

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

**30.01.2017**

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.;**  
**SMITH, MICHAEL A.;**  
**STACY, NATHAN E.;**  
**STOUFFER, CARLETON E. y**  
**WILKEY, JOHN D.**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

**ES 2 598 630 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**

Copolímeros en bloque de estireno butadieno para aplicaciones de película

**ANTECEDENTES DE LA INVENCION**

5 La presente invención se refiere, de manera general, al campo de los copolímeros de bloques. Más particularmente, se refiere a copolímeros de dieno conjugado-monovinilareno útiles en aplicaciones de película retráctil, especialmente en mezclas con poliestireno.

10 Los artículos formados a partir de copolímeros de dieno conjugado-monovinilareno, tales como copolímeros de estireno-butadieno, por ejemplo K-Resin® (Chevron Phillips Chemical Company LP, The Woodlands, TX), tienen generalmente propiedades físicas mejoradas en comparación con los artículos formados a partir de poliestirenos de propósito general. Sin embargo, en el caso de artículos para los que el comportamiento de termorretracción es importante, son necesarios nuevos copolímeros de dieno conjugado-monovinilareno para proporcionar el comportamiento retráctil deseado por este mercado creciente. Como ejemplo, los copolímeros de dieno conjugado-monovinilareno típicos poseen temperaturas de transición vítrea ( $T_g$ ), que son el controlador principal del comportamiento retráctil, que están típicamente en el intervalo de 95°C a 108°C. Esta  $T_g$  relativamente alta no tiene una buena acogida en el mercado ya que se requiere una temperatura relativamente alta para iniciar la retracción. Los documentos US5587425 y US20070173605 describen composiciones de copolímeros de bloque basadas en unidades de dieno y monovinilarenos.

20 Además, el poliestireno se mezcla habitualmente con copolímeros de dieno conjugado-monovinilareno por una amplia variedad de razones que incluyen aumentar la rigidez de la película y disminuir los costes. Los artículos formados a partir de mezclas de poliestireno y copolímeros de dieno conjugado-monovinilareno también se pueden usar en aplicaciones en donde es importante el comportamiento de retracción.

Por lo tanto, sería deseable tener copolímeros de butadieno-monovinilareno con menor  $T_g$  y comportamiento de termorretracción mejorado, bien solos o mezclados con poliestireno.

**SUMARIO DE LA INVENCION**

25 La presente invención se refiere a un copolímero de bloques de dieno conjugado-monovinilareno que contiene una pluralidad de bloques mixtos de dieno conjugado-monovinilareno, en donde cada bloque mixto contiene unidades de dieno conjugado y unidades de monovinilareno en una relación en peso de 0,05 a 0,33.

30 En otra realización, la presente invención se refiere a una composición que contiene (a) de 50 partes en peso a 95 partes en peso de un copolímero de bloques de dieno conjugado-monovinilareno que comprende una pluralidad de bloques mixtos de dieno conjugado-monovinilareno, en donde cada bloque mixto contiene unidades de dieno conjugado y unidades de monovinilareno en una relación en peso de 0,05 a 0,33; y (b) de 5 partes en peso a 50 partes en peso de poliestireno; en donde el copolímero de bloques de dieno conjugado-monovinilareno y el poliestireno hacen un total de 100 partes en peso.

35 En otra realización, la presente invención se refiere a un método de envoltura por retracción de un objeto o un grupo de objetos mediante envoltura del objeto o el grupo de objetos con una película que contiene la composición, para proporcionar un objeto o un grupo de objetos envueltos, y calentar el objeto o grupo de objetos envueltos a una temperatura y durante un tiempo suficiente para retraer la película en al menos una primera dirección, para proporcionar un objeto o un grupo de objetos envueltos por retracción.

El copolímero y la composición se pueden usar en la producción de películas retráctiles.

**DESCRIPCIÓN DE LAS REALIZACIONES ILUSTRATIVAS**

40 La presente invención se refiere a un copolímero de bloques de dieno conjugado-monovinilareno que contiene una pluralidad de bloques mixtos de dieno conjugado-monovinilareno, en donde cada bloque mixto contiene unidades de dieno conjugado y unidades de monovinilareno en una relación en peso de 0,05 a 0,33. La relación en peso se puede definir como phm (partes por cien de monómero sobre todo el monómero de monovinilareno y dieno conjugado cargado al polímero durante la polimerización) de unidades de dieno conjugado por phm de unidades de monovinilareno. Las cantidades de monómeros y unidades de monómero expresadas en la presente memoria son normalmente en términos de partes por cien de monómero (phm) basadas en el peso total de monómero de monovinilareno y monómero de dieno conjugado cargado durante la polimerización.

50 Los materiales básicos de partida y las condiciones de polimerización para preparar copolímeros de bloques de monovinilareno/dieno conjugado se describen en las patentes de EE.UU. Nos. 4.091.053; 4.584.346; 4.704.434; 4.704.435; 5.227.419; 5.545.690 y 6.096.828.

“Dieno conjugado,” como se usa en la presente memoria, se refiere a un compuesto orgánico que contiene enlaces dobles 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 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. En una realización adicional, el dieno conjugado puede ser 1,3-butadieno. Una unidad de un polímero, en donde la unidad se deriva de la polimerización de un monómero de dieno conjugado, es una "unidad de dieno conjugado."

5 "Monovinilareno," como se usa en la presente memoria, se refiere a un compuesto orgánico que contiene un enlace doble carbono-carbono único, 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 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-bencilestireno, 4-(4-fenil-n-butil)estireno, 1-  
10 vinilnaftaleno, 2-vinilnaftaleno y mezclas de los mismos. En una realización, el monovinilareno es estireno. Una unidad de un polímero, en donde la unidad se deriva de la polimerización de un monómero de monovinilareno, es una "unidad de monovinilareno."

15 En el polímero de la presente invención, los bloques mixtos de dieno conjugado-monivinilareno contienen unidades de dieno conjugado y unidades de monovinilareno. Los bloques mixtos de dieno conjugado y monovinilareno pueden ser aleatorios o de variación progresiva. El bloque mixto es de "variación progresiva" cuando (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 próxima a un extremo dado del bloque y (b) la condición (a) es cierta para sustancialmente todas las secciones del bloque. (Dependiendo del tamaño de las secciones que se van a considerar, la condición (a) puede no ser cierta para todas  
20 las secciones, pero si es así, no será cierta a no más que aproximadamente el nivel esperado por azar).

25 En una realización, cada bloque mixto contiene unidades de dieno conjugado y unidades de monovinilareno en una relación en peso de 0,06 a 0,28. En otra realización, cada bloque mixto contiene unidades de dieno conjugado y unidades de monovinilareno en una relación en peso de 0,08 a 0,26. En otra realización, cada bloque mixto contiene unidades de dieno conjugado y unidades de monovinilareno en una relación en peso de 0,05 a 0,09. Sin pretender estar limitado por la teoría, se cree que tener cada contenido de bloque mixto que contiene las relaciones en peso especificadas de unidades de dieno conjugado y unidades de monovinilareno proporciona copolímeros de dieno conjugado-monivinilareno que poseen una temperatura de transición vítrea por debajo de 100°C que son adecuadas para aplicaciones que requieren aptitud para la termorretracción.

30 En una realización, el copolímero de bloques de dieno conjugado-monivinilareno contiene al menos tres bloques mixtos de dieno conjugado-monivinilareno. En una realización adicional, el copolímero de bloques de dieno conjugado-monivinilareno contiene cuatro o cinco bloques mixtos de dieno conjugado-monivinilareno.

En una realización, el copolímero de bloques de dieno conjugado-monivinilareno contiene cuatro bloques mixtos consecutivos de dieno conjugado-monivinilareno. En una realización adicional, el copolímero de bloques de dieno conjugado-monivinilareno contiene cinco bloques mixtos consecutivos de dieno conjugado-monivinilareno.

35 Además de la pluralidad de bloques mixtos descritos anteriormente, el copolímero de bloques de dieno conjugado-monivinilareno puede contener adicionalmente bloques de unidades de monovinilareno, unidades de dieno conjugado, dieno conjugado-monivinilareno al azar, dieno conjugado-monivinilareno gradual, dieno conjugado-monivinilareno mixto que contiene más unidades de dieno conjugado que una relación en peso de un dieno conjugado/monovinilareno de 0,33, y otros monómeros, bien solos, en bloques copoliméricos, o en combinación con  
40 unidades de monovinilareno, unidades de dieno conjugado, o ambas.

45 En una realización, el copolímero de bloques de dieno conjugado-monivinilareno contiene además un bloque de dieno conjugado proximal. En este contexto, "proximal" se refiere a una posición más cercana al extremo terminal del copolímero de bloques que al extremo inicial. En una realización, el bloque de dieno conjugado proximal contiene de 5 phm de unidades de dieno conjugado a 50 phm de unidades de dieno conjugado, con relación a la cantidad total de unidades de monovinilareno y unidades de dieno conjugado en el copolímero de bloques de dieno conjugado-monivinilareno. En otra realización, el bloque de dieno conjugado proximal contiene de 10 phm de unidades de dieno conjugado a 35 phm de unidades de dieno conjugado. En una realización adicional, el bloque de dieno conjugado proximal contiene de 11 phm de unidades de dieno conjugado a 25 phm de unidades de dieno conjugado. Sin pretender estar limitado por la teoría, se cree que tener un bloque de dieno conjugado proximal que contiene la  
50 cantidad especificada de unidades de dieno conjugado proporciona resistencia al impacto al copolímero de dieno conjugado-monivinilareno y a sus mezclas.

55 En otra realización, el copolímero de bloques de dieno conjugado-monivinilareno contiene además un bloque de monovinilareno distal. En este contexto, "distal" se refiere a una posición más cercana al extremo inicial del copolímero de bloques que al extremo terminal. En una realización, el bloque de monovinilareno distal contiene de 10 phm de unidades de monovinilareno a 40 phm de unidades de monovinilareno, con relación a la cantidad total de unidades de monovinilareno y unidades de dieno conjugado en el copolímero de bloques de dieno conjugado-monivinilareno. En una realización adicional, el bloque de monovinilareno distal contiene de 15 phm de unidades de monovinilareno a 35 phm de unidades de monovinilareno.

En una realización, el copolímero de dieno conjugado-monivinilareno es un copolímero de bloques que comprende bloques de estireno y bloques de butadieno (un “copolímero de bloques de estireno-butadieno”). Los copolímeros de estireno-butadieno ejemplares están comercialmente disponibles con el nombre K-Resin® (Chevron Phillips Chemical Company, LP, The Woodlands, TX).

- 5 El copolímero de dieno conjugado-monivinilareno puede tener cualquier proporción de unidades de monovinilareno y unidades de dieno conjugado. En una realización, el copolímero de dieno conjugado-monivinilareno tiene de 50% en peso:50% en peso de unidades de monovinilareno:unidades de dieno conjugado a 90% en peso:10% en peso de unidades de monovinilareno:unidades de dieno conjugado. En una realización, el copolímero de dieno conjugado-monivinilareno tiene de 65% en peso:35% en peso de unidades de monovinilareno:unidades de dieno conjugado a 85 % en peso:15 % en peso de unidades de monovinilareno:unidades de dieno conjugado.

El copolímero de dieno conjugado-monivinilareno puede comprender adicionalmente otros monómeros conocidos en la técnica por inclusión en copolímeros de dieno conjugado-monivinilareno.

- 15 Generalmente, cada bloque está formado por la polimerización del monómero o la mezcla de monómeros de los que se derivan las unidades deseadas del bloque. El proceso de polimerización será susceptible de una pérdida relativa de cambio en los parámetros del proceso entre los bloques diferentes, pero el experto en la materia, que tiene el beneficio de la presente divulgación, puede hacer algunos cambios menores en los parámetros del proceso entre los diferentes bloques como una cuestión de experimentación rutinaria. Las descripciones siguientes del proceso de polimerización se aplicarán generalmente a la formación de todos los tipos de bloques en el polímero inventivo, aunque algunas descripciones pueden ser de mayor o menor valor para formar uno o más de los tipos de bloques en el polímero inventivo.

- 20 El proceso de polimerización se puede realizar en un diluyente hidrocarbonado a cualquier temperatura adecuada en el intervalo de -100°C a 150°C, tal como desde 0°C a 150°C, y a una presión para mantener la mezcla de reacción sustancialmente en la fase líquida. En una realización, el diluyente hidrocarbonado puede ser una parafina lineal o cíclica, o mezclas de las mismas. Las parafinas lineales o cíclicas ejemplares incluyen, pero no se limitan a, pentano, hexano, octano, ciclopentano, ciclohexano y sus mezclas, entre otros. En una realización, la parafina es ciclohexano.

El proceso de polimerización se puede realizar en ausencia sustancial de oxígeno y agua, tal como en una atmósfera de gas inerte.

- 30 El proceso de polimerización se puede realizar en presencia de un iniciador. En una realización, el iniciador puede ser cualquier compuesto de metal organomonoalcalino conocido para uso como un iniciador. En una realización adicional, 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.

- 35 La cantidad de iniciador empleada depende del peso molecular del bloque o polímero deseado, y es conocido en la técnica y es fácilmente determinable, teniendo en cuenta debidamente las trazas de sustancias tóxicas en las corrientes de alimentación.

Un iniciador se puede cargar al proceso de polimerización una o más de una vez. Cuando se cargan en el proceso de polimerización múltiples cargas de iniciador, se puede usar un compuesto iniciador particular en una, varias o todas las cargas de iniciador. La carga de múltiples cargas de iniciador al proceso de polimerización puede modificar la modalidad del polímero final, como se discutirá a continuación.

- 40 El proceso de polimerización puede implicar además el uso de un aleatorizador. En una realización, el aleatorizador puede ser un compuesto orgánico polar, tal como un éter, un tioéter, o una amina terciaria. En otra realización, el aleatorizador puede ser una sal de potasio o una sal de sodio de un alcohol. El aleatorizador se puede incluir en el diluyente hidrocarbonado para mejorar la eficacia del iniciador, para aleatorizar al menos parte del monómero de monovinilareno en una carga de monómero mixta, para modificar la mezcla en una carga de monómero mixta o dos o más de los mismos. La inclusión de un aleatorizador puede ser de valor cuando se forma un bloque mixto de dieno conjugado-monivinilareno del presente polímero. Aleatorizadores ejemplares incluyen dimetil éter, dietil éter, etil metil éter, etil propil éter, di-n-propil éter, di-n-octil éter, anisol, dioxano, 1,2-dimetoxietano, 1,2-dietoxipropano, dibencil éter, difenil éter, 1,2-dimetoxibenceno, óxido de tetrametileno (tetrahidrofurano o THF), terc-amilato de potasio (KTA), sulfuro de dimetilo, sulfuro de dietilo, sulfuro de di-n-propilo, sulfuro de di-n-butilo, sulfuro de metil etilo, dimetiletilamina, tri-n-etilamina, tri-n-propilamina, tri-n-butilamina, trimetilamina, trietilamina, tetrametiletildiamina, tetraetiletildiamina, N,N-di-metilnilina, N-metil-N-etilnilina, N-metilmorfolina y sus mezclas, entre otros.

En una realización, el aleatorizador es tetrahidrofurano. Cuando se emplea tetrahidrofurano, el tetrahidrofurano está generalmente presente en una cantidad en el intervalo de desde 0,01 phm a 1,0 phm, tal como desde 0,02 phm a 1,0 phm.

- 55 En otra realización, el aleatorizador es terc-amilato de potasio (KTA). Cuando se emplea KTA, el KTA está generalmente presente en una cantidad en el intervalo de desde 0,001 phm a 1,0 phm, tal como desde 0,004 phm a 0,4 phm.

- 5 Cuando se forma un bloque particular, cada carga de monómeros o carga de mezcla de monómeros se puede polimerizar en condiciones de polimerización en disolución de forma tal que la polimerización de cada carga de monómero o cada carga de mezcla de monómeros, para formar el bloque particular, se completa sustancialmente antes de que se cargue una carga subsiguiente. "Cargar," como se usa en la presente memoria, se refiere a la introducción de un compuesto a una zona de reacción, tal como el interior de una vasija de reactor.
- Sin pretender estar ligado a ninguna teoría, si se incluye un iniciador en una carga, se formará típicamente un bloque de nueva procedencia o por adición al extremo de un bloque sin terminar, previamente formado. Además de no estar ligado a teoría, si no se incluye un iniciador en una carga, se formará sólo típicamente un bloque por adición al extremo de un bloque sin terminar, previamente formado.
- 10 Se puede añadir un agente de acoplamiento después de que la polimerización es completa. Los agentes de acoplamiento adecuados incluyen compuestos de di- o multivinilareno; di- o multiepóxidos; di- o multialcoxisilanos; di- o multiisocianatos; di- o multiiminas; di- o multialdehídos; di- o multicetonas; compuestos de alcoxiestaño; 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 tales compuestos, entre otros.
- 15 Los agentes de acoplamiento útiles multifuncionales incluyen, pero no se limitan a, aceites vegetales epoxidados tales como aceite de soja epoxidado, aceite de linaza 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 con la marca registrada Vikoflex® de Arkema Inc. (Philadelphia, PA).
- Si se va a realizar el acoplamiento, se puede emplear cualquier cantidad eficaz del agente de acoplamiento. En una realización, una cantidad estequiométrica del agente de acoplamiento con relación a polímero activo-metal alcalino tiende a promover un acoplamiento máximo. Sin embargo, se pueden usar más o menos de las cantidades estequiométricas para variar la eficacia del acoplamiento cuando se desee para productos particulares.
- 25 Después de completarse la reacción de acoplamiento, si la hay, la mezcla de la reacción de polimerización se puede tratar con un agente de terminación tal como agua, dióxido de carbono, alcohol, fenoles, ácidos mono-dicarboxílicos alifáticos saturados, o mezclas de los mismos, para eliminar el metal alcalino del copolímero de bloques o para controlar el color.
- Después de la terminación, si la hay, el cemento de polímero (polímero en el disolvente de polimerización) contiene normalmente de 10 a 40 por ciento en peso de sólidos, más habitualmente 20 a 35 por ciento de sólidos. El cemento de polímero se puede someter a evaporación instantánea para evaporar una parte del disolvente para aumentar el contenido de sólidos a una concentración de 50 a 99 por ciento en peso de sólidos, seguido de secado en horno de vacío, un extrusor de desvolatilización, un evaporador de película agitada, u otros métodos de eliminación del disolvente remanente.
- 30 El copolímero de bloques se puede recuperar y trabajar en una forma deseada, tal como extrusión de láminas, extrusión de películas por moldeo, películas sopladas o moldeo por inyección. El copolímero de bloques puede contener también aditivos tales como antioxidantes, agentes antibloqueantes, agentes de liberación, cargas, extensores y tintes.
- En una realización, el copolímero de dieno conjugado-monivinilareno comprende además un poliestireno modificado con caucho. Un poliestireno modificado con caucho ejemplar es un poliestireno de alto impacto (HIPS, del inglés High-Impact Polystyrene). Un poliestireno modificado con caucho es una composición que comprende cualquier copolímero de injerto de estireno y caucho. Por "copolímero de injerto" se quiere indicar poliestireno producido mediante la polimerización de estireno en presencia de un caucho insaturado en donde alguna cantidad de radicales libres reacciona con las cadenas de poliestireno que producen caucho que están unidas covalentemente al caucho.
- 35 Durante este proceso el caucho, injertado con poliestireno, se dispersa a través del poliestireno en forma de campos discretos. En una realización el caucho insaturado es polibutadieno. Un poliestireno de alto impacto adecuado está disponible de Chevron Phillips Chemical Company LP (The Woodlands, TX) con la designación EA8100. Generalmente, una composición que comprende adicionalmente un poliestireno modificado con caucho puede contener de 0,1 phm de poliestireno modificado con caucho a 5 phm de poliestireno modificado con caucho, tal como
- 40 2 phm de poliestireno modificado con caucho. El poliestireno modificado con caucho se puede usar en algunas realizaciones como un agente antibloqueante.
- En la presente invención, el copolímero de bloques de dieno conjugado-monivinilareno puede ser monomodal, esto es, una población de moléculas de copolímero, puede tener un pico en un histograma de la distribución de peso molecular de la población, o puede ser polimodal, esto es, tener dos o más picos en un histograma de la distribución de peso molecular de la población de moléculas de copolímero. Sin pretender estar ligado a teoría, la carga de
- 45 50 55 cargas de iniciador múltiples tenderá a proporcionar cadenas de polímero de diferentes longitudes y así tenderá a tener pesos moleculares diferentes. Además, y de nuevo sin pretender estar ligado a teoría, el uso de un agente de

acoplamiento tenderá a proporcionar cadenas acopladas formadas por acoplamiento de números diferentes de cadenas de la misma o distinta longitud, y así las cadenas acopladas tenderán a tener diferentes pesos moleculares.

En la presente invención, el copolímero de dieno conjugado-monovinilareno puede estar acoplado o sin acoplar, como se describe anteriormente.

- 5 En los procesos específicos de polimerización, el iniciador típico, secuencias de carga de mezcla de monómeros y monómeros incluyen, pero no se limitan a, órdenes de carga seleccionados del grupo que consisten en i-C-C-i-C-B-CA, i-C-C-C-i-C-C-B-CA, i-A-C-C-C-C-B-CA, i-A-i-C-C-C-C-B-CA, i-A-i-C-C-C-C-CA, i-A-i-C-C-C-C-B-CA, e i-A-C-C-i-C-C-B-CA, en donde i es una carga de iniciador de polimerización, A es una carga de monovinilareno, B es una carga de dieno conjugado, C es una carga de monovinilareno y dieno conjugado, y CA es un agente de acoplamiento. En una realización adicional, el orden de carga se selecciona del grupo que consiste en i-C-C-i-C-B-CA, i-C-C-C-i-C-C-B-CA, i-A-C-C-C-C-B-CA, i-A-i-C-C-C-C-B-CA, i-A-i-C-C-C-C-CA, i-A-i-C-C-C-C-B-CA, e i-A-C-C-i-C-C-B-CA.

- 15 En una realización, el copolímero de bloques de dieno conjugado-monovinilareno puede estar conformado en una película o una lámina. Una lámina extruida típica puede tener un espesor de 10 mils (0,254 mm). En una realización adicional, una lámina se puede estirar en al menos una dirección a una temperatura de 50°C a 100°C, tal como 90°C para formar una película que tiene un espesor de 0,5 mil a 3 mil (0,0127 mm a 0,076 mm) tal como 2 mil (0,051 mm). En esta realización, la película formada a partir del copolímero de bloques de dieno conjugado-monovinilareno puede tener una retracción en al menos una dirección de al menos 40% a 100°C. En una realización, la película formada a partir del copolímero de bloques de dieno conjugado-monovinilareno puede tener una retracción en al menos una dirección de al menos 60% a 100°C, tal como al menos 70% a 100°C, tal como de 71% a 76% a 100°C.
- 20 También, la película formada a partir del copolímero de bloques de dieno conjugado-monovinilareno puede tener una turbidez de menos del 10%. En una realización, la película formada a partir del copolímero de bloques de dieno conjugado-monovinilareno puede tener una turbidez de menos del 6%. También, la película formada a partir del copolímero de bloques de dieno conjugado-monovinilareno puede tener una retracción natural de menos del 10% después de 7 días. En una realización, la película formada a partir del copolímero de bloques de dieno conjugado-monovinilareno puede tener una retracción natural de menos del 7% después de 7 días.

- 25 En otra realización, la presente invención se refiere a una composición que contiene (a) de 50 partes en peso a 95 partes en peso de un copolímero de bloques de dieno conjugado-monovinilareno que comprende una pluralidad de bloques mixtos de dieno conjugado-monovinilareno, en donde cada bloque mixto contiene dieno conjugado y monovinilareno en una relación en peso de 0,05 a 0,33; y (b) de 5 partes en peso a 50 partes en peso de poliestireno; en donde el copolímero de bloques de dieno conjugado-monovinilareno y el poliestireno hacen un total de 100 partes en peso.

- 30 El copolímero de bloques puede ser como se describe anteriormente. Como se usa en la presente memoria, "poliestireno" o "PS" se refiere a cualquier homopolímero que contiene unidades de estireno y no incluye HIPS como se describe anteriormente. Los poliestirenos adecuados están disponibles de Chevron Phillips Chemical Company LP (The Woodlands, TX) con las designaciones D4049, EA3400, EA3710, MC3200 y MC3600.

35 En una realización, la composición contiene de 70 partes en peso a 95 partes en peso del copolímero de bloques de dieno conjugado-monovinilareno y de 5 partes en peso a 30 partes en peso de poliestireno.

- 40 En una realización, la composición puede comprender además un poliestireno modificado con caucho como se ha descrito anteriormente. El poliestireno modificado con caucho se puede usar en algunas realizaciones como un agente antibloqueante.

- 45 En una realización, la composición puede ser conformada en una película o una lámina. Una lámina extruida típica puede tener un espesor de 10 mils (0,254 mm). En una realización adicional, una lámina se puede estirar en al menos una dirección a una temperatura de 50°C a 100°C, tal como 90°C para formar una película que tiene un espesor de 0,5 mil a 3 mil (0,0127 mm a 0,076 mm) tal como 2 mil (0,051 mm). En esta realización, la película formada a partir de la composición puede tener una retracción en al menos una dirección de al menos 40% a 100°C. También, la película formada a partir de la composición puede tener una turbidez de menos de 10%. También, la película formada a partir de la composición puede tener una retracción natural de menos de 5% después de 7 días.

- 50 La película o lámina se puede producir mediante cualquier técnica conocida en la técnica de monocapas y coextrusión. Tales técnicas incluyen extrusión de películas por moldeo, extrusión de película por soplado y extrusión de láminas; bien como una sola capa extruida o una pluralidad de capas coextruidas. Generalmente, la película se puede producir mediante técnicas de película por moldeo o extrusión de láminas. Por ejemplo, la película se puede producir usando técnicas de extrusión convencionales tal como una película de moldeo coextruida. En la coextrusión, se extruyen simultáneamente dos o más polímeros a través de una boquilla. Se usan dos o más extrusores simultáneamente para alimentar la boquilla. En este proceso, se introducen en la boquilla diversos fundidos de polímero en condiciones de flujo laminar de forma tal que no hay intermezcla, pero se produce la unión
- 55 en la interfaz entre las capas de la película.

En un proceso de extrusión de película moldeada, el material fundido de un extrusor fluye a través de una boquilla plana directamente sobre un rodillo de moldeo, que enfría el material fundido. Generalmente, los procesos de

película moldeada producen películas con un espesor medio de 10 mils (0,254 mm) o menos, sin embargo el proceso se puede usar para producir películas con espesor mayor de 20 mils (0,51 mm). En una realización, se puede introducir la orientación en la película antes de enrollarla sobre el tambor final. En otra realización, la película se puede enrollar sobre un laminador y se puede introducir la orientación en la película haciendo pasar la película a través de una línea de proceso de orientación separada.

En un proceso de extrusión de lámina, el material fundido de un extrusor fluye a través de una boquilla plana para formar una lámina que se hace pasar a través de un conjunto de rodillos fríos. El conjunto de rodillos fríos consiste típicamente en la menos tres rodillos enfriados. Típicamente, el proceso de lámina difiere del proceso de película moldeada en que la lámina producida tiene un espesor de entre 5 mils (0,127 mm) y 20 mils (0,51 mm). Este espesor permite que la lámina resultante esté orientada tanto en la dirección transversal como en la dirección de mecanizado.

En un proceso de extrusión de película soplada, mientras que el proceso de extrusión más arriba de la boquilla es similar al proceso de moldeo, la boquilla y arco más abajo son diferentes. En el proceso de película soplada, la boquilla es anular (circular) y típicamente el polímero sale en una dirección hacia arriba. Esto produce un tubo cilíndrico, que después se puede cerrar (colapsado) en la parte superior entre rodillos de arrastre, dando como resultado un tubo aplanado. Subsecuentemente, el tubo de película se puede volver a calentar, volver a inflar, y estirar para introducir orientación en la dirección transversal y en la dirección de la máquina. Este tubo después se puede cortar y después enrollar en uno o más rollos de película. Esto se refiere a menudo como un proceso de burbuja doble de película soplada.

Generalmente, la película tiene una dirección de mecanizado, que es paralela a la dirección en la que el polímero sale de la boquilla, y una dirección transversal que es perpendicular a la dirección de mecanizado.

La preparación de películas retráctiles requiere la introducción de orientación en la película de polímero mediante cualquier técnica conocida en la técnica. Sin pretender estar ligado a ninguna teoría, se cree ampliamente que el proceso de orientación introduce y fija tensión en la película que después se recupera como retracción cuando la película es posteriormente calentada. La orientación se puede introducir en una etapa o serie de etapas inmediatamente después de la producción de la lámina o la película inicial (es decir, en línea) o como una etapa o etapas de post-procesado separadas (es decir, fuera de línea) que pueden ocurrir en una fecha posterior. La orientación se puede introducir en al menos una dirección. Una técnica para introducir la orientación es el uso de una estructura de ensanchado, generalmente usada para introducir orientación en la dirección transversal, a menudo referida como una máquina TDO. La estructura de ensanchado alcanza esto empujando la película en la dirección transversal usando una serie de clips montados sobre una cadena que atrapa los bordes de la película. Los clips de la cadena estiran la película en la dirección transversal, debido al cabalgamiento de la película sobre guías de cadena divergentes, mientras la película es calentada en un horno largo. Una técnica de orientación alternativa es el uso de una serie de rodillos controlados por temperatura, usados generalmente para introducir orientación en la dirección de mecanizado, a menudo referida como una máquina MDO. La serie de rodillos introduce orientación al tener uno o más pares intermedios de estos rodillos girando a velocidades diferentes. La película se estira en la dirección de la máquina en el espacio entre los pares de rodillos. En algunos casos puede ser deseable introducir orientación en ambas direcciones. Ambas técnicas se pueden usar en combinación para producir una película orientada tanto en la dirección de mecanizado como en la dirección transversal. La producción de la película orientada a través de las técnicas de extrusión de película moldeada o de extrusión de lámina, junto con una máquina TDO y, opcionalmente, una máquina MDO, a menudo se refiere como un proceso tensor y de moldeo.

En otra realización, una etiqueta retráctil de la presente invención puede estar formada a partir de una película que contiene (a) de 50 partes en peso a 95 partes en peso de un copolímero de bloques de dieno conjugado-monovinilareno que comprende una pluralidad de bloques mixtos de dieno conjugado-monovinilareno, en donde cada bloque mixto contiene unidades de dieno conjugado y unidades de monovinilareno en una relación en peso de 0,05 a 0,33; y opcionalmente (b) de 5 partes en peso a 50 partes en peso de poliestireno; en donde el copolímero de bloques de dieno conjugado-monovinilareno y el poliestireno totalizan 100 partes en peso, para proporcionar una etiqueta retráctil.

Una etiqueta retráctil es una película retráctil que tiene una longitud, una anchura y un espesor, en donde la longitud y la anchura son cada una al menos un orden de magnitud mayor que el espesor y al menos una de la longitud o la anchura disminuirán tras la exposición al calor. El término "etiqueta retráctil" abarca tal parte de la película antes, durante, o después de la exposición al calor y disminuye en longitud o anchura. Antes de la exposición al calor, la etiqueta retráctil se puede referir como una "etiqueta retráctil no retraída" aunque también es una etiqueta retráctil según la definición dada anteriormente. La longitud y anchura de la etiqueta retráctil no son críticas; el espesor puede ser cualquier espesor adecuado, tal como de 0,1 mil (0,00254 mm) a 10 mil (0,254 mm).

La etiqueta retráctil puede tener una estructura cilíndrica. Cuando la etiqueta retráctil tiene una estructura cilíndrica, se puede aplicar el término de mangoito retráctil.

Está contemplada cualquier geometría de la etiqueta retráctil, en términos de tamaño, forma, número de caras, radio o similares, y será materia de experimentación de rutina para el experto en la materia que tiene el beneficio de la presente descripción.

5 Generalmente, una etiqueta retráctil orientada en la TD se puede denominar una "etiqueta de manguito". En una realización, la etiqueta de manguito se puede imprimir y cortar en la dirección MD. Se puede usar la unión con disolventes para formar un costura paralela a la TD y obtener un manguito. El manguito se puede aplicar desde la parte superior de un envase, dando como resultado en la dirección TD de la película alrededor de la circunferencia del envase. Los materiales que constituyen una etiqueta de manguito se pueden elegir para que tenga un grado deseable de retracción.

10 Generalmente, una etiqueta retráctil orientada en la MD se puede denominar una etiqueta "alimentada por rodillo". Una etiqueta alimentada por rodillo se puede alimentar en la dirección de mecanizado desde un rodillo en una máquina de etiquetado. La máquina de etiquetado puede envolver la etiqueta alimentada por rodillo alrededor de un envase, cortar la etiqueta alimentada por rodillo, y unir con disolvente la etiqueta alimentada por rodillo, con la dirección MD de la película alrededor de la circunferencia del envase.

15 En otra realización, la presente invención se refiere a un método de envoltura por retracción de un objeto o un grupo de objetos mediante envoltura del objeto o el grupo de objetos con una película que contiene (a) de 50 partes en peso a 95 partes en peso de un copolímero de bloques de dieno conjugado-monivinilareno que comprende una pluralidad de bloques mixtos de dieno conjugado-monivinilareno, en donde cada bloque mixto contiene dieno conjugado y monovinilareno en una relación en peso de 0,05 a 0,33; y opcionalmente (b) de 5 partes en peso a 50 partes en peso de poliestireno; en donde el copolímero de bloques de dieno conjugado-monivinilareno y el poliestireno totalizan 100 partes en peso, para proporcionar un objeto o grupo de objetos envuelto, y calentar el objeto o grupo de objetos envueltos a una temperatura y durante un tiempo para retraer la película en al menos una primera dirección, para proporcionar un objeto o grupo de objetos envueltos por retracción.

20 La película puede ser como se describe anteriormente. En una realización, la película tiene una mayor retracción en una primera dirección que en una segunda dirección. Si está orientada en una dirección, la primera dirección puede ser la dirección de mecanizado o la dirección transversal. La segunda dirección sería entonces la otra de la dirección de mecanizado o la dirección transversal.

25 En otra realización, la película tiene una retracción sustancialmente similar tanto en una primera dirección como en una segunda dirección. ("Retracción sustancialmente similar" en esta realización significa que la relación de la retracción en la primera dirección a la retracción en la segunda dirección es de 0,5 a 2).

30 Se puede usar en este método cualquier objeto o grupo de objetos para los que se desea la envoltura. En una realización, el objeto o grupo de objetos es un grupo de botellas, latas, u otros objetos discretos, opcionalmente contenidos en una bandeja.

35 En la etapa de envoltura, la película puede estar dispuesta de una manera adecuada alrededor del objeto o grupo de objetos. Por ejemplo, si el objeto o grupo de objetos definen un cuboide, la película puede estar dispuesta alrededor del objeto o grupo de objetos de forma tal que hace contacto con al menos dos pares de caras paralelas, tal como dos o tres pares de caras paralelas. La dirección de disposición se puede elegir como una materia rutinaria para el experto en la materia que tiene el beneficio de la presente descripción, dependiendo de los objetos, la estructura de la película, y la estructura deseada del objeto o grupo de objetos envueltos por retracción.

40 El resultado de la etapa de envoltura es un objeto o grupo de objetos envueltos.

Después de la envoltura, el objeto o grupo de objetos envueltos se pueden calentar a una temperatura y durante un tiempo para retraer la película. La temperatura y la duración son una materia de experimentación rutinaria para el experto en la materia que tiene el beneficio de la presente descripción. La retracción procede típicamente hasta que la película se ha retraído en al menos la primera dirección y, si la película tiene una retracción similar en la segunda dirección, también la segunda dirección, para hacer contacto con el objeto o grupo de objetos.

45 Los ejemplos siguientes se incluyen para demostrar realizaciones preferidas de la invención. Debería ser apreciado por los expertos en la materia que las técnicas descritas en los ejemplos a continuación representan técnicas descubiertas por el inventor para funcionar bien en la práctica de la invención y por tanto se puede considerar modos preferidos para su práctica.

## 50 EJEMPLOS

Materiales:

55 Se secó ciclohexano sobre alúmina activada y se almacenó bajo nitrógeno. Se recibió el iniciador n-butil litio ("Li") a aproximadamente 15 % en peso en ciclohexano y se diluyó con ciclohexano a aproximadamente 2 % en peso. Se almacenó tetrahidrofurano (THF) sobre alúmina activada bajo nitrógeno. Se purificaron estireno y butadieno sobre alúmina activada. Se usó aceite de soja epoxidizado como recibido. Las cantidades de los reactivos se expresan



habitualmente en partes por cien de monómero (phm, del inglés parts per hundred) basado en el peso total de monovinilareno y dieno conjugado empleado.

### Ejemplo 1

#### Receta de polímero A – X

5 Las polimerizaciones se realizaron en un reactor de acero inoxidable de 2 galones (7,57 l). El reactor estaba equipado con una camisa para el control de la temperatura, un impulsor doble de tornillo sinfín y deflectores. Generalmente, cada bloque está formado por la polimerización del monómero o la mezcla de monómeros a partir de los que se derivan las unidades deseadas del bloque.

10 Se carga inicialmente ciclohexano al reactor, seguido de THF (0,10 PHM). La temperatura se ajusta a aproximadamente 60°C y se carga el iniciador, seguido de la primera carga de monómero. Después de que se completa la polimerización se coagula una muestra del primer bloque de polimerización en isopropanol con burbujeo de nitrógeno, se filtró, se secó y se analizó mediante Cromatografía de Permeación en Gel. La polimerización continúa por cargas secuenciales de monómeros y/o iniciadores según se desee. El agente de acoplamiento se carga y se hace reaccionar a aproximadamente 100°C durante aproximadamente 15 minutos. El polímero se recuperó por evaporación con disolventes y se peletizó con un extrusor de un husillo.

#### Recetas de polímero Y – OO

20 Se prepararon copolímeros de bloques mixtos de estireno/butadieno Y-OO empleando polimerización en disolución secuencial bajo nitrógeno. Los procesos de polimerización se realizaron en un reactor agitado de acero al carbono de 100 galones (378,5 l) con bobinas de enfriamiento internas y se emplearon reactivos y condiciones esencialmente anhidros.

25 El ciclohexano se cargó inicialmente al reactor, seguido de THF. La temperatura se ajustó a 60°C y se cargó el iniciador, seguido de la primera carga. Las líneas se purgaron con aproximadamente 0,5 kg de ciclohexano después de cada carga. Se dejó que la polimerización continuase hasta completarse después de cada carga de monómero o mezcla de monómeros. La temperatura de polimerización oscilaba de aproximadamente 38°C a aproximadamente 120°C y la presión oscilaba de aproximadamente 2 psig (13789,5 Pa) a aproximadamente 60 psig (413685,4 Pa). El peso total del monómero era de aproximadamente 90 kg. Después de completarse las polimerizaciones secuenciales, se cargó al reactor un agente de acoplamiento. El agente de acoplamiento se hizo reaccionar a aproximadamente 100°C durante aproximadamente 15 minutos. Después de completarse el acoplamiento, la reacción se finalizó adicionando CO<sub>2</sub> y aproximadamente 0,2 phm de agua.

30 En la Tabla 1 se muestran la secuencia de cargas y una caracterización parcial de cada polímero. Todas las cantidades de los materiales cargados se dan en phm. Las celdillas en blanco indican que no se cargó material o que no se determinó un valor. Las abreviaturas en la tabla son como se indican a continuación: THF, tetrahidrofurano; i, iniciador de n-butil litio; S, estireno; B, butadieno; CA, agente de acoplamiento (Vikoflex 7170, aceite de soja epoxidado, Arkema, Inc.).

Tabla 1

# Ej.	THF	i <sub>1</sub>	S <sub>0</sub>	I <sub>2</sub>	(B <sub>1</sub> / S <sub>1</sub> )	(B <sub>2</sub> / S <sub>2</sub> )	(B <sub>3</sub> / S <sub>3</sub> )	i <sub>3</sub>	(B <sub>4</sub> / S <sub>4</sub> )	(B <sub>5</sub> / S <sub>5</sub> )	B <sub>6</sub>	CA1	CA2	Flujo en fusión
A	0,10	0,08			2,01	17,00	2,01	17,00	0,080	0,60	10,8	0,6	10,8	40,0
B	0,10	0,08			2,01	15,66	2,01	15,66	0,080	0,60	10,4	0,6	10,4	23,0
C	0,04	0,08			1,33	17,00	1,33	17,00	0,080	0,40	10,8	0,4	10,8	17,0
D	0,04	0,08			0,67	17,00	0,67	17,00	0,080	0,20	10,8	0,2	10,8	11,0
E	0,10	0,08			1,33	17,00	1,33	17,00	0,080	0,40	10,8	0,4	10,8	15,9
F	0,04	0,08			1,60	38,40	0,54	12,46	0,080	0,90	21,1			14,6
G	0,10	0,08			0,67	26,50	0,67	26,50	0,080	0,55	22			14,2
H	0,04	0,095	20		2,1	12	2,1	12	2,1	12	9,5	0,25		8,7
I	0,10	0,100	20		1,7	13,75	1,7	13,75	1,7	13,75	18,2	0,28		5,3
J	0,10	0,090	25		1,7	13,75	1,7	13,75	1,7	13,75	13,2	0,28		8,6
K	0,10	0,085	25		2,1	13,75	2,1	13,75	2,1	13,75	11,6	0,28		8,7
L	0,10	0,100	20		2,1	13,75	2,1	13,75	2,1	13,75	16,6	0,28		6,7
M	0,10	0,105	25		1,6	12,5	1,6	12,5	1,6	12,5	18,6	0,28		6,47
N	0,10	0,110	25		1,9	12,5	1,9	12,5	1,9	12,5	17,4	0,28		7,3
O	0,10	0,110	30		1,4	11,25	1,4	11,25	1,4	11,25	19,4	0,28		9
P	0,10	0,100	30		1,7	11,25	1,7	11,25	1,7	11,25	18,2	0,28		11
Q	0,10	0,090	30		2	11,25	2	11,25	2	11,25	17	0,28		9,5
R	0,10	0,110	30		2,3	11,25	2,3	11,25	2,3	11,25	15,8	0,28		12
S	0,10	0,085	30		2,8	11,25	2,8	11,25	2,8	11,25	13,8	0,28		8,6
T	0,04	0,066	32	0,025	1,89	13,5	1,89	13,5	10,11	9		0,4		5,2
U	0,04	0,065	32	0,025	1,62	13,5	1,62	13,5	10,38	9		0,4		5,7
V	0,04	0,065	32	0,025	1,62	13,5	2,15	13,5	10,12	9		0,4		6,5
W	0,04	0,065	32	0,023	2,15	13,5	2,15	13,5	9,9	9		0,4		6,1
X	0,04	0,065	32	0,022	2,15	13,5	1,62	13,5	10,12	9		0,4		4,5
Y	0,10	0,0844			2,00	17,00	2,00	17,00	0,077	1,27	10,80	1,27	10,80	15,1
Z	0,10	0,085			2,00	17,00	2,00	17,00	0,040	1,27	10,80	1,27	10,80	12,8
AA	0,10	0,085			2,00	17,00	2,00	17,00	0,038	1,27	10,80	1,27	10,80	14,4

Tabla 1

#Ej.	THF	i <sub>1</sub>	S <sub>0</sub>	l <sub>2</sub>	(B <sub>1</sub> /S <sub>1</sub> )	(B <sub>2</sub> /S <sub>2</sub> )	(B <sub>3</sub> /S <sub>3</sub> )	i <sub>3</sub>	(B <sub>4</sub> /S <sub>4</sub> )	(B <sub>5</sub> /S <sub>5</sub> )	S <sub>6</sub>	B <sub>6</sub>	CA1	CA2	Flujo en fusión
BB	0,10	0,085			1,70	17,00	1,70	17,00	1,09	10,80	10,80	20,10	0,10	0,30	11,9
CC	0,10	0,085			1,36	17,00	1,36	17,00	0,79	10,80	10,80	22,60	0,10	0,30	10,5
DD	0,10	0,085			2,00	17,00	2,00	17,00	1,27	10,80	10,80	18,86	0,40		8,8
EE	0,10	0,080			1,00	17,00	1,00	17,00	0,65	10,80	10,80	23,00	0,10	0,30	11,5
FF	0,10	0,085			1,19	17,00	1,19	17,00	0,76	10,80	10,00	22,30	0,40		11
GG	0,10	0,085			1,28	17,00	1,28	17,00	0,81	10,80	10,00	21,90	0,40		11,8
HH	0,10	0,085			1,36	17,00	1,36	17,00	0,86	10,80	10,00	21,60	0,40		13,3
II	0,10	0,077			1,36	17,00	1,36	17,00	0,86	10,80	10,00	21,60	0,40		12,6
JJ	0,10	0,077	17,00		1,36	17,00	1,36	17,00	0,86	10,80	10,00	22,96	0,40		11,4
KK	0,04	0,085	20		1,88	15	1,88	15	1,88	15		12,5	0,23		6,4
LL	0,10	0,083	20		2,1	13,75	2,1	13,75	2,1	13,75		16,6	0,28		7,8
MM	0,10	0,087	30		2,3	11,25	2,3	11,25	2,3	11,25		15,6	0,28		8,5
NN	0,04	0,053	32	0,022	2,15	13,5	2,15	9	8,8	9			0,4		8,4
OO	0,04	0,055	32	0,022	1,89	13,5	1,89	9	9,11	9			0,4		8,1

**Ejemplo 2**

A) Películas retráctiles A – S:

5 En la Tabla 2, se extruyeron productos peletizados en láminas de aproximadamente 8" de anchura (20,3 cm) y aproximadamente 10 mil de espesor (0,254 mm) (espesor sobre un extrusor Davis Standard 150S equipado con una línea de lámina Killion. Placas de aproximadamente 12 cm x aproximadamente 12 cm se troquelaron a partir de muestras de lámina de aproximadamente 10 mil (0,254 mm) para servir como muestras de película. Usando una máquina de orientación biaxial fabricada por Brückner Maschinenbau, las películas se estiraban uniaxialmente normalmente en la dirección transversal a la dirección de extrusión a la temperatura más baja necesaria para alcanzar una extensión 5:1. Esta temperatura aparece en la Tabla 2 en la columna etiquetada "EstiramientoT". Las muestras de lámina se estiraron a una velocidad constante de aproximadamente 3 cm/s.

B) Películas retráctiles Y – KK:

15 En la Tabla 2, los productos peletizados se extruyeron en láminas de aproximadamente 10" de anchura (25,4 cm) y aproximadamente 10 mil (0,254 mm) de espesor sobre una extrusora y línea de láminas Killion. Los laminadores de la lámina se alimentaron a continuación a una estructura de ensanchado Marshall & Williams Plastics y se estiraron uniaxialmente en la dirección transversal a la temperatura más baja que permitía una extensión de aproximadamente 5:1.

20 Las propiedades físicas representativas de las películas retráctiles se dan en la Tabla 2, que incluyen turbidez, retracción en la dirección transversal (TD) a la temperatura dada (°C), retracción en la dirección de mecanizado (MD) a la temperatura dada (°C), y retracción natural. Las celdillas en blanco indican que no se ha determinado un valor. La termorretracción se determinó por inmersión de las películas orientadas en un baño de aceite a una temperatura dada durante aproximadamente 30 segundos, después de los cuales se calculó la termorretracción. La retracción natural se determinó colocando las películas orientadas en un horno fijado a aproximadamente 40°C para el número de días dado. La turbidez se midió como % de turbidez usando un instrumento Haze-Gard® Plus de BYK-Gardner USA (Columbia, MD). Las medidas se realizaron de acuerdo con las instrucciones de operación de este instrumento.

Tabla 2

Ej.	Estira- mientoT	Turbi- dez	Retracción TD				Retracción MD				Retracción natural								
			60	70	80	90	100	120	60	70	80	90	100	120	1	2	3	7	14
A	65	6,3	4,9	30,0	56,3	70,8	72,2	74,9	0,0	-1,0	-2,2	-1,3	10,5	11,5					
B	65	12,7	6,2	37,0	54,5	68,6	72,1	71,1	0,0	-6,3	-2,9	-3,5	0,5	5,3					
C	80	9,4	0,5	9,9	35,0	68,6	69,6	75,4	0,0	-0,7	-4,0	-5,8	6,5	6,7					
D	95	5,1	0,0	0,0	2,7	13,0	39,2	66,2	0,0	0,0	-0,3	0,0	-1,8	17,0					
E	80	10,9	0,0	4,3	23,3	48,5	65,5	75,3	0,0	0,0	-1,7	-2,3	-6,8	7,8					
F	90	9,5	0,0	0,7	7,3	22,3	42,8	69,7	0,0	0,0	0,0	-0,7	-1,3	16,2					
G	105	9,7	0,0	0,0	0,0	2,8	20,5	66,7	0,0	0,0	0,0	0,0	-2,0	-5,8					
H	70	10,6	15,0	40,0	68,0	73,0	75,0	77,0	0,0	-3,0	-8,0	-8,0	-7,0	2,0					
I	70	6,16	7,5	35,0	59,2	73,3	75,0	75,0	0,0	-0,8	-5,0	-1,7	4,2	12,5					
J	75	2,35	0,0	5,0	22,5	69,2	75,8	77,5	0,0	0,0	0,8	-5,0	-0,8	1,7					
K	80	7,33	0,0	7,5	39,2	71,7	75,8	77,5	0,0	0,0	0,0	-10,8	-8,3	-6,7					
L	70	2,56	8,3	34,2	65,8	75,0	75,0	76,7	-0,8	-1,7	-8,3	9,2	0,0	10,0					
M	75	0,86	0,0	9,2	38,3	61,7	75,0	77,5	0,0	0,0	-0,8	-4,2	-3,3	0,0					
N	70	2,48	1,7	16,7	45,0	70,0	75,8	75,8	0,0	0,0	4,2	-3,3	-0,8	5,8					
O	70	3,14	0,0	25,0	51,7	71,7	74,2	75,0	0,0	-1,7	-5,0	-4,2	-3,3	1,7					
P	70	1,97	3,3	28,3	55,0	71,7	74,2	75,0	0,0	-1,7	-3,3	-5,8	-4,2	0,8					
Q	70	0,75	3,3	15,8	49,2	72,5	75,0	77,5	0,0	0,0	-3,3	-7,5	-5,0	-4,2					
R	70	2,33	1,7	26,7	57,5	73,3	75,0	75,8	0,0	-1,7	-7,5	-9,2	-5,8	2,5					
S	70	4,79	9,2	41,7	58,3	69,2	72,5	74,2	0,0	-1,7	-9,2	-0,8	-1,7	11,7					
Y	70	5,9	12,0	60,0	70,0	73,0	75,0	77,0	0	3,0	10,0	25,0	18,0	32					
Z	60	4,7	25,0	50,0	67,0	73,0	73,0	75,0	0	2,0	5,0	12,0	22,0	28					
AA	60	5,3	30,0	52,0	65,0	70,0	73,0	75,0	5	2,0	7,0	17,0	12,0	18					
BB	70	4,3	13,0	38,0	65,0	72,0	73,0	75,0	0	2,0	3,0	10,0	15,0	23					
CC	75	3,0	7,0	23,0	50,0	70,0	73,0	75,0	0	3,0	7,0	18,0	22,0	32	8,66	10,2	11,4	13,78	15,35
DD	65	5,7	26,7	54,2	68,3	72,5	75,0	75,0	0	1,7	5,0	14,2	19,2	27,5	20,63	25,3	27,7	32,61	
EE	95	3,6	0,0	1,7	14,2	42,5	65,8	75,8	0	0,0	3,3	8,3	22,5	40,8	1,77	2,4	2,8	3,73	
FF	85	3,35	0,0	19,2	39,2	60,0	70,0	75,0	0	0,0	3,3	7,5	19,2	36,7				8,5	
GG	85	3,57	0,8	9,2	37,5	65,0	74,2	75,0	0	0,8	2,5	2,5	14,2	20,8				7,7	
HH	85	4,03	3,3	19,2	45,8	67,5	74,2	75,0	0	0,0	1,7	4,2	16,7	25,8				11,4	

	85	Retracción TD				Retracción MD				Retracción natural									
		1,5	0,0	14,2	38,3	58,3	74,2	79,2	0,0	0,8	6,7	13,3	25,8	35,8	3,7	4,5	4,9	6,9	7,5
KK																			

### **Ejemplo 3**

#### Películas retráctiles que contienen Polímero y Poliestireno

5 Las películas retráctiles (espesor nominal aproximadamente 2 mil, 0,51 mm) se obtuvieron de los polímeros I-OO, mezclados con aproximadamente 0 % aproximadamente en peso o aproximadamente 20 % en peso de poliestireno y aproximadamente 0 % en peso o aproximadamente 2 % en peso de poliestireno de alto impacto (HIPS) como agente antibloqueo. El poliestireno usado era EA3710 y el HIPS usado era EA8100, ambos disponibles de Chevron Phillips Chemical Company LP, The Woodlands, TX. Las películas retráctiles I – X se prepararon y se ensayaron usando los mismo métodos usados para las resinas sin mezclar descritas en el Ejemplo 2A). Las películas retráctiles DD – OO se prepararon y se ensayaron usando los mismo métodos usados para las resinas sin mezclar descritas en el Ejemplo 2B).

Tabla 3

# Ej.	% en pesoS	%HIPS	EstiramientoT	Turbidez	Retracción TD					Retracción MD					Retracción natural							
					60	70	80	90	100	120	60	70	80	90	100	120	1	2	3	7	14	
I	20	0	95	1,51	0,0	0,0	12,5	35,0	58,3	70,8	0,0	0,0	-0,8	-4,2	-5,0	13,3						
J	20	0	95	1,07	0,0	0,0	5,0	17,5	50,0	75,0	0,0	0,0	0,0	1,7	0,0	-1,7						
K	20	0	90	3,02	0,0	0,0	8,3	31,7	63,3	75,0	0,0	0,0	0,0	0,0	-7,5	-2,5						
L	20	0	85	2,54	0,0	9,2	37,5	61,7	69,2	75,0	0,0	0,0	-3,3	-9,2	-5,0	-4,2						
M	20	0	100	0,92	0,0	0,0	0,0	14,2	40,8	70,8	0,0	0,0	0,0	2,5	-0,8	0,0						
N	20	0	95	1,21	0,0	0,8	4,2	26,7	49,2	72,5	0,0	0,0	0,0	0,0	-5,0	8,3						
O	20	0	100	1,13	0,0	0,0	2,5	15,8	46,7	70,8	0,0	0,0	0,0	0,8	-5,0	-7,5						
P	20	0	95	2,73	0,0	0,0	5,0	27,5	56,7	74,2	0,0	0,0	0,0	0,0	-8,3	-5,8						
Q	20	0	95	3,19	0,0	1,7	11,7	35,8	46,7	71,7	0,0	0,8	0,0	-4,2	-4,2	-7,5						
R	20	0	85	2,44	0,0	5,0	17,5	47,5	61,7	75,0	0,0	0,0	0,0	-4,2	-4,2	-2,5						
S	20	0	85	6,6	0,0	5,8	29,2	55,0	60,8	72,5	0,0	0,0	-0,8	-4,2	-4,2	0,0						
T	20	0	75	4,51	2,5	18,3	40,0	60,0	70,0	74,2	0,0	0,0	-3,3	-5,0	-5,0	0,0						
U	20	0	90	5,5	0,8	7,5	20,0	41,7	60,8	72,5	0,0	0,0	-1,7	-4,2	-4,2	-2,5						
V	20	0	90	3,58	0,0	5,0	20,0	36,7	64,2	70,0	0,0	0,0	-0,8	-2,5	-5,0	-3,3						
W	20	0	75	4,01	3,3	15,8	37,5	55,0	70,8	75,0	0,0	0,0	-0,8	-3,3	-3,3	0,0						
X	20	0	90	5,54	1,7	5,8	21,7	40,0	56,7	74,2	0,0	0,0	0,0	-2,5	-3,3	-0,8						
DD	20	2	75	33,6	10	25,8	45	63,3	72,5	75	0	0	0	0	0	10	12,55	15,69	17,65	20,98		
EE	20	2	100	12,4	0	0	8,3	39,2	57,5	74,2	0	0	0	0	6,7	25,8	0,98	1,18	1,38	1,96		
FF	20	2	90	15,9	0	7,5	26,7	50,8	68,3	75,8	0	0	2,5	2,5	-1,7	9,2						7,23
GG	20	2	95	18,8	0	9,2	25,8	48,3	66,7	73,3	0	0	0	0,8	2,5	30,8						5,7
HH	20	2	95	24,3	0	7,5	25,8	50	69,2	74,2	0	0	0,8	0,8	0,8	17,5						6,08
II	0	2	85	3,2	0	5,0	33,0	54,0	68,0	75,0			3,0		22,0							4,0
JJ	0	2	88	2,2	0	3	27	47	66	75			5		23							3
JJ	20	2	99	10,1	0,0	2,0	9,0	20,0	48,0	73,0			2,0		11,0							2,0
KK	20	2	90	7,2	0,0	6,7	25,0	47,5	68,3	75,8	0,0	0,0	3,3	5,0	8,3	23,3	2,4	2,9	3,1	4,5	5,1	
LL	20	2	91	8	0,0	13,0	24,0	56,0	71,0	77,0			3,0		3,0							3,0
MM	20	2	85	7,6	0,0	14,0	38,0	66,0	72,0	78,0			0,0		0,0							6,0
NN	20	2	77	8,3	12,0	28,0	50,0	68,0	73,0	75,0			-2,0		1,0							19,0
OO	20	2	74	4,7	4,0	15,0	35,0	48,0	63,0	73,0			-1,0		9,0							13,0



Todas las composiciones descritas y reivindicadas en la presente memoria se pueden obtener y ejecutar sin experimentación indebida a la vista de la presente descripción.

## REIVINDICACIONES

1. Un copolímero de bloques de dieno conjugado-monivinilareno, que comprende:  
un bloque de dieno conjugado proximal que comprende de 5 phm unidades de dieno conjugado a 50 phm unidades de dieno conjugado; y
- 5 una pluralidad de bloques mixtos de dieno conjugado-monivinilareno, en donde cada bloque mixto de dieno conjugado-monivinilareno contiene unidades de dieno conjugado y unidades de monovinilareno con una relación en peso de unidades de dieno conjugado a unidades de monovinilareno de 0,05 a 0,33;
- 10 en donde el copolímero de bloques se forma a través de un orden de carga seleccionado del grupo que consiste en i-C-C-i-C-B-CA, i-C-C-C-i-C-C-B-CA, i-A-C-C-C-B-CA, i-A-i-C-C-C-B-CA, i-A-i-C-C-C-C-B-CA, y i-A-C-C-i-C-C-B-CA, en donde i es una carga de iniciador de polimerización, A es una carga de monovinilareno, B es una carga de dieno conjugado, C es una carga de monovinilareno y dieno conjugado y CA es un agente de acoplamiento;
2. El copolímero de bloques de dieno conjugado-monivinilareno de la reivindicación 1, en donde la relación en peso de unidades de dieno conjugado a unidades de monovinilareno dentro de cada bloque mixto es 0,06 a 0,28
3. El copolímero de bloques de dieno conjugado-monivinilareno de la reivindicación 1, en donde la relación en peso de unidades de dieno conjugado a unidades de monovinilareno dentro de cada bloque mixto es 0,08 a 0,26.
4. El copolímero de bloques de dieno conjugado-monivinilareno de la reivindicación 1, en donde el copolímero de bloques comprende al menos tres bloques mixtos de dieno conjugado-monivinilareno, o en donde el copolímero de bloques comprende al menos cuatro bloques consecutivos mixtos de dieno conjugado-monivinilareno.
5. El copolímero de bloques de dieno conjugado-monivinilareno de la reivindicación 1, que además comprende un bloque de monovinilareno distal que contiene de 10 phm unidades de monovinilareno a 40 phm unidades de monovinilareno.
6. El copolímero de bloques de dieno conjugado-monivinilareno de la reivindicación 1, en la forma de una película que tiene un espesor de 0,5 mil a 3 mil (13-75  $\mu\text{m}$ ) y que ha sido orientada a aproximadamente 90°C, en donde el copolímero de bloques tiene una retracción de al menos 40% a aproximadamente 100°C y una retracción natural de menos de 10% después de 7 días; o en forma de una película que tiene un espesor de 0,5 mil a 3 mil (13-75  $\mu\text{m}$ ) y que ha sido orientada a aproximadamente 90°C, en donde el copolímero de bloques tiene una turbidez de menos de 10%.
7. Una composición, que comprende un copolímero de bloques de dieno conjugado-monivinilareno de la reivindicación 1 y un poliestireno modificado con caucho.
8. Una composición, que comprende:
- 30 (a) de 50 partes en peso a 95 partes en peso de un copolímero de bloques de dieno conjugado-monovinilareno según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6; y
- (b) de 5 partes en peso a 50 partes en peso de un poliestireno; en donde el copolímero de bloques de dieno conjugado-monivinilareno y el poliestireno hacen un total de 100 partes en peso.
9. La composición de la reivindicación 8, que comprende de 70 partes en peso a 95 partes en peso del copolímero de bloques de dieno conjugado-monovinilareno y de 5 partes en peso a 30 partes en peso del poliestireno.
- 35 10. La composición de la reivindicación 8, en forma de una película que tiene un espesor de 0,5 mil a 3 mil (13-75  $\mu\text{m}$ ) y que ha sido orientada a aproximadamente 90°C, en donde la composición tiene una retracción de al menos 40% a aproximadamente 100°C y una retracción natural de menos de 5% después de 7 días; o en forma de una película que tiene un espesor de 0,5 mil a 3 mil (13-75  $\mu\text{m}$ ) y que ha sido orientada a aproximadamente 90°C, en donde la composición tiene una turbidez de menos de 10%.
- 40 11. La composición de la reivindicación 8, que además comprende un poliestireno modificado con caucho.
12. Un método de envoltura por retracción de un objeto o un grupo de objetos, que comprende:
- envolver el objeto o grupo de objetos con una película que comprende (a) de 50 partes en peso a 95 partes en peso de un copolímero de bloques de dieno conjugado-monivinilareno que comprende un bloque de dieno conjugado proximal que contiene de 5 phm unidades de dieno conjugado a 50 phm unidades de dieno conjugado; y una pluralidad de bloques mixtos de dieno conjugado-monivinilareno, en donde cada bloque mixto contiene unidades de dieno conjugado y
- 45

unidades de monovinilareno en una relación en peso de 0,05 a 0,33; y (b) de 5 partes en peso a 50 partes en peso de un poliestireno; en donde el copolímero de bloques de dieno conjugado-monivinilareno y el poliestireno totalizan 100 partes en peso, para proporcionar un objeto o un grupo de objetos envueltos, y

5 calentar el objeto o el grupo de objetos envueltos a una temperatura y durante un tiempo suficiente para retraer película en al menos una primera dirección, para proporcionar un objeto o grupo de objetos envueltos por retracción;

en donde el copolímero de bloques se forma a través de un orden de carga seleccionado del grupo que consiste en i-C-C-i-C-B-CA, i-C-C-C-i-C-C-B-CA, i-A-C-C-C-C-B-CA, i-A-i-C-C-C-C-B-CA, i-A-i-C-C-C-C-C-B-CA, e i-A-C-C-i-C-C-B-CA, en donde i es una carga de iniciador de polimerización, A es una carga de monovinilareno, B es una carga de dieno conjugado, C es una carga de monovinilareno y dieno conjugado y CA es un agente de acoplamiento;

10 13. Un película retráctil, que comprende:

un copolímero de bloques de dieno conjugado-monivinilareno según una cualquiera de las reivindicaciones 1-5 o 7, o una composición según una cualquiera de las reivindicaciones 8, 9 u 11, teniendo la película un espesor de 0,5 mil a 3 mil (13-75  $\mu\text{m}$ ) y habiendo sido orientada a aproximadamente 90°C, en donde la película tiene una retracción de al menos 40% a aproximadamente 100°C, una turbidez de menos de 10%, y una retracción natural de menos de 6% después de 3 días;

15

14. La película retráctil de la reivindicación 13, conformada en una etiqueta retráctil.