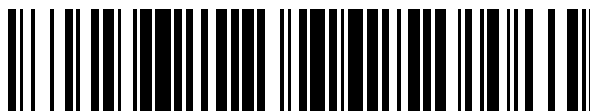


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 378 904**

51 Int. Cl.:  
**B32B 27/18** (2006.01)  
**B32B 27/30** (2006.01)  
**B32B 27/08** (2006.01)  
**C08J 5/18** (2006.01)  
**C08L 25/14** (2006.01)  
**C08L 53/02** (2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **07859694 .7**  
96 Fecha de presentación: **30.11.2007**  
97 Número de publicación de la solicitud: **2093251**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **26.08.2009**

54 Título: **Películas termorretráctiles fotoluminiscentes**

30 Prioridad:  
**08.12.2006 JP 2006331920**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**19.04.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**19.04.2012**

73 Titular/es:  
**GUNZE LIMITED**  
**1, ZEZE AONO-CHO**  
**AYABE-SHI, KYOTO 623-8511, JP**

72 Inventor/es:  
**MARUO, Masaharu;**  
**MORIKAWA, Akira;**  
**OHNO, Naoki y**  
**TANAKA, Tadayoshi**

74 Agente/Representante:  
**Curell Aguilá, Mireia**

ES 2 378 904 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

Películas termorretráctiles fotoluminiscentes.

**Campo técnico**

5 La presente invención se refiere a una película a base de estireno termorretráctil que comprende un agente de avivado fluorescente.

**Técnica anterior**

10 En los últimos años, junto con la proliferación de bebidas en botellas de PET, los fabricantes de bebidas han vendido una gran variedad de productos. Estos productos en botellas de PET están decorados con etiquetas centradas en el diseño con el fin de diferenciarlas claramente de otras marcas, mejorando su imagen entre los consumidores, etc. Para las etiquetas de este tipo, se utilizan ampliamente películas contraíbles a base de poliestireno. Con frecuencia se envuelven alrededor del cuerpo del envase durante la producción de las bebidas en botellas de PET. Recientemente, también han empezado a utilizarse etiquetas transparentes e incoloras (etiquetas transparentes e incoloras se refieren a aquéllas en las que sólo se imprimen patrones, en vez de aquéllas en las que se realiza la impresión de sólidos completos) desde un punto de vista del diseño, por ejemplo, aprovechando el color del contenido. Habitualmente, se comprueba la aplicación correcta de una etiqueta utilizando una máquina de inspección de etiquetas. Más específicamente, se confirma la posición de una etiqueta impresa mediante una cámara CCD, etc. Sin embargo, cuando se aplican etiquetas transparentes e incoloras, es difícil confirmar la posición de la etiqueta, provocando problemas en línea.

Documento de patente 1: publicación de patente japonesa no examinada nº 1996-80567

20 El documento EP 0 979 722 A1 da a conocer una película termorretráctil a baja temperatura para el etiquetado que comprende al menos una capa de una resina termoplástica, en cuyo diagrama de correlación que muestra la relación entre el porcentaje de termocontracción Y a 80°C en una dirección y el tiempo de termocontracción t ( $1 \leq t \leq 5$ ), el gradiente Y' está en una zona entre los gradientes que satisfacen las ecuaciones 1 y 2 y el porcentaje de termocontracción Y está en una zona entre los porcentajes de termocontracción que satisfacen las ecuaciones 3 y 4:

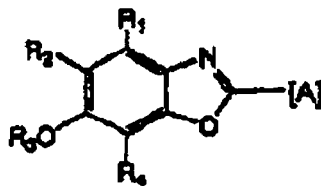
$$\text{Ecuación 1 } Y' = -1,05t^2 + 12,05t$$

$$\text{Ecuación 2 } Y' = -0,30t^2 + 2,90t$$

$$\text{Ecuación 3 } Y = -1,05t^2 + 12,05t + 40$$

$$\text{Ecuación 4 } Y = -0,30t^2 + 2,90t + 9$$

30 El documento EP 1 178 076 A1 da a conocer una cubierta de lámpara fluorescente que comprende una resina transparente que contiene un agente de avivado fluorescente de modo que corte el 90% o más de los rayos de 410 nm o menos, en la que el agente de avivado fluorescente está representado por la siguiente fórmula (I):



35 en la que R<sup>1</sup> y R<sup>4</sup> representa cada uno un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo o un grupo alcoxilo; R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> representa cada uno un grupo alquilo; y [A] representa un grupo arilo sustituido o etenilo sustituido.

**Descripción de la invención**Problemas que van a resolverse mediante la invención

40 Un objetivo principal de la presente invención es proporcionar una película a base de estireno termorretráctil que hace posible, incluso cuando la película es transparente e incolora, comprobar fácilmente si se aplica correctamente la película sobre una botella de bebida, etc. como etiqueta.

