



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2005 001 637 A1** 2006.07.20

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2005 001 637.5**

(22) Anmeldetag: **12.01.2005**

(43) Offenlegungstag: **20.07.2006**

(51) Int Cl.⁸: **C08L 53/02** (2006.01)

C08J 5/18 (2006.01)

C08F 297/02 (2006.01)

C08F 293/00 (2006.01)

C08F 12/08 (2006.01)

(71) Anmelder:

BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

(72) Erfinder:

**Knoll, Konrad, Dr., 68199 Mannheim, DE;
Steininger, Helmut, Dr., 67551 Worms, DE;
Schuster, Michael, 68163 Mannheim, DE; Wagner,
Daniel, Dr., 67098 Bad Dürkheim, DE; Merkel,
Peter, Kapellen, BE**

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Styrol-Butadien-Blockcopolymermischungen für Schrumpffolien**

(57) Zusammenfassung: Eine Mischung, die

a) 5 bis 50 Gew.-% eines Blockcopolymeren A, welches ein oder mehrere Copolymerblöcke (B/S)_A aus jeweils 65 bis 95 Gew.-% vinylaromatischen Monomeren und 35 bis 5 Gew.-% Dienen und einer Glasübergangstemperatur Tg_A im Bereich von 40° bis 90°C, und

b) 95 bis 50 Gew.-% eines Blockcopolymeren B, welches mindestens einen Hartblock S aus vinylaromatischen Monomeren und ein oder mehrere Copolymerblöcke (B/S)_B aus jeweils 20 bis 60 Gew.-% vinylaromatischen Monomeren und 80 bis 40 Gew.-% Dienen und einer Glas-temperatur Tg_B im Bereich von -70° bis 0°C enthält,

c) 0 bis 45 Gew.-% eines von A und B verschiedenen Blockcopolymeren C oder Polystyrol enthält, sowie deren Verwendung zur Herstellung von Schrumpffolien und

d) 0 bis 6 Gew.-% eines Plastifizierungsmittels enthält, sowie deren Verwendung zur Herstellung von Schrumpffolien.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft eine Mischung, die

- a) 5 bis 50 Gew.-% eines Blockcopolymeren A, welches ein oder mehrere Copolymerblöcke $(B/S)_A$ aus jeweils 65 bis 95 Gew.-% vinylaromatischen Monomeren und 35 bis 5 Gew.-% Dienen und einer Glasübergangstemperatur Tg_A im Bereich von 40° bis 90°C enthält,
- b) 95 bis 50 Gew.-% eines Blockcopolymeren B, welches mindestens einen Hartblock S aus vinylaromatischen Monomeren und ein oder mehrere Copolymerblöcke $(B/S)_B$ aus jeweils 20 bis 60 Gew.-% vinylaromatischen Monomeren und 80 bis 40 Gew.-% Dienen und einer Glasübergangstemperatur Tg_B im Bereich von -70° bis 0°C enthält,
- c) 0 bis 45 Gew.-% eines von A und B verschiedenen Blockcopolymeren C oder Polystyrol enthält, sowie deren Verwendung zur Herstellung von Schrumpffolien und
- d) 0 bis 6 Gew.-% eines Plastifizierungsmittels.

Stand der Technik

[0002] Die Verwendung von Styrol-Butadien-Blockcopolymeren als hitzeschrumpfbare Folien ist beispielsweise aus EP-A 058 952 oder EP-A 436 225 bekannt. Die Folien werden in der Wärme bei ca. 60 bis 100°C auf bis zu über 500% gereckt und der gereckte Zustand nach Abkühlen auf Raumtemperatur fixiert. Nach der Verarbeitung zu Hülisen können diese bedruckt und beispielsweise über eine Flasche gestülpt werden und in einem Wärmetunnel bei ca. 70 bis 90°C wieder zusammenschrumpfen, wobei sich die Folie an die Flasche anschmiegt.

[0003] Schrumpffolien sollten bei der Anwendung in der Wärme nahezu auf die Ausgangsgröße schrumpfen, jedoch gleichzeitig eine hohe Lagerstabilität aufweisen, das heißt sie sollten bei Temperaturen um 20 bis 30°C keinen Schrumpf zeigen. Des weiteren sollten sie neben einer hohen Transparenz auch eine hohe Steifigkeit und Festigkeit aufweisen.

[0004] Die EP-A 852240 beschreibt Styrol-Butadien-Blockcopolymere, die nach der Orientierung in der Wärme eine verringerte spontane Schrumpfung bei 30°C aufweisen sollen.

[0005] Aufgabe der Erfindung war es, Styrol-Butadien-Blockcopolymere zu finden, die zu lagerstabilen, hitzeschrumpfbaren Folien mit hohem Schrumpfvormögen und hoher Steifigkeit/Festigkeit verarbeitet werden können. Des weiteren sollten die Folien auch nach dem Recken und Schrumpfen eine hohe Transparenz aufweisen.

[0006] Demgemäß wurde die oben genannte Mischung aus Blockcopolymeren gefunden.

[0007] Bevorzugt enthält die Mischung 20 bis 40 Gew.-% des Blockcopolymeren A, 80 bis 60 Gew.-% des Blockcopolymeren B und 0 bis 20 Gew.-% eines von A und B verschiedenen Blockcopolymeren C oder Polystyrol. Neben den Blockcopolymeren A, B und gegebenenfalls C kann die Mischung noch geringere Mengen an weiteren thermoplastischen Polymeren und 1 bis 6 Gew.-% üblicher Hilfsstoffe, wie Plastifizierungsmittel enthalten. Als Plastifizierungsmittel können 0 bis 6 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 4 Gew.-% eines homogen mischbaren Öls oder Ölgemisches, insbesondere Weißöl oder Dioktyl-Adipat oder deren Mischungen verwendet werden. Besonders gute Schrumpfwerte erhält man bei einem Weißölgehalt der Mischung von 2,5 bis 3,5 Gew.-%, bezogen auf die Mischung.

Blockcopolymer A:

[0008] Die Mischung enthält 5 bis 50 Gew.-% eines Blockcopolymeren A, welches ein oder mehrere Copolymerblöcke $(B/S)_A$ aus jeweils 65 bis 95 Gew.-% vinylaromatischen Monomeren und 35 bis 5 Gew.-% Dienen und einer Glasübergangstemperatur Tg_A im Bereich von 40° bis 90°C enthält

[0009] Die Glasübergangstemperatur des Copolymerblocks $(B/S)_A$ liegt bevorzugt im Bereich von 50 bis 70°C . Die Glasübergangstemperatur wird durch die Comonomerzusammensetzung beeinflusst und kann durch Differential Scanning Calorimetrie (DSC) oder Differential Thermal Analysis (DTA) bestimmt oder gemäß der Fox-Gleichung berechnet werden. Bevorzugt besteht der Copolymerblock $(B/S)_A$ aus 80 bis 90 Gew.-% Styrol und 10 bis 20 Gew.-% Butadien.

[0010] Bevorzugt werden Blockcopolymere A, welche ein oder mehrere Copolymerblöcke $(B/S)_A$ aus vinyla-

romatischen Monomeren und Dienen mit statistischer Verteilung enthalten. Diese können beispielsweise durch anionische Polymerisation mit Lithiumalkylen in Gegenwart von Randomizern wie Tetrahydrofuran oder Kaliumsalzen erhalten werden. Bevorzugt werden Kaliumsalze mit einem Verhältnis von anionischem Initiator zu Kaliumsalz im Bereich von 25:1 bis 60:1 verwendet. Dadurch kann gleichzeitig ein niedriger Anteil an 1,2-Verknüpfungen der Butadieneinheiten erreicht werden.

[0011] Bevorzugt liegt der Anteil der 1,2-Verknüpfungen der Butadieneinheiten im Bereich von 8 bis 15%, bezogen auf die Summe der 1,2-, 1,4-cis- und 1,4-trans-Verknüpfungen.

[0012] Besonders bevorzugt besteht das Blockcopolymer A aus einem einzigen Copolymerblock $(B/S)_A$ oder weist lineare Strukturen, wie $S-(B/S)_A$ oder $S-(B/S)_A-S$ auf, wobei S jeweils für einen Hartblock aus vinylaromatischen Monomeren steht. Ebenfalls bevorzugt sind Sternpolymere $[(B/S)_A]_n$ mit n Sternästen, die durch Kopplung mit einem n-funktionellen Kopplungsmittel oder durch Initiierung mit einem n-funktionellen Initiator zugänglich sind. Als Kopplungsmittel geeignet ist z.B. epoxidiertes Pflanzenöl wie epoxidiertes Leinsamen- oder Sojabohnenöl. Man erhält in diesem Fall Sterne mit 3 bis 5 Ästen. ebenfalls bevorzugt sind Sternblockcopolymere $[S-(B/S)_A]_n$.

[0013] Statistische Polymere $(B/S)_A$ können aber auch durch radikalische Polymerisation hergestellt werden

[0014] Die gewichtsmittlere Molmasse M_w des Copolymerblocks $(B/S)_A$ liegt in der Regel im Bereich von 50.000 bis 400.000 g/mol, bevorzugt im Bereich von 60.000 bis 200.000 g/mol, besonders bevorzugt im Bereich von 100.000 bis 160.000 g/mol. Für die Strukturen, wie $S-(B/S)_A$ oder $S-(B/S)_A-S$ liegt das gewichtsmittlere Molekulargewicht M_w für jeden Block S bevorzugt im Bereich von 15.000 bis 45.000 g/mol liegt. Bevorzugt bestehen die Blöcke S aus Styroleinheiten. Bei den anionisch hergestellten Polymeren erfolgt die Kontrolle der Molmasse über das Verhältnis von Monomer- zu Initiatormenge. Initiator kann aber auch mehrfach nach bereits erfolgter Monomerdosierung zugegeben werden, dann erhält man eine bi- oder multimodale Verteilung. Bei radikalisch hergestellten Polymeren wird M_w über die Polymerisationstemperatur und/oder den Zusatz von Reglern eingestellt.

Blockcopolymer B

[0015] Als Blockcopolymer B enthält die erfindungsgemäße Mischung 95 bis 50 Gew.-% eines Blockcopolymeren B, welches mindestens einen Hartblock S aus vinylaromatischen Monomeren und ein oder mehrere Copolymerblöcke $(B/S)_B$ aus jeweils 20 bis 60 Gew.-% vinylaromatischen Monomeren und 80 bis 40 Gew.-% Dienen und einer Glasübergangstemperatur T_g im Bereich von -70° bis 0°C , bevorzugt im Bereich von -65°C bis -20°C .

[0016] Als Blockcopolymere B eignen sich insbesondere steife Blockcopolymere, welche aus 60 bis 90 Gew.-% vinylaromatischen Monomeren und 10 bis 40 Gew.-% Dien, bezogen auf das gesamte Blockcopolymer, bestehen und aus überwiegend vinylaromatische Monomere, insbesondere Styrol enthaltende Hartblöcke S und Diene, wie Butadien und Isopren enthaltenden Weichblöcken B oder B/S aufgebaut sind. Besonders bevorzugt sind Blockcopolymere mit 70–80 Gew.-% Styrol und 20–30 Gew.-% Dien.

[0017] Die Copolymerblöcke $(B/S)_B$ des Blockcopolymeren B weisen bevorzugt eine statistischer Verteilung der vinylaromatischen Monomeren und Dienen auf.

[0018] Bevorzugte Blockcopolymere B weisen eine sternförmige Struktur mit mindestens zwei endständigen Hartblöcke S_1 und S_2 mit unterschiedlichem Molekulargewicht aus vinylaromatischen Monomeren auf, wobei der Anteil der Summe der Hartblöcke S mindestens 40 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Blockcopolymer B beträgt. Möglich sind auch lineare Strukturen oder lineare Strukturen, wie $(B/S)_B-S_2$ oder $S_1-(B/S)_B-S_2$. Bevorzugt weisen die entstandigen Blöcke S_1 eine zahlenmittlere Molmasse M_n im Bereich von 5.000 bis 30.000 g/mol und S_2 eine zahlenmittleren Molmasse M_n im Bereich von 35.000 bis 150.000 g/mol auf.

[0019] Bevorzugt sind polymodale Styrol-Butadien-Blockcopolymere mit endständigen Styrolblöcken, wie sie beispielsweise in DE-A 25 50 227 oder EP-A 0 654 488 beschrieben sind.

[0020] Besonders bevorzugt werden Blockcopolymere B mit mindestens zwei Hartblöcke S_1 und S_2 aus vinylaromatischen Monomeren und mindestens einem dazwischenliegenden, statistischen Weichblock $(B/S)_B$ aus vinylaromatischen Monomeren und Dienen, wobei der Anteil der Hartblöcke über 40 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Blockcopolymer beträgt und der 1,2-Vinylgehalt im Weichblock B/S unter 20 % beträgt, wie sie

in WO 00/58380 beschrieben sind.

[0021] Die erfindungsgemäßen Mischungen sind hoch transparent und eignen sich insbesondere zur Herstellung von Schrumpffolien. Sie sind lagerstabil und zeigen bei 40°C bis 50°C keinen nennenswerten Schrumpf. Im Bereich von 90 bis 100°C ist der Schrumpfgrad hoch, was eine flexible Anpassung an die Verarbeitungsbedingungen sowie das Umhüllen von stark bauchigen Formen ermöglicht.

Ausführungsbeispiel

Blockcopolymer A

[0022] Zur Herstellung der linearen Styrol-Butadien-Blockcopolymeren A2 bis A10 der Struktur B/S wurden Cyclohexan vorgelegt, bei 60°C mit jeweils 1,6 ml sec-Butyllithium (BuLi) austitriert und anschließend mit den in Tabelle 1 genannten Mengen an sec.-Butyllithium zur Initiierung und Kalium-tert.-Amylat (KTA) als Randomizer versetzt und auf 40°C abgekühlt. Polymerisiert wurde in zwei Portionen. Jeweils die Hälfte der in Tabelle 1 angegebenen Styrol- und Butadienmengen wurde gleichzeitig zugegeben und die Maximaltemperatur durch Gegenkühlen auf 75°C begrenzt. Danach wurden die lebenden Polymerketten durch Zugabe von Isopropanol terminiert, mit CO₂/Wasser angesäuert und eine Stabilisatorlösung zugegeben. Das Cyclohexan wurde im Vakuumtrockenschrank eingedampft.

[0023] Zur Herstellung des linearen Styrol-Butadien-Blockcopolymeren A1 mit der Struktur S-(B/S)-S erfolgte die Zugabe der Monomeren in drei Portionen, wobei jeweils vor und nach den gemeinsamen Styrol-Butadien-zugaben zur Polymerisation des mittleren (S/B)-Blockes jeweils 400 g Styrol zur Bildung der endständigen Styrolblöcke zugegeben und auspolymerisiert wurden. Ansonsten wurde wie zur Herstellung der Blockcopolymeren A2 bis A10 entsprechend den Angaben in Tabelle 1 verfahren.

[0024] Einsatzstoffe, Struktur und Molekulargewichte der Blockcopolymeren A1 bis A10 sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1: Struktur und Eigenschaften der Blockcopolymeren A1 bis A10

	Struktur	T _g [°C]	Cyclo- hexan [ml]	sec-BuLi 1,4 M [ml]	KTA 0,1175 M [ml]	Styrol [g]	Butadien [g]	Isopropanol [ml]	Mn (GPC)	Mw (GPC)
A1	S-S/B-S	50	4786	8,79	3,02	400 (S) 664 (S/B) 400 (S)	136 (SB)	1,41	122.000	146.000
A2	S/B	70	4786	19,05	6,55	1440	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

Blockcopolymer B:

[0025] Ein sternförmiges Blockcopolymer B1 (26 Gew.-% Butadien, 74 Gew.-% Styrol) mit statistischen Copolymerblöcken B/S wurde durch sequentielle anionische Polymerisation von Styrol und Butadien und anschließende Kopplung mit expoxidiertem Leinöl entsprechend Beispiel 15 aus WO 00/58380 hergestellt.

[0026] Die Blockcopolymermischungen B2 wurden nach den Angaben in Tabelle 2 durch sequentielle anioni-

sche Polymerisation mit zweifacher Initiator dosierung (sec.-Butyllithium BuLi) in Stufe 1 oder 2 bei einem Feststoffgehalt von ca. 30 Gew.-% in Cyclohexan bei Temperaturen im Bereich von 50–80°C hergestellt. Nach Beendigung der Polymerisation wurde mit Isopropanol abgebrochen und mit CO₂/Wasser angesäuert. Die Polymerisation wurde in Gegenwart von Kalium-tertiär-Amylat (KTA) bei einem molaren Lithium/Kalium-Verhältnis von 38/1 durchgeführt, um einen statistischen S/B-Copolymerblock zu erhalten. Die Blockcopolymeren wurden auf einem 16 mm Entgasungsextruder vom Lösungsmittel befreit.

