



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 320 365**

51 Int. Cl.:
C08L 53/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05849213 .3**

96 Fecha de presentación : **31.12.2005**

97 Número de publicación de la solicitud: **1838781**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **03.10.2007**

54 Título: **Mezclas de copolímeros bloque de estireno-butadieno para láminas retráctiles.**

30 Prioridad: **12.01.2005 DE 10 2005 001 637**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
21.05.2009

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
21.05.2009

73 Titular/es: **BASF SE**
67056 Ludwigshafen, DE

72 Inventor/es: **Knoll, Konrad;**
Steininger, Helmut;
Schuster, Michael;
Wagner, Daniel y
Merkel, Peter

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 320 365 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).

ES 2 320 365 T3

DESCRIPCIÓN

Mezclas de copolímeros bloque de estireno-butadieno para láminas retráctiles.

La invención se refiere a una mezcla, que contiene

- a) desde un 5 hasta un 50% en peso de un copolímero bloque A, que contiene uno o varios bloques de copolímero (B/S)_A constituidos, respectivamente, por un 65 hasta un 95% en peso de monómeros vinilaromáticos y por un 35 hasta un 5% en peso de dienos y con una temperatura de transición vítrea Tg_A situada en el intervalo comprendido entre 40° y 90°C,
- b) desde un 95 hasta un 50% en peso de un copolímero bloque B, que contiene, al menos, un bloque duro S constituido por monómeros vinilaromáticos y uno o varios bloques de copolímero (B/S)_B constituidos, respectivamente, por un 20 hasta un 60% en peso de monómeros vinilaromáticos y un 80 hasta un 40% en peso de dienos y con una temperatura de transición vítrea Tg_B situada en el intervalo comprendido entre -70° y 0°C,
- c) desde 0 hasta un 45% en peso de un copolímero bloque C, diferente de A y de B, o de poliestireno y
- d) desde 0 hasta un 6% en peso de un agente plastificante,

así como a su empleo para la fabricación de láminas retráctiles.

Se conoce el empleo de los copolímeros bloque de estireno-butadieno en forma de láminas, que pueden retraerse bajo la acción del calor, por ejemplo, por la publicación EP-A 058 952 o por la publicación EP-A 436 225. Las láminas se estiran en caliente aproximadamente entre 60 y 100°C en una proporción de hasta un 500% inclusive y se fija el estado estirado tras enfriamiento hasta la temperatura ambiente. Tras la elaboración en forma de envolturas estas láminas pueden ser estampadas y, por ejemplo, pueden calzarse sobre una botella y contraerse de nuevo en un túnel de calentamiento aproximadamente entre 70 y 90°C, con lo cual la lámina se ciñe sobre la botella.

Las láminas retráctiles tienen que retraerse cuando se emplean en caliente prácticamente hasta el tamaño inicial, sin embargo deben presentar al mismo tiempo una elevada estabilidad al almacenamiento, es decir que no deberían presentar retracción a temperaturas situadas alrededor de los 20 hasta los 30°C. Por otra parte las láminas retráctiles deberían presentar, además de una elevada transparencia, así mismo una elevada rigidez y una elevada resistencia.

La publicación EP-A 852240 describe copolímeros bloque de estireno-butadieno, que presentarían una contracción espontánea de menor proporción a 30°C tras la orientación en caliente.

La tarea de la invención consistía en encontrar copolímeros bloque de estireno-butadieno, que pudiesen ser transformados en láminas estables al almacenamiento, retráctiles bajo la acción de calor con elevada capacidad de contracción y con elevada rigidez/resistencia. Por otra parte las láminas deberían poder ser transformadas también con rigidez/resistencia. Por otra parte las láminas deberían presentar así mismo una elevada transparencia tras el estirado y la contracción.

Por lo tanto, se encontró la mezcla que ha sido citada precedentemente constituida por copolímeros bloque.

De manera preferente, la mezcla contiene desde un 20 hasta un 40% en peso del copolímero bloque A, desde un 80 hasta un 60% en peso del copolímero bloque B y desde 0 hasta un 20% en peso de un copolímero bloque C, diferente de A y de B, o de poliestireno. Además de los copolímeros bloque A, B y, en caso dado, C, la mezcla puede contener así mismo menores cantidades de otros polímeros termoplásticos y desde un 1 hasta un 6% en peso de productos auxiliares usuales, tales como los agentes plastificantes. Como agentes plastificantes puede ser empleado desde 0 hasta un 6% en peso, de manera preferente desde un 2 hasta un 4% en peso de un aceite o de una mezcla de aceites miscibles de manera homogénea, especialmente de aceite blanco o de adipato de dioctilo o sus mezclas. Se obtienen valores de contracción especialmente buenos con un contenido en aceite blanco de la mezcla comprendido entre un 2,5 y un 3,5% en peso, referido a la mezcla.

Copolímero bloque A

La mezcla contiene desde un 5 hasta un 50% en peso de un copolímero bloque A, que contiene uno o varios bloques copolímeros (B/S)_A constituidos, respectivamente, por un 65 hasta un 95% en peso de monómeros vinilaromáticos y por un 35 hasta un 5% en peso de dienos y con una temperatura de transición vítrea Tg_A situada en el intervalo comprendido entre 40° y 90°C.

La temperatura de transición vítrea del bloque copolímero (B/S)_A está situada, de manera preferente, en el intervalo comprendido entre 50 y 70°C. La temperatura de transición vítrea queda influenciada por la composición de los comonómeros y puede ser determinada mediante el análisis por calorimetría diferencial o mediante el análisis térmico diferencial -Differential Scanning Calorimetry (DSC) o Differential Thermal Analysis (DTA)- o puede calcularse

ES 2 320 365 T3

según la ecuación de Fox. De manera preferente el bloque copolímero $(B/S)_A$ está constituido en un 80 hasta un 90% en peso por estireno y en un 10 hasta un 20% en peso por butadieno.

Son preferentes los copolímeros bloque A, que contengan uno o varios bloques copolímeros $(B/S)_A$ constituidos por monómeros vinilaromáticos y por dienos con una distribución estadística. Estos copolímeros pueden ser obtenidos, por ejemplo, mediante polimerización aniónica con alquilos de litio en presencia de agentes para la distribución estadística tales como el tetrahidrofurano o las sales de potasio. De manera preferente, son empleadas las sales de potasio con una relación entre el iniciador aniónico y la sal de potasio situada en el intervalo comprendido entre 25:1 y 60:1. De este modo, puede conseguirse, al mismo tiempo, una menor proporción en enlaces 1,2 de las unidades de butadieno.

De manera preferente, la proporción de los enlaces 1,2 de las unidades de butadieno está situada en el intervalo comprendido entre un 8 y un 15%, referido a la suma de los enlaces 1,2, de los enlaces 1,4-cis y de los enlaces 1,4-trans.

De manera especialmente preferente, el copolímero bloque A está constituido por un solo bloque copolímero $(B/S)_A$ o presenta estructuras lineales tales como $S-(B/S)_A$ o $S-(B/S)_A-S$, siendo S respectivamente un bloque duro constituido por monómeros vinilaromáticos. De igual modo, son preferentes los polímeros estrella $[(B/S)_A]_n$ con brazos de estrella, que pueden ser obtenidos mediante copulación con un agente de copulación n-funcional o mediante iniciación con un iniciador n-funcional. Como agente de copulación son adecuados, por ejemplo, los aceites vegetales epoxidados tales como el aceite de semillas de linaza o el aceite de soja epoxidados. En este caso, se obtiene una estrella con 3 hasta 5 brazos, siendo preferentes así mismo los copolímeros bloque en estrella $[S-(B/S)_A]_n$.

Sin embargo, los polímeros estadísticos $(B/S)_A$ pueden ser preparados también mediante polimerización por medio de radicales.

Los pesos moleculares, promedio en peso, M_w del bloque copolímero $(B/S)_A$ están situados, por regla general, en el intervalo comprendido entre 50.000 y 400.000 g/mol, de manera preferente en el intervalo comprendido entre 60.000 y 200.000 g/mol, de manera especialmente preferente en el intervalo comprendido entre 100.000 y 160.000 g/mol. Para las estructuras, tales como $S-(B/S)_A$ o $S-(B/S)_A-S$, el peso molecular, promedio en peso, M_w para cada bloque S está situado, de manera preferente, en el intervalo comprendido entre 15.000 y 45.000 g/mol. De manera preferente, los bloques S están constituidos por unidades de estireno. En el caso de los polímeros preparados por vía aniónica, se lleva a cabo el control del peso molecular a través de la relación entre la cantidad de los monómeros y la cantidad del iniciador. Sin embargo, el iniciador puede ser añadido también varias veces una vez verificada ya la dosificación de los monómeros, entonces se obtiene una distribución bimodal o una distribución multimodal. En el caso de los polímeros preparados por medio de radicales se ajusta el M_w a través de la temperatura de la polimerización y/o mediante el aporte de reguladores.

Copolímero bloque B

La mezcla, de conformidad con la invención, contiene como copolímero bloque B desde un 95 hasta un 50% en peso de un copolímero bloque B, que contiene, al menos, un bloque duro S constituido por monómeros vinilaromáticos y uno o varios bloques copolímeros $(B/S)_B$ constituidos, respectivamente, por un 20 hasta un 60% en peso de monómeros vinilaromáticos y por un 80 hasta un 40% en peso de dienos y con una temperatura de transición vítrea T_{gB} situada en el intervalo comprendido entre -70° y 0°C , de manera preferente en el intervalo comprendido entre -65°C y -20°C .

Como copolímeros bloque B son adecuados, de manera especial, los copolímeros bloque, rígidos, que están constituidos por un 60 hasta un 90% en peso de monómeros vinilaromáticos y por un 10 hasta un 40% en peso de dienos, con relación al copolímero bloque en su conjunto, y que están constituidos a partir de bloques duros S, que contienen, de manera preponderante, monómeros vinilaromáticos, especialmente el estireno, y a partir de bloques blandos B o B/S, que contienen dienos, tales como el butadieno y el isopreno. Son especialmente preferentes los copolímeros bloque con un 70 hasta un 80% en peso de estireno y con un 20 hasta un 30% en peso de dieno.

Los bloques copolímeros $(B/S)_B$ del copolímero bloque B presentan, de manera preferente, una distribución estadística de los monómeros vinilaromáticos y de los dienos.

Los copolímeros bloque B preferentes presentan una estructura en forma de estrella con, al menos, dos bloques duros S_1 y S_2 situados en los extremos con pesos moleculares diferentes, constituidos por monómeros vinilaromáticos, siendo la proporción de la suma de los bloques duros S al menos de un 40% en peso, referido al conjunto de los copolímeros bloque B. Así mismo son posibles también estructuras lineales tales como $(B/S)_B-S_2$ o $S_1-(B/S)_B-S_2$. De manera preferente, los bloques S_1 , que están situados en los extremos, presentan un peso molecular, promedio en número, M_n situado en el intervalo comprendido entre 5.000 y 30.000 g/mol y los bloques S_2 presentan un peso molecular, promedio en número, M_n situado en el intervalo comprendido entre 35.000 y 150.000 g/mol.

Son preferentes los copolímeros bloque de estireno-butadieno polimodales con bloques de estireno situados en los extremos, como los que están descritos, por ejemplo, en la publicación DE-A 25 50 227 o EP-A 0 654 488.

ES 2 320 365 T3

Son especialmente preferentes los copolímeros bloque B con, al menos, dos bloques duros S_1 y S_2 constituidos por monómeros vinilaromáticos y, al menos, un bloque blando estadístico $(B/S)_B$, situado entre medias, constituido por monómeros vinilaromáticos y por dienos, siendo la proporción de los bloques duros mayor que un 40% en peso, referido al conjunto del copolímero bloque y siendo el contenido en 1,2-vinilo en el bloque blando B/S menor que el 20%, como se ha descrito en la publicación WO 00/58380.

Las mezclas, de conformidad con la invención, son altamente transparentes y son adecuadas de manera especial para la fabricación de láminas retráctiles. Estas láminas retráctiles son estables al almacenamiento y no presentan entre 40°C y 50°C una contracción digna de consideración. En el intervalo comprendido entre 90 y 100°C es elevado el grado de contracción, lo cual posibilita una adaptación flexible a las condiciones de transformación así como el recubrimiento de formas fuertemente abombadas.

Ejemplos

15 *Copolímero bloque A*

Para la obtención de los copolímeros bloque de estireno-butadieno lineales A2 hasta A10 con la estructura B/S, se dispuso inicialmente ciclohexano, se tituló por diferencia a 60°C con, respectivamente, 1,6 ml de sec.-butil-litio (BuLi) y, a continuación, se combinaron con las cantidades, que han sido indicadas en la tabla 1, de sec.-butillitio para la iniciación y de terc.-amilato de potasio (KTA) como agente para la distribución estadística y se enfriaron hasta 40°C. La polimerización se llevó a cabo en dos porciones. Se añadió simultáneamente respectivamente la mitad de las cantidades de estireno y de butadieno, que han sido indicadas en la tabla 1, y se limitó a 75°C la temperatura máxima mediante contrarrefrigeración. A continuación se terminó la cadena polímera viva mediante la adición de isopropanol, se acidificó con CO_2 /agua y se añadió una solución de estabilizante. El ciclohexano se evaporó en el armario para el secado bajo vacío.

Para la obtención del copolímero bloque de estireno-butadieno lineal A1, con la estructura S-(B/S)-S, se llevó a cabo la adición de los monómeros en tres porciones, añadiéndose respectivamente 400 g de estireno para la formación de los bloques de estireno situados en los extremos respectivamente antes y después de las aportaciones conjuntas de estireno-butadieno para la polimerización del bloque central (S/B) y se prosiguió la polimerización hasta su conclusión. Por lo demás, se procedió como en el caso de la obtención de los copolímeros bloque A2 hasta A10 de acuerdo con las indicaciones dadas en la tabla 1.

Las materias primas, la estructura y el peso molecular de los copolímeros bloque A1 hasta A10 se han reunido en la tabla 1.

(Tabla pasa a página siguiente)

Tabla 1: estructura y propiedades de los copolímeros bloque A1 hasta A10

	Estructura	Tg [°C]	Ciclohexano [ml]	sec.-BuLi 1,4 M [ml]	KTA 0,1175 M [ml]	Estireno [g] 400 (S) 664 (S/B)	Butadieno [g] 136 (SB)	Isopropanol [ml]	Mn (GPC)	Mw (GPC)
A1	S-S/B-S	50	4786	8,79	3,02	400 (S)		1,41	122.000	146.000
A2	S/B	70	4786	19,05	6,55	1.440	160	3,06	63.000	71.000
A3	S/B	70	2991	7,14	2,53	900	100	1,15	97.000	108.000
A4	S/B	70	2991	5,1	1,81	900	100	0,82	130.000	149.000
A5	S/B	70	2991	4,46	1,58	900	100	0,72	154.000	163.000
A6	S/B	60	2991	7,14	2,53	870	130	1,15	111.000	122.000
A7	S/B	50	2991	7,14	2,53	792	171	1,15	130.000	141.000
A8	S/B	60	2991	11,9	4,73	870	130	1,91	59.000	64.000
A9	S/B	60	2991	5,95	2,36	870	130	0,96	119.000	131.000
A10	S/B	60	2991	5,1	1,81	870	130	0,82	143.000	155.000

ES 2 320 365 T3

Copolímero bloque B

Se preparó un copolímero bloque en forma de estrella B1 (26% en peso de butadieno, 74% en peso de estireno) con bloques copolímeros B/S estadísticos mediante polimerización aniónica secuencial de estireno y de butadieno y a continuación copulación con aceite de linaza epoxidado de acuerdo con el ejemplo 15 de la publicación WO 00/58380.

Las mezclas de los copolímeros bloque B2 se prepararon según las indicaciones dadas en la tabla 2 mediante polimerización aniónica secuencial con dosificación doble de iniciador (sec.-butillitio BuLi) en la etapa 1 o en la etapa 2 con un contenido en materia sólida del 30% en peso aproximadamente en ciclohexano, a temperaturas situadas en el intervalo comprendido entre 50 y 80°C. Una vez concluida la polimerización se interrumpió con isopropanol y se acidificó con CO₂/agua. La polimerización se llevó a cabo en presencia de amilato terciario de potasio (KTA) con una relación molar entre litio/potasio de 38/1 para obtener un bloque copolímero S/B estadístico. Los copolímeros bloque se liberaron del disolvente en una extrusora para la desgasificación de 16 mm.

Las mezclas de los copolímeros bloque obtenidas contienen copolímeros bloque con bloques copolímeros estadísticos con la estructura (I) $S_1-(B/S)_a-(B/S)_b-S_2$ con un peso molecular, promedio en número, de aproximadamente 150.000 g/mol y con la estructura (II) $(B/S)_a-(B/S)_b-S_3$ con un peso molecular, promedio en número, de aproximadamente 75.000 g/mol en la relación molar (I)/(II) de conformidad con la relación de los iniciadores I_1/I_2 .

TABLA 2

Etapa	Dosificación	2
1	sec.-BuLi [mol]	25,65
	Estireno [kg]	1950
	KTA [mol]	1,012
2a	sec.-BuLi [mol]	12,82
	Butadieno/estireno [kg]	565/785
2b	Butadieno/estireno [kg]	685/415
3	Estireno	600
	I_1/I_2	2/1

ES 2 320 365 T3

Componente C

Como componente C se utilizó poliestireno patrón PS 158 K con un M_w de 270.000 y con un M_n de 103.000 de la firma BASF Aktiengesellschaft.

Componente D

Como componente D1 se empleó aceite blanco medicinal con una viscosidad de 70 centistokes a 40°C, y como componente D2 se empleó adipato de dioctilo (Plastomoll DOA de la firma BASF Aktiengesellschaft).

Mezclas M1 hasta M22

Las mezclas de los copolímeros bloque se prepararon, respectivamente, por medio de la fusión de las partes en peso que han sido indicadas en la tabla 5 de los copolímeros bloque A1 hasta A10 y B1 o bien B2 (para M12) así como de los componentes C (poliestireno PS 158 K) y D (aceite blanco, además, en el caso de las mezclas M9 hasta M11, adipato de dioctilo), en la extrusora y a continuación se prensaron en forma de láminas.

Ensayos comparativos V1 hasta V6

Las mezclas se prepararon, respectivamente, por medio de la fusión de las partes en peso, que están indicadas en la tabla 5, de los copolímeros bloque B1 o bien B2 (para V5) así como de los componentes C y D en la extrusora y a continuación se prensaron en forma de láminas. Estas láminas no contenían copolímeros bloque A.

Los valores mecánicos tales como el módulo E, la tensión y la dilatación se determinaron según la norma ISO 527 y se han indicado en la tabla 3.

Las láminas se cortaron en tiras con una longitud de 8 cm y con una anchura de 1 cm y se estiraron en una máquina de tracción a 80°C hasta las proximidades de la dilatación a la rotura determinada en el ensayo previo y se enfriaron hasta 23°C en estado estirado. Los valores de contracción se determinaron, de conformidad con la tabla 4, al cabo de 10 segundos en el baño de agua a 90°C. De conformidad con la tabla 6 se determinaron también las curvas completas de contracción. Con esta finalidad se estiró la lámina de acuerdo con un grado de estiramiento unitario de 4,5 (3,5 en el caso de V5) y, a continuación, se determinó la contracción S a intervalos de 10 grados.

(Tabla pasa a página siguiente)

Tabla 3:

Mezcla	Módulo E [N/mm ²]	Tensión [N/mm ²] a			Dilatación [%] a		
		FS	Fmax	FR	FS	Fmax	FR
M1	774	14,1	25,3	25,3	4,8	325	325
M2	802	17,6	23,4	25,3	4,3	271	272
FS = tensión de estiramiento; Fmax = tensión máxima; FR = dilatación a la rotura							

Tabla 4:

Mezcla	Grado de estiramiento		Contracción (a 90°C)	
	Max.	Tras contracción	Max	Grado de estiramiento a
M3	6,1	2,1	65	58
M4	5,3	2,1	60	57
M5	5,0	2,2	55	54

Mezcla	Grado de estiramiento		Contracción (a 90°C)	
	Max.	Tras contracción	Max	Grado de estiramiento a
				4,5
M6	5,3	2,1	61	60
M7	5,9	2,7	55	50

Tabla 5: composición y comportamiento a la contracción de las mezclas

	Copolímero bloque	Partes	Partes	Partes	Partes	Partes	Partes	S	S	S	S	S	S	S	S
Mezcla	A	A	B1	B2	C	D1	D2	(40°C)	(50°C)	(60°C)	(70°C)	(80°C)	(90°C)	(100°C)	
M1	A1	29,25	67,71			3,04		1 %	1 %	6 %	18 %	39 %	59 %	70 %	
M2	A2	29,25	67,71			3,04		0 %	0 %	3 %	16 %	36 %	56 %	65 %	
M3	A3	29,25	67,71			3,04		0 %	0 %	2 %	11 %	34 %	58 %	68 %	
M4	A4	29,25	67,71			3,04		0 %	0 %	2 %	14 %	36 %	57 %	68 %	
M5	A5	29,25	67,71			3,04		0 %	1 %	7 %	20 %	37 %	54 %	66 %	

ES 2 320 365 T3

	Copolímero bloque	Partes	Partes	Partes	Partes	Partes	Partes	S	S	S	S	S	S	S
Mezcla	A	A	B1	B2	C	D1	D2	(40°C)	(50°C)	(60°C)	(70°C)	(80°C)	(90°C)	(100°C)
M6	A6	29,25	67,71			3,04		0 %	0 %	4 %	19 %	41 %	60 %	69 %
M7	A7	29,25	67,71			3,04		0 %	1 %	8 %	19 %	34 %	50 %	60 %
M8	A6	30	68,45			1,55		0 %	0 %	5 %	21 %	41 %	59 %	68 %
M9	A6	29,25	67,71			1,54	1,5	0 %	0 %	4 %	19 %	41 %	59 %	68 %
M10	A6	29	67,47			1,53	2	0 %	0 %	3 %	18 %	41 %	59 %	69 %
M11	A6	28,75	67,22			1,53	2,5	0 %	1 %	5 %	19 %	41 %	58 %	65 %
M12	A6	29,25		67,71		3,04		0 %	1 %	7 %	22 %	45 %	59 %	66 %
M13	A2	27	61,60		9,48	3,27		1 %	1 %	2 %	11 %	31 %	54 %	67 %
M14	A2	24	54,76		18,96	3,49		1 %	0 %	2 %	10 %	30 %	50 %	65 %
M15	A2	21	47,91		28,44	3,70		0 %	0 %	2 %	10 %	24 %	45 %	63 %
M16	A2	18	41,07		37,92	3,92		2 %	1 %	3 %	9 %	20 %	40 %	61 %
	A8/A9													

ES 2 320 365 T3

	Copolímero bloque	Partes	Partes	Partes	Partes	Partes	S	S	S	S	S	S	S	S
Mezcla	A	A	B1	B2	C	D1	D2	(40°C)	(50°C)	(60°C)	(70°C)	(80°C)	(90°C)	(100°C)
M17	(1:2)	29	67,96			3,04		0 %	1 %	5 %	20 %	39 %	56 %	65 %
	A8/A9													
M18	(1:1)	29	67,96			3,04		0 %	1 %	5 %	18 %	38 %	57 %	65 %
	A8/A9													
M19	(2:1)	29	67,96			3,04		0 %	0 %	4 %	16 %	37 %	57 %	66 %
	A8/A10													
M20	(1:2)	29	67,96			3,04		0 %	1 %	9 %	24 %	42 %	61 %	68 %
	A8/A10													
M21	(1:1)	29	67,96			3,04		0 %	1 %	8 %	21 %	41 %	61 %	68 %
	A81A10													
M22	(2:1)	29	67,96			3,04		0 %	1 %	7 %	20 %	39 %	55 %	63 %
V1			97,78			2,22		5 %	5 %	12 %	26 %	41 %	55 %	66 %

	Copolímero bloque	Partes	Partes	Partes	Partes	Partes	S	S	S	S	S	S	S
Mezcla A	A	B1	B2	C	D1	D2	(40°C)	(50°C)	(60°C)	(70°C)	(80°C)	(90°C)	(100°C)
V2		88,00		9,48	2,52		6 %	6 %	13 %	25 %	39 %	54 %	65 %
V3		78,22		18,96	2,82		9 %	10 %	15 %	31 %	37 %	51 %	62 %
V4		68,45		28,44	3,12		0 %	6 %	12 %	23 %	37 %	51 %	63 %
V5			68,45	28,44	3,12		1 %	2 %	8 %	18 %	30 %	42 %	51 %
V6		58,67		37,92	3,42		7 %	6 %	9 %	18 %	30 %	44 %	56 %

REIVINDICACIONES

1. Mezcla que contiene

- a) desde un 5 hasta un 50% en peso de un copolímero bloque A, que contiene uno o varios bloques de copolímero (B/S)_A constituidos, respectivamente, por un 65 hasta un 95% en peso de monómeros vinilaromáticos y por un 35 hasta un 5% en peso de dienos y con una temperatura de transición vítrea Tg_A situada en el intervalo comprendido entre 40° y 90°C,
- b) desde un 95 hasta un 50% en peso de un copolímero bloque B, que contiene, al menos, un bloque duro S constituido por monómeros vinilaromáticos y uno o varios bloques de copolímero (B/S)_B constituidos, respectivamente, por un 20 hasta un 60% en peso de monómeros vinilaromáticos y un 80 hasta un 40% en peso de dienos y con una temperatura de transición vítrea Tg_B situada en el intervalo comprendido entre -70° y 0°C,
- c) desde 0 hasta un 45% en peso de un copolímero bloque C, diferente de A y de B, o de poliestireno y
- d) desde 0 hasta un 6% en peso de un agente plastificante.

2. Mezcla según la reivindicación 1, **caracterizada** porque contiene

- a) desde un 20 hasta un 40% en peso del copolímero bloque A,
- b) desde un 80 hasta un 60% en peso del copolímero bloque B y
- c) desde 0 hasta un 20% en peso de un copolímero bloque C, diferente de A y de B o de poliestireno.

3. Mezcla según la reivindicación 1 o 2, **caracterizada** porque el bloque copolímero (B/S)_A del copolímero bloque A presenta un peso molecular, promedio en número, M_n situado en el intervalo comprendido entre 50.000 y 150.000 g/mol.

4. Mezcla según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizada** porque el bloque copolímero (B/S)_A del copolímero bloque A presenta una temperatura de transición vítrea situada en el intervalo comprendido entre 50° y 70°C.

5. Mezcla según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizada** porque el copolímero bloque A está constituido por un bloque copolímero (B/S)_A.

6. Mezcla según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizada** porque el copolímero bloque A presenta la estructura S-(B/S)_A-S, siendo S un bloque duro constituido por monómeros vinilaromáticos.

7. Mezcla según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizada** porque los bloques copolímeros (B/S)_A y (B/S)_B de los copolímeros bloque A y B presentan una distribución estadística de los monómeros vinilaromáticos y de los dienos.

8. Mezcla según una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizada** porque el copolímero bloque B presenta una estructura en forma de estrella con, al menos, dos bloques duros S₁ y S₂, situados en los extremos, con pesos moleculares diferentes constituidos por monómeros vinilaromáticos y la proporción de la suma de los bloques duros S corresponde, al menos, a un 40% en peso, referido al conjunto del copolímero bloque B en forma de estrella.

9. Mezcla según la reivindicación 8, **caracterizada** porque el copolímero bloque B en forma de estrella presenta bloques S₁, situados en los extremos, con un peso molecular promedio en número M_n situado en el intervalo comprendido entre 5.000 y 30.000 g/mol y bloques S₂ con un peso molecular promedio en número M_n situado en el intervalo comprendido entre 35.000 y 150.000 g/mol.

10. Empleo de la mezcla según una de las reivindicaciones 1 a 9 para la fabricación de láminas retráctiles.

11. Lámina retráctil, fabricada a partir de una mezcla según una de las reivindicaciones 1 a 9.