Medios para resolver el problema

Los presentes inventores llevaron a cabo una intensa investigación para resolver el problema descrito anteriormente, y lograron una película a base de estireno termorretráctil que hace posible, incluso cuando la película es transparente e incolora, comprobar fácilmente si se aplica correctamente la película como etiqueta, mezclando un agente de

avivado fluorescente en una resina que forma una película termoretráctil. La presente invención se obtuvo con estudios adicionales basados en este hallazgo.

La presente invención proporciona una película a base de estireno termoretráctil descrita a continuación.

Punto 1. Una película a base de estireno termoretráctil que presenta al menos una capa que comprende:

- 5 una resina a base de estireno que comprende un copolímero b1 del 98 al 40% en peso de hidrocarburo vinil-aromático y del 2 al 60% en peso de éster de ácido carboxílico insaturado alifático, y/o un copolímero de bloque b2 del 70 al 85% en peso de hidrocarburo vinil-aromático y del 15 al 30% en peso de hidrocarburo diénico conjugado; y un agente de avivado fluorescente en una cantidad de 100 a 2.000 ppm en peso con respecto al peso total de la resina a base de estireno.

- 10 Punto 2. La película según el punto 1, en la que se mezcla la resina a base de estireno con de 0,8 a 2,5 partes en peso de una resina de poliestireno de alto impacto, y de 0,02 a 0,15 partes en peso de partículas finas orgánicas que presentan un diámetro medio de partícula de 0,5 a 5 µm, con respecto a 100 partes en peso de la resina a base de estireno.

- 15 Punto 3. Una película a base de estireno termoretráctil que presenta al menos tres capas que incluyen capas delantera y trasera (A) y una capa de núcleo (B), en la que la capa de núcleo (B) comprende la película a base de estireno termoretráctil del punto 1 ó 2, y las capas delantera y trasera (A) comprenden un copolímero de bloque del 75 al 90% en peso de hidrocarburo vinil-aromático y del 10 al 25% en peso de hidrocarburo diénico conjugado.

- 20 Punto 4. Una película a base de estireno termoretráctil que presenta al menos las tres capas según el punto 3, en la que cada una de las capas delantera y trasera (A) comprende además, con respecto a 100 partes en peso de una resina que forma cada una de las capas delantera y trasera (A), de 0,8 a 2,5 partes en peso de una resina de poliestireno de alto impacto y de 0,02 a 0,15 partes en peso de partículas finas orgánicas que presentan un diámetro medio de partícula de 0,5 a 5 µm.

Punto 5. Un procedimiento para confirmar la aplicación de una película sobre un envase, que comprende las etapas siguientes:

- 25 irradiar la película según uno cualquiera de los puntos 1 a 4 aplicada sobre el envase con UV; y detectar la emisión de luz procedente de la película.

Punto 6. Un envase sobre el que se aplica la película según uno cualquiera de los puntos 1 a 4.

Punto 7. Un procedimiento de producción de una película a base de estireno termoretráctil multicapa que presenta capas delantera y trasera (A) y una capa de núcleo (B), que comprende las etapas siguientes:

- 30 moldear por extrusión un copolímero de bloque de un hidrocarburo vinil-aromático y un hidrocarburo diénico conjugado para formar las capas delantera y trasera (A), un copolímero b1 y/o un copolímero b2, y un agente de avivado fluorescente para formar la capa de núcleo (B), realizándose el moldeo por extrusión de tal manera que el copolímero de bloque forme las capas delantera y trasera, y el copolímero b1 y/o el copolímero b2, y el agente de avivado fluorescente formen la capa de núcleo (B);

- 35 y estirar el producto extruido en el que el copolímero es del 98 al 40% en peso de hidrocarburo vinil-aromático y del 2 al 60% en peso de éster de ácido carboxílico insaturado alifático, y el copolímero b2 es del 70 al 85% en peso de hidrocarburo aromático y del 15 al 30% en peso de hidrocarburo diénico conjugado.

#### Efecto de la invención

- 40 La característica de la película a base de estireno termoretráctil de la presente invención es contener un agente de avivado fluorescente, que hace la película fluorescente mediante irradiación con UV. Por ejemplo, utilizando una película de este tipo como etiqueta para una botella para bebidas, puede confirmarse fácilmente si se aplica correctamente la etiqueta sobre la botella mediante irradiación con UV, incluso cuando la etiqueta es transparente e incolora.

#### **Breve descripción de los dibujos**

- 45 La figura 1 ilustra esquemáticamente un aparato utilizado para la evaluación de la emisión de fluorescencia.

#### **Mejor modo de poner en práctica la invención**

##### Película a base de estireno termoretráctil

Una característica de la película a base de estireno termoretráctil de la presente invención es que contiene un agente de avivado fluorescente. La película puede adoptar la forma de una película de una sola capa o una película

multicapa. La película de la presente invención se explica a continuación.