[0027] Die erhaltenen Blockcopolymermischungen enthalten Blockcopolymere mit statistischen Copolymerblöcken der Struktur (I) $S_1-(B/S)_a-(B/S)_b-S_2$ mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von etwa 150.000 g/mol und der Struktur (II) $(B/S)_a-(B/S)_b-S_3$ mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von etwa 75.000 g/mol im molaren Verhältnis (I)/(II) entsprechend dem Initiatorverhältnis I_1/I_2 .

Tabelle 2:

Stufe	Dosierung	2
1	sec.-BuLi [mol]	25,65
	Styrol [kg]	1950
	KTA [mol]	1,012
2a	sec.-BuLi [mol]	12,82
	Butadien/Styrol [kg]	565/785
2b	Butadien/Styrol [kg]	685/415
3	Styrol	600
	I_1/I_2	2/1

Komponente C

[0028] Als Komponente C wurde Standardpolystyrol PS 158 K mit einem M_w von 270.000 und einem M_n von 103.000 der BASF Aktiengesellschaft eingesetzt.

Komponente D

[0029] Als Komponente D1 wurde medizinisches Weißöl mit einer Viskosität von 70 Centistokes bei 40°C, und als Komponente D2 Dioktyladipat (Plastomoll DOA der BASF Aktiengesellschaft) eingesetzt.

Mischungen M1 bis M22

[0030] Die Blockcopolymermischungen wurden jeweils durch Aufschmelzen der in Tabelle 5 angegebenen Gewichtsteile der Blockcopolymeren A1 bis A10 und 81 bzw. B2 (für M12) sowie der Komponenten C (Polystyrol PS 158 K) und D (Weißöl, und im Falle der Mischungen M9 bis M11 außerdem Dioktyladipat), im Extruder hergestellt und anschließend zu Folien gepresst.

Vergleichsversuche V1 bis V6

[0031] Die Mischungen wurden jeweils durch Aufschmelzen der in Tabelle 5 angegebenen Gewichtsteile der Blockcopolymeren B1 bzw. B2 (für V5) sowie der Komponenten C und D im Extruder hergestellt und anschließend zu Folien verpresst. Sie enthalten keine Blockcopolymeren A.

[0032] Die mechanischen Werte wie E-Modul, Spannung und Dehnung wurden nach ISO 527 bestimmt und sind in Tabelle 3 angegeben.

[0033] Die Folien wurden in 8 cm lange und 1 cm breite Streifen geschnitten und in einer Zugmaschine bei 80°C bis nahe der im Vorversuch ermittelten Reißdehnung gereckt und im gereckten Zustand auf 23°C abgekühlt. Die Schrumpfwerte wurden gemäß Tabelle 4 nach 10 sec im Wasserbad bei 90°C ermittelt. Gemäß Tabelle 6 wurden auch vollständige Schrumpfkurven ermittelt. Hierzu wurde die Folie entsprechend einem ein-

heitlichen Reckgrad von 4,5 (3,5 im Falle von V5) gereckt und dann der Schrumpf S in 10-Grad-Intervallen bestimmt.

Tabelle 3:

Mischung	E-Modul [N/mm ²]	Spannung [N/mm ²] bei			Dehnung [%] bei		
		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 = Streckspannung;

Fmax = Maximalspannung;

FR = Reißspannung

Tabelle 4:

Mischung	Reckgrad		Schrumpf (bei 90°C)	
	Max.	Nach Schrumpf	Max	Bei Reckgrad 4,5
M3	6,1	2,1	65	58
M4	5,3	2,1	60	57
M5	5,0	2,2	55	54
M6	5,3	2,1	61	60
M7	5,9	2,7	55	50

Tabelle 5: Zusammensetzung und Schrumpfverhalten der Mischungen

Mischung	Blockco- polymer A	Teile A	Teile B1	Teile B2	Teile C	Teile D1	Teile D2	S (40°C)	S (50°C)	S (60°C)	S (70°C)	S (80°C)	S (90°C)	S (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%
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%
M17	A8/A9 (1:2)	29	67,96			3,04		0%	1%	5%	20%	39%	56%	65%
M18	A8/A9 (1:1)	29	67,96			3,04		0%	1%	5%	18%	38%	57%	65%

Mischung	Blockco- polymer A	Teile A	Teile B1	Teile B2	Teile C	Teile D1	Teile D2	S (40°C)	S (50°C)	S (60°C)	S (70°C)	S (80°C)	S (90°C)	S (100°C)
M19	A8/A9 (2:1)	29	67,96			3,04		0%	0%	4%	16%	37%	57%	66%
M20	A8/A10 (1:2)	29	67,96			3,04		0%	1%	9%	24%	42%	61%	68%
M21	A8/A10 (1:1)	29	67,96			3,04		0%	1%	8%	21%	41%	61%	68%
M22	A8/A10 (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%
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%

Patentansprüche

1. Mischung enthaltend

a) 5 bis 50 Gew.-% eines Blockcopolymeren A, welches ein oder mehrere Copolymerblöcke (B/S)_A aus jeweils 65 bis 95 Gew.-% vinylaromatischen Monomeren und 35 bis 5 Gew.-% Dienen und einer Glasübergangstemperatur Tg_A im Bereich von 40° bis 90°C enthält,

- b) 95 bis 50 Gew.-% eines Blockcopolymeren B, welches mindestens einen Hartblock S aus vinylaromatischen Monomeren und ein oder mehrere Copolymerblöcke $(B/S)_B$ aus jeweils 20 bis 60 Gew.-% vinylaromatischen Monomeren und 80 bis 40 Gew.-% Dien und einer Glasübergangstemperatur T_{gB} im Bereich von -70° bis 0°C enthält,
- c) 0 bis 45 Gew.-% eines von A und B verschiedenen Blockcopolymeren C oder Polystyrol und
- d) 0 bis 6 Gew.-% eines Plastifizierungsmittels.

2. Mischung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie

- a) 20 bis 40 Gew.-% des Blockcopolymeren A,
- b) 80 bis 60 Gew.-% des Blockcopolymeren B und
- c) 0 bis 20 Gew.-% eines von A und B verschiedenen Blockcopolymeren C oder Polystyrol enthält.

3. Mischung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Copolymerblock $(B/S)_A$ des Blockcopolymeren A eine zahlenmittlere Molmasse M_n im Bereich von 50.000 bis 150.000 g/mol aufweist.

4. Mischung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Copolymerblock $(B/S)_A$ des Blockcopolymeren A eine Glasübergangstemperatur im Bereich von 50° bis 70°C aufweist.

5. Mischung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Blockcopolymer A aus einem Copolymerblock $(B/S)_A$ besteht.

6. Mischung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Blockcopolymer A die Struktur $S-(B/S)_A-S$ aufweist, wobei S für einen Hartblock aus vinylaromatischen Monomeren steht.

7. Mischung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Copolymerblöcke $(B/S)_A$ und $(B/S)_B$ der Blockcopolymeren A und B eine statistischer Verteilung der vinylaromatischen Monomeren und Dien aufweisen.

8. Mischung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Blockcopolymer B eine sternförmige Struktur mit mindestens zwei endständigen Hartblöcken S_1 und S_2 mit unterschiedlichem Molekulargewicht aus vinylaromatischen Monomeren aufweist und der Anteil der Summe der Hartblöcke S mindestens 40 Gew.-%, bezogen auf das gesamte sternförmige Blockcopolymer B, beträgt.

9. Mischung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass das sternförmigen Blockcopolymeren B endständige Blöcke S_1 mit einer zahlenmittleren Molmasse M_n im Bereich von 5.000 bis 30.000 g/mol und S_2 mit einer zahlenmittleren Molmasse M_n im Bereich von 35.000 bis 150.000 g/mol aufweist.

10. Verwendung der Mischung nach einem der Ansprüche 1 bis 9 zur Herstellung von Schrumpffolien.

11. Schrumpffolie, hergestellt aus einer Mischung nach einem der Ansprüche 1 bis 9.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen