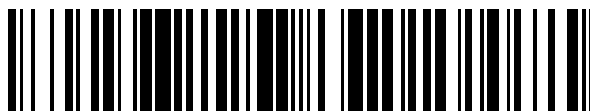


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 777 639**

51 Int. Cl.:

C08F 297/04 (2006.01)

C08J 5/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.03.2016 PCT/US2016/021919**

87 Fecha y número de publicación internacional: **15.09.2016 WO16145275**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.03.2016 E 16712597 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.12.2019 EP 3268402**

54 Título: **Copolímeros en bloques de estireno-butadieno para su aplicación en tubos**

30 Prioridad:

12.03.2015 US 201514645658

18.09.2015 US 201514857875

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

05.08.2020

73 Titular/es:

INEOS STYROLUTION GROUP GMBH (100.0%)

Mainzer Landstraße 50

60325 Frankfurt am Main, DE

72 Inventor/es:

ZHOU, JINPING JOE;

PACE, WALTER y

YOUNG, DAVID

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 777 639 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 bloques de estireno-butadieno para su aplicación en tubos

5 Antecedentes de la invención

El PVC flexible ha sido el material elegido para muchas aplicaciones debido a su bajo coste y combinación única de propiedades. En aplicaciones tales como tubos flexibles para aplicaciones médicas, el PVC flexible tiene una resistencia, flexibilidad y resistencia a la torsión adecuadas y, sin embargo, no es demasiado adherente ni pegajoso. Sin embargo, el PVC flexible requiere cantidades significativas de plastificantes, que, dependiendo de la composición específica, se están reemplazando o eliminando debido a problemas de salud y problemas de incineración de subproductos de PVC.

Sería beneficioso tener una composición que no sea de PVC que tenga una resistencia y flexibilidad aceptables, adherencia reducida y resistencia a la torsión mejorada para su uso en tubos para uso médico y otras aplicaciones tradicionales del PVC. Por consiguiente, es a estos fines a los que se dirige la presente invención.

Compendio de la invención

Este compendio se proporciona para introducir una selección de conceptos en una forma simplificada que se describe más adelante en la descripción detallada. No se pretende que este compendio identifique las características requeridas o esenciales de la materia reivindicada. Tampoco se pretende que este compendio se utilice para limitar el alcance de la materia reivindicada.

Los copolímeros en bloques de monovinilareno y dieno conjugado se exponen y describen en la presente memoria, y tales copolímeros pueden comprender de aproximadamente 35 phm a aproximadamente 75 phm de monómero de monovinilareno (phm son las partes en peso por cien partes de monómero total en el copolímero), y, además, pueden comprender cadenas poliméricas que contienen una estructura en bloques que tiene la fórmula I:

$$S_1 - (S/B)_1 - (S/B)_2 \quad (I).$$

En la fórmula I, S_1 puede ser un monobloque del monómero de monovinilareno, en donde S_1 puede tener de aproximadamente 10 phm a aproximadamente 45 phm del copolímero; $(S/B)_1$ puede ser un bloque mixto del monómero de dieno conjugado y el monómero de monovinilareno, en donde el contenido de monómero de monovinilareno puede ser de aproximadamente 30% en peso a aproximadamente 80% en peso, basado en el peso total de $(S/B)_1$; y $(S/B)_2$ puede ser un bloque mixto del monómero de dieno conjugado y el monómero de monovinilareno, en donde el contenido de monómero de dieno conjugado puede ser de aproximadamente 70% en peso a aproximadamente 99% en peso, basado en el peso total de $(S/B)_2$. El copolímero se puede caracterizar adicionalmente por una resistencia a la torsión del tubo producido a partir del copolímero de menos de o igual a aproximadamente 32 mm, cuando se prueba de acuerdo con la norma DIN EN 13868.

En ciertas realizaciones compatibles con esta invención, el copolímero puede tener las siguientes características: un contenido de monómero de monovinilareno en un intervalo de aproximadamente 57 phm a aproximadamente 67 phm, S_1 en un intervalo de aproximadamente 25 phm a aproximadamente 38 phm, un contenido de monómero de monovinilareno en un intervalo de aproximadamente 40% en peso a aproximadamente 60% en peso de $(S/B)_1$; y un contenido de monómero de dieno conjugado en un intervalo de aproximadamente 72% en peso a aproximadamente 90% en peso de $(S/B)_2$.

En realizaciones concretas, el copolímero puede comprender adicionalmente cadenas de polímero que contienen una estructura en bloques que tiene la fórmula II:

$$S_2 - (S/B)_1 - (S/B)_2 \quad (II).$$

En la fórmula II, S_2 puede ser un monobloque del monómero de monovinilareno, en donde S_2 puede tener de aproximadamente 5 phm a aproximadamente 30 phm, o de aproximadamente 12 phm a aproximadamente 25 phm. En la fórmula II, $(S/B)_1$ y $(S/B)_2$ pueden ser iguales o diferentes a los descritos en la presente memoria para la fórmula I.

De acuerdo con otra realización de esta invención, se expone y describe en la presente memoria un copolímero en bloques de monovinilareno y dieno conjugado que comprende de aproximadamente 35 phm a aproximadamente 70 phm de monómero de monovinilareno, y en esta realización, el copolímero en bloques puede comprender cadenas de polímero con las siguientes estructuras: XX, XY e YY; en donde X es $S^1 - S^2 - (S/B)^1 - (S/B)^2 - T^1 -$, e Y es $S^2 - (S/B)^1 - (S/B)^2 - T^1 -$. En estas fórmulas, S^1 y S^2 pueden ser monobloques del monómero de monovinilareno, en donde un peso total de S^1 y S^2 puede ser de aproximadamente 17% en peso a aproximadamente 58% en peso (o de

aproximadamente 35% en peso a aproximadamente 45% en peso) de X y S² puede ser de aproximadamente 11% en peso a aproximadamente 30% en peso (o de aproximadamente 14% en peso a aproximadamente 26% en peso) de Y. (S/B)¹ puede ser un bloque mixto del monómero de dieno conjugado y el monómero de monovinilareno, en donde el contenido de monómero de monovinilareno de (S/B)¹ puede ser de aproximadamente 30% en peso a aproximadamente 80% en peso; (S/B)² puede ser un bloque mixto del monómero de dieno conjugado y el monómero de monovinilareno, en donde el contenido de monómero de monovinilareno de (S/B)² puede ser de aproximadamente 30% en peso a aproximadamente 80% en peso; y T¹ puede ser un bloque mixto del monómero de dieno conjugado y el monómero de monovinilareno, en donde el contenido de monómero de dieno conjugado de T¹ puede ser al menos aproximadamente 70% en peso, o un monobloque del monómero de dieno conjugado, en donde el contenido de monómero de dieno conjugado de T¹ es de 100% en peso. Adicionalmente, T¹ puede ser de aproximadamente 10 a aproximadamente 30% en peso de X y T¹ puede ser de aproximadamente 14 a aproximadamente 30% en peso de Y. Además, el copolímero se puede caracterizar adicionalmente por una resistencia a la torsión del tubo producido a partir del copolímero de menos de o igual a aproximadamente 32 mm, cuando se prueba de acuerdo con la norma DIN EN 13868.

Los artículos se pueden producir a partir de y/o pueden contener los copolímeros en bloques (o composiciones que comprenden los copolímeros en bloque) descritos en la presente memoria. Los artículos representativos pueden incluir productos laminados, productos para películas, productos de tubos y productos adhesivos.

Las realizaciones de la invención también se refieren a métodos para producir copolímeros en bloques. Uno de tales métodos puede comprender poner en contacto (i) un primer iniciador y una primera carga del monómero de monovinilareno y permitir que se produzca la polimerización hasta que esté presente el mínimo monómero libre; a continuación, poner en contacto todos los productos de la etapa (i) con (ii) un segundo iniciador y una segunda carga del monómero de monovinilareno y permitir que se produzca la polimerización hasta que esté presente el mínimo monómero libre; a continuación poner en contacto todos los productos de la etapa (ii) con (iii) una primera mezcla del monómero de monovinilareno y el monómero de dieno conjugado y permitir la polimerización hasta que esté presente el mínimo monómero libre; a continuación poner en contacto todos los productos de la etapa (iii) con (iv) una segunda mezcla del monómero de monovinilareno y el monómero de dieno conjugado y permitir la polimerización hasta que esté presente el mínimo monómero libre; a continuación poner en contacto todos los productos de la etapa (iv) con (v) una tercera mezcla del monómero de monovinilareno y el monómero de dieno conjugado y permitir la polimerización hasta que esté presente el mínimo monómero libre; después de eso poner en contacto todos los productos de la etapa (v) con (vi) un agente de acoplamiento.

En la presente memoria se proporciona otro proceso para producir un copolímero en bloque monovinilareno y dieno conjugado resistente a la torsión que comprende de aproximadamente 35 phm a aproximadamente 70 phm de monómero de monovinilareno, y este procedimiento puede comprender poner en contacto sucesivamente en condiciones de polimerización (i) una primera carga de iniciador y una primera carga del monómero de monovinilareno; (ii) una segunda carga de iniciador y una segunda carga del monómero de monovinilareno; (iii) una primera carga dual del monómero de monovinilareno y el monómero de dieno conjugado, en donde el contenido de monómero de monovinilareno de la primera carga dual puede ser de aproximadamente 30% en peso a aproximadamente 80% en peso; (iv) opcionalmente, una segunda carga dual del monómero de monovinilareno y el monómero de dieno conjugado, en donde el contenido de monómero de monovinilareno de la segunda carga dual puede ser de aproximadamente 30% en peso a aproximadamente 80% en peso; (v) una carga final del monómero de monovinilareno y el monómero de dieno conjugado, en donde el contenido de monómero de dieno conjugado de la carga final puede ser al menos aproximadamente 70% en peso, o una carga final del monómero de dieno conjugado, en donde el contenido de monómero de dieno conjugado de la carga final es 100% en peso; y (vi) un agente de acoplamiento. Generalmente, la primera carga y la segunda carga pueden comprender un total de aproximadamente 10 phm a aproximadamente 45 phm del monómero de monovinilareno, y la resistencia a la torsión de los tubos producidos a partir del copolímero y probados de acuerdo con la norma DIN EN 13868 puede ser menor o igual a aproximadamente 32 mm.

De acuerdo con las realizaciones de esta invención, se puede formar un copolímero en bloque monovinilareno y dieno conjugado resistente a la torsión que comprende de aproximadamente 35 phm a aproximadamente 70 phm de monómero de monovinilareno mediante la siguiente secuencia de carga:

$$i_1 - S_J - i_2 - S_K - (S/B)_J - (S/B)_K - T - CA \quad (A).$$

En la fórmula (A), i₁ puede ser una primera carga de iniciador; S_J puede ser una primera carga del monómero de monovinilareno; i₂ puede ser una segunda carga de iniciador; S_K puede ser una segunda carga del monómero de monovinilareno; (S/B)_J puede ser una primera carga dual del monómero de dieno conjugado y el monómero de monovinilareno, en donde el contenido de monómero de monovinilareno de (S/B)_J puede ser de aproximadamente 30% en peso a aproximadamente 80% en peso; (S/B)_K puede ser una segunda carga dual del monómero de dieno conjugado y el monómero de monovinilareno, en donde el contenido de monómero de monovinilareno de (S/B)_K puede ser de aproximadamente 30% en peso a aproximadamente 80% en peso; T puede ser una carga final del

monómero de dieno conjugado y el monómero de monovinilareno, en donde el contenido de monómero de dieno conjugado de T puede ser al menos aproximadamente 70% en peso, o una carga final del monómero de dieno conjugado, en donde el contenido de monómero de dieno conjugado de T es 100% en peso; y CA puede ser una carga de agente de acoplamiento. Típicamente, la primera carga y la segunda carga pueden comprender un total de aproximadamente 10 phm a aproximadamente 45 phm del monómero de monovinilareno, y la resistencia a la torsión de los tubos producidos a partir del copolímero y probados de acuerdo con la norma DIN EN 13868 puede ser menor o igual a aproximadamente 32 mm

Tanto el compendio anterior como la siguiente descripción detallada proporcionan ejemplos y son solo explicativos. En consecuencia, el resumen anterior y la siguiente descripción detallada no deben considerarse restrictivos. Adicionalmente, se pueden proporcionar características o variaciones además de las establecidas en la presente memoria. Por ejemplo, ciertas realizaciones se pueden referir a diversas combinaciones de características y subcombinaciones descritas en la descripción detallada.

15 Breve descripción de la figura

La FIG. 1 presenta un esquema del aparato utilizado para determinar la resistencia a la torsión y la resistencia a una nueva torsión de los tubos, como se describe en la presente memoria.

20 Definiciones

Para definir más claramente los términos utilizados en la presente memoria, se proporcionan las siguientes definiciones. A menos que se indique lo contrario, las siguientes definiciones son aplicables a esta descripción. Si se utiliza un término en esta descripción, pero no se define específicamente en la presente memoria, se puede aplicar la definición del Compendio de Terminología Química de la IUPAC, 2ª Ed (1997)), siempre y cuando esa definición no entre en conflicto con ninguna otra descripción o definición aplicada en la presente memoria, o haga que una reivindicación indefinida o no habilitada se aplique a esa definición. En la medida en que cualquier definición o uso proporcionados por cualquier documento incorporado en la presente memoria como referencia entre en conflicto con la definición o uso proporcionados en la presente memoria, prevalecen la definición o uso proporcionados en la presente memoria.

Si bien las composiciones y los métodos se describen en términos de "que comprenden" diversos componentes o etapas, las composiciones y los métodos también pueden "consistir esencialmente en" o "consistir en" los diversos componentes o etapas, a menos que se indique lo contrario. Por ejemplo, una composición proporcionada en una realización de la invención puede comprender, o alternativamente, consistir esencialmente en, o alternativamente, consistir en un copolímero en bloque, un segundo polímero y un aditivo.

Se pretende que los términos "un", "uno", "una", "el" y "la" incluyan las alternativas plurales, p. ej., al menos uno. Por ejemplo, se pretende que la descripción de "un copolímero en bloques de monovinilareno y dieno conjugado", "un aditivo", etc., abarquen uno, o mezclas o combinaciones de más de un copolímero en bloques de monovinilareno y dieno conjugado, aditivo, etc., a menos que se especifique indique lo contrario.

El término "polímero" se utiliza en la presente memoria genéricamente para incluir homopolímeros, copolímeros, terpolímeros, etc., mientras que un "copolímero" se utiliza genéricamente para incluir copolímeros, terpolímeros, etc. Por lo tanto, "polímero" y "copolímero" abarcan materiales poliméricos derivados de cualquier monómero y comonómero (uno o más de uno) descritos en la presente memoria. Como reconocerán fácilmente los expertos en la técnica, los copolímeros en bloques de acuerdo con esta invención contienen una mezcla de cadenas poliméricas de varios tamaños (p. ej., una distribución de pesos moleculares), y las cadenas poliméricas respectivas pueden variar composicionalmente (p. ej., cantidades relativas de monómero de dieno conjugado frente a monómero de monovinilareno).

Como se emplea en la presente memoria, un "monómero de dieno conjugado" se refiere a un compuesto orgánico que contiene dobles enlaces carbono-carbono conjugados y, a menudo, un total de 4 a 12 átomos de carbono, tal como de 4 a 8 átomos de carbono. Los ejemplos de monómeros de dieno conjugado pueden incluir, pero no se limitan a, 1,3-butadieno, 2-metil-1,3-butadieno (isopreno), 2-etil-1,3-butadieno, 2,3-dimetil-1, 3-butadieno, 1,3-pentadieno, 3-butil-1,3-octadieno y similares, así como sus mezclas. Por ejemplo, en algunas realizaciones descritas en la presente memoria, el monómero de dieno conjugado puede ser un butadieno, mientras que, en otras realizaciones, el monómero de dieno conjugado puede ser 1,3-butadieno.

Una unidad de un polímero, en donde la unidad deriva de la polimerización de un monómero de dieno conjugado, puede denominarse "unidad de dieno conjugado".

Como se emplea en la presente memoria, "monómero de monovinilareno" se refiere a un compuesto orgánico que contiene un enlace doble carbono-carbono, al menos un radical aromático, y con frecuencia un total de 8 a 18

átomos de carbono, tal como de 8 a 12 átomos de carbono. Los monómeros de monovinilareno ilustrativos pueden incluir, pero no se limitan a, estireno, alfa-metilestireno, 2-metilestireno, 3-metilestireno, 4-metilestireno, 2-etilestireno, 3-etilestireno, 4-etilestireno, 4-n-propilestireno, 4-t-butilestireno, 2,4-dimetilestireno, 4-ciclohexil-estireno, 4-decilestireno, 2-etil-4-bencilrestireno, 4-(4-fenil-n-butil)estireno, 1-vinilnaftaleno, 2-vinilnaftaleno, difeniletileno y similares, así como sus mezclas. Por ejemplo, en algunas realizaciones descritas en la presente memoria, el monómero de monovinilareno puede ser estireno.

Una unidad de un polímero, en donde la unidad deriva de la polimerización de un monómero de monovinilareno, se puede denominar "unidad de monovinilareno".

Un "copolímero en bloques de monovinilareno y dieno conjugado" es un polímero que comprende cadenas de polímero que contienen unidades monoméricas de monovinilareno y unidades monoméricas de dieno conjugado. Por ejemplo, en algunas realizaciones descritas en la presente memoria, el copolímero en bloques de monovinilareno y dieno conjugado puede ser un copolímero de estireno-butadieno. El copolímero en bloques de monovinilareno y dieno conjugado comprende más de un bloque, en donde cada bloque comprende unidades monoméricas de monovinilareno y/o unidades monoméricas de dieno conjugado. Si el bloque comprende solo un tipo de unidad monomérica, puede denominarse "monobloque". Si el bloque comprende ambos, puede denominarse bloque "mixto". Los bloques mixtos ilustrativos pueden incluir, entre otros, bloques al azar, bloques cónicos, bloques escalonados o cualquier otro tipo de bloque mixto.

Un bloque mixto es "cónico" cuando (a) la fracción molar de las unidades de dieno conjugado en una primera sección del bloque es mayor que la fracción molar de las unidades de dieno conjugado en una segunda sección del bloque, en donde la segunda sección del bloque está más cerca de un extremo dado del bloque, y (b) la condición (a) es verdadera para sustancialmente todas las secciones del bloque. Dependiendo del tamaño de las secciones que se están considerando, la condición (a) puede no ser cierta para todas las secciones, pero de ser así, no será cierta a no más de aproximadamente el nivel esperado por azar.

Un bloque mixto es "al azar" cuando las fracciones molares de las unidades de dieno conjugado y las unidades de monovinilareno en una sección del bloque son sustancialmente las mismas que las fracciones molares de las unidades de dieno conjugado y las unidades de monovinilareno en todo el bloque. Esto no excluye la posibilidad de que las secciones del bloque tengan regularidad (es decir, que aparezcan de forma no aleatoria), pero tales secciones regulares generalmente estarán presentes a un nivel no mayor al esperado por azar.

Aunque se pueden utilizar cualquier método y materiales similares o equivalentes a los descritos en la presente memoria en la práctica o prueba de la invención, los métodos y materiales típicos se describen en la presente memoria.

Todas las publicaciones y patentes mencionadas en la presente memoria se incorporan en la presente, en su totalidad, como referencia con el propósito de describir y divulgar, por ejemplo, las construcciones y metodologías que se describen en las publicaciones, que se podrían utilizar en conexión con la invención actualmente descrita. Las publicaciones comentadas a lo largo del texto se proporcionan únicamente para su descripción antes de la fecha de presentación de la presente solicitud. Nada en la presente memoria se debe interpretar como una admisión de que los autores de la presente invención no tienen derecho a anteceder dicha descripción en virtud de una invención anterior.

Los solicitantes describen varios tipos de intervalos en la presente invención. Cuando los Solicitantes exponen o reivindican un intervalo de cualquier tipo, la intención de los Solicitantes es exponer o reivindicar individualmente cada número posible que dicho intervalo podría abarcar razonablemente, incluidos los puntos finales del intervalo, así como cualquier subintervalo y combinaciones de subintervalos abarcados en el mismo. Sigue un ejemplo representativo para la resistencia a la torsión de los tubos producidos a partir de copolímeros en bloques en realizaciones de esta invención. Por ejemplo, mediante una descripción de que la resistencia a la torsión está en un intervalo de aproximadamente 10 mm a aproximadamente 25 mm, los solicitantes tienen la intención de enumerar que la resistencia a la torsión puede ser cualquier resistencia a la torsión en el intervalo y puede ser igual a, por ejemplo, aproximadamente 10, aproximadamente 11, aproximadamente 12, aproximadamente 13, aproximadamente 14, aproximadamente 15, aproximadamente 16, aproximadamente 17, aproximadamente 18, aproximadamente 19, aproximadamente 20, aproximadamente 21, aproximadamente 22, aproximadamente 23, aproximadamente 24 o aproximadamente 25 mm. Además, la resistencia a la torsión puede estar dentro de cualquier intervalo de aproximadamente 10 a aproximadamente 25 mm (p. ej., la resistencia a la torsión puede estar en un intervalo de aproximadamente 10 a aproximadamente 20 mm), y esto también incluye cualquier combinación de intervalos entre aproximadamente 10 y aproximadamente 25 mm. Del mismo modo, todos los demás intervalos descritos en la presente memoria se deben interpretar de manera similar a este ejemplo representativo.

Los solicitantes se reservan el derecho de condicionar o excluir cualquier miembro individual de cualquiera de tal grupo, incluidos los subintervalos o combinaciones de subintervalos dentro del grupo, que se pueden reivindicar de

acuerdo con un intervalo o de manera similar, si por cualquier motivo los solicitantes optaran por reivindicar menos de la medida total de la descripción, por ejemplo, para dar cuenta de una referencia que los solicitantes pueden desconocer en el momento de la presentación de la solicitud. Adicionalmente, los Solicitantes se reservan el derecho de condicionar o excluir sustituyentes individuales, análogos, compuestos, ligandos, estructuras o grupos de los mismos cualesquiera, o miembros cualesquiera de un grupo reivindicado, si por cualquier razón los Solicitantes eligen reivindicar menos de la medida total de la descripción, por ejemplo, para tener en cuenta una referencia que los solicitantes pueden desconocer en el momento de la presentación de la solicitud.

Descripción detallada de la invención

La presente descripción se refiere en general a nuevos copolímeros en bloques de monovinilareno y dieno conjugado, a métodos para fabricar estos copolímeros en bloques y a artículos producidos utilizando estos copolímeros en bloques. Inesperadamente, la resistencia a la torsión y otras características de estos copolímeros en bloques los hacen adecuados para reemplazar el PVC flexible en muchas aplicaciones de uso final.

Copolímeros en bloques de monovinilareno y dieno conjugado

Algunas realizaciones de esta invención se refieren a copolímeros en bloques de monovinilareno y dieno conjugado que pueden comprender de aproximadamente 35 phm a aproximadamente 75 phm de monómero de monovinilareno y, adicionalmente, pueden comprender cadenas poliméricas que contienen una estructura en bloques que tiene la fórmula I:



En la fórmula I, S_1 puede ser un monobloque del monómero de monovinilareno, en donde S_1 puede ser de aproximadamente 10 phm a aproximadamente 45 phm; $(S/B)_1$ puede ser un bloque mixto del monómero de dieno conjugado y el monómero de monovinilareno, en donde el contenido de monómero de monovinilareno puede ser de aproximadamente 30% en peso a aproximadamente 80% en peso, basado en el peso total de $(S/B)_1$; y $(S/B)_2$ puede ser un bloque mixto del monómero de dieno conjugado y el monómero de monovinilareno, en donde el contenido de monómero de dieno conjugado puede ser de aproximadamente 70% en peso a aproximadamente 99% en peso, basado en el peso total de $(S/B)_2$. La abreviatura "phm" significa partes en peso por cien partes de monómero total en el copolímero. El copolímero en bloque también puede tener una resistencia a la torsión de los tubos producidos a partir del copolímero de menos de o igual a aproximadamente 32 mm, determinado utilizando el método de prueba descrito en la presente memoria.

Generalmente, las características de cualquiera de estos copolímeros (p. ej., el contenido de monovinilareno phm en el copolímero, la estructura en bloques que tiene la fórmula I, el contenido de monovinilareno phm en S_1 , el contenido de monómero de monovinilareno en $(S/B)_1$, el contenido de monómero de dieno conjugado en $(S/B)_2$, la resistencia a la torsión del copolímero, entre otras) se describen independientemente en la presente memoria, y estas características se pueden combinar en cualquier combinación para describir adicionalmente los copolímeros descritos.

De acuerdo con ciertas realizaciones de esta invención, el contenido de monómero de monovinilareno de los copolímeros en bloques de monovinilareno y dieno conjugado descritos en la presente memoria a menudo puede estar en un intervalo de aproximadamente 46 phm a aproximadamente 72 phm, de aproximadamente 50 phm a aproximadamente 70 phm, o de aproximadamente 52 phm a aproximadamente 68 phm. En realizaciones adicionales, el contenido de monómero de monovinilareno, basado en el copolímero en bloques de monovinilareno y dieno conjugado, puede estar en un intervalo de aproximadamente 58 phm a aproximadamente 68 phm, de aproximadamente 57 phm a aproximadamente 67 phm, o de aproximadamente 55 phm a aproximadamente 65 phm.

En una realización, S_1 (el monobloque del monómero de monovinilareno) puede estar en un intervalo de aproximadamente 15 phm a aproximadamente 43 phm, de aproximadamente 18 phm a aproximadamente 42 phm, o de aproximadamente 20 phm a aproximadamente 40 phm. En otra realización, S_1 , basado en el copolímero en bloques de monovinilareno y dieno conjugado, puede estar en un intervalo de aproximadamente 20 phm a aproximadamente 35 phm, de aproximadamente 25 phm a aproximadamente 38 phm, o de aproximadamente 25 phm a aproximadamente 35 phm.

En una realización, el contenido de monómero de monovinilareno en $(S/B)_1$ puede estar en un intervalo de aproximadamente 40% en peso a aproximadamente 80% en peso, de aproximadamente 40% en peso a aproximadamente 75% en peso, o de aproximadamente 40% en peso a aproximadamente 70% en peso. En otra realización, el monómero de monovinilareno, basado en el peso de $(S/B)_1$, puede estar en un intervalo de aproximadamente 35% en peso a aproximadamente 65% en peso, de aproximadamente 40% en peso a aproximadamente 60% en peso, de aproximadamente 40% en peso a aproximadamente 55% en peso, o de

aproximadamente 45% en peso a aproximadamente 60% en peso

En una realización, el contenido de monómero de dieno conjugado en $(S/B)_2$ puede estar en un intervalo de aproximadamente 70% en peso a aproximadamente 98% en peso, de aproximadamente 75% en peso a aproximadamente 98% en peso, o de aproximadamente 70% en peso a aproximadamente 95% en peso. En otra realización, el monómero de dieno conjugado, basado en el peso de $(S/B)_2$, puede estar en un intervalo de aproximadamente 75% en peso a aproximadamente 95% en peso, de aproximadamente 72% en peso a aproximadamente 90% en peso, o de aproximadamente 70% en peso a aproximadamente 85% en peso

Un ejemplo ilustrativo y no limitante de un copolímero en bloques de monovinilareno y dieno conjugado de la presente invención puede tener la fórmula I y las siguientes características: un contenido de monómero de monovinilareno en un intervalo de aproximadamente 57 phm a aproximadamente 67 phm, S_1 en un intervalo de aproximadamente 25 phm a aproximadamente 38 phm, un contenido de monómero de monovinilareno de $(S/B)_1$ en un intervalo de aproximadamente 40% en peso a aproximadamente 60% en peso, y un contenido de monómero de dieno conjugado de $(S/B)_2$ en un intervalo de aproximadamente 72% en peso a aproximadamente 90% en peso. Otro ejemplo ilustrativo y no limitante de un copolímero en bloques de monovinilareno y dieno conjugado de la presente invención puede tener la fórmula I y las siguientes características: un contenido de monómero de monovinilareno en un intervalo de aproximadamente 55 phm a aproximadamente 65 phm (o de aproximadamente 58 phm a aproximadamente 68 phm), S_1 en un intervalo de aproximadamente 25 phm a aproximadamente 35 phm (o de aproximadamente 28 a aproximadamente 38 phm), un contenido de monómero de monovinilareno de $(S/B)_1$ en un intervalo de aproximadamente 35% en peso a aproximadamente 65% en peso (o de aproximadamente 45% en peso a aproximadamente 55% en peso), y un contenido de monómero de dieno conjugado de $(S/B)_2$ en un intervalo de aproximadamente 70% en peso a aproximadamente 90% en peso (o de aproximadamente 70% en peso a aproximadamente 85% en peso).

Como se señala aquí, S_1 en la fórmula I puede ser un monobloque del monómero de monovinilareno, en donde S_1 puede ser de aproximadamente 10 phm a aproximadamente 45 phm del copolímero. En estas y otras realizaciones, S_1 puede ser un monobloque del monómero de monovinilareno, o S_1 pueden ser dos o más monobloques del monómero de monovinilareno. En consecuencia, S_1 se puede producir mediante un procedimiento que comprende cualquier cantidad adecuada de cargas de monómero de monovinilareno para dar como resultado de 10 phm a 45 phm, por ejemplo, de 1 a 10 cargas, de 1 a 6 cargas, de 1 a 3 cargas, 1 carga, de 2 a 8 cargas, de 2 a 5 cargas, de 2 a 3 cargas, 2 cargas y similares.

Como se señala en la presente memoria, $(S/B)_1$ y $(S/B)_2$ puede ser, respectivamente, un bloque mixto del monómero de dieno conjugado y el monómero de monovinilareno. Se puede utilizar cualquier tipo adecuado en bloque mixto para $(S/B)_1$ y $(S/B)_2$. En una realización, por ejemplo, al menos uno de $(S/B)_1$ y $(S/B)_2$ puede ser un bloque mixto cónico, mientras que, en otra realización, al menos uno de $(S/B)_1$ y $(S/B)_2$ puede ser un bloque mixto al azar. Tales bloques mixtos se pueden producir mediante cualquier técnica adecuada. Como ejemplo, al menos uno de $(S/B)_1$ y $(S/B)_2$ puede ser producido por un procedimiento que comprende cargas duales de monómero. Adicional o alternativamente, al menos uno de $(S/B)_1$ y $(S/B)_2$ se puede producir mediante un procedimiento que comprende cargas pulsadas de monómero.

Los copolímeros en bloques de monovinilareno y dieno conjugado contemplados en la presente memoria pueden comprender cadenas poliméricas que contienen una estructura en bloques que tiene la fórmula I:



En ciertas realizaciones, el copolímero puede comprender adicionalmente cadenas de polímero que contienen una estructura en bloques que tiene la fórmula II:



En la fórmula II, S_2 puede ser un monobloque del monómero de monovinilareno, en donde S_2 puede ser de aproximadamente 5 phm a aproximadamente 30 phm. En una realización, S_2 (el monobloque del monómero de monovinilareno en la fórmula II) puede estar en un intervalo de aproximadamente 5 phm a aproximadamente 25 phm, de aproximadamente 7 phm a aproximadamente 30 phm, o de aproximadamente 7 phm a aproximadamente 28 phm. En otra realización, S_2 , basado en el copolímero en bloques de monovinilareno y dieno conjugado, puede estar en un intervalo de aproximadamente 5 phm a aproximadamente 22 phm, de aproximadamente 7 phm a aproximadamente 22 phm, de aproximadamente 5 phm a aproximadamente 18 phm, de aproximadamente 12 phm a aproximadamente 25 phm, o de aproximadamente 14 phm a aproximadamente 24 phm.

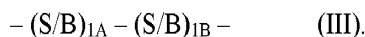
Al igual que S_1 en la fórmula I, S_2 en la fórmula II puede ser un monobloque único del monómero de monovinilareno, o S_2 pueden ser dos o más monobloques del monómero de monovinilareno. Por lo tanto, S_2 se puede producir mediante un procedimiento que comprende cualquier cantidad adecuada de cargas de monómero de monovinilareno

para dar como resultado 5 phm a 30 phm, por ejemplo, de 1 a 10 cargas, de 1 a 5 cargas, de 1 a 3 cargas, 1 carga, y similares.

Como reconocerán fácilmente los expertos en la técnica, las cadenas de polímero que contienen una estructura en bloques que tiene la fórmula I y las cadenas de polímero que contienen una estructura en bloques que tiene la fórmula II pueden resultar de una primera carga de un iniciador y un monómero de estireno, una segunda carga de iniciador y monómero de estireno, una carga mixta de estireno y butadieno (S/B)₁ y una carga mixta de estireno y butadieno (S/B)₂. S₁ en la fórmula I abarca los bloques de estireno de las dos primeras cargas, mientras que S₂ en la fórmula II abarca el bloque de estireno de la segunda carga.

Además, como reconocerán fácilmente los expertos en la técnica, tal composición se puede lograr mezclando dos o más polímeros preparados por separado, respectivamente, que tienen cadenas de polímero de fórmula I y cadenas de polímero de fórmula II.

En la fórmula I y la fórmula II, (S/B)₁ puede ser un bloque mixto del monómero de dieno conjugado y el monómero de monovinilareno, en donde el contenido de monómero de monovinilareno puede ser de aproximadamente 30% en peso a aproximadamente 80% en peso, basado en el peso total de (S/B)₁. Sin embargo, en algunas realizaciones, (S/B)₁ pueden ser dos bloques mixtos del monómero de dieno conjugado y el monómero de monovinilareno que tienen la fórmula III:



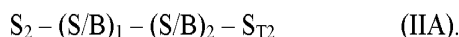
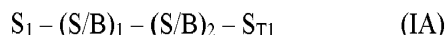
En la fórmula III, el contenido de monómero de monovinilareno de (S/B)_{1A} puede ser de aproximadamente 30% en peso a aproximadamente 80% en peso de (S/B)_{1A} y el contenido de monómero de monovinilareno de (S/B)_{1B} puede ser de aproximadamente 30% en peso a aproximadamente 80% en peso. En algunas realizaciones, el contenido de monómero de monovinilareno en (S/B)_{1A} a menudo puede estar en un intervalo de aproximadamente 40% en peso a aproximadamente 80% en peso, de aproximadamente 40% en peso a aproximadamente 70% en peso, o de aproximadamente 40% en peso a aproximadamente 60% en peso. Del mismo modo, pero independientemente, el contenido de monómero de monovinilareno en (S/B)_{1B} a menudo puede estar en un intervalo de aproximadamente 40% en peso a aproximadamente 80% en peso, de aproximadamente 35% en peso a aproximadamente 60% en peso, o de aproximadamente 40% en peso a aproximadamente 60% en peso.

Respectivamente, (S/B)_{1A} y (S/B)_{1B} pueden ser un bloque mixto del monómero de dieno conjugado y el monómero de monovinilareno. Se puede utilizar cualquier tipo adecuado en bloque mixto para (S/B)_{1A} y (S/B)_{1B}. En una realización, por ejemplo, al menos uno de (S/B)_{1A} y (S/B)_{1B} puede ser un bloque mixto cónico, mientras que, en otra realización, al menos uno de (S/B)_{1A} y (S/B)_{1B} puede ser un bloque mixto al azar. Tales bloques mixtos se pueden producir mediante cualquier técnica adecuada. Como ejemplo, al menos uno de (S/B)_{1A} y (S/B)_{1B} puede ser producido por un procedimiento que comprende cargas duales de monómero. Adicional o alternativamente, al menos uno de (S/B)_{1A} y (S/B)_{1B} se puede producir mediante un procedimiento que comprende cargas pulsadas de monómero.

Los copolímeros en bloques de monovinilareno y dieno conjugado contemplados en la presente memoria pueden comprender cadenas poliméricas que contienen una estructura en bloques que tiene la fórmula I:



Como se describe en la presente memoria, el copolímero puede comprender opcionalmente cadenas poliméricas que contienen una estructura en bloques que tiene la fórmula II, y adicional o alternativamente (S/B)₁ opcionalmente puede ser dos bloques mixtos del monómero de dieno conjugado y el monómero de monovinilareno que tiene la fórmula III. En estas y otras realizaciones, el copolímero puede comprender adicionalmente cadenas de polímero que contienen una estructura en bloques que tiene la fórmula IA y/o la fórmula IIA:



En las fórmulas IA y IIA, S_{T1} y S_{T2} independientemente pueden ser monobloques del monómero de monovinilareno, en donde S_{T1} y S_{T2} independientemente pueden ser de aproximadamente 0,5 phm a aproximadamente 5 phm del copolímero en algunas realizaciones. Por ejemplo, S_{T1} y S_{T2} independientemente puede estar en un intervalo de aproximadamente 0,5 phm a aproximadamente 4,5 phm, de aproximadamente 1 phm a aproximadamente 5 phm, o de aproximadamente 1 phm a aproximadamente 4 phm. Sin embargo, en otras realizaciones, los bloques de estireno terminales pueden ser más grandes, tal como con S₁. En estas realizaciones, S_{T1} y S_{T2} independientemente pueden estar en un intervalo de aproximadamente 10 phm a aproximadamente 45 phm, de aproximadamente 20

phm a aproximadamente 40 phm, o de aproximadamente 25 phm a aproximadamente 38 phm.

En otra realización, un copolímero en bloques de monovinilareno y dieno conjugado resistente a la torsión de acuerdo con esta invención puede comprender de aproximadamente 35 phm a aproximadamente 70 phm de monómero de monovinilareno, y puede comprender cadenas de polímero con las siguientes estructuras:

- 1) X-X;
- 2) X-Y; y
- 3) Y-Y; en donde

$$\begin{aligned} X \text{ es: } & S^1 - S^2 - (S/B)^1 - (S/B)^2 - T^1 -; e \\ Y \text{ es: } & S^2 - (S/B)^1 - (S/B)^2 - T^1 -. \end{aligned}$$

En estas fórmulas, S^1 y S^2 pueden ser monobloques del monómero de monovinilareno, en donde un peso total de S^1 y S^2 puede ser de aproximadamente 17% en peso a aproximadamente 58% en peso (o de aproximadamente 35% en peso a aproximadamente 45% en peso) de X y S^2 puede ser de aproximadamente 11% en peso a aproximadamente 30% en peso (o de aproximadamente 14% en peso a aproximadamente 26% en peso) de Y. $(S/B)^1$ puede ser un bloque mixto del monómero de dieno conjugado y el monómero de monovinilareno, en donde el contenido de monómero de monovinilareno de $(S/B)^1$ puede variar de aproximadamente 30% en peso a aproximadamente 80% en peso; $(S/B)^2$ puede ser un bloque mixto del monómero de dieno conjugado y el monómero de monovinilareno, en donde el contenido de monómero de monovinilareno de $(S/B)^2$ puede variar de aproximadamente 30% en peso a aproximadamente 80% en peso; y T^1 puede ser un bloque mixto del monómero de dieno conjugado y el monómero de monovinilareno, en donde el contenido de monómero de dieno conjugado de T^1 puede ser al menos aproximadamente 70% en peso, o un monobloque del monómero de dieno conjugado, en donde el contenido de monómero de dieno conjugado de T^1 es de 100% en peso. Adicionalmente, T^1 puede ser de aproximadamente 10 a aproximadamente 30% en peso de X y T^1 puede ser de aproximadamente 14 a aproximadamente 30% en peso de Y. Además, el copolímero se puede caracterizar además por una resistencia a la torsión del tubo producido a partir del copolímero de menos de o igual a aproximadamente 32 mm, cuando se prueba de acuerdo con la norma DIN EN 13868.

En general, las características de cualquiera de estos copolímeros resistentes a la torsión (p. ej., el contenido en phm de monovinilareno en el copolímero total, S^1 , S^2 , $(S/B)^1$, $(S/B)^2$, T^1 , y la resistencia a la torsión del copolímero, entre otros) se describen independientemente en la presente memoria, y estas características se pueden combinar en cualquier combinación para describir adicionalmente los copolímeros resistentes a la torsión descritos. Como reconocerían los expertos en la técnica, X e Y representan cadenas poliméricas no acopladas, mientras que X-X, X-Y e Y-Y representan cadenas poliméricas acopladas.

De acuerdo con ciertas realizaciones de esta invención, el contenido de monómero de monovinilareno de estos copolímeros en bloques resistentes a la torsión a menudo puede estar en un intervalo de aproximadamente 35 phm a aproximadamente 70 phm, de aproximadamente 40 phm a aproximadamente 70 phm, o de aproximadamente 50 phm a aproximadamente 70 phm. En realizaciones adicionales, el contenido de monómero de monovinilareno, basado en el copolímero en bloques de monovinilareno y dieno conjugado, puede estar en un intervalo de aproximadamente 55 phm a aproximadamente 69 phm, de aproximadamente 54 phm a aproximadamente 68 phm, o de aproximadamente 57 phm a aproximadamente 67 phm. La abreviatura "phm" significa partes en peso por cien partes de monómero total en el copolímero.

Como se describe en la presente memoria, S^1 y S^2 pueden ser monobloques del monómero de monovinilareno, en donde el peso total de S^1 y S^2 puede variar de aproximadamente 17% en peso a aproximadamente 58% en peso (o de aproximadamente 35% en peso a aproximadamente 45% en peso) de X y S^2 puede variar de aproximadamente 11% en peso a aproximadamente 30% en peso (o de aproximadamente 14% en peso a aproximadamente 26% en peso) de Y. En una realización, el contenido total de S^1 y S^2 de X se puede encontrar dentro de un intervalo de aproximadamente 20% en peso a aproximadamente 50% en peso, o de aproximadamente 30% en peso a aproximadamente 45% en peso, mientras que en otra realización, el contenido total de S^1 y S^2 de X se puede encontrar dentro de un intervalo de aproximadamente 35% en peso a aproximadamente 43% en peso, o de aproximadamente 37% en peso a aproximadamente 43% en peso (peso total de S^1 y S^2 , basado en el peso total de X). La cantidad de S^2 en Y típicamente puede estar dentro de un intervalo de aproximadamente 12% en peso a aproximadamente 27% en peso; alternativamente, de aproximadamente 16% en peso a aproximadamente 24% en peso; o alternativamente, de aproximadamente 17% en peso a aproximadamente 24% en peso (peso de S^2 , basado en el peso total de Y).

En una realización, el contenido de monómero de monovinilareno de $(S/B)^1$ puede estar en un intervalo de aproximadamente 30% en peso a aproximadamente 80% en peso, de aproximadamente 40% en peso a aproximadamente 75% en peso, o de aproximadamente 40% en peso a aproximadamente 70% en peso. En otra realización, el contenido de monómero de monovinilareno de $(S/B)^1$, basado en el peso de $(S/B)^1$, puede estar en un

intervalo de aproximadamente 35% en peso a aproximadamente 65% en peso, de aproximadamente 35% en peso a aproximadamente 60% en peso, o de aproximadamente 35% en peso a aproximadamente 50% en peso.

En una realización, el contenido de monómero de monovinilareno de $(S/B)^2$ puede estar en un intervalo de aproximadamente 30% en peso a aproximadamente 80% en peso, de aproximadamente 40% en peso a aproximadamente 75% en peso, o de aproximadamente 45% en peso a aproximadamente 75% en peso. En otra realización, el contenido de monómero de monovinilareno de $(S/B)^2$, basado en el peso de $(S/B)^2$, puede estar en un intervalo de aproximadamente 40% en peso a aproximadamente 70% en peso, de aproximadamente 40% en peso a aproximadamente 65% en peso, o de aproximadamente 45% en peso a aproximadamente 65% en peso.

T^1 en las cadenas poliméricas descritas anteriormente puede ser un bloque mixto del monómero de dieno conjugado y el monómero de monovinilareno o, alternativamente, un monobloque del monómero de dieno conjugado. En circunstancias donde T^1 es un bloque mixto, el contenido de monómero de dieno conjugado de T^1 (en porcentaje en peso) generalmente puede estar en uno o más de los siguientes intervalos no limitantes: de aproximadamente 70% en peso a aproximadamente 95% en peso, de aproximadamente 70% en peso a aproximadamente 90% en peso, de aproximadamente 70% en peso a aproximadamente 85% en peso, de aproximadamente 72% en peso a aproximadamente 90% en peso, de aproximadamente 70% en peso a aproximadamente 99% en peso, o de aproximadamente 70% en peso a aproximadamente 99,5% en peso.

Como se describe en la presente memoria, T^1 puede variar de aproximadamente 10% en peso a aproximadamente 30% en peso de X y T^1 puede variar de aproximadamente 14% en peso a aproximadamente 30% en peso de Y. En una realización, el contenido de T^1 de X se puede encontrar dentro de un intervalo de aproximadamente 12% en peso a aproximadamente 26% en peso, o de aproximadamente 14% en peso a aproximadamente 20% en peso, mientras que, en otra realización, el contenido de T^1 de X se puede encontrar dentro de un intervalo de aproximadamente 13% en peso a aproximadamente 18% en peso, o de aproximadamente 13% en peso a aproximadamente 16% en peso (peso de T^1 , basado en el peso total de X). La cantidad de T^1 en Y típicamente puede estar dentro de un intervalo de aproximadamente 16% en peso a aproximadamente 26% en peso; alternativamente, de aproximadamente 16% en peso a aproximadamente 22% en peso; o alternativamente, de aproximadamente 17% en peso a aproximadamente 21% en peso (peso de T^1 , basado en el peso total de Y).

En una realización de esta invención, el copolímero en bloques de monovinilareno y dieno conjugado puede ser un copolímero en bloques de monovinilareno y dieno conjugado no acoplado. Los copolímeros en bloques no acoplados a menudo se pueden denominar en la técnica copolímeros terminados o enfriados. En realizaciones adicionales, el copolímero en bloques de monovinilareno y dieno conjugado puede ser un copolímero en bloques de monovinilareno y dieno conjugado unimodal no acoplado, o alternativamente, el copolímero en bloques puede ser un copolímero en bloques de monovinilareno y dieno conjugado multimodal no acoplado.

En otra realización más de esta invención, el copolímero en bloques de monovinilareno y dieno conjugado puede ser un copolímero en bloques de monovinilareno y dieno conjugado acoplado. Además, el copolímero en bloque monovinilareno y dieno conjugado acoplado puede ser un copolímero en bloque monovinilareno y dieno conjugado unimodal acoplado o un copolímero en bloque monovinilareno y dieno conjugado multimodal acoplado. En algunas realizaciones, el copolímero en bloque se puede producir acoplando al menos dos cadenas de polímeros vivos diferentes que se han producido mediante al menos dos cargas separadas de iniciador. El acoplamiento se puede lograr mediante cualquier método conocido por los expertos en la técnica.

En una realización, el copolímero en bloques de monovinilareno y dieno conjugado puede comprender al menos 3 bloques, o alternativamente, al menos 4 bloques, o al menos 5 bloques. Por ejemplo, el copolímero en bloques de monovinilareno y dieno conjugado puede comprender de 3 a 10 bloques, de 4 a 7 bloques, o de 4 a 5 bloques, y así sucesivamente. Se puede seleccionar cualquier bloque además de los especificados en las fórmulas para estructuras en bloques descritas anteriormente a partir de cualquier combinación de monobloques de dieno conjugado, monobloques de monovinilareno o bloques mixtos monovinilareno y dieno conjugado. Cualquier bloque mixto adicional, por ejemplo, independientemente puede ser un bloque mixto cónico o un bloque mixto al azar.

Opcionalmente, el copolímero en bloques de monovinilareno y dieno conjugado se puede hidrogenar, aunque esto no es un requisito. En una realización, por ejemplo, el copolímero en bloque puede estar parcialmente hidrogenado, mientras que, en otra realización, el copolímero en bloque puede estar completamente hidrogenado.

Se pueden utilizar diversos monómeros de monovinilareno y monómeros de dieno conjugado para formar copolímeros en bloques de monovinilareno y dieno conjugado adecuados. Como se describe en la presente memoria, el monómero de monovinilareno a menudo puede contener de 8 a 18 átomos de carbono (p. ej., el monómero de monovinilareno puede ser estireno o metilestireno), y el monómero de dieno conjugado puede contener de 4 a 12 átomos de carbono (p. ej., el dieno conjugado puede ser isopreno o 1,3-butadieno). Por consiguiente, en una realización concreta descrita en la presente memoria, el copolímero en bloques de monovinilareno y dieno conjugado puede comprender un copolímero en bloques de estireno butadieno (SBC).

Los copolímeros en bloques se pueden producir utilizando cualquier procedimiento de polimerización adecuado utilizando diversos tipos de reactores de polimerización, sistemas de reactores de polimerización y condiciones de reacción de polimerización, como reconocen los expertos en la técnica. Aunque no se limita a esto, se describe información general sobre los procedimientos para producir copolímeros en bloques de monovinilareno y dieno conjugado que se pueden emplear en diversas realizaciones de esta invención en las Patentes de Estados Unidos Núm. 3.639.517, 6.096.828, 6.420.486, 6.444.755, 6.835.778, 7.037.980, 7.193.014, 7.875.678, 8.415.429 y 8.933.171, cuyas descripciones se incorporan en la presente memoria como referencia en su totalidad; y las Publicaciones de Patente de Estados Unidos Núm. 2006/0089457 y 2007/0173605, cuyas descripciones se incorporan en la presente memoria como referencia en su totalidad.

Un procedimiento ilustrativo para producir ciertos copolímeros en bloques descritos en la presente memoria puede comprender poner en contacto:

- (i) una primera carga de iniciador y una primera carga del monómero de monovinilareno y permitir que ocurra la polimerización hasta que esté presente el mínimo monómero libre; a continuación, poner en contacto todos los productos de la etapa (i) con
- (ii) una segunda carga de iniciador y una segunda carga del monómero de monovinilareno y permitir que se produzca la polimerización hasta que esté presente el mínimo monómero libre; a continuación, poner en contacto todos los productos de la etapa (ii) con
- (iii) una primera mezcla del monómero de monovinilareno y el monómero de dieno conjugado y permitir que se produzca la polimerización hasta que esté presente el mínimo monómero libre; a continuación, poner en contacto todos los productos de la etapa (iii) con
- (iv) una segunda mezcla del monómero de monovinilareno y el monómero de dieno conjugado y permitir que se produzca la polimerización hasta que esté presente el mínimo monómero libre; a continuación, poner en contacto todos los productos de la etapa (iv) con
- (v) una tercera mezcla del monómero de monovinilareno y el monómero de dieno conjugado y permitir que se produzca la polimerización hasta que esté presente el mínimo monómero libre; a continuación, poner en contacto todos los productos de la etapa (v) con
- (vi) un agente de acoplamiento.

En este procedimiento, y opcionalmente, al menos en una etapa en el procedimiento puede comprender la polimerización en presencia de un modificador. En estas y otras realizaciones, el modificador puede comprender cualquier modificador adecuado, típicamente un compuesto orgánico polar, cuyos ejemplos no limitantes pueden incluir un alcóxido de potasio, un alcóxido de sodio, un alcóxido o fenolato de metal, una amina terciaria, un éter (p. ej., THF, diglima, etc.), un tioéter y similares, así como una mezcla o combinación de los mismos. En una realización concreta, el modificador puede comprender dimetiléter, dietiléter, etilmetiléter, etilpropiléter, di-n-propiléter, di-n-octiléter, anisol, dioxano, 1,2-dimetoxietano, 1,2-dietoxipropano, dibencil éter, difenil éter, 1,2-dimetoxibenceno, tetrahidrofurano (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-metilaminilamina, N-metil-N-etilaminilina, N-metilmorfolina y similares, así como mezclas o combinaciones de los mismos. Cuando está presente, el modificador (p. ej., THF) a menudo se puede utilizar a una razón molar del modificador con respecto al monómero total de menos de aproximadamente 1:30, menos de aproximadamente 1:50, menos de 1:100 o menos de 1:500. Los intervalos no limitantes representativos para la razón molar de modificador:monómero incluyen los siguientes: de aproximadamente 1:100.000 a aproximadamente 1:50, de aproximadamente 1:10.000 a aproximadamente 1:100, de aproximadamente 1:10.000 a aproximadamente 1:500, o de aproximadamente 1:5.000 a aproximadamente 1:500, y similares.

Como se describe en la presente memoria, los procedimientos para producir copolímeros en bloques se llevan a cabo en presencia de un iniciador. Los iniciadores adecuados son bien conocidos por los expertos en la técnica, tales como hidrocarburos de metales alcalinos, un ejemplo representativo de los cuales es n-butil litio. Cada iniciador puede ser igual o diferente; por ejemplo, la segunda carga del iniciador puede ser igual o diferente de la primera carga. La cantidad de iniciador empleado puede depender de muchos factores, pero típicamente puede estar en el intervalo de aproximadamente 0,01 phm a aproximadamente 1 phm, o de aproximadamente 0,01 phm a aproximadamente 0,5 phm, o de aproximadamente 0,01 phm a aproximadamente 0,2 phm (phm son partes en peso por cien partes de monómero total en el copolímero). En una realización adicional, se puede utilizar una carga de iniciador adicional en al menos uno de las etapas (iii) a (v), tal como, una carga de iniciador adicional en la etapa (iii); adicional o alternativamente, una carga de iniciador adicional en la etapa (iv); adicional o alternativamente, una carga de iniciador adicional en la etapa (v).

Como reconocerían fácilmente los expertos en la técnica, las etapas en estos procedimientos pueden producir copolímeros en bloques con cadenas poliméricas que contienen una estructura en bloques que tiene la fórmula I, la fórmula II y/o la fórmula III.

El procedimiento de polimerización se puede realizar en cualquier diluyente hidrocarbonado adecuado a cualquier temperatura de polimerización adecuada, tal como en el intervalo de aproximadamente -10°C a aproximadamente 150°C, de aproximadamente 10°C a aproximadamente 125°C, a una presión suficiente para mantener la mezcla de reacción sustancialmente en la fase líquida. Los diluyentes hidrocarbonados ilustrativos pueden incluir, pero no se limitan a, pentano, hexano, octano, ciclopentano, ciclohexano y similares, así como mezclas o combinaciones de los mismos. A menudo, el procedimiento de polimerización se puede llevar a cabo en ausencia sustancial de oxígeno y agua, y más a menudo, bajo una atmósfera de gas inerte. Por otra parte, como se indica en la presente memoria, cada carga de monómero o mezcla de monómeros se puede polimerizar hasta una terminación sustancial, antes de que comience una carga posterior de monómero o mezcla de monómeros (con o sin iniciador).

En la etapa (vi), una vez completada la polimerización, se puede añadir un agente de acoplamiento. Los agentes de acoplamiento adecuados pueden incluir compuestos de di- o multivinilareno, di- o multiepóxidos, di- o multiisocianatos, di- o multiiminas, di- o multialdehídos, di- o multicetonas, compuestos de alcoxitina, di- o multihaluros (p. ej., haluros de silicio y halosilanos), mono-, di- o multianhídridos, di- o multiésteres (p. ej., ésteres de monoalcoholes con ácidos policarboxílicos, ésteres de alcoholes monohidroxilados con ácidos dicarboxílicos, ésteres de ácidos monobásicos con polialcoholes tales como glicerol), y similares, y como así como cualquier mezcla o combinación de los mismos. Otros agentes de acoplamiento multifuncionales adecuados pueden incluir aceites de origen natural epoxidados, tales como aceite de soja epoxidado, aceite de linaza epoxidado y similares, así como combinaciones de los mismos. La cantidad del agente de acoplamiento empleado puede depender de muchos factores, pero típicamente puede estar en el intervalo de aproximadamente 0,1 phm a aproximadamente 20 phm, de aproximadamente 0,1 phm a aproximadamente 5 phm, o de aproximadamente 0,1 phm a aproximadamente 2 phm.

Se produzca acoplamiento o no, la terminación de la reacción de polimerización se puede lograr utilizando cualquier agente desactivante adecuado, cuyos ejemplos ilustrativos pueden incluir agua, dióxido de carbono, un alcohol, un fenol, un ácido mono- o di-carboxílico y similares, y combinaciones de los mismos.

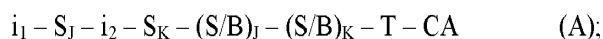
De acuerdo con esta invención, se proporciona otro procedimiento para producir un copolímero en bloques de monovinilareno y dieno conjugado resistente a la torsión que comprende de aproximadamente 35 phm a aproximadamente 70 phm de monómero de monovinilareno. Este procedimiento puede comprender poner en contacto sucesivamente en condiciones de polimerización:

- (i) una primera carga de iniciador y una primera carga del monómero de monovinilareno;
- (ii) una segunda carga de iniciador y una segunda carga del monómero de monovinilareno;
- (iii) una primera carga dual del monómero de monovinilareno y el monómero de dieno conjugado, en donde el contenido de monómero de monovinilareno de la primera carga dual es de aproximadamente 30% en peso a aproximadamente 80% en peso;
- (iv) opcionalmente, una segunda carga dual del monómero de monovinilareno y el monómero de dieno conjugado, en donde el contenido de monómero de monovinilareno de la segunda carga dual es de aproximadamente 30% en peso a aproximadamente 80% en peso;
- (v) una carga final del monómero de monovinilareno y el monómero de dieno conjugado, en donde el contenido de monómero de dieno conjugado es al menos aproximadamente 70% en peso, o una carga final del monómero de dieno conjugado, en donde el contenido de monómero de dieno conjugado es 100% en peso; y
- (vi) un agente de acoplamiento;

Generalmente, la primera carga y la segunda carga pueden comprender un total de aproximadamente 10 phm a aproximadamente 45 phm del monómero de monovinilareno, y la resistencia a la torsión de los tubos producidos a partir del copolímero y probados de acuerdo con la norma DIN EN 13868 puede ser menor o igual a aproximadamente 32 mm. Los mecanismos utilizados para poner en contacto sucesivamente y las condiciones de polimerización apropiadas serían fácilmente reconocidas por los expertos en la técnica en vista de esta descripción y los ejemplos proporcionados a continuación.

En realizaciones adicionales, el procedimiento puede incluir (iv), es decir, el procedimiento puede incluir la segunda carga dual. Por otra parte, en la presente memoria se incluye cualquier copolímero en bloque resistente a la torsión producido de acuerdo con los procedimientos descritos.

Por ejemplo, y de acuerdo con las realizaciones de esta invención, un copolímero en bloque monovinilareno y dieno conjugado resistente a la torsión que comprende de aproximadamente 35 phm a aproximadamente 70 phm de monómero de monovinilareno se puede formar mediante la siguiente secuencia de carga:



en donde:

i_1 es una primera carga de iniciador;

S_J es una primera carga del monómero de monovinilareno;

i_2 es una segunda carga de iniciador;

S_K es una segunda carga del monómero de monovinilareno;

5 $(S/B)_J$ es una primera carga dual del monómero de dieno conjugado y el monómero de monovinilareno, en donde el contenido de monómero de monovinilareno de $(S/B)_J$ es de aproximadamente 30% en peso a aproximadamente 80% en peso;

10 $(S/B)_K$ es una segunda carga dual del monómero de dieno conjugado y el monómero de monovinilareno, en donde el contenido de monómero de monovinilareno de $(S/B)_K$ es de aproximadamente 30% en peso a aproximadamente 80% en peso;

T es una carga final del monómero de dieno conjugado y el monómero de monovinilareno, en donde el contenido de monómero de dieno conjugado de T es al menos aproximadamente 70% en peso, o una carga final del monómero de dieno conjugado, en donde el contenido de monómero de dieno conjugado de T es 100% en peso; y

15 CA es una carga de agente de acoplamiento.

20 Generalmente, la primera carga y la segunda carga pueden comprender un total de aproximadamente 10 phm a aproximadamente 45 phm del monómero de monovinilareno, y la resistencia a la torsión de los tubos producidos a partir del copolímero y probados de acuerdo con la norma DIN EN 13868 puede ser menor o igual a aproximadamente 32 mm.

25 En estas y otras realizaciones, el copolímero resistente a la torsión puede comprender de aproximadamente 40 phm a aproximadamente 70 phm de monómero de monovinilareno, de aproximadamente 50 phm a aproximadamente 70 phm de monómero de monovinilareno, de aproximadamente 54 phm a aproximadamente 68 phm de monómero de monovinilareno, o de aproximadamente 57 phm a aproximadamente 67 phm de monómero de monovinilareno. Como se describe en la presente memoria, la abreviatura "phm" significa partes en peso por cien partes de monómero total en el copolímero.

30 Aunque no se limita a esto, la primera carga de monómero de monovinilareno puede comprender de aproximadamente 8 phm a aproximadamente 24 phm de monómero de monovinilareno, de aproximadamente 10 phm a aproximadamente 20 phm de monómero de monovinilareno, de aproximadamente 10 phm a aproximadamente 20 phm de monómero de monovinilareno, o de aproximadamente 12 phm a aproximadamente 22 phm de monómero de monovinilareno. De manera similar, la cantidad total de la primera y segunda carga de monómero de monovinilareno puede comprender de aproximadamente 15 phm a aproximadamente 45 phm de monómero de monovinilareno, de aproximadamente 20 phm a aproximadamente 45 phm de monómero de monovinilareno, de aproximadamente 22 phm a aproximadamente 42 phm de monómero de monovinilareno, de aproximadamente 25 phm a aproximadamente 38 phm de monómero de monovinilareno, o de aproximadamente 26 phm a aproximadamente 36 phm de monómero de monovinilareno.

40 En una realización, el contenido de monómero de monovinilareno de la primera carga dual se puede encontrar dentro de un intervalo de aproximadamente 30% en peso a aproximadamente 70% en peso, de aproximadamente 30% en peso a aproximadamente 65% en peso, de aproximadamente 35% en peso a aproximadamente 65% en peso, de aproximadamente 35% en peso a aproximadamente 60% en peso, o de aproximadamente 35% en peso a aproximadamente 50% en peso. Este porcentaje se basa en el peso del monómero de monovinilareno en la primera carga dual frente al peso total de la primera carga dual (monómero de monovinilareno más monómero de dieno conjugado). Adicionalmente o alternativamente, el contenido de monómero de monovinilareno de la segunda carga dual se puede encontrar dentro de un intervalo de aproximadamente 30% en peso a aproximadamente 75% en peso, de aproximadamente 40% en peso a aproximadamente 75% en peso, de aproximadamente 40% en peso a aproximadamente 70% en peso, de aproximadamente 40% en peso a aproximadamente 65% en peso, o de aproximadamente 45% en peso a aproximadamente 65% en peso. Este porcentaje se basa en el peso del monómero de monovinilareno en la segunda carga dual frente al peso total de la segunda carga dual (monómero de monovinilareno más monómero de dieno conjugado).

55 Aunque no se limita a esto, el total de la primera carga dual y la segunda carga dual puede comprender de aproximadamente 25 phm a aproximadamente 65 phm, de aproximadamente 30 phm a aproximadamente 60 phm, de aproximadamente 38 phm a aproximadamente 62 phm, de aproximadamente 40 phm a aproximadamente 60 phm, de aproximadamente 43 phm a aproximadamente 57 phm, o de aproximadamente 46 phm a aproximadamente 54 phm. Por lo tanto, en algunas realizaciones, se puede cargar aproximadamente la mitad de la carga de monómero total (monómero de monovinilareno más monómero de dieno conjugado) en estas dos cargas duales (es decir, la primera carga dual y la segunda carga dual).

60 En algunas realizaciones, la carga final puede ser una carga dual del monómero de dieno conjugado y el monómero de monovinilareno, mientras que, en otras realizaciones, la carga final puede ser una carga de monómero de dieno conjugado. En circunstancias en las que la carga final es una carga dual, el contenido de monómero de dieno

5 conjugado de la carga final puede variar, por ejemplo, de aproximadamente 70% en peso a aproximadamente 95% en peso, de aproximadamente 70% en peso a aproximadamente 90% en peso, de aproximadamente 70% en peso a aproximadamente 85% en peso, de aproximadamente 70% en peso a aproximadamente 99% en peso, o de aproximadamente 70% en peso a aproximadamente 99,5% en peso. Este porcentaje se basa en el peso del monómero de dieno conjugado en la carga final frente al peso total de la carga final (monómero de monovinilareno más monómero de dieno conjugado).

10 Aunque no se limita a esto, la carga final puede comprender de aproximadamente 5 phm a aproximadamente 35 phm, de aproximadamente 10 phm a aproximadamente 30 phm, de aproximadamente 15 phm a aproximadamente 25 phm, de aproximadamente 16 phm a aproximadamente 24 phm, o de aproximadamente 14 phm a aproximadamente 21 phm. En términos de solo el monómero de dieno conjugado presente en la carga final, la carga final a menudo puede comprender de aproximadamente 8 phm a aproximadamente 22 phm de monómero de dieno conjugado, de aproximadamente 10 phm a aproximadamente 20 phm de monómero de dieno conjugado, de aproximadamente 10 phm a aproximadamente 18 phm de monómero de dieno conjugado, o de aproximadamente 12 phm a aproximadamente 20 phm de monómero de dieno conjugado.

Propiedades, composiciones y artículos de copolímeros en bloques

20 Los copolímeros en bloques de monovinilareno y dieno conjugado descritos en la presente memoria tienen una combinación inesperada de propiedades que los hacen adecuados para aplicaciones de uso final que normalmente no se consideran para tales copolímeros en bloques. Por ejemplo, estos copolímeros en bloques pueden reemplazar el PVC flexible en ciertas aplicaciones de uso final, tales como tubos. Estos copolímeros en bloques también pueden tener cualquiera de las propiedades de polímeros enumeradas a continuación y en cualquier combinación.

25 A menudo, el copolímero en bloque puede tener una resistencia a la torsión de los tubos producidos a partir del copolímero de menos de o igual a aproximadamente 32 mm, probada de acuerdo con la norma DIN EN 13868 como se describe en la presente memoria. En una realización, la resistencia a la torsión puede ser menor o igual a aproximadamente 30 mm, menor o igual a aproximadamente 28 mm, o menor o igual a aproximadamente 24 mm. Los intervalos no limitantes representativos para la resistencia a la torsión incluyen los siguientes: de aproximadamente 8 mm a aproximadamente 32 mm, de aproximadamente 8 mm a aproximadamente 30 mm, de aproximadamente 8 mm a aproximadamente 26 mm, de aproximadamente 8 mm a aproximadamente 24 mm, de aproximadamente 8 mm a aproximadamente 20 mm, de aproximadamente 9 mm a aproximadamente 20 mm, de aproximadamente 10 mm a aproximadamente 32 mm, de aproximadamente 10 mm a aproximadamente 28 mm, de aproximadamente 10 mm a aproximadamente 24 mm, de aproximadamente 10 mm a aproximadamente 22 mm, o de aproximadamente 10 mm a aproximadamente 20 mm, y similares.

40 Del mismo modo e inesperadamente, el copolímero en bloque también puede tener una resistencia a la torsión de los tubos producidos a partir del copolímero de menos de o igual a aproximadamente 32 mm, menos de o igual a aproximadamente 30 mm, menos de o igual a aproximadamente 28 mm, o menor o igual a aproximadamente 26 mm. De manera similar, los intervalos representativos no limitantes para la resistencia a la torsión incluyen los siguientes: de aproximadamente 8 mm a aproximadamente 32 mm, de aproximadamente 8 mm a aproximadamente 30 mm, de aproximadamente 8 mm a aproximadamente 26 mm, de aproximadamente 8 mm a aproximadamente 24 mm, de aproximadamente 8 mm a aproximadamente 20 mm, de aproximadamente 10 mm a aproximadamente 32 mm, de aproximadamente 10 mm a aproximadamente 28 mm, de aproximadamente 10 mm a aproximadamente 26 mm, de aproximadamente 12 mm a aproximadamente 24 mm, o de aproximadamente 10 mm a aproximadamente 22 mm, y similares. La resistencia a la torsión se prueba de acuerdo con la norma DIN EN 13868 como se describe en la presente memoria.

50 Los copolímeros en bloques en diversas realizaciones de esta invención generalmente pueden tener un índice de fluidez (MFR) de menos de o igual a aproximadamente 25 g/10 min. El MFR se determina de acuerdo con la norma ASTM D1238-13 a 200°C con una carga de 5 kg. Se contemplan índices de fluidez en el intervalo de aproximadamente 2 a aproximadamente 25, de aproximadamente 3 a aproximadamente 20, de aproximadamente 4 a aproximadamente 20, o de aproximadamente 5 a aproximadamente 15 g/10 min, en otras realizaciones de esta invención. Por ejemplo, el copolímero en bloque puede tener un MFR en un intervalo de aproximadamente 2 a aproximadamente 20, de aproximadamente 2 a aproximadamente 15, de aproximadamente 3 a aproximadamente 15, de aproximadamente 4 a aproximadamente 18, o de aproximadamente 5 a aproximadamente 10 g/10 minutos.

60 La dureza Shore A del copolímero en bloque típicamente se puede encontrar dentro de un intervalo de aproximadamente 20 a aproximadamente 95, de aproximadamente 35 a aproximadamente 90, o de aproximadamente 40 a aproximadamente 90. Otros intervalos adecuados y no limitantes para la dureza Shore A incluyen de aproximadamente 45 a aproximadamente 95, de aproximadamente 50 a aproximadamente 90, de aproximadamente 60 a aproximadamente 90, de aproximadamente 65 a aproximadamente 82, de aproximadamente 60 a aproximadamente 85, de aproximadamente 60 a aproximadamente 80, o de aproximadamente 70 a aproximadamente 85, y similares.

5 Dada la flexibilidad y la relativa blandura de los copolímeros en bloques descritos en la presente memoria, el bloqueo de los gránulos de resina del copolímero puede ser una preocupación. En realizaciones de esta invención, el copolímero puede tener una fuerza de bloqueo de los gránulos (el equipo y el procedimiento de prueba se describen a continuación) de menos de o igual a aproximadamente 54,43 kg_F (120 lb_F), menos de o igual a aproximadamente 52,16 kg_F (115 lb_F), menos de o igual a aproximadamente 45,36 kg_F (100 lb_F), menos de o igual a aproximadamente 40,82 kg_F (90 lb_F), o menos de o igual a aproximadamente 31,75 kg_F (70 lb_F). El límite inferior de la fuerza de bloqueo generalmente no se determina (es decir, gránulos que fluyen libremente).

10 Aunque no es necesario, los copolímeros en bloques descritos en la presente memoria típicamente no contienen un plastificante. De hecho, esto puede ser una ventaja sobre otros polímeros, tales como el PVC, que pueden requerir cantidades relativamente grandes de plastificantes para impartir flexibilidad. Sin embargo, si se desea para un uso final concreto, se puede combinar un plastificante con el copolímero en bloque en una carga apropiada.

15 El copolímero en bloque se puede modificar con un aditivo o varios aditivos adecuados cualesquiera, como reconocen los expertos en la técnica. Por ejemplo, el copolímero se puede modificar con uno o más aditivos seleccionados entre un antioxidante, un captador de ácidos, un aditivo antibloqueo, un aditivo deslizante (p. ej., una amida de ácido graso, erucamida), un colorante, una carga, un auxiliar de procesamiento de polímeros. (p. ej., un fluoroelastómero), un absorbente de UV, un inhibidor de UV, un lubricante (p. ej., una cera, un aceite mineral) y similares, así como cualquier combinación de los mismos. En algunas realizaciones, el copolímero puede comprender adicionalmente un antioxidante; alternativamente, un captador de ácido; alternativamente, un aditivo antibloqueo; alternativamente, un aditivo deslizante; alternativamente, un colorante; alternativamente, una carga; alternativamente, un auxiliar de procesamiento de polímeros; alternativamente, un absorbente de UV; alternativamente, un inhibidor de UV; o alternativamente, un lubricante. Estos y otros aditivos y modificadores adecuados, que se pueden añadir a los copolímeros para proporcionar un procesamiento de polímero beneficioso o atributos de producto de uso final, se describen en Modern Plastics Encyclopedia, edición de mediados de noviembre de 1995, vol. 72, núm. 12; y Film Extrusion Manual: Process, Materials, Properties, TAPPI Press, 1992; cuyas descripciones se incorporan a la presente memoria como referencia en su totalidad.

20 Las mezclas o combinaciones de los copolímeros en bloques y otro polímero también son abarcadas por la presente memoria. Por ejemplo, el segundo polímero puede ser un copolímero en bloques monovinilareno y dieno conjugado diferente, un polímero estirénico (p. ej., un poliestireno, un poliestireno de alto impacto, etc.) o un caucho (un polibutadieno, un poliisopreno, un poli-2-cloro-1,3-butadieno, un poli-1-cloro-1,3-butadieno, un terpolímero de etileno/propileno, un copolímero de butadieno/acrilonitrilo, un caucho de butilo, un caucho acrílico, un copolímero de estireno/isobutileno/butadieno, un copolímero de isopreno/éster acrílico, etc.), así como combinaciones de los mismos. También se pueden utilizar otros tipos de polímeros como componentes de la mezcla, tales como las poliolefinas (LDPE, LLDPE, PP, etc.), etileno/acetato de vinilo, etc. Además, una composición que contiene el copolímero en bloque de esta invención y un segundo polímero también puede contener uno o más aditivos o modificadores adecuados, tales como los descritos anteriormente. Las estructuras de múltiples capas (p. ej., co-extrusiones) y/o estructuras laminadas (p. ej., laminaciones adhesivas) también pueden contener el copolímero en bloque, ya sea como una sola capa o en una combinación, y con cualquier aditivo o modificador adecuado para la aplicación de uso final de la estructura multicapa o laminada.

25 Los copolímeros en bloque, las mezclas, las capas múltiples y las estructuras laminadas, etc., se pueden formar en varios artículos de fabricación, y estos artículos de fabricación pueden tener cualquier espesor adecuado para la aplicación de uso final deseada. Los artículos que pueden comprender copolímeros en bloque, composiciones, estructuras multicapa, etc., de esta invención pueden incluir, entre otros, una película, una lámina, una botella o recipiente, una fibra o tela, un adhesivo o revestimiento, un dispositivo o material médico, un conducto o un tubo flexible, y similares. Se pueden emplear varios procedimientos para formar estos artículos. Los ejemplos no limitantes de estos procedimientos incluyen moldeo por inyección, moldeo por soplado, moldeo rotacional, extrusión de película, extrusión de láminas, extrusión de perfiles, termoformado y similares. Tales procedimientos y materiales se describen en Modern Plastics Encyclopedia, edición de mediados de noviembre de 1995, vol. 72, núm. 12; y Film Extrusion Manual: Process, Materials, Properties, TAPPI Press, 1992. En algunas realizaciones de esta invención, un artículo de fabricación puede comprender cualquiera de los copolímeros en bloques descritos en la presente memoria (p. ej., incluyendo mezclas, composiciones, estructuras multicapa, etc.), puede tener cualquiera de las propiedades de copolímero descritas en la presente memoria y el artículo de fabricación puede ser un tubo, tal como tubos flexibles para aplicaciones médicas.

Ejemplos

60 La prueba de resistencia a la torsión se realizó con un aparato diseñado y construido de acuerdo con la norma DIN EN 13868: 2002-11 (Anexo A, método de prueba a corto plazo), y como se describe en la presente memoria. La línea de agua consistía en tubos de (diámetro externo) de 9,525 mm (3/8 de pulgada) con medidores de flujo para medir el flujo de agua. La ranura utilizada para mantener el espécimen de prueba de tubo en su lugar tenía una profundidad de 5,05 mm según se midió. Las muestras de prueba de los tubos tenían una longitud de 406,4 mm (16

pulgadas) y la velocidad de prueba se mantuvo lo suficientemente baja como para evitar la presurización excesiva del tubo.

5 Las muestras de ensayo de los tubos tenían un DE de 6,35 mm (1/4 de pulgada), representado por d en la ecuación siguiente, y un DI nominal (diámetro interno) de 3,175 mm (1/8 de pulgada). En referencia al diagrama de prueba en la FIG. 1, la distancia de la placa se midió como D en mm, y la resistencia a la torsión referida (C en la siguiente ecuación, mm) se calculó de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$C = D + 2h - d(\sqrt{2} - 1) = D + 7.5 \text{ (mm)}$$

10 donde D es la distancia medida de la placa a la mitad de la velocidad de flujo de agua original (disminución de la velocidad de flujo tal que la velocidad de flujo inicial a través del tubo recto se reduce en 50%), h es la profundidad de ranura medida (5,05 mm), y d es el diámetro externo del tubo (6,35 mm). Se utilizó una prensa manual capaz de proporcionar una fuerza de hasta 22,68 (50 lbf) para cerrar el hueco entre las placas durante la prueba.

15 La temperatura del agua se ajustó a condiciones ambientales de aproximadamente 25°C. La velocidad a la que la prensa aplicó la fuerza se ajustó manualmente para evitar el retorcimiento repentino del tubo durante la prueba (es decir, para evitar que la velocidad del flujo de agua disminuya a cero antes de que se pueda medir la resistencia a la torsión).

20 La resistencia a la torsión se midió en las mismas condiciones que las descritas para las pruebas de resistencia a la torsión. Después de que se realizó la prueba de torsión inicial, se midió la resistencia a una nueva torsión abriendo la distancia de la placa y repitiendo el procedimiento para medir el punto en el que el caudal de agua disminuyó a la mitad del caudal observado al comienzo de la nueva torsión. prueba. Típicamente, la medición de la nueva torsión (C en la ecuación proporcionada anteriormente) fue mayor que la medición de la torsión debido al punto débil que se formó en el tubo durante la medición de la torsión original.

25 La prueba de dureza Shore A se realizó de acuerdo con la norma ASTM D2240-05 con un retraso de 30 segundos. La prueba de dureza Shore A se realizó en condiciones ambientales en una muestra cuadrada moldeada por compresión de 50,8 mm x 50,8 mm (2 pulgadas x 2 pulgadas) con un espesor de 12,7 mm (1/2 pulgada).

30 Las mediciones de la propiedad de tracción y elongación se realizaron de acuerdo con la norma ASTM D638-10 en condiciones ambientales y a una velocidad de 0,085 m/s (20 pulgadas/min) para garantizar que se determinó la resistencia máxima a la rotura antes de alcanzar los límites de extensión de la máquina. La prueba de flexión se realizó utilizando un marco de carga Instron® de acuerdo con la norma ASTM D790-10 a una velocidad de cruceta de 0,5 pulgadas/min. Todas las muestras de prueba fueron moldeadas por inyección.

35 La turbidez y la transmisión de la luz se midieron con un BY-Gardner Haze-Guard Plus de acuerdo con la norma ASTM D1003-11. Las muestras de prueba fueron muestras moldeadas por inyección redondas de 10,16 cm (4 pulgadas) que tenían un espesor de 0,38 cm (0,125 pulgadas).

40 El color Hunter se midió con un Hunter Labs Labscan XE. Las muestras de prueba eran muestras moldeadas redondas de 10,16 cm (4 pulgadas) que tenían un espesor de 0,38 cm (0,125 pulgadas). La prueba de color se realizó con un fondo de color blanco.

45 El índice de fluidez (MFR) se midió de acuerdo con la norma ASTM D1238-13 modificada utilizando las condiciones de poliestireno normalizadas (carga de 5 kg y temperatura de 200°C) con un tiempo de mantenimiento de 300 segundos.

50 La fuerza de bloqueo de los gránulos se midió como la fuerza de cizalla requerida para romper un agregado de gránulos de forma cilíndrica. Para formar el agregado de gránulos, se colocaron aproximadamente 300 gramos de gránulos en un tubo rígido de 3 pulgadas (76,2 mm) de diámetro interno, se colocó un peso de 2,5 kg en la parte superior de los gránulos y el cilindro y su contenido se colocaron en un horno de aire forzado mantenido a 65°C durante 90 horas. Después de enfriar a temperatura ambiente, se retiraron el peso y el cilindro, a continuación, el agregado de gránulos se colocó en un dispositivo de cizallamiento en un marco de carga Instron® y se probó en la cizalla. La fuerza en bloqueo de los gránulos (propiedad antibloqueo) de la muestra fue la fuerza en kg (kg_F) requerida para cortar el agregado de gránulos.

55 Las temperaturas de reblandecimiento Vicat se midieron de acuerdo con la norma ASTM D1525-09 a una carga de 10 N y una velocidad de rampa de 50°C por hora. Todas las muestras de prueba fueron moldeadas por inyección.

60 Se obtuvieron las siguientes muestras de tubos prefabricados y se utilizaron para pruebas comparativas.

1. Tygon® 1: tubo de PVC transparente resistente a productos químicos - disponible comercialmente de McMaster-Carr (Núm. de Catálogo 5231K144).
2. Tygon® 2: formulación 2375, tubo de PVC ultrarresistente a productos químicos - disponible comercialmente de McMaster-Carr (Núm. de Catálogo 5103K32).
3. C-Flex® 50A: tubo de elastómero termoplástico - disponible comercialmente de Cole-Parmer.

Las siguientes resinas poliméricas se convirtieron en tubos, y el tubo resultante se utilizó para pruebas comparativas.

4. Copolímero en bloque Vector® 8508 SBS - disponible comercialmente de Dexco Polymers LP - 29% en peso nominal de estireno.
5. Copolímero en bloque Styroflex® 2G66 SB: disponible comercialmente de Styrolution.
6. Elastómero termoplástico Versaflex™ HC MT224 - disponible comercialmente de GLS Thermoplastic Elastomers PolyOne Corp - mezcla de SEBS y PP.
7. Elastómero termoplástico Medalist® MD-575, disponible comercialmente de Teknor Apex, mezcla de SEBS y PP.
8. C-Flex® (Laboratorio): Los tubos se produjeron a partir de gránulos obtenidos cortando tubos de elastómero termoplástico C-Flex® 50A en trozos, tubos comercialmente disponibles de Cole-Parmer.
9. K-Resin® SBC XK40 - disponible comercialmente en Chevron Phillips Chemical Company LP - 76% en peso nominal de estireno.
10. K-Resin® SBC KR20 - disponible comercialmente de Chevron Phillips Chemical Company LP - 62% en peso nominal de estireno

Los ejemplos 4-10 se convirtieron en tubos utilizando extrusión de tornillo único. La extrusora era una extrusora ventilada modelo 2523, 3/4", razón L/D 25:1, de CW Brabender® Instruments Inc. La matriz de tubos era una cabeza de matriz intercambiable con combinaciones de punta de mandril de 6,35 mm (0.25 pulgadas) de y 3,175 mm (0,125 pulgadas) de DI. Los intervalos de perfil de temperatura típicos utilizados para extrusión de tubos se proporcionan en **Tabla I** a continuación.

Tabla I. Condiciones de extrusión.

	Intervalo	Intervalo
Trasera (alimentación)	280°-365°F	(138°-185°C)
Media (transición)	320°-390°F	(160°-199°C)
Frontal (cerca del extremo del dado)	320°-390°F	(160°-199°C)
Dado	280°-365°F	(138°-185°C)
Velocidad del extrusor	40-100 RPM	
Velocidad del extractor	15-40 RPM	

Ejemplos 1-10

Como se muestra en **Tabla II**, las muestras de tubos de los Ejemplos 1-3 tenían resistencia a la torsión, resistencia a una nueva torsión y dureza Shore A aceptables. El tubo del Ejemplo 8 se produjo a partir de gránulos obtenidos cortando el tubo C-Flex® 50A del Ejemplo 3 en trozos, y extrudiendo los trozos en el tubo utilizando el sistema de extrusión y las condiciones descritas anteriormente. El Ejemplo 8 también tenía una resistencia a la torsión, resistencia a una nueva torsión y dureza Shore A aceptables, y tenía básicamente las mismas propiedades que las del Ejemplo 3. Las muestras de tubos de los Ejemplos 4 y 9-10 mostraron una resistencia a la torsión escasa y, por lo tanto, podrían no ser adecuadas para reemplazar PVC flexible en su aplicación en tubos para uso médico. La dureza Shore A del Ejemplo 5 era demasiado alta para ser considerada como un reemplazo de PVC en ciertas aplicaciones.

Ejemplos Comparativos 11-13; Ejemplos 14-25

Los materiales y los procedimientos de polimerización para los Ejemplos 11-25 se describen a continuación. El ciclohexano se secó sobre alúmina activada y se almacenó bajo nitrógeno. Se utilizó un iniciador de n-butil litio (abreviado BuLi) según se recibió a 2% en peso en ciclohexano. El THF se almacenó sobre alúmina activada bajo nitrógeno. El estireno (S) y el butadieno (B) se purificaron sobre alúmina activada. El aceite de soja epoxidado era una solución al 20% en C₆ purgado y almacenado bajo N₂.

Las polimerizaciones se realizaron en un reactor de acero inoxidable de 7,57 L (2 galones) utilizando una polimerización en solución secuencial bajo nitrógeno. El reactor estaba equipado con una camisa para el control de temperatura, un impulsor de doble sinfín y deflectores. Generalmente, cada bloque se formó polimerizando el

monómero o la mezcla de monómeros a partir de los cuales derivan las unidades deseadas del bloque.

El ciclohexano se cargó inicialmente en el reactor, seguido de THF (0,05 phm). La temperatura se ajustó a aproximadamente 60°C y se cargó el iniciador BuLi, seguido de la primera carga de monómero de estireno (Estireno 1). La segunda carga contenía BuLi y una segunda carga de monómero de estireno (Estireno 2). Las siguientes tres cargas fueron cargas mixtas de butadieno y estireno o monobloques de butadieno (B1 + S3, B2 + S4, B3 + S5) a porcentajes en peso específicos del butadieno (% Bd). Las líneas de alimentación al reactor se lavaron con aproximadamente 0,1 kg de ciclohexano después de cada carga. Se permitió que la polimerización continuara hasta su finalización después de cada carga de monómero o mezcla de monómero. La temperatura de polimerización varió de aproximadamente 38°C a aproximadamente 120°C, y la presión varió de aproximadamente 0,14 bar (2 psig) a aproximadamente 12,41 bar (180 psig). Después de la finalización de las polimerizaciones secuenciales, se cargó un agente de acoplamiento (CA, aceite de soja epoxidado) en el reactor, y se hizo reaccionar a aproximadamente 100°C durante aproximadamente 15 minutos. Después del acoplamiento, la reacción se terminó añadiendo aproximadamente 0,2 phm de agua y añadiendo CO₂.

La **Tabla III** y **Tabla IV** resumen ciertos parámetros de producción (p. ej., secuencia de carga, composición de cada carga) y propiedades de los Ejemplos 11-18 y Ejemplos 19-25, respectivamente. Las muestras de tubos de los Ejemplos 11-25 se produjeron a partir de los copolímeros en bloques de SBC a través del sistema de extrusión y las condiciones descritas anteriormente.

Como se muestra en la **Tabla III** y la **Tabla IV**, los Ejemplos 11 y 12 tenían cadenas poliméricas que contenían tres bloques de butadieno puro, y tenían una resistencia a la torsión muy escasa. La adición de una pequeña cantidad de estireno al bloque o a los bloques de butadieno, que dio como resultado un copolímero con un bloque mixto de doble carga, mejoró la resistencia a la torsión, como se muestra en los Ejemplos 13-16 (la resistencia a la torsión varió de 26 a 36). Inesperadamente, las disminuciones adicionales del contenido de butadieno en los dos primeros bloques mixtos mejoraron adicionalmente la resistencia a la torsión como se muestra en los Ejemplos 17-21 (la resistencia a la torsión varió de 14 a 20). Los ejemplos 23 y 25 demostraron un sorprendentemente buen equilibrio de propiedades deseables para su aplicación en tubos.

La **Tabla V** resume ciertas propiedades mecánicas, ópticas y térmicas de los copolímeros SBC de los Ejemplos 6 y 20-25.

Ejemplos 26-29

Inesperadamente, las mezclas de los copolímeros de SBC descritos en la presente memoria con copolímeros en bloques de SBS de bajo contenido de estireno también pueden producir tubos aceptables. La **Tabla VI** resume las mezclas (Ejemplos 26-29) del polímero del Ejemplo 4 con el polímero del Ejemplo 23. El tubo del Ejemplo 23 exhibió una mejor resistencia a la torsión que el tubo del Ejemplo 4, y adicionalmente, el tubo elaborado a partir de mezclas del copolímero del Ejemplo 23 y el copolímero en bloques de SBS de bajo contenido de estireno del Ejemplo 4 exhibió una resistencia a la torsión significativamente mejor que la del Ejemplo 4: la resistencia a la torsión de las muestras de tubos de los Ejemplos 26-29 varió de 18 a 25.

Ejemplos 30-33

Inesperadamente, las mezclas de los copolímeros de SBC descritos en la presente memoria con copolímeros en bloques de SBC de alto contenido de estireno también pueden producir tubos aceptables. Las combinaciones con hasta 75% de SBC de alto contenido en estireno exhibieron una resistencia a la torsión aceptable. La **Tabla VII** resume las mezclas (Ejemplos 30-33) del polímero del Ejemplo 10 con el copolímero del Ejemplo 23. El tubo del Ejemplo 23 exhibió una mejor resistencia a la torsión que el tubo del Ejemplo 10, pero de manera más interesante, el tubo elaborado a partir de mezclas del polímero del Ejemplo 23 y el copolímero en bloques de SBC de alto contenido de estireno del Ejemplo 10 exhibió una resistencia a la torsión significativamente mejor que el del Ejemplo 10: la resistencia a la torsión de las muestras de tubos de los Ejemplos 30-33 varió de 19 a 21.

En general, las composiciones que contienen un contenido de estireno más alto tenían valores de dureza Shore A más altos en comparación con aquellas con cantidades más bajas de estireno. En algunas aplicaciones de uso final, puede ser deseable una dureza Shore A más alta.

Ejemplos 34-39

La **Tabla VIII** resume mezclas del copolímero del Ejemplo 23 con aceite mineral. Las muestras de tubos de los Ejemplos 34-39 son más blandas (dureza Shore A más baja) que las del Ejemplo 23, y exhibieron una resistencia aceptable a la torsión: la resistencia a la torsión de las muestras de tubos de los Ejemplos 34-39 varió de 14 a 23.

Ejemplos Comparativos 40-41

ES 2 777 639 T3

5 Los Ejemplos 40-41 se produjeron de la misma manera que los Ejemplos 11-25. La secuencia de carga para los Ejemplos 40-41 fue una carga de iniciador de BuLi, una primera carga de monómero de estireno (Estireno 1), una segunda carga de iniciador BuLi, una segunda carga de monómero de estireno (Estireno 2), una carga mixta de butadieno y estireno (B1 + S3) a un porcentaje en peso específico del butadieno (% Bd), una segunda carga mixta de butadieno y estireno (B2 + S4) a un porcentaje en peso especificado del butadieno (% Bd) y una última carga de butadieno (B3).

10 Como se muestra en **Tabla IX**, los ejemplos 40-41 demostraron un sorprendentemente buen equilibrio de propiedades deseables para su aplicación en tubos - baja resistencia a la torsión (de 14 a 18), baja resistencia a una nueva torsión, baja fuerza de bloqueo de los gránulos y dureza Shore A aceptable, y fueron similares en un buen rendimiento general con respecto a los Ejemplos 23 y 25, que utilizaron un bloque terminal mixto en lugar de un bloque terminal de butadieno (antes del acoplamiento).

Tabla II. Ejemplos comparativos 1-10.

Núm. de Ejemplo	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Nominal Estireno (phm)	NT	NT	NT	29	NT	NT	NT	NT	76	62
MFR (g/10min)	NT	NT	NT	12*	NT	NT	NT	75	10	6
Resistencia a la torsión (mm)	23	26	21	35	13	21	23	26	XX	XX
Resistencia a una nueva torsión (mm)	25	27	24	35	18	24	25	27	XX	XX
Dureza Shore A	60	66	50	66	84	71	78	51	93	90
Bloqueo de gránulos (kg _F)	NT	NT	NT	22,68	5,44	2,9	3,18	NT	13,15	8,16

Notas: XX = Demasiado rígido para la prueba de resistencia a la torsión; N/T = No probado; los Ejemplos 1-3 fueron muestras comerciales de tubos, mientras que los Ejemplos 4-10 se produjeron utilizando extrusión de tubos como se describe anteriormente; * los datos proporcionados provienen de una hoja de datos del producto.

Tabla III. Ejemplos 11-18.

Ejemplo	11	12	13	14	15	16	17	18
BuLi, phm	0,105	0,105	0,080	0,065	0,065	0,065	0,065	0,065
THF, phm	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,15
Estireno 1, phm	17	16	23	22	23	21	17	15
BuLi, phm	0,08	0,08	0,08	0,065	0,07	0,07	0,06	0,07
Estireno 2, phm	16	15	20	21	21	20	16	14
B1 + S3, phm	20	21	22	21	21	22	26	28
Bd% en (B1/S3)	100%	100%	82%	67%	67%	64%	54%	50%
B2 + S4, phm	21	22	20	19	18	20	24	26
Bd% en (B2/S4)	100%	100%	80%	68%	61%	55%	38%	42%
B3 + S5, phm	26	26	15	17	17	17	17	17
Bd% en (B3/S5)	100%	100%	100%	76%	76%	76%	76%	76%
CA, phm	0,5	0,5	0,8	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
Estireno total, phm	33	31	51	60	62	62	64	62
Resistencia a la torsión (mm)	54	50	36	26	35	27	15	14
Resistencia a la torsión (mm)	NT	55	42	35	41	35	18	15
Dureza Shore A	71	59	88	83	84	75	71	64
MFR (g/10 min)	12,4	14,6	8,7	2,3	4,1	3,3	14,1	16,4
Bloqueo de	64,41	64,41	NT	NT	NT	NT	28,12	78,93

Ejemplo	11	12	13	14	15	16	17	18
gránulos (kg _F)								

Tabla IV. Ejemplos 19-25.

Ejemplo	19	20	21	22	23	24	25
BuLi, phm	0,065	0,071	0,036	0,063	0,064	0,065	0,065
THF, phm	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
Estireno 1, phm	17	17	15	17	12	24	15
BuLi, phm	0,06	0,05	0,08	0,06	0,06	0,07	0,07
Estireno 2, phm	16	16	16	16	21	22	14
B1 + S3, phm	26	22	23	26	26	19	28
Bd% en (B1/S3)	58%	64%	52%	54%	54%	53%	50%
B2 + S4, phm	24	28	23	24	24	18	26
Bd% en (B2/S4)	38%	39%	52%	21%	46%	39%	42%
B3 + S5, phm	17	17	23	17	17	17	17
Bd% en (B3/S5)	76%	76%	52%	76%	76%	76%	76%
CA, phm	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
Estireno total, phm	63	62	64	68	62	70	62
Resistencia a la torsión (mm)	13	16	20	12	15	17	16
Resistencia a la torsión (mm)	15	20	20	17*	17	24*	19
Dureza Shore A	70	72	70	78	70	86	67
IMF (g/10 min)	9,1	8,6	13,2	9,9	9,1	5,7	9,8
Bloqueo de gránulos (kg _F)	43,54	19,96	65,32	16,78	20,41	2,49	43,54

Nota: * = El tubo no se recuperó hasta su forma original.

5

Tabla V. Propiedades mecánicas, ópticas y térmicas.

Ejemplo	6	20	21	22	23	24	25		
PROPIEDADES MECÁNICAS:									
Módulo de flexión MPa, (secante al 1%)	NT	129,53	122,64	307,29	104,04	555,33	73,72		
Módulo de tracción, MPa 300%	5,30	1,86	3,99	1,37	2,48	4,89	1,99		
Elongación a la rotura, %	>350	>350	>350	>350	>350	>350	>350		
Resistencia a la tracción, MPa	Ninguna observada	Ninguna observada	Ninguna observada	4,54	Ninguna observada	6,40	Ninguna observada		
Resistencia a la rotura por tracción, MPa	9,37	7,85	9,85	7,37	6,82	10,54	7,16		
PROPIEDADES ÓPTICAS:									
Hunter + b (amarillo)	NT			4,6	4,8	4,2	4,7	3,6	4,5
Turbidez (%), 3,175 mm (125 mil)	NT			34	28	44	21	30	45
Transmisión de luz, (%)	NT			85,7	80,9	86,8	83	89,1	84,7
PROPIEDADES TÉRMICAS:									
Temperatura Vicat, °C	N/Y			42	39	44	42	52	39

Tabla VI. Ejemplos 4, 23 y 26-29.

Ejemplo	4	26	27	28	29	23
Ejemplo 23, % en peso	0	25	40	60	75	100
Ejemplo 4, % en peso	100	75	60	40	25	0
MFR (g/10 min)	12	12,7	12,5	12,1	10,2	9,4
Resistencia a la torsión (mm)	35	24	22	25	18	14
Resistencia a una nueva torsión (mm)	35	34	27	26	24	19
Dureza Shore A	66	78	77	78	78	78

Tabla VII. Ejemplos 10, 23 y 30-33.

Ejemplo	10	30	31	32	33	23
Ejemplo 23, % en peso	0	25	40	60	75	100
Ejemplo 10, % en peso	100	75	60	40	25	0
MFR (g/10 min)	6	5,6	6,3	7,0	8,2	9,4
Resistencia a la torsión (mm)	XX	21	19	19	21	14
Resistencia a una nueva torsión (mm)	XX	34	29	28	25	19
Dureza Shore A	90	90	88	81	80	78

Nota: XX = Demasiado rígido para la prueba de resistencia a la torsión,

Tabla VIII. Ejemplos 23 y 34-39.

Ejemplo	34	35	36	37	38	39	23
Ejemplo 23, % en peso	94,0	97,0	98,0	99,0	99,5	99,75	100
Aceite mineral, % en peso	6,0	3,0	2,0	1,0	0,5	0,25	0
MFR (g/10 min)	2,4	5,0	7,0	7,4	8,8	9,5	9,4
Resistencia a la torsión (mm)	23	20	15	23	16	14	14
Resistencia a una nueva torsión (mm)	26	21	19	21	19	20	19
Dureza Shore A	68	70	71	74	73	72	78

Tabla IX. Ejemplos 40-41.

Ejemplo	40	41
BuLi, phm	0,065	0,065
THF, phm	0,05	0,05
Estireno 1, phm	17	12
BuLi, phm	0,06	0,06
Estireno 2, phm	16	21
B1 + S3, phm	26	26
Bd% en (B1/S3)	54%	58%
B2 + S4, phm	24	24
Bd% en (B2/S4)	38%	38%
B3, phm	17	16
Bd% en B3	100%	100%
CA, phm	0,4	0,4

Ejemplo	40	41
Estireno total, phm	60	59
Resistencia a la torsión (mm)	18	14
Resistencia a la torsión (mm)	21	19
Shore A Dureza	74	80
MFR (g/10 min)	3,0	4,9
Bloqueo de gránulos (kg _F)	51	35

Realización 1. Un copolímero en bloques de monovinilareno y dieno conjugado que comprende de aproximadamente 35 phm a aproximadamente 75 phm de monómero de monovinilareno, y que comprende cadenas de polímero que contienen una estructura en bloques que tiene la fórmula I:

5



en donde:

- 10 S_1 es un monobloque del monómero de monovinilareno, en donde S_1 es de aproximadamente 10 phm a aproximadamente 45 phm del copolímero;
 (S/B)₁ es un bloque mixto del monómero de dieno conjugado y el monómero de monovinilareno, en donde el contenido de monómero de monovinilareno es de aproximadamente 30% en peso a aproximadamente 80% en peso, basado en el peso total de (S/B)₁; y
 15 (S/B)₂ es un bloque mixto del monómero de dieno conjugado y el monómero de monovinilareno, en donde el contenido de monómero de dieno conjugado es de aproximadamente 70% en peso a aproximadamente 99% en peso, basado en el peso total de (S/B)₂; y
 en donde la resistencia a la torsión de los tubos producidos a partir del copolímero y probados de acuerdo con la norma DIN EN 13868 es menor o igual a aproximadamente 32 mm.

20 Realización 2. El procedimiento o copolímero definido en una cualquiera de las realizaciones 1 o 53-74, en donde el monómero de monovinilareno contiene de 8 a 18 átomos de carbono.

Realización 3. El procedimiento o copolímero definido en una cualquiera de las realizaciones 1-2 o 53-74, en donde el monómero de monovinilareno es estireno.

25 Realización 4. El procedimiento o copolímero definido en una cualquiera de las realizaciones 1-3 o 53-74, en donde el monómero de dieno conjugado contiene de 4 a 12 átomos de carbono.

Realización 5. El procedimiento o copolímero definido en una cualquiera de las realizaciones 1-4 o 53-74, en donde el monómero de dieno conjugado es un butadieno.

30 Realización 6. El procedimiento o copolímero definido en una cualquiera de las realizaciones 1-5 o 53-74, en donde el monómero de dieno conjugado es 1,3-butadieno.

Realización 7. El procedimiento o copolímero definido en una cualquiera de las realizaciones 1-6 o 53-74, en donde el copolímero en bloques de monovinilareno y dieno conjugado es un copolímero de estireno-butadieno.

35 Realización 8. El copolímero definido en una cualquiera de las realizaciones 1-7, en donde S_1 está en cualquier intervalo descrito en la presente memoria, por ejemplo, de aproximadamente 15 phm a aproximadamente 43 phm, de aproximadamente 20 phm a aproximadamente 40 phm, de aproximadamente 20 phm a aproximadamente 35 phm, de aproximadamente 25 phm a aproximadamente 35 phm, etc.

40 Realización 9. El copolímero definido en una cualquiera de las realizaciones 1-8, en donde el contenido de monómero de monovinilareno está en cualquier intervalo dado a conocer en la presente memoria, por ejemplo, de aproximadamente 40% en peso a aproximadamente 80% en peso, de aproximadamente 40% en peso a aproximadamente 70% en peso, de aproximadamente 40% en peso a aproximadamente 60% en peso, etc., basado en (S/B)₁.

45 Realización 10. El copolímero definido en una cualquiera de las realizaciones 1-9, en donde el contenido de monómero de dieno conjugado está en cualquier intervalo porcentual en peso descrito en la presente memoria, por ejemplo, de aproximadamente 70% en peso a aproximadamente 95% en peso, de aproximadamente 75% en peso a aproximadamente 95% en peso, de aproximadamente 72% en peso a aproximadamente 90% en peso, etc., basado en (S/B)₂.

50 Realización 11. El copolímero definido en una cualquiera de las realizaciones 1-10, en donde el copolímero comprende monómero de monovinilareno en cualquier intervalo dado a conocer en la presente memoria, por ejemplo, de aproximadamente 46 phm a aproximadamente 72 phm, de aproximadamente 52 phm a aproximadamente 68 phm, de aproximadamente 58 phm a aproximadamente 68 phm, de aproximadamente 54 phm a aproximadamente 66 phm, etc., basado en el peso del copolímero.

Realización 12. El copolímero definido en una cualquiera de las realizaciones 1-11, en donde:

el monómero de monovinilareno es de aproximadamente 57 phm a aproximadamente 67 phm del copolímero; S₁ es de aproximadamente 25 phm a aproximadamente 38 phm del copolímero; el contenido de monómero de monovinilareno es de aproximadamente 40% en peso a aproximadamente 60% en peso de (S/B)₁; y
 5 el contenido de monómero de dieno conjugado es de aproximadamente 72% en peso a aproximadamente 90% en peso de (S/B)₂.

Realización 13. El copolímero definido en una cualquiera de las realizaciones 1-12, en donde S₁ son dos o más monobloques del monómero de monovinilareno.

10 Realización 14. El copolímero definido en una cualquiera de las realizaciones 1-13, en donde S₁ se produce mediante un procedimiento que comprende cualquier cantidad de cargas de monómero de monovinilareno descritas en la presente memoria, por ejemplo, de 1 a 10 cargas, de 2 a 5 cargas, 2 cargas, etc.

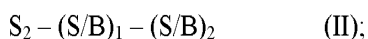
Realización 15. El copolímero definido en una cualquiera de las realizaciones 1-14, en donde al menos uno de (S/B)₁ y (S/B)₂ Es un bloque mixto cónico.

15 Realización 16. El copolímero definido en una cualquiera de las realizaciones 1-15, en donde al menos uno de (S/B)₁ y (S/B)₂ Es un bloque mixto al azar.

Realización 17. El copolímero definido en una cualquiera de las realizaciones 1-16, en donde al menos uno de (S/B)₁ y (S/B)₂ se produce mediante un procedimiento que comprende cargas de monómero doble.

20 Realización 18. El copolímero definido en una cualquiera de las realizaciones 1-17, en donde al menos uno de (S/B)₁ y (S/B)₂ se produce mediante un procedimiento que comprende cargas pulsadas de monómero.

Realización 19. El copolímero definido en una cualquiera de las realizaciones 1-18, en donde el copolímero comprende además cadenas de polímero que contienen una estructura en bloques que tiene la fórmula II:



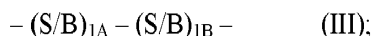
25 en donde:
 S₂ es un monobloque del monómero de monovinilareno, en donde S₂ es de aproximadamente 5 phm a aproximadamente 30 phm del copolímero.

Realización 20. El copolímero definido en la realización 19, en donde S₂ está en cualquier intervalo descrito en la presente memoria, por ejemplo, de aproximadamente 5 phm a aproximadamente 25 phm, de aproximadamente 7

30 phm a aproximadamente 30 phm, de aproximadamente 7 phm a aproximadamente 25 phm, etc.

Realización 21. El copolímero definido en una cualquiera de las realizaciones 19-20, en donde S₂ se produce mediante un procedimiento que comprende cualquier cantidad de cargas de monómero de monovinilareno descritas en la presente memoria, por ejemplo, de 1 a 10 cargas, de 1 a 5 cargas, 1 carga, etc.

35 Realización 22. El copolímero definido en una cualquiera de las realizaciones 1-21, en donde (S/B)₁ son dos bloques mixtos del monómero de dieno conjugado y el monómero de monovinilareno que tienen la fórmula III:



40 en donde:
 el contenido de monómero de monovinilareno es de aproximadamente 30% en peso a aproximadamente 80% en peso de (S/B)_{1A}, y el contenido de monómero de monovinilareno es de aproximadamente 30% en peso a

aproximadamente 80% en peso de (S/B)_{1B}.

45 Realización 23. El copolímero definido en la realización 22, en donde el contenido de monómero de monovinilareno está en cualquier intervalo porcentual en peso descrito en la presente memoria, por ejemplo, de aproximadamente 40% en peso a aproximadamente 80% en peso, de aproximadamente 40% en peso a aproximadamente 60% en

peso, de aproximadamente 35% en peso a aproximadamente 65% en peso, etc., basado en (S/B)_{1A}.

Realización 24. El copolímero definido en una cualquiera de las realizaciones 22-23, en donde el contenido de monómero de monovinilareno está en cualquier intervalo porcentual en peso descrito en la presente memoria, por

50 ejemplo, de aproximadamente 40% en peso a aproximadamente 80% en peso, de aproximadamente 35% en peso a aproximadamente 65% en peso, de aproximadamente 40% en peso a aproximadamente 60% en peso, etc., basado en (S/B)_{1B}.

Realización 25. El copolímero definido en una cualquiera de las realizaciones 22-24, en donde al menos uno de (S/B)_{1A} y (S/B)_{1B} Es un bloque mixto cónico.

55 Realización 26. El copolímero definido en una cualquiera de las realizaciones 22-25, en donde al menos uno de (S/B)_{1A} y (S/B)_{1B} Es un bloque mixto al azar.

Realización 27. El copolímero definido en una cualquiera de las realizaciones 22-26, en donde al menos uno de (S/B)_{1A} y (S/B)_{1B} se produce mediante un procedimiento que comprende cargas de monómero doble.

60 Realización 28. El copolímero definido en una cualquiera de las realizaciones 22-27, en donde al menos uno de (S/B)_{1A} y (S/B)_{1B} se produce mediante un procedimiento que comprende cargas pulsadas de monómero.

Realización 29. El copolímero definido en una cualquiera de las realizaciones 1-28, en donde el copolímero comprende además cadenas de polímero que contienen una estructura en bloques que tiene la fórmula IA y/o IIA:

$$S_1 - (S/B)_1 - (S/B)_2 - S_{T1} \quad (\text{IA})$$

$$S_2 - (S/B)_1 - (S/B)_2 - S_{T2} \quad (\text{IIA});$$

5 en donde:

S_{T1} y S_{T2} independientemente son monobloques del monómero de monovinilareno, en donde S_{T1} y S_{T2} independientemente son de aproximadamente 0,5 phm a aproximadamente 5 phm del copolímero.

10 Realización 30. El copolímero definido en una cualquiera de las realizaciones 1-29, en donde el copolímero se produce mediante un procedimiento que comprende acoplar las cadenas de polímero con cualquier agente de acoplamiento descrito en la presente memoria, por ejemplo, dicloruro de dimetilsilicio, un aceite de soja epoxidado, etc.

Realización 31. El procedimiento o copolímero definido en una cualquiera de las realizaciones 1-29 o 53-74, en donde el copolímero es un copolímero acoplado.

15 Realización 32. El procedimiento o copolímero definido en una cualquiera de las realizaciones 1-31 o 53-74, en donde el copolímero es un copolímero multimodal.

Realización 33. El procedimiento o copolímero definido en una cualquiera de las realizaciones 1-32 o 53-74, en donde el copolímero está completamente hidrogenado.

Realización 34. El procedimiento o copolímero definido en una cualquiera de las realizaciones 1-32 o 53-74, en donde el copolímero está parcialmente hidrogenado.

20 Realización 35. El procedimiento o copolímero definido en una cualquiera de las realizaciones 1-34 o 53-74, en donde el copolímero tiene una velocidad de flujo de fusión en cualquier intervalo descrito en la presente memoria, por ejemplo, de aproximadamente 3 a aproximadamente 20, de aproximadamente 4 a aproximadamente 18, de aproximadamente 5 a aproximadamente 12 g/10 min, etc.

25 Realización 36. El procedimiento o copolímero definido en una cualquiera de las realizaciones 1-35 o 53-74, que comprende además cualquier aditivo descrito en la presente memoria, por ejemplo, un antioxidante, un eliminador de ácido, un aditivo antibloqueo, un aditivo deslizante, un colorante, una carga, un auxiliar de procesamiento de polímeros, un inhibidor de UV, un lubricante, etc., o cualquier combinación de los mismos.

Realización 37. El procedimiento o copolímero definido en una cualquiera de las realizaciones 1-36 o 53-74, en donde el copolímero no contiene un plastificante.

30 Realización 38. El procedimiento o copolímero definido en una cualquiera de las realizaciones 1-37 o 53-74, en donde la resistencia a la torsión está en cualquier intervalo descrito en la presente memoria, por ejemplo, menor o igual a aproximadamente 30 mm, de aproximadamente 8 mm a aproximadamente 32 mm, de aproximadamente 8 a aproximadamente 24 mm, de aproximadamente 10 mm a aproximadamente 25 mm, de aproximadamente 9 mm a aproximadamente 20 mm, de aproximadamente 10 mm a aproximadamente 22 mm, etc.

35 Realización 39. El procedimiento o copolímero definido en una cualquiera de las realizaciones 1-38 o 53-74, en donde el tubo tiene una resistencia a la torsión en cualquier intervalo descrito en la presente memoria, por ejemplo, menor o igual que aproximadamente 32 mm, de aproximadamente 8 mm a aproximadamente 32 mm, de aproximadamente 10 a aproximadamente 30 mm, de aproximadamente 9 mm a aproximadamente 24 mm, de aproximadamente 12 mm a aproximadamente 24 mm, etc.

40 Realización 40. El procedimiento o copolímero definido en una cualquiera de las realizaciones 1-39 o 53-74, en donde el copolímero tiene una dureza Shore A en cualquier intervalo dado a conocer en la presente memoria, por ejemplo, de aproximadamente 20 a aproximadamente 95, de aproximadamente 50 a aproximadamente 90, de aproximadamente 60 a aproximadamente 80, etc.

45 Realización 41. El procedimiento o copolímero definido en una cualquiera de las realizaciones 1-40 o 53-74, en donde el copolímero tiene una fuerza en bloqueo de gránulos en cualquier intervalo descrito en la presente memoria, por ejemplo, menor o igual que aproximadamente 120 lb_F, menor o igual a aproximadamente 115 lb_F, menor o igual a aproximadamente 100 lb_F etc.

50 Realización 42. Una composición que comprende el copolímero definido en una cualquiera de las realizaciones 1-41 o 53-74 y un segundo polímero, por ejemplo, un polímero de estireno-butadieno, un poliestireno, un poliestireno de alto impacto, un polibutadieno, una poliolefina, etc. o cualquier combinación de los mismos.

Realización 43. Una composición que comprende el copolímero definido en una cualquiera de las realizaciones 1-41 o 53-74, un segundo polímero y un aditivo.

Realización 44. Un artículo que comprende el copolímero o composición definido en una cualquiera de las realizaciones 1-43 o 53-74.

55 Realización 45. Un artículo que comprende el copolímero o composición definido en una cualquiera de las realizaciones 1-43 o 53-74, en donde el artículo es una película, un dispositivo o material médico, o un adhesivo.

Realización 46. Un tubo que comprende el copolímero o composición, por ejemplo, preparado a partir del copolímero o composición, definido en una cualquiera de las realizaciones 1-43 o 53-74.

60 Realización 47. Un procedimiento para producir el copolímero definido en una cualquiera de las realizaciones 1-41, comprendiendo el procedimiento el contacto;

(i) una primera carga de iniciador y una primera carga del monómero de monovinilareno y permitir que ocurra la polimerización hasta que esté presente el mínimo monómero libre; a continuación, poner en contacto todos los productos de la etapa (i) con

(ii) una segunda carga de iniciador y una segunda carga del monómero de monovinilareno y permitir que se produzca la polimerización hasta que esté presente el mínimo monómero libre; a continuación, poner en contacto todos los productos de la etapa (ii) con

5 (iii) una primera mezcla del monómero de monovinilareno y el monómero de dieno conjugado y permitir que se produzca la polimerización hasta que esté presente el mínimo monómero libre; a continuación, poner en contacto todos los productos de la etapa (iii) con

(iv) una segunda mezcla del monómero de monovinilareno y el monómero de dieno conjugado y permitir que se produzca la polimerización hasta que esté presente el mínimo monómero libre; a continuación, poner en contacto todos los productos de la etapa (iv) con

10 (v) una tercera mezcla del monómero de monovinilareno y el monómero de dieno conjugado y permitir que se produzca la polimerización hasta que esté presente el mínimo monómero libre; a continuación, poner en contacto todos los productos de la etapa (v) con

(vi) un agente de acoplamiento.

15 Realización 48. El procedimiento definido en la realización 47, en donde al menos una etapa en el procedimiento comprende polimerización en presencia de un modificador.

Realización 49. El procedimiento definido en la realización 48, en donde el modificador comprende cualquier modificador descrito en la presente memoria, por ejemplo, un alcóxido de potasio, un alcóxido de sodio, un alcóxido o fenolato de metal, una amina terciaria, un éter, etc., así como cualquier combinación del mismo.

20 Realización 50. El procedimiento definido en la realización 48 o 49, en donde el modificador comprende THF.

Realización 51. El procedimiento definido en una cualquiera de las realizaciones 48-50, en donde el modificador está presente en cualquier relación molar de modificador a monómero total descrito en la presente memoria, por ejemplo, menos de aproximadamente 1:50, menos de aproximadamente 1:30, de aproximadamente 1: 100,000 a aproximadamente 1:50, de aproximadamente 1:10.000 a aproximadamente 1:500, etc.

25 Realización 52. El procedimiento definido en una cualquiera de las realizaciones 47-51, en donde se utiliza una carga de iniciador adicional en al menos uno de las etapas (iii) a (v).

Realización 53. Un procedimiento para producir un copolímero en bloque monovinilareno y dieno conjugado resistente a la torsión que comprende de aproximadamente 35 phm a aproximadamente 70 phm de monómero de monovinilareno, el procedimiento comprende poner en contacto sucesivamente en condiciones de polimerización:

30 (i) una primera carga de iniciador y una primera carga del monómero de monovinilareno;

(ii) una segunda carga de iniciador y una segunda carga del monómero de monovinilareno;

35 (iii) una primera carga dual del monómero de monovinilareno y el monómero de dieno conjugado, en donde el contenido de monómero de monovinilareno de la primera carga dual es de aproximadamente 30% en peso a aproximadamente 80% en peso;

(iv) opcionalmente, una segunda carga dual del monómero de monovinilareno y el monómero de dieno conjugado, en donde el contenido de monómero de monovinilareno de la segunda carga dual es de aproximadamente 30% en peso a aproximadamente 80% en peso;

40 (v) una carga final del monómero de monovinilareno y el monómero de dieno conjugado, en donde el contenido de monómero de dieno conjugado es al menos aproximadamente 70% en peso, o una carga final de monómero de dieno conjugado, en donde el contenido de monómero de dieno conjugado es 100% en peso; y

(vi) un agente de acoplamiento;

45 en donde la primera carga y la segunda carga comprenden un total de aproximadamente 10 phm a aproximadamente 45 phm del monómero de monovinilareno; y

en donde la resistencia a la torsión de los tubos producidos a partir del copolímero y probados de acuerdo con la norma DIN EN 13868 es menor o igual a aproximadamente 32 mm.

50 Realización 54. El procedimiento definido en la realización 53, en donde el procedimiento incluye (iv), es decir, el procedimiento incluye la segunda carga dual.

Realización 55. Un copolímero en bloques producido por el procedimiento definido en la realización 53 o 54.

Realización 56. Un copolímero en bloque monovinilareno y dieno conjugado resistente a la torsión que comprende de aproximadamente 35 phm a aproximadamente 70 phm de monómero de monovinilareno, el copolímero en bloque formado por la siguiente secuencia de carga:

55
$$i_1 - S_J - i_2 - S_K - (S/B)_J - (S/B)_K - T - CA \quad (A);$$

en donde:

60 i_1 es una primera carga de iniciador;

S_J es una primera carga del monómero de monovinilareno;

i_2 es una segunda carga de iniciador;

S_K es una segunda carga del monómero de monovinilareno;

$(S/B)_J$ es una primera carga dual del monómero de dieno conjugado y el monómero de monovinilareno, en

donde el contenido de monómero de monovinilareno de (S/B)_j es de aproximadamente 30% en peso a aproximadamente 80% en peso;

(S/B)_k es una segunda carga dual del monómero de dieno conjugado y el monómero de monovinilareno, en donde el contenido de monómero de monovinilareno de (S/B)_k es de aproximadamente 30% en peso a aproximadamente 80% en peso;

T es una carga final del monómero de dieno conjugado y el monómero de monovinilareno, en donde el contenido de monómero de dieno conjugado de T es al menos aproximadamente 70% en peso, o una carga final del monómero de dieno conjugado, en donde el contenido de monómero de dieno conjugado de T es 100% en peso; y

CA es una carga de agente de acoplamiento;

en donde la primera carga y la segunda carga comprenden un total de aproximadamente 10 phm a aproximadamente 45 phm del monómero de monovinilareno; y

en donde la resistencia a la torsión de los tubos producidos a partir del copolímero y probados de acuerdo con la norma DIN EN 13868 es menor o igual a aproximadamente 32 mm.

Realización 57. El procedimiento o copolímero definido en una cualquiera de las realizaciones 53-56, en donde el contenido de monómero de dieno conjugado de la carga final es del 100%.

Realización 58. El procedimiento o copolímero definido en una cualquiera de las realizaciones 53-56, en donde el contenido de monómero de dieno conjugado de la carga final está en cualquier intervalo porcentual en peso descrito en la presente memoria, por ejemplo, de aproximadamente 70% en peso a aproximadamente 95% en peso, de aproximadamente 70% en peso a aproximadamente 90% en peso, de aproximadamente 70% en peso a aproximadamente 85% en peso, de aproximadamente 70% en peso a aproximadamente 99% en peso, de aproximadamente 70% en peso a aproximadamente 99,5% en peso, etc.

Realización 59. El procedimiento o copolímero definido en una cualquiera de las realizaciones 53-58, en donde la carga final comprende una cantidad del monómero de dieno conjugado en cualquier intervalo descrito en la presente memoria, por ejemplo, de aproximadamente 8 phm a aproximadamente 22 phm, de aproximadamente 10 phm a aproximadamente 20 phm, de aproximadamente 10 phm a aproximadamente 18 phm, de aproximadamente 12 phm a aproximadamente 20 phm, etc.

Realización 60. El procedimiento o copolímero definido en una cualquiera de las realizaciones 53-59, en donde el copolímero comprende monómero de monovinilareno en cualquier intervalo descrito en la presente memoria, por ejemplo, de aproximadamente 40 phm a aproximadamente 70 phm, de aproximadamente 50 phm a aproximadamente 70 phm, de aproximadamente 54 phm a aproximadamente 68 phm, de aproximadamente 57 phm a aproximadamente 67 phm, etc., basado en el peso del copolímero.

Realización 61. El procedimiento o copolímero definido en una cualquiera de las realizaciones 53-60, en donde la primera carga comprende una cantidad del monómero de monovinilareno en cualquier intervalo descrito en la presente memoria, por ejemplo, de aproximadamente 8 phm a aproximadamente 24 phm, de aproximadamente 10 phm a aproximadamente 20 phm, de aproximadamente 10 phm a aproximadamente 20 phm, de aproximadamente 12 phm a aproximadamente 22 phm, etc.

Realización 62. El procedimiento o copolímero definido en una cualquiera de las realizaciones 53-61, en donde la primera carga y la segunda carga comprenden una cantidad total del monómero de monovinilareno en cualquier intervalo descrito en la presente memoria, por ejemplo, de aproximadamente 15 phm a aproximadamente 45 phm, de aproximadamente 20 phm a aproximadamente 45 phm, de aproximadamente 22 phm a aproximadamente 42 phm, de aproximadamente 25 phm a aproximadamente 38 phm, de aproximadamente 26 phm a aproximadamente 36 phm, etc.

Realización 63. El procedimiento o copolímero definido en una cualquiera de las realizaciones 53-62, en donde el contenido de monómero de monovinilareno de la primera carga dual está en cualquier intervalo porcentual en peso descrito en la presente memoria, por ejemplo, de aproximadamente 35% en peso a aproximadamente 65% en peso, de aproximadamente 35% en peso a aproximadamente 60% en peso, de aproximadamente 35% en peso a aproximadamente 50% en peso, etc.

Realización 64. El procedimiento o copolímero definido en una cualquiera de las realizaciones 53-63, en donde el contenido de monómero de monovinilareno de la segunda carga dual está en cualquier intervalo porcentual en peso descrito en la presente memoria, por ejemplo, de aproximadamente 40% en peso a aproximadamente 70% en peso, de aproximadamente 40% en peso a aproximadamente 65% en peso, de aproximadamente 45% en peso a aproximadamente 65% en peso, etc.

Realización 65. Un copolímero en bloques de monovinilareno y dieno conjugado que comprende de aproximadamente 35 phm a aproximadamente 70 phm de monómero de monovinilareno, y que comprende cadenas de polímero con las siguientes estructuras:

- 1) X-X;
- 2) X-Y; y
- 3) Y-Y; en donde

X es: $S^1 - S^2 - (S/B)^1 - (S/B)^2 - T^1 -$; e

Y es: $S^2 - (S/B)^1 - (S/B)^2 - T^1 -$; en donde:

5 S^1 y S^2 son monobloques del monómero de monovinilareno, en donde un total de S^1 y S^2 es de aproximadamente 17% en peso a aproximadamente 58% en peso (o de aproximadamente 35% en peso a aproximadamente 45% en peso) de X y S^2 es de aproximadamente 11% en peso a aproximadamente 30% en peso (o de aproximadamente 14% en peso a aproximadamente 26% en peso) de Y;

10 $(S/B)^1$ es un bloque mixto del monómero de dieno conjugado y el monómero de monovinilareno, en donde el contenido de monómero de monovinilareno de $(S/B)^1$ es de aproximadamente 30% en peso a aproximadamente 80% en peso;

15 $(S/B)^2$ es un bloque mixto del monómero de dieno conjugado y el monómero de monovinilareno, en donde el contenido de monómero de monovinilareno de $(S/B)^2$ es de aproximadamente 30% en peso a aproximadamente 80% en peso; y

20 T^1 es un bloque mixto del monómero de dieno conjugado y el monómero de monovinilareno, en donde el contenido de monómero de dieno conjugado de T^1 es al menos aproximadamente 70% en peso, o un monobloque del monómero de dieno conjugado, en donde el contenido de monómero de dieno conjugado de T^1 es de 100% en peso, en donde T^1 es de aproximadamente 10% en peso a aproximadamente 30% en peso de X y T^1 es de aproximadamente 14% en peso a aproximadamente 30% en peso de y; y en donde la resistencia a la torsión de los tubos producidos a partir del copolímero y probados de acuerdo con la norma DIN EN 13868 es menor o igual a aproximadamente 32 mm.

25 Realización 66. El copolímero definido en la realización 65, en donde el copolímero comprende monómero de monovinilareno en cualquier intervalo dado a conocer en la presente memoria, por ejemplo, de aproximadamente 40 phm a aproximadamente 70 phm, de aproximadamente 50 phm a aproximadamente 70 phm, de aproximadamente 54 phm a aproximadamente 68 phm, de aproximadamente 57 phm a aproximadamente 67 phm, etc., basado en el peso del copolímero.

Realización 67. El copolímero definido en la realización 65 o 66, en donde T^1 es un monobloque del monómero de dieno conjugado.

30 Realización 68. El copolímero definido en la realización 65 o 66, en donde el contenido de monómero de dieno conjugado de T^1 está en cualquier intervalo porcentual en peso descrito en la presente memoria, por ejemplo, de aproximadamente 70% en peso a aproximadamente 95% en peso, de aproximadamente 70% en peso a aproximadamente 90% en peso, de aproximadamente 70% en peso a aproximadamente 85% en peso, de aproximadamente 70% en peso a aproximadamente 99% en peso, de aproximadamente 70% en peso a aproximadamente 99,5% en peso, etc.

35 Realización 69. El copolímero definido en una cualquiera de las realizaciones 65-68, en donde el contenido de monómero de monovinilareno de $(S/B)^1$ está en cualquier intervalo porcentual en peso descrito en la presente memoria, por ejemplo, de aproximadamente 35% en peso a aproximadamente 65% en peso, de aproximadamente 35% en peso a aproximadamente 60% en peso, de aproximadamente 35% en peso a aproximadamente 50% en peso, etc.

40 Realización 70. El copolímero definido en una cualquiera de las realizaciones 65-69, en donde el contenido de monómero de monovinilareno de $(S/B)^2$ está en cualquier intervalo porcentual en peso descrito en la presente memoria, por ejemplo, de aproximadamente 40% en peso a aproximadamente 70% en peso, de aproximadamente 40% en peso a aproximadamente 65% en peso, de aproximadamente 45% en peso a aproximadamente 65% en peso, etc.

45 Realización 71. El copolímero definido en una cualquiera de las realizaciones 65-70, en donde el S total¹ y S^2 el contenido de X está en cualquier intervalo porcentual en peso descrito en la presente memoria, por ejemplo, de aproximadamente 30% en peso a aproximadamente 50% en peso, de aproximadamente 35% en peso a aproximadamente 43% en peso, de aproximadamente 37% en peso a aproximadamente 43% en peso, etc.

50 Realización 72. El copolímero definido en una cualquiera de las realizaciones 65-71, en donde el S^2 el contenido de Y está en cualquier intervalo porcentual en peso descrito en la presente memoria, por ejemplo, de aproximadamente 15% en peso a aproximadamente 25% en peso, de aproximadamente 16% en peso a aproximadamente 24% en peso, de aproximadamente 17% en peso a aproximadamente 24% en peso, etc.

55 Realización 73. El copolímero definido en una cualquiera de las realizaciones 65-72, en donde el T^1 el contenido de X está en cualquier intervalo porcentual en peso descrito en la presente memoria, por ejemplo, de aproximadamente 12% en peso a aproximadamente 26% en peso, de aproximadamente 14% en peso a aproximadamente 20% en peso, de aproximadamente 13% en peso a aproximadamente 16% en peso, etc.

60 Realización 74. El copolímero definido en una cualquiera de las realizaciones 65-73, en donde el T^1 el contenido de Y está en cualquier intervalo porcentual en peso descrito en la presente memoria, por ejemplo, de aproximadamente 16% en peso a aproximadamente 26% en peso, de aproximadamente 16% en peso a aproximadamente 22% en peso, de aproximadamente 17% en peso a aproximadamente 21% en peso, etc.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para producir un copolímero en bloque monovinilareno y dieno conjugado resistente a la torsión que comprende de 35 phm a 70 phm de monómero de monovinilareno, el procedimiento comprende poner en contacto sucesivamente en condiciones de polimerización:

- (i) una primera carga de iniciador y una primera carga del monómero de monovinilareno;
- (ii) una segunda carga de iniciador y una segunda carga del monómero de monovinilareno;
- (iii) una primera carga dual del monómero de monovinilareno y el monómero de dieno conjugado, en donde el contenido de monómero de monovinilareno de la primera carga dual es de 30% en peso a 80% en peso;
- (iv) opcionalmente, una segunda carga dual del monómero de monovinilareno y el monómero de dieno conjugado, en donde el contenido de monómero de monovinilareno de la segunda carga dual es de 30% en peso a 80% en peso;
- (v) una carga final del monómero de monovinilareno y el monómero de dieno conjugado o el monómero de dieno conjugado, en donde el contenido de monómero de dieno conjugado de la carga final es al menos 70% en peso; y
- (vi) un agente de acoplamiento;

en donde la primera carga y la segunda carga comprenden un total de 10 phm a 45 phm del monómero de monovinilareno; y en donde la resistencia a la torsión de los tubos producidos a partir del copolímero y probados de acuerdo con la norma DIN EN 13868 es menor o igual a 32 mm.

2. El procedimiento de la reivindicación 1, en donde:

- el copolímero comprende de 54 phm a 68 phm de monómero de monovinilareno;
- la primera carga y la segunda carga comprenden un total de monómero de monovinilareno de 25 phm a 38 phm; y
- la carga final comprende de 10 phm a 20 phm del monómero de dieno conjugado.

3. El procedimiento de la reivindicación 2, en donde:

- el procedimiento incluye (iv);
- el contenido de monómero de monovinilareno de la primera carga dual de 35% en peso a 60% en peso; y
- el contenido de monómero de monovinilareno de la segunda carga dual es de 40% en peso a 65% en peso

4. El procedimiento de la reivindicación 1, en donde:

- el monómero de monovinilareno es estireno;
- el monómero de dieno conjugado es un butadieno; y
- la resistencia a la torsión está en un intervalo de 10 a 24 mm.

5. Un copolímero producido por el procedimiento de la reivindicación 4.

6. El procedimiento de la reivindicación 1, en donde el copolímero tiene:

- un índice de fluidez en un intervalo de 3 a 20;
- una resistencia a la torsión en un intervalo de 9 mm a 20 mm; y
- una dureza Shore A en un intervalo de 50 a 90.

7. El procedimiento de la reivindicación 6, en donde el copolímero en bloques de monovinilareno y dieno conjugado es un copolímero en bloques de estireno butadieno.

8. Un copolímero en bloques de monovinilareno y dieno conjugado resistente a la torsión que comprende de 35 phm a 70 phm de monómero de monovinilareno, el copolímero en bloques formado por la siguiente secuencia de carga:

$$i_1 - S_J - i_2 - S_K - (S/B)_J - (S/B)_K - T - CA \quad (A);$$

en donde:

- i_1 es una primera carga de iniciador;
- S_J es una primera carga del monómero de monovinilareno;
- i_2 es una segunda carga de iniciador;
- S_K es una segunda carga del monómero de monovinilareno;

(S/B)_J es una primera carga dual del monómero de dieno conjugado y el monómero de monovinilareno, en donde el contenido de monómero de monovinilareno de (S/B)_J es de 30% en peso a 80% en peso;
 (S/B)_K es una segunda carga dual del monómero de dieno conjugado y el monómero de monovinilareno, en donde el contenido de monómero de monovinilareno de (S/B)_K es de 30% en peso a 80% en peso;
 5 T es una carga final del monómero de dieno conjugado y el monómero de monovinilareno o el monómero de dieno conjugado, en donde el contenido de monómero de dieno conjugado de T es al menos 70% en peso; y
 CA es una carga de agente de acoplamiento;
 en donde la primera carga y la segunda carga comprenden un total de 10 phm a 45 phm del monómero de monovinilareno; y
 10 en donde la resistencia a la torsión de los tubos producidos a partir del copolímero y probados de acuerdo con la norma DIN EN 13868 es menor o igual a 32 mm.

9. El copolímero de la reivindicación 8, en donde:
 el copolímero comprende de 57 phm a 67 phm de monómero de monovinilareno;
 15 la primera carga y la segunda carga comprenden un total de monómero de monovinilareno de 26 phm a 36 phm; y
 la carga final comprende de 8 phm a 22 phm del monómero de dieno conjugado.

10. El copolímero de la reivindicación 9, en donde:
 20 el contenido de monómero de monovinilareno de la primera carga dual de 35% en peso a 50% en peso;
 el contenido de monómero de monovinilareno de la segunda carga dual es de 45% en peso a 65% en peso;
 el monómero de monovinilareno es estireno;
 el monómero de dieno conjugado es un butadieno; y
 25 la resistencia a la torsión está en un intervalo de 10 a 24 mm.

11. Un tubo que comprende el copolímero de la reivindicación 8, en donde el tubo tiene una resistencia a la torsión en un intervalo de 10 a 28 mm.

12. El copolímero de la reivindicación 8, en donde el copolímero es un copolímero en bloques de estireno butadieno.
 30 caracterizado por:
 una resistencia a la torsión en un intervalo de 9 mm a 20 mm;
 una dureza Shore A en un intervalo de 60 a 80; y
 una fuerza en bloqueo de gránulos de menos de o igual a 120 lb_f.

13. Un tubo que comprende el copolímero de la reivindicación 12.

14. Un copolímero en bloques de monovinilareno y dieno conjugado que comprende de 35 phm a 70 phm de monómero de monovinilareno, y que comprende cadenas de polímero con las siguientes estructuras:

- 40 1) X-X;
 2) X-Y; y
 3) Y-Y; en donde

45 X es: $S^1 - S^2 - (S/B)^1 - (S/B)^2 - T^1 -$; e
 Y es: $S^2 - (S/B)^1 - (S/B)^2 - T^1 -$; en donde:

50 S¹ y S² son monobloques del monómero de monovinilareno, en donde un peso total de S¹ y S² es de 35 a 45% en peso de X y S² es de 14 a 26% en peso de y;
 (S/B)¹ es un bloque mixto del monómero de dieno conjugado y el monómero de monovinilareno, en donde el contenido de monómero de monovinilareno de (S/B)¹ es de 30% en peso a 80% en peso;
 (S/B)² es un bloque mixto del monómero de dieno conjugado y el monómero de monovinilareno, en donde el contenido de monómero de monovinilareno de (S/B)² es de 30% en peso a 80% en peso;
 y
 55 T¹ es un bloque mixto del monómero de dieno conjugado y el monómero de monovinilareno o un monobloque del monómero de dieno conjugado, en donde el contenido de monómero de dieno conjugado de T¹ es al menos 70% en peso, en donde T¹ es de 12 a 32% en peso de X y T¹ es de 16 a 32% en peso de y; y
 en donde la resistencia a la torsión de los tubos producidos a partir del copolímero y probados de acuerdo con la norma DIN EN 13868 es menor o igual a 32 mm.

15. El copolímero de la reivindicación 14, en donde T¹ es un monobloque del monómero de dieno conjugado.

16. El copolímero de la reivindicación 14, en donde T¹ es un bloque mixto del monómero de dieno conjugado y el

monómero de monovinilareno, y en donde el contenido de monómero de dieno conjugado de T¹ está en un intervalo de 70% en peso a 90% en peso

5 17. El copolímero de la reivindicación 14, en donde el copolímero es un copolímero en bloque de estireno butadieno. caracterizado por una resistencia a la torsión está en el intervalo de 10 a 24 mm, y en donde:

10 el peso total de S¹ y S² está en un intervalo de 37 a 43% en peso de X;
S² está en un intervalo de 17 a 24% en peso de y;
T¹ está en un intervalo de 14 a 20% en peso de X; y
T¹ está en un intervalo de 16 a 22% en peso de y.

18. Un artículo de fabricación que comprende el copolímero de la reivindicación 17.

15 19. Una composición que comprende:

- (a) el copolímero de la reivindicación 14; y
- (b) un segundo polímero.

20 20. La composición de la reivindicación 19, en donde:

la composición comprende además un aditivo; y
el segundo polímero comprende un polímero de estireno butadieno, un polímero de poliestireno, o
una combinación de los mismos.

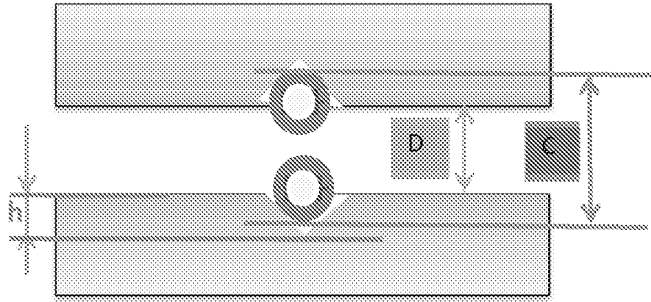


FIG. 1