

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 650 221**

51 Int. Cl.:

C08F 297/04 (2006.01)

C08L 53/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.12.2007 PCT/US2007/087063**

87 Fecha y número de publicación internacional: **19.06.2008 WO08073932**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.12.2007 E 07869105 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.10.2017 EP 2094752**

54 Título: **Copolímeros de bloque de estireno butadieno para aplicaciones de películas**

30 Prioridad:
11.12.2006 US 609159

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
17.01.2018

73 Titular/es:
**INEOS STYROLUTION GROUP GMBH (100.0%)
Mainzer Landstrasse 50
60325 Frankfurt , DE**

72 Inventor/es:
**BROWN, JOHN M.;
SMITH, MICHAEL A.;
STACY, NATHAN E.;
STOUFFER, CARLETON E y
WILKEY, JOHN D**

74 Agente/Representante:
UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 650 221 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 de bloque de estireno butadieno para aplicaciones de películas

5 Antecedentes de la invención

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

10 Los artículos formados a partir de copolímeros de dieno conjugados con monovinilareno, tales como copolímeros de estireno-butadieno, por ejemplo, K-Resin® (Chevron Phillips Chemical Company LP, The Woodlands, TX), generalmente tienen propiedades físicas mejoradas en comparación con los artículos formados a partir de poliestirenos de uso general. Sin embargo, en el caso de artículos para los que el rendimiento de contracción térmica es importante, se necesitan nuevos copolímeros de dieno conjugados con monovinilareno para proporcionar el rendimiento de contracción deseado por este mercado en crecimiento. Como ejemplo, los copolímeros de dieno conjugados con monovinilareno típicos poseen temperaturas de transición vítrea (T_v), que son el controlador primario del rendimiento de contracción, que típicamente están en el intervalo de 95 °C a 108 °C. Esta T_v relativamente alta no se ve favorecida por el mercado, ya que se requiere una temperatura relativamente alta para iniciar la contracción.

Además, el poliestireno se mezcla habitualmente con copolímeros de dieno conjugados con monovinilareno por un amplio número de razones, que incluyen una mayor rigidez de la película y menores costes. Los artículos formados a partir de mezclas de copolímeros de dieno conjugados con monovinilareno y poliestireno también se pueden usar en aplicaciones en las que el rendimiento de termocontracción es importante.

Por lo tanto, sería deseable tener copolímeros de monovinilareno-butadieno con menor T_v y un mejor rendimiento de termocontracción, solos o en mezclas con poliestireno.

30 Sumario de la invención

La presente invención se refiere a un copolímero en bloque de dieno conjugado con monovinilareno que contiene una pluralidad de bloques cónicos mixtos de dieno conjugado con monovinilareno como se define en la reivindicación 1, en el que cada bloque mixto contiene unidades de dieno conjugado y unidades de monovinilareno en una relación en peso de 0,05 a 0,33.

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 bloque de dieno conjugado con monovinilareno que comprende una pluralidad de dichos bloques cónicos mixtos de dieno conjugado con monovinilareno, en el que 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 el que el copolímero de bloque de dieno conjugado con monovinilareno y el poliestireno totalizan 100 partes en peso.

En otra realización, la presente invención se refiere a un método de envolver mediante contracción de un objeto o un grupo de objetos envolviendo el objeto o el grupo de objetos con una película que contiene dicha composición, para producir un objeto o un grupo de objetos envueltos y calentar el objeto o grupo de objetos envueltos a una temperatura y durante una duración suficiente para contraer la película en al menos una primera dirección, para producir un objeto o un grupo de objetos envueltos por contracción.

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

Descripción de realizaciones ilustrativas

La presente invención se refiere a un copolímero en bloque de dieno conjugado con monovinilareno que contiene una pluralidad de bloques cónicos mixtos de dieno conjugado con monovinilareno como se define en la reivindicación 1, en el que 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 puede definirse como unidades de dieno conjugado phm (partes por cien de monómero sobre todo el dieno conjugado y el monómero de monovinilareno cargado con el polímero durante la polimerización) divididas por las unidades de monovinilareno phm. Las cantidades de monómeros y unidades monoméricas expresadas en el presente documento son en términos de partes por cien de monómero (phm) basadas en el peso total del monómero de monovinilareno y el monómero de dieno conjugado cargado durante la polimerización.

Los materiales de partida básicos y las condiciones de polimerización para preparar copolímeros de bloque de dieno/monovinilareno conjugados se describen en la patente de Estados Unidos n.º 4.091.053; 4.584.346; 4.704.434; 4.704.435; 5.227.419; 5.545.690; US20070173605; y 6.096.828. El documento US5587425 describe

mezclas de copolímeros de bloque de monovinilarenos y dienos conjugados que contienen 2 bloques cónicos interiores.

Dieno conjugado", como se usa en el presente 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 de 4 a 8 átomos de carbono. Los dienos conjugados a modo de ejemplo incluyen, 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. En una realización adicional, el dieno conjugado puede ser 1,3-butadieno. Una unidad de un polímero, en la que la unidad deriva de la polimerización de un monómero de dieno conjugado, es una "unidad de dieno conjugado".

"Monovinilareno", como se usa en el presente 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 de 8 a 12 átomos de carbono. Ejemplos de monovinilarenos 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-vinilnaftaleno, 2-vinilnaftaleno y mezclas de los mismos. En una realización, el monovinilareno es estireno. Una unidad de un polímero, en la que la unidad deriva de la polimerización de un monómero de monovinilareno, es una "unidad de monovinilareno".

En el polímero de la presente invención, los bloques cónicos mixtos de dieno conjugado con monovinilareno contienen unidades de dieno conjugado y unidades de monovinilareno. El bloque mixto se "estrecha" cuando tanto (a) la fracción molar de las unidades de dieno conjugado en una primera sección del bloque es más alta que la fracción molar de las unidades de dieno conjugado en una segunda sección del bloque, en el que la segunda sección del bloque el bloque está más cerca de un extremo dado del bloque y (b) esa condición (a) es verdadera para todas las secciones del bloque, con la condición de que dependiendo del tamaño de las secciones que se consideren, la condición (a) puede ser verdadero para todas las secciones a no más del nivel previsto esperado por azar.

En una realización, cada bloque cónico 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 cónico 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 cónico mixto contiene unidades de dieno conjugado y unidades de monovinilareno en una relación en peso de 0,05 a 0,09. Aunque sin desear quedar ligado a teoría alguna, se cree que teniendo cada bloque cónico mixto contiene las relaciones en peso especificadas de unidades de dieno conjugado y unidades de monovinilareno proporciona copolímeros de dieno conjugado con monovinilareno que poseen una temperatura de transición vítrea inferior a 100 °C que son adecuados para aplicaciones requiere capacidad de termocontracción.

En una realización, el copolímero de bloque de dieno conjugado con monovinilareno contiene al menos tres bloques cónicos mixtos de dieno conjugado con monovinilareno. En una realización adicional, el copolímero de bloque de dieno conjugado con monovinilareno contiene cuatro o cinco bloques cónicos mixtos de dieno conjugado con monovinilareno.

En una realización, el copolímero de bloque de dieno conjugado con monovinilareno contiene cuatro bloques cónicos mixtos de dieno conjugado con monovinilareno consecutivos. En una realización adicional, el copolímero de bloque de dieno conjugado con monovinilareno contiene cinco bloques cónicos mixtos de dieno conjugado con monovinilareno consecutivos.

Además de la pluralidad de bloques cónicos mixtos descritos anteriormente, el copolímero en bloque de dieno conjugado con monovinilareno puede contener además bloques de unidades de monovinilareno, unidades de dieno conjugado, dieno conjugado con monovinilareno aleatorio, dieno conjugado con monovinilareno por etapas, dieno conjugado con monovinilareno mixto que contiene más unidades de dieno conjugado que una relación en peso de dieno conjugado/monovinilareno de 0,33 y otros monómeros, ya sean solos, en bloques copoliméricos o en combinación con unidades de monovinilareno, unidades de dieno conjugado, o ambos.

El copolímero de bloque de dieno conjugado con monovinilareno contiene un bloque de dieno conjugado proximal. En este contexto, "proximal" se refiere a una posición más próxima al extremo terminal del copolímero de bloque que el extremo inicial. El bloque de dieno conjugado proximal contiene de 5 unidades de dieno conjugado phm a 50 unidades de dieno conjugado phm, con respecto a la cantidad total de unidades de monovinilareno y unidades de dieno conjugado en el copolímero de bloque de dieno conjugado con monovinilareno. En otra realización, el bloque de dieno conjugado proximal contiene de 10 unidades de dieno conjugado phm a 35 unidades de dieno conjugado phm. En una realización adicional, el bloque de dieno conjugado proximal contiene de 11 unidades de dieno conjugado phm a 25 unidades de dieno conjugado phm. Aunque sin desear quedar ligado a teoría alguna, se cree que tener un bloque de dieno conjugado proximal que contiene la cantidad especificada de unidades de dieno conjugado proporciona resistencia al impacto al copolímero de dieno conjugado con monovinilareno y mezclas de los mismos.

- En otra realización, el copolímero en bloque de dieno conjugado con monovinilareno contiene además un bloque de monovinilareno. En este contexto, "distal" se refiere a una posición más próxima al extremo Inicial del copolímero de bloque que el extremo terminal. En una realización, el bloque de monovinilareno distal contiene de 10 unidades de monovinilareno phm a 40 unidades de monovinilareno phm, con respecto a la cantidad total de unidades de monovinilareno y unidades de dieno conjugado en el copolímero de bloque de dieno conjugado con monovinilareno.
- En una realización adicional, el bloque de monovinilareno distal contiene de 15 unidades de monovinilareno phm a 35 unidades de monovinilareno phm.
- En una realización, el copolímero de dieno conjugado con monovinilareno es un copolímero de bloque que comprende bloques de estireno y bloques de butadieno (un "copolímero de bloque de estireno-butadieno"). Los ejemplos de copolímeros de estireno-butadieno están comercialmente disponibles con el nombre de K-Resin® (Chevron Phillips Chemical Company, LP, The Woodlands, TX).
- El copolímero de dieno conjugado con monovinilareno puede tener cualquier proporción de unidades de monovinilareno y unidades de dieno conjugado. En una realización, el copolímero de dieno conjugado con monovinilareno tiene de 50 % en peso:50 % en peso de unidades de monovinilareno: unidades de dieno conjugado hasta 90 % en peso:10 % en peso de unidades de monovinilareno:unidades de dieno conjugado. En una realización, el copolímero de dieno conjugado con monovinilareno 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 con monovinilareno puede comprender además otros monómeros conocidos en la materia para su inclusión en copolímeros de dieno conjugados con monovinilareno.
- Cada bloque se forma polimerizando el monómero o mezcla de monómeros a partir del cual se derivan las unidades deseadas del bloque. El proceso de polimerización será susceptible de una falta de cambio en los parámetros del proceso entre diferentes bloques. Las siguientes descripciones del proceso de polimerización se aplicarán a la formación de todos los tipos de bloques en el polímero de la invención.
- El proceso de polimerización puede llevarse a cabo en un diluyente de hidrocarburo a cualquier temperatura adecuada en el intervalo de -100 °C a 150 °C, tal como de 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 de hidrocarburo puede ser una parafina lineal o cíclica o mezclas de la misma. Ejemplos de parafinas lineales o cíclicas incluyen, pentano, hexano, octano, ciclopentano, ciclohexano y mezclas de los mismos. En una realización, la parafina es ciclohexano.
- El proceso de polimerización puede llevarse a cabo en ausencia de oxígeno y agua, tal como bajo una atmósfera de gas inerte.
- El proceso de polimerización puede llevarse a cabo en presencia de un iniciador. En una realización, el iniciador puede ser cualquier compuesto de metal organomonoalcalino conocido para uso como iniciador. En una realización adicional, el iniciador puede tener la fórmula RM, en la que R es un radical alquilo, cicloalquilo o arilo que contiene de 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.
- La cantidad de iniciador empleado depende del polímero deseado o del peso molecular del bloque.
- Un iniciador puede cargarse al proceso de polimerización una vez o más de una vez. Cuando se cargan múltiples cargas de iniciador en el proceso de polimerización, se puede usar un compuesto iniciador particular en una, parte o en todas las cargas de iniciador. La carga de múltiples cargas de iniciador en el proceso de polimerización puede modificar la modalidad del polímero final, como se analizará a continuación.
- 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 de hidrocarburo para mejorar la eficacia del iniciador, para aleatorizar al menos parte del monómero de monovinilareno en una carga de monómero mixto, para modificar la mezcla en una carga de monómero mixto, o dos o más de los mismos. La inclusión de un aleatorizador puede ser útil cuando se forma un bloque de dieno conjugado con monovinilareno mixto del presente polímero. Los aleatorizadores de ejemplo incluyen éter dimetílico, éter dietílico, éter etilmetílico, éter etilpropílico, éter di-n-propílico, éter di-n-octílico, anisol, dioxano, 1,2-dimetoxietano, 1,2-dietoxipropano, éter dibencílico, éter difenílico, 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 metiletilo, dimetiletilamina, tri-n-etilamina, tri-n-propilamina, tri-n-butilamina, trimetilamina, trietilamina, tetrametiletildiamina, tetraetiletildiamina, N,N-di-metil-anilina, N-metil-N-etil-anilina, N-metilmorfolina y mezclas de los mismos.
- En una realización, el aleatorizador es tetrahidrofurano. Cuando se emplea tetrahidrofurano, el tetrahidrofurano está

generalmente presente en una cantidad en el intervalo de 0,01 phm a 1,0 phm, tal como de 0,02 phm a 1,0 phm.

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

5 Cuando se forma un bloque particular, cada carga de monómero o carga de mezcla de monómeros puede polimerizarse en condiciones de polimerización en solución de manera que la polimerización de cada carga de monómero o carga de mezcla de monómeros, para formar el bloque particular, se complete antes de cargar una carga posterior. "Carga", como se usa en el presente documento, se refiere a la introducción de un compuesto en una zona de reacción, tal como el interior de un recipiente reactor.

15 Aunque no está obligado por la teoría, si un iniciador se incluye en una carga, un bloque típicamente se formará *de novo* o mediante la adición al final de un bloque no terminado previamente formado. Sin desear quedar ligado a teoría alguna adicional, si un iniciador no está incluido en una carga, un bloque normalmente solo se formará mediante la adición al final de un bloque no terminado previamente formado.

20 Se puede agregar un agente de acoplamiento después de completar la polimerización. 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 alcoxitina; dihaluros o multihaluros, tales como haluros de silicio y halosilanos; monoanhídridos, dianhídridos o multianhídridos; diésteres 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 tales compuestos.

25 Los agentes de acoplamiento multifuncionales útiles incluyen aceites vegetales epoxidados tales como aceite de soja epoxidado, aceite de linaza epoxidado y mezclas de los mismos. En una realización, el agente de acoplamiento es aceite de soja epoxidado. Los aceites vegetales epoxidados están disponibles comercialmente bajo la marca registrada, Vikoflex® de Arkema Inc. (Philadelphia, PA).

30 Si se va a realizar acoplamiento, se puede emplear cualquier cantidad efectiva del agente de acoplamiento. En una realización, una cantidad estequiométrica del agente de acoplamiento con respecto al metal alcalino de polímero activo tiende a promover el acoplamiento máximo. Sin embargo, se pueden usar más o menos cantidades estequiométricas para variar la eficacia de acoplamiento cuando se desee para productos particulares.

35 Una vez completada la reacción de acoplamiento, si es que hay, la mezcla de reacción de polimerización puede tratarse con un agente de terminación, tal como agua, dióxido de carbono, alcohol, fenoles, ácidos monocarboxílicos alifáticos lineales saturados, o mezclas de los mismos, para eliminar el metal alcalino del copolímero de bloque o para el control del color.

40 Después de la terminación, si es que hay, el cemento polimérico (polímero en el disolvente de polimerización) contiene habitualmente de 10 a 40 por ciento en peso de sólidos, más habitualmente de 20 a 35 por ciento en peso de sólidos. El cemento polimérico se puede evaporar de forma rápida para evaporar una porción del disolvente para aumentar el contenido de sólidos a una concentración de 50 a 99 por ciento en peso de sólidos, seguido de secado al horno de vacío, un extrusor desvolatilizador, un evaporador de película renovada u otros métodos de eliminación del disolvente restante.

50 El copolímero de bloque puede recuperarse y trabajarse en una forma deseada, tal como mediante extrusión de lámina, extrusión de película colada, película soplada o moldeo por inyección. El copolímero de bloque también puede contener aditivos, tales como antioxidantes, agentes antibloqueo, agentes de liberación, cargas, expansores y colorantes.

55 En una realización, el copolímero de dieno conjugado con monovinilareno comprende además un poliestireno modificado con caucho. Un ejemplo de poliestireno modificado con caucho es un poliestireno de alto impacto (HIPS). Un poliestireno modificado con caucho es una composición que comprende cualquier copolímero de injerto de estireno y caucho. Por "copolímero de injerto" se entiende poliestireno producido por polimerización de estireno en presencia de un caucho insaturado en el que una cierta cantidad de radicales libres reacciona con el caucho productor de cadenas de poliestireno que están unidas covalentemente al caucho. Durante este proceso, el caucho, injertado con poliestireno, se dispersa en todo el poliestireno en forma de dominios discretos. En una realización, el caucho insaturado es polibutadieno. Un poliestireno de alto impacto adecuado está disponible en Chevron Phillips Chemical Company LP (The Woodlands, TX) con la designación EA8100. En general, una composición que comprende además 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 2 phm de poliestireno modificado con caucho. El poliestireno modificado con caucho puede usarse en algunas realizaciones como agente antibloqueo.

65 En la presente invención, el copolímero de bloque de dieno conjugado con monovinilareno puede ser monomodal, es decir, una población de moléculas de copolímero puede tener un pico en un histograma de la distribución del peso

molecular de la población, o puede ser polimodal, es decir, puede tener dos o más picos en un histograma de la distribución del peso molecular de la población de las moléculas de copolímero. Aunque no está obligado por la teoría, la carga de múltiples cargas de iniciador tenderá a producir cadenas poliméricas de diferentes longitudes y, por lo tanto, tenderá a tener diferentes pesos moleculares. Además y, de nuevo sin quedar limitados por teoría alguna, el uso de un agente de acoplamiento tenderá a producir cadenas acopladas formadas por el acoplamiento de diferentes números de cadenas de la misma longitud o diferentes longitudes y, por tanto, las cadenas acopladas tenderán a tener diferentes pesos moleculares.

En la presente invención, el copolímero de dieno conjugado con monovinilareno puede acoplarse o desacoplarse, tal como se ha descrito anteriormente.

En procesos de polimerización específicos, las secuencias de carga típicas de iniciador, monómero y mezcla de monómeros incluyen órdenes de carga seleccionadas 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, i-A-i-C-C-C-C-B-CA y i-A-C-C-i-C-C-B-CA, en los que i es una carga del iniciador de la polimerización, A es una carga de monovinilareno, B es una carga de dieno conjugado, C es una carga de dieno conjugado y monovinilareno, y CA es un agente de acoplamiento. En una realización adicional, la 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-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 una realización, el copolímero de bloque de dieno conjugado-monovinilareno puede formarse en una película o una lámina. Una lámina extruida típica puede tener un espesor de 10 mils. En una realización adicional, una lámina puede estirarse en al menos una dirección a una temperatura de 50 °C a 100 °C, tal como a 90 °C para formar una película que tiene un espesor de 0,5 mil a 3 mil, tal como 2 mil. En esta realización, la película formada a partir del copolímero de bloque de dieno conjugado-monovinilareno puede tener una contracción en al menos una dirección de al menos 40 % a 100 °C. En una realización, la película formada a partir del copolímero de bloque de dieno conjugado-monovinilareno puede tener una contracción 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. Asimismo, la película formada a partir del copolímero de bloque de dieno conjugado-monovinilareno puede tener una turbidez de menos del 10 %. En una realización, la película formada a partir del copolímero de bloque de dieno conjugado-monovinilareno puede tener una turbidez de menos del 6%. Asimismo, la película formada a partir del copolímero de bloque de dieno conjugado-monovinilareno puede tener una contracción natural de menos del 10 % tras 7 días. En una realización, la película formada a partir del copolímero de bloque de dieno conjugado-monovinilareno puede tener una contracción natural de menos del 7% tras 7 días.

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 bloque de dieno conjugado con monovinilareno que comprende una pluralidad de bloques cónicos mixtos de dieno conjugado con monovinilareno como se define en la reivindicación 7, en el que 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 el que el copolímero de bloque de dieno conjugado con monovinilareno y el poliestireno totalizan 100 partes en peso.

El copolímero de bloque puede ser como se ha descrito en lo que antecede. Como se usa en el presente documento, "poliestireno" o "PS" se refiere a cualquier homopolímero que contenga unidades de estireno y no incluye HIPS como se ha descrito anteriormente. Los poliestirenos adecuados están disponibles de Chevron Phillips Chemical Company LP (The Woodlands, TX) con las designaciones D4049, EA3400, EA3710, MC3200 y MC3600.

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

En una realización, la composición puede comprender además un poliestireno modificado con caucho como se ha descrito previamente. El poliestireno modificado con caucho puede usarse en algunas realizaciones como agente antibloqueo.

En una realización, la composición puede formarse en una película o una lámina. Una lámina extruida típica puede tener un espesor de 10 mils. En una realización adicional, una lámina puede estirarse en al menos una dirección a una temperatura de 50 °C a 100 °C, tal como a 90 °C para formar una película que tiene un espesor de 0,5 mil a 3 mil, tal como 2 mil. En esta realización, la película formada a partir de la composición puede tener una contracción en al menos una dirección de al menos 40 % a 100 °C. Asimismo, la película formada a partir de la composición puede tener una turbidez de menos del 10 %. Asimismo, la película formada a partir de la composición puede tener una contracción natural de menos del 5 % tras 7 días.

La película o lámina puede producirse mediante cualquier técnica conocida en la técnica de monocapa y coextrusión. Tales técnicas incluyen, extrusión de película colada, extrusión de película soplada y extrusión de lámina; ya sea como una única capa extruida o una pluralidad de capas coextruidas. En general, la película se puede producir mediante técnicas de extrusión de película o lámina colada. Por ejemplo, la película se puede producir usando técnicas de extrusión convencionales, tales como una película coextruida de colada. En la

coextrusión, dos o más polímeros se extruyen simultáneamente a través de un molde. Dos o más extrusoras se usan simultáneamente para alimentar el molde. En este proceso, se introducen diversas fusiones de polímeros en el molde en condiciones de flujo laminar de modo que no hay entremezcla, pero se produce unión en la interfaz entre las capas de la película.

5 En un proceso de extrusión de película colada, el material fundido de un extrusor fluye a través de un molde plano directamente sobre un rodillo de colada, que enfría el material fundido. En general, los procesos de película colada producen películas con un espesor promedio de 10 mils o menos, sin embargo, el proceso puede usarse para producir películas de un grosor superior a 20 mils. En una realización, la orientación puede introducirse en la película antes del bobinado en el tambor final. En otra realización, la película puede enrollarse sobre un rodillo de laminación y la orientación puede introducirse en la película haciendo pasar la película a través de una línea de proceso de orientación separada.

15 En un proceso de extrusión de lámina, el material fundido de un extrusor fluye a través de un molde plano para formar una lámina que se hace pasar a través de una pila de rodillos de refrigeración. Las pilas de rodillos de refrigeración consisten típicamente en al menos tres rodillos enfriados. Típicamente, el proceso de la lámina difiere del proceso de la película colada en que la lámina producida tiene un espesor de entre 5 mil y 20 mils. Este espesor permite que la lámina resultante se oriente en la dirección transversal y de la máquina.

20 En un proceso de extrusión de película soplada, mientras que el proceso de extrusión aguas arriba del molde es similar al proceso de colada, el molde y la corriente descendente son diferentes. En el proceso de película soplada, el molde es anular (circular) y típicamente el polímero sale en una dirección ascendente. Esto produce un tubo cilíndrico, que luego se puede cerrar (plegar) en la parte superior entre los rodillos de presión, lo que da como resultado un tubo aplanado. Posteriormente, el tubo de película se puede recalentar, inflar de nuevo y estirar para introducir orientación en las direcciones transversal y de la máquina. Este tubo se puede cortar y luego enrollar en uno o más rollos de película. Esto a menudo se conoce como un proceso de doble burbuja de película soplada.

25 En general, la película tiene una dirección de la máquina, que es paralela a la dirección en la que el polímero sale del molde, y una dirección transversal que es perpendicular a la dirección de la máquina.

30 La preparación de películas retráctiles requiere la introducción de una orientación en la película de polímero mediante cualquier técnica conocida en la materia. Sin desear quedar ligado a teoría alguna, se cree ampliamente que el proceso de orientación introduce y fija tensión en la película que luego se recupera como contracción cuando más tarde se calienta la película. La orientación se puede introducir en una etapa o serie de etapas inmediatamente después de la producción inicial de la película o lámina (es decir, en línea) o como una etapa o etapas distintas de posprocesamiento (es decir, fuera de línea) que se pueden producir en un momento posterior. La orientación se puede introducir en al menos una dirección. Una técnica para introducir la orientación es el uso de un marco tensor, generalmente utilizado para introducir orientación en la dirección transversal, a menudo denominada máquina TDO. El marco tensor logra esto tirando de la película en la dirección transversal usando una serie de pinzas montadas en una cadena que captura los bordes de la película. Las pinzas de la cadena estiran la película en dirección transversal, debido a que la cadena se desplaza sobre guías de cadena divergentes, ya que la película se calienta dentro de un horno largo. Una técnica de orientación alternativa es el uso de una serie de rodillos de temperatura controlada, generalmente utilizados para introducir orientación en la dirección de la máquina, a menudo denominada máquina MDO. La serie de rodillos introduce orientación al tener uno o más pares medios 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 la máquina como en la dirección transversal. La producción de la película orientada mediante extrusión de película colada o técnicas de extrusión de lámina, junto con una máquina TDO y, opcionalmente, una máquina MDO, a menudo se denomina proceso de colada y tendido.

35 En otra realización, se puede formar una etiqueta retráctil de la presente invención a partir de una película que contiene (a) de 50 partes en peso a 95 partes en peso de un copolímero de bloque de dieno conjugado con monovinilareno que comprende una pluralidad de dichos bloques cónicos mixtos de dieno conjugado con monovinilareno, en el que 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 el que el copolímero de bloque de dieno conjugado con monovinilareno y el poliestireno totalizan 100 partes en peso, para dar una etiqueta retráctil.

40 Una etiqueta retráctil es una película retráctil que tiene una longitud, una anchura y un grosor, donde la longitud y la anchura son cada uno al menos un orden de magnitud mayor que el grosor y al menos uno de la longitud o la anchura disminuirá con la exposición al calor. El término "etiqueta retráctil" abarca dicha porción de película antes, durante o después de la exposición al calor y la disminución en la longitud o la anchura. Antes de la exposición al calor, la etiqueta retráctil se puede denominar "etiqueta retráctil no contraída" y, a la vez, una etiqueta retráctil según la definición dada anteriormente. La longitud y la anchura ancho de la etiqueta retráctil o son cruciales; el grosor puede ser cualquier grosor apropiado, tal como de 0,1 mil a 10 mil.

La etiqueta retráctil puede tener una estructura cilíndrica. Cuando la etiqueta retráctil tiene una estructura cilíndrica, se puede denominar manga retráctil.

5 Se contempla cualquier geometría de la etiqueta retráctil, en términos de tamaño, forma, número de lados, radio, y será materia de experimentación rutinaria para el experto en la técnica que tenga el beneficio de la presente divulgación.

10 En general, una etiqueta retráctil orientada en la TD se puede denominar una "etiqueta de la manga". En una realización, la etiqueta de la manga puede imprimirse y cortarse en la dirección MD. La unión por disolvente se puede usar para formar una costura paralela a la TD y formar una manga. La manga se puede aplicar desde la parte superior de un recipiente, lo que da como resultado la dirección TD de la película alrededor de la circunferencia del recipiente. Los materiales que componen una etiqueta de manguito se pueden elegir de modo que tengan un grado deseable de contracción.

15 En general, una etiqueta retráctil orientada en la MD se puede denominar una etiqueta "alimentada por rodillos". Una etiqueta alimentada por rodillo se puede alimentar en la dirección de la máquina desde un rollo a una máquina etiquetadora. La etiquetadora puede enrollar la etiqueta alimentada por rodillo alrededor de un recipiente, 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 recipiente.

20 En otra realización, la presente invención se refiere a un método de contracción-envoltura de un objeto o un grupo de objetos envolviendo el objeto o grupo de objetos con una película que contiene (a) de 50 partes en peso a 95 partes en peso de un copolímero de bloque de dieno conjugado con monovinilareno que comprende una pluralidad de bloques cónicos mixtos de dieno conjugado con monovinilareno, en el que cada bloque cónico 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 el que el copolímero de bloque de dieno conjugado con monovinilareno y el poliestireno totalizan 100 partes en peso, para producir un objeto o un grupo de objetos envueltos y calentar el objeto o grupo de objetos envueltos a una temperatura y durante una duración suficiente para contraer la película en al menos una primera dirección, para producir un objeto o un grupo de objetos envueltos por contracción.

30 La película puede ser como se ha descrito en lo que antecede. En una realización, la película tiene una contracción más alta en una primera dirección que en una segunda dirección. Si está orientada en una dirección, la primera dirección puede ser la dirección de la máquina o la dirección transversal. La segunda dirección sería la otra de la dirección de la máquina o la dirección transversal.

35 En otra realización, la película tiene una contracción similar tanto en una primera dirección como en una segunda dirección. ("contracción similar" en esta realización significa que la relación entre la contracción en la primera dirección y la contracción en la segunda dirección es de 0,5 a 2).

40 En este método puede usarse cualquier objeto o grupo de objetos que se desee envolver. En una realización, el objeto o grupo de objetos es un grupo de botellas, latas u otros objetos pequeños, opcionalmente contenidos en una bandeja.

45 En la etapa de envoltura, la película puede disponerse de manera adecuada alrededor del objeto o grupo de objetos. Por ejemplo, si el objeto o grupo de objetos define un paralelepípedo recto, la película puede disponerse alrededor del objeto o grupo de objetos de manera que contacte al menos con dos pares de lados paralelos, tal como dos o tres pares de lados paralelos. La dirección de la disposición puede elegirse como una cuestión rutinaria para el experto en la materia que tenga el beneficio de la presente divulgación, dependiendo de los objetos, la estructura de la película y la estructura deseada del objeto o grupo de objetos envueltos por contracción.

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

Después de envolver, el objeto o grupo de objetos envueltos puede calentarse a una temperatura y durante un tiempo para contraer la película. La temperatura y la duración son una cuestión de experimentación rutinaria para el experto en la materia que tenga el beneficio de la presente divulgación. La contracción generalmente continuará hasta que la película se haya contraído al menos en la primera dirección y, si la película tiene una contracción similar en la segunda dirección, también la segunda dirección, para contactar con el objeto o grupo de objetos.

60 Los ejemplos siguientes se han incluido para demostrar las formas de realización preferidas de la invención. Los expertos en la técnica deben apreciar que las técnicas divulgadas en los ejemplos siguientes representan técnicas descubiertas por el inventor para funcionar bien en la práctica de la invención y, por tanto, se puede considerar que constituyen modos preferidos para su práctica.

Ejemplos

Materiales:

- 5 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. El tetrahidrofurano (THF) se almacenó sobre alúmina activada en nitrógeno. El estireno y el butadieno se purificaron sobre alúmina activada. Se usó aceite de soja epoxidado tal como se recibió. Las cantidades de reactivos normalmente se expresan en partes por cien de monómero (phm) basado en el peso total de monovinilareno y dieno conjugado empleados.

10

Ejemplo 1Recetas de polímeros A - X

- 15 Las polimerizaciones se realizaron en un reactor de acero inoxidable de 2 galones. El reactor estaba equipado con una camisa para el control de la temperatura, un impulsor de doble sinfín y deflectores. En general, cada bloque se forma polimerizando el monómero o mezcla de monómeros a partir del cual se derivan las unidades deseadas del bloque.
- 20 Inicialmente se carga ciclohexano en el reactor, seguido de THF (0,10 PHM). La temperatura se ajusta a 60 °C y se carga el iniciador, seguido de la primera carga de monómero. Una vez completada la polimerización, una muestra del primer bloque de polimerización se coagula en isopropanol con burbujas de nitrógeno, se filtra, se seca y se analiza mediante cromatografía de permeación en gel. La polimerización se continúa mediante cargas secuenciales de monómeros y/o iniciadores según se desee. El agente de acoplamiento se carga y reacciona a 100 °C durante 15 minutos. El polímero se recuperó mediante evaporación del disolvente y se granuló con una extrusora de un solo tornillo.

25

Recetas de polímero Y - OO

- 30 Se prepararon copolímeros de bloque mixtos de estireno/butadieno Y-OO se prepararon empleando polimerización en solución secuencial con nitrógeno. Se llevaron a cabo ciclos de polimerización en un reactor de acero de carbono agitado de 100 galones con bobinas de refrigeración y se emplearon reactivos y condiciones esencialmente anhidros.
- 35 Inicialmente se cargó ciclohexano en el reactor, seguido de THF. La temperatura se ajustó a 60 °C y se cargó el iniciador, seguido de la primera carga. Las líneas se aclararon con 0,5 kg de ciclohexano después de cada carga. La polimerización se dejó continuar hasta completarse después de cargar cada monómero o mezcla de monómeros. La temperatura de polimerización varió de 38 °C a 120 °C y la presión varió de 2 psig a 60 psig. El peso total del monómero fue de 90 kg. Después de la finalización de las polimerizaciones secuenciales, se cargó un agente de acoplamiento en el reactor. El agente de acoplamiento se hizo reaccionar a 100 °C durante 15 minutos. Después de completar el acoplamiento, la reacción se terminó añadiendo CO₂ y 0,2 phm de agua.

40

- 45 La secuencia de cargas y una caracterización parcial de cada polímero se muestran en la Tabla 1. Todas las cantidades de materiales cargados se dan en phm. Las celdas en blanco indican que no se cargó ningún material o que no se determinó ningún valor. Las abreviaturas en la tabla son las siguientes: 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

N.º de ej.	THF	i ₁	S ₀	i ₂	(B ₁ / S ₁)	(B ₂ / S ₂)	(B ₃ / S ₃)	i ₃	(B ₄ / S ₄)	(B ₅ / S ₅)	B ₆	CA1	CA2	Índice de fluidez
A	0,10	0,08			2,01	17,00	2,01	17,00	0,60	10,8	20,10	0,40		40,0
B	0,10	0,08			2,01	15,66	2,01	15,66	0,60	10,4	25,00	0,40		23,0
C	0,04	0,08			1,33	17,00	1,33	17,00	0,40	10,8	22,60	0,14	0,27	17,0
D	0,04	0,08			0,67	17,00	0,67	17,00	0,20	10,8	25,00	0,14	0,27	11,0
E	0,10	0,08			1,33	17,00	1,33	17,00	0,40	10,8	22,60	0,14	0,27	15,9
F	0,04	0,08			1,60	38,40	0,54	12,46	0,90	21,1	25,00	0,14	0,27	14,6
G	0,10	0,08			0,67	26,50	0,67	26,50	0,55	22	23,12	0,14	0,27	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	1,27	10,80	18,86	0,10	0,30	15,1
Z	0,10	0,085			2,00	17,00	2,00	17,00	1,27	10,80	18,86	0,20	0,20	12,8
AA	0,10	0,085			2,00	17,00	2,00	17,00	1,27	10,80	18,86	0,40		14,4
BB	0,10	0,085			1,70	17,00	1,70	17,00	1,09	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	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	18,86	0,40		8,8
EE	0,10	0,080			1,00	17,00	1,00	17,00	0,65	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	22,30	0,40		11
GG	0,10	0,085			1,28	17,00	1,28	17,00	0,81	10,80	21,90	0,40		11,8

Tabla 1

N.º de ej.	THF	i ₁	S ₀	i ₂	(B ₁ /S ₁)	(B ₂ /S ₂)	(B ₃ /S ₃)	i ₃	(B ₄ /S ₄)	(B ₅ /S ₅)	S ₅)	B ₆	CA1	CA2	Índice de fluidez
HH	0,10	0,085			1,36	17,00	1,36	17,00	0,060	0,86	10,80	21,60	0,40		13,3
II	0,10	0,077			1,36	17,00	1,36	17,00	0,044	0,86	10,80	21,60	0,40		12,6
JJ	0,10	0,077	17,00		1,36	17,00		0,0441	0,86	0,86	10,80	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
LI	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, los productos peletizados se extruyeron en láminas de 8 pulgadas de anchura y 10 milésimas de espesor en una extrusora Davis Standard 150S equipada con una línea de Killion. Se troquelaron placas de 12 cm x 12 cm de las muestras de láminas de 10 mils para servir como muestras de película. Usando una máquina de orientación biaxial fabricada por Bruckner Maschinenbau, las películas se estiraron uniaxialmente en la dirección transversal a la dirección de la extrusión a la temperatura más baja necesaria para lograr una extensión de 5:1. Esta temperatura aparece en la Tabla 2 en la columna marcada como " Estiramiento T ". Las muestras de lámina se estiraron a una velocidad constante de 3 cm/s.

B) Películas retráctiles Y - KK:

- 15 En la Tabla 2, los productos peletizados se extruyeron en láminas de 10 pulgadas de anchura y 10 milésimas de espesor en una extrusora Killion y una línea de lámina. Los rodillos de molienda de la lámina se alimentaron luego en un marco tensor de Marshall & Williams Plastics y se estiraron uniaxialmente en la dirección transversal a la temperatura más baja que permitió una extensión de 5:1.
- 20 Las propiedades físicas representativas de las películas retráctiles se dan en la Tabla 2, incluyendo la turbidez, la contracción en dirección transversal (TD) a la temperatura dada (°C), la contracción en la dirección de la máquina (MD) a la temperatura dada (°C) y la contracción natural. Las celdas en blanco indican que no se determinó ningún valor. La contracción térmica se determinó por inmersión de las películas orientadas en un baño de aceite a una temperatura dada durante 30 segundos, después de lo cual se calculó la contracción térmica. La contracción natural se determinó colocando las películas orientadas en un horno a 40 °C durante el número de días indicado. La turbidez se midió como el % de turbidez usando un instrumento Haze-Gard® Plus de BYK-Gardner USA (Columbia, MD). Las mediciones se realizaron de acuerdo con las instrucciones de funcionamiento de este instrumento.

Tabla 2

Ej.	Estramiento T	Opacidad	Contracción en TD						Contracción en MD						Contracción 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		
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		
KK	85	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		

Ejemplo 3

Películas retráctiles que contiene polímero y poliestireno

- 5 Se prepararon películas retráctiles (2 mm de espesor nominal) a partir de los polímeros I-OO, se mezclaron con 0 % en peso o 20 % en peso de poliestireno y 0 % en peso o 2 % en peso de poliestireno de alto impacto (HIPS) como agente antibloqueo. El poliestireno utilizado fue EA3710 y el HIPS utilizado fue EA8100, ambos disponibles de Chevron Phillips Chemical Company LP, The Woodlands, TX. Las películas retráctiles I - X se prepararon y probaron usando los mismos métodos que se usaron para las resinas no mezcladas descritas en el Ejemplo 2A). Las películas retráctiles DD - OO se prepararon y probaron usando los mismos métodos que se usaron para las resinas no mezcladas descritas en el Ejemplo 2B).
- 10

Tabla 3

Ej.	% de PS	% de HIPS	Estramiento T	Opacidad	Contracción en TD						Contracción en MD						Contracción 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	-2,5	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	
LI	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 divulgados y reivindicados en el presente documento se pueden realizar y ejecutar sin experimentación indebida a la luz de la presente divulgación.

REIVINDICACIONES

1. Un copolímero de bloque de dieno conjugado con monovinilareno, que comprende:

5 un bloque de dieno conjugado proximal que comprende de 5 unidades de dieno conjugado phm a 50 unidades de dieno conjugado phm; y una pluralidad de bloques cónicos mixtos de dieno conjugado con monovinilareno, en el que cada bloque cónico mixto de dieno conjugado con monovinilareno contiene unidades de dieno conjugado y unidades de monovinilareno con una relación en peso entre las unidades de dieno conjugado y las unidades de monovinilareno de 0,05 a 0,33; en el que el copolímero de bloque se forma a través de un orden de carga seleccionado del grupo que consiste en iCCiCB-CA, i-C-C-C-i-CC-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-B-CA y i-A-C-C-i-C-C-B-CA, en los que i es una carga del iniciador de la polimerización, A es una carga de monovinilareno, B es una carga de dieno conjugado, C es una carga de dieno conjugado y monovinilareno, y CA es un agente de acoplamiento;

15 y en el que el bloque mixto se "estrecha" cuando tanto (a) la fracción molar de las unidades de dieno conjugado en una primera sección del bloque es más alta que la fracción molar de las unidades de dieno conjugado en una segunda sección del bloque, en el que la segunda sección del bloque el bloque está más cerca de un extremo dado del bloque y (b) esa condición (a) es verdadera para todas las secciones del bloque, con la condición de que, dependiendo del tamaño de las secciones que se consideren, la condición (a) puede ser verdadero para todas las secciones a no más del nivel previsto esperado por azar.

20 2. El copolímero de bloque de dieno conjugado con monovinilareno de la reivindicación 1, en el que la relación en peso entre las unidades de dieno conjugado y las unidades de monovinilareno dentro de cada bloque cónico mixto es de 0,06 a 0,28, en particular de 0,08 a 0,26.

25 3. El copolímero de bloque de dieno conjugado con monovinilareno de la reivindicación 1, en el que el copolímero comprende al menos tres bloques cónicos mixtos de dieno conjugado con monovinilareno, en particular al menos cuatro bloques cónicos mixtos de dieno conjugado con monovinilareno consecutivos.

30 4. El copolímero de bloque de dieno conjugado con monovinilareno de la reivindicación 1, el bloque de monovinilareno distal que contiene de 10 unidades de monovinilareno phm a 40 unidades de monovinilareno phm.

35 5. El copolímero de bloque de dieno conjugado con monovinilareno de la reivindicación 1, en forma de una película que tiene un espesor de 0,5 a 3 mil y que se ha orientado a 90 °C, en el que el copolímero de bloque tiene una contracción de al menos 40 % a 100 °C y una contracción natural de menos del 10 % después de 7 días; o en forma de una película que tiene un espesor de 0,5 a 3 mil y que se ha orientado a 90 °C, en el que el copolímero de bloque tiene una turbidez de menos del 10 %.

40 6. El copolímero de bloque de dieno conjugado con monovinilareno de la reivindicación 1, que comprende además un poliestireno modificado con caucho.

7. Una composición, que comprende

45 (a) de 50 partes en peso a 95 partes en peso de un copolímero de bloque de dieno conjugado con monovinilareno que comprende un bloque de dieno conjugado proximal que contiene de 5 unidades de dieno conjugado phm a 50 unidades de dieno conjugado phm; y una pluralidad de bloques cónicos mixtos de dieno conjugado con monovinilareno, en el que cada bloque cónico mixto contiene unidades de dieno conjugado y unidades de monovinilareno con una relación en peso entre las unidades de dieno conjugado y las unidades de monovinilareno de 0,05 a 0,33; y

50 (b) de 5 partes en peso a 50 partes en peso de un poliestireno; en el que el copolímero de bloque de dieno conjugado con monovinilareno y el poliestireno totalizan 100 partes en peso

55 en el que el copolímero de bloque se forma a través de un orden de carga seleccionado del grupo que consiste en iCCiCB-CA, i-C-C-C-i-CC-B-CA, i-A-C-C-C-C-B-CA, i-A-i-C-C-C-C-B-CA, i-A-i-C-C-CC-C-B-CA y i-A-C-C-i-C-C-B-CA, en los que i es una carga del iniciador de la polimerización, A es una carga de monovinilareno, B es una carga de dieno conjugado, C es una carga de dieno conjugado y monovinilareno, y CA es un agente de acoplamiento;

60 y en el que el bloque mixto se "estrecha" cuando tanto (a) la fracción molar de las unidades de dieno conjugado en una primera sección del bloque es más alta que la fracción molar de las unidades de dieno conjugado en una segunda sección del bloque, en el que la segunda sección del bloque el bloque está más cerca de un extremo dado del bloque y (b) esa condición (a) es verdadera para todas las secciones del bloque, con la condición de que, dependiendo del tamaño de las secciones que se consideren, la condición (a) puede ser verdadero para todas las secciones a no más del nivel previsto esperado por azar.

65 8. La composición de la reivindicación 7, en la que el copolímero de bloque es como se define en cualquiera de las reivindicaciones 2 a 4 y 6.

9. La composición de la reivindicación 7, que comprende 70 partes en peso a 95 partes en peso del copolímero de bloque de dieno conjugado con monovinilareno y de 5 partes en peso a 30 partes en peso del poliestireno.

5 10. La composición de la reivindicación 7, en forma de una película que tiene un espesor de 0,5 a 3 mil y que se ha orientado a 90 °C, en la que la composición tiene una contracción de al menos 40 % a 100 °C y una contracción natural de menos del 5 % después de 7 días; o en forma de una película que tiene un espesor de 0,5 a 3 mil y que se ha orientado a 90 °C, en la que la composición tiene una turbidez de menos del 10 %.

10 11. Un método de envoltura retráctil de un objeto o un grupo de objetos, que comprende:

10 involucrar el objeto o el grupo de objetos con una película que comprende (a) de 50 partes en peso a 95 partes en peso de un copolímero de bloque de dieno conjugado con monovinilareno que comprende un bloque de dieno conjugado proximal que contiene de 5 unidades de dieno conjugado phm a 50 unidades de dieno conjugado phm; y una pluralidad de bloques cónicos mixtos de dieno conjugado con monovinilareno, en el que cada bloque cónico 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 un poliestireno; en el que el copolímero de bloque de dieno conjugado con monovinilareno y el poliestireno totalizan 100 partes en peso, para producir un objeto o un grupo de objetos envueltos y

15 calentar el objeto o grupo de objetos envueltos a una temperatura y durante una duración suficiente para contraer la película en al menos una primera dirección, para producir un objeto o un grupo de objetos envueltos por contracción;

20 en el que el copolímero de bloque se forma a través de un orden de carga seleccionado del grupo que consiste en iCCiCB-CA, i-C-C-C-i-CC-B-CA, i-A-C-C-C-C-B-CA, i-A-i-C-C-C-C-B-CA, i-A-i-C-C-CC-C-B-CA y i-A-C-C-i-C-C-B-CA, en los que i es una carga del iniciador de la polimerización, A es una carga de monovinilareno, B es una carga de dieno conjugado, C es una carga de dieno conjugado y monovinilareno, y CA es un agente de acoplamiento;

25 y en el que el bloque mixto se "estrecha" cuando tanto (a) la fracción molar de las unidades de dieno conjugado en una primera sección del bloque es más alta que la fracción molar de las unidades de dieno conjugado en una segunda sección del bloque, en el que la segunda sección del bloque el bloque está más cerca de un extremo dado del bloque y (b) esa condición (a) es verdadera para todas las secciones del bloque, con la condición de que, dependiendo del tamaño de las secciones que se consideren, la condición (a) puede ser verdadero para todas las secciones a no más del nivel previsto esperado por azar.

30

35 12. Una película retráctil, que comprende:

35 un copolímero de bloque de dieno conjugado con monovinilareno, que comprende: (1) un bloque de dieno conjugado proximal que contiene de 5 unidades de dieno conjugado phm a 50 unidades de dieno conjugado phm; y (2) una pluralidad de bloques cónicos mixtos de dieno conjugado con monovinilareno, en el que cada bloque cónico mixto de dieno conjugado con monovinilareno contiene unidades de dieno conjugado y unidades de monovinilareno con una relación en peso entre las unidades de dieno conjugado y las unidades de monovinilareno de 0,05 a 0,33, en el que una película que tiene un espesor de 0,5 a 3 mil y que se ha orientado a 90 °C, en el que la película tiene una contracción de al menos 40 % a 100 °C, una turbidez de menos del 10 % y una contracción natural inferior al 6 % después de 3 días; en el que el copolímero de bloque se forma a través de un orden de carga seleccionado del grupo que consiste en iCCiCB-CA, i-C-C-C-i-CC-B-CA, i-A-C-C-C-C-B-CA, i-A-i-C-C-C-C-B-CA, i-A-i-C-C-CC-C-B-CA y i-A-C-C-i-C-C-B-CA, en los que i es una carga del iniciador de la polimerización, A es una carga de monovinilareno, B es una carga de dieno conjugado, C es una carga de dieno conjugado y monovinilareno, y CA es un agente de acoplamiento;

40 en el que el bloque mixto se "estrecha" cuando tanto (a) la fracción molar de las unidades de dieno conjugado en una primera sección del bloque es más alta que la fracción molar de las unidades de dieno conjugado en una segunda sección del bloque, en el que la segunda sección del bloque el bloque está más cerca de un extremo dado del bloque y (b) esa condición (a) es verdadera para todas las secciones del bloque, con la condición de que, dependiendo del tamaño de las secciones que se consideren, la condición (a) puede ser verdadero para todas las secciones a no más del nivel previsto esperado por azar.

45

50

55 13. La película retráctil de la reivindicación 12, que además comprende de 5 partes en peso a 50 partes en peso de un poliestireno; en el que el copolímero de bloque de dieno conjugado con monovinilareno y el poliestireno totalizan 100 partes en peso.

14. La película retráctil de la reivindicación 12, conformada en una etiqueta retráctil.