#### 1. Película de una sola capa

La película a base de estireno termoretráctil de la presente invención puede conformarse para dar una película de una sola capa añadiendo un agente de avivado fluorescente a un copolímero b1 (un copolímero del 98 al 40% en peso de hidrocarburo vinil-aromático y del 2 al 60% en peso de éster de ácido carboxílico insaturado alifático) y/o un copolímero b2 (un copolímero de bloque del 70 al 85% en peso de hidrocarburo vinil-aromático y del 15 al 30% en peso de hidrocarburo diénico conjugado), y luego conformando la mezcla para dar una forma de película. El copolímero b1 o b2 puede mezclarse adicionalmente con, según se requiera, partículas finas orgánicas y/o una resina de poliestireno de alto impacto con el fin de que haya una resistencia a la adherencia de contacto mejorada.

#### 10 (i) Copolímero b1

Copolímero de hidrocarburo vinil-aromático y éster de ácido carboxílico insaturado alifático

Los ejemplos de hidrocarburos vinil-aromáticos que pueden utilizarse en la capa de la película de la presente invención incluyen estireno, o-metilestireno, p-metilestireno, 2,4-dimetilestireno, 2,5-dimetilestireno,  $\alpha$ -metilestireno; se prefiere estireno.

15 Además, los ejemplos de ésteres de ácido carboxílico insaturado alifático que pueden utilizarse incluyen (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de butilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo, (met)acrilato de laurilo, (met)acrilato de estearilo. En la presente memoria, el (met)acrilato mencionado anteriormente se refiere a acrilato y/o metacrilato. Un éster de ácido carboxílico insaturado alifático preferible es (met)acrilato de butilo.

20 Entre los copolímeros de un hidrocarburo vinil-aromático de este tipo y un éster de ácido carboxílico insaturado alifático de este tipo, una combinación preferible es, por ejemplo, la combinación de estireno y acrilato de butilo.

Puede utilizarse solo un copolímero de un hidrocarburo vinil-aromático y un éster de ácido carboxílico insaturado alifático tal como se describió anteriormente. Alternativamente, también puede utilizarse una combinación de dos o más clases de copolímeros de un hidrocarburo vinil-aromático y un éster de ácido carboxílico insaturado alifático que presentan diferentes composiciones. Más específicamente, puede utilizarse una combinación de dos o más clases de copolímeros que presentan diferentes proporciones de hidrocarburo vinil-aromático y éster de ácido carboxílico insaturado alifático, y también pueden utilizarse dos o más clases de copolímeros que presentan diferentes combinaciones de hidrocarburo vinil-aromático y éster de ácido carboxílico insaturado alifático.

La MFR del copolímero b1 (temperatura: 200°C, carga: 49,03 N) es de 2 a 15 g/10 min., y preferiblemente de 4 a 9 g/10 min.

30 El contenido en hidrocarburo vinil-aromático en el copolímero b1 es del 98 al 40% en peso, preferiblemente del 95 al 75% en peso, y más preferiblemente del 85 al 75% en peso. El contenido en éster de ácido carboxílico insaturado alifático es del 2 al 60% en peso, preferiblemente del 5 al 25% en peso y más preferiblemente del 15 al 25% en peso.

35 Cuando el contenido en hidrocarburo vinil-aromático es del 40% en peso o más, la temperatura de reblandecimiento Vicat del copolímero b1 no disminuye, proporcionando resistencia a la contracción natural a la película de la presente invención. Cuando el contenido en hidrocarburo vinil-aromático es del 98% en peso o menos, la temperatura de reblandecimiento Vicat del copolímero b1 no aumenta de manera excesiva, proporcionando una excelente capacidad de contracción, especialmente capacidad de contracción a baja temperatura, a una película.

#### (ii) Copolímero b2

40 Copolímero de bloque de hidrocarburo vinil-aromático e hidrocarburo diénico conjugado

Los ejemplos de hidrocarburos vinil-aromáticos son los mismos que en el copolímero b1. Por ejemplo, puede utilizarse estireno, o-metilestireno, p-metilestireno, 2,4-dimetilestireno, 2,5-dimetilestireno,  $\alpha$ -metilestireno; se prefiere estireno.

45 Los ejemplos de hidrocarburos diénicos conjugados incluyen 1,3-butadieno, 2-metil-1,3-butadieno (isopreno), 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 1,3-pentadieno, 1,3-hexadieno; se prefiere 1,3-butadieno o isopreno.

Puede utilizarse solo un copolímero de bloque de un hidrocarburo vinil-aromático y un hidrocarburo diénico conjugado tal como se describió anteriormente. Alternativamente, también puede utilizarse una combinación de dos o más clases de copolímeros de bloque de un hidrocarburo vinil-aromático y un hidrocarburo diénico conjugado que presentan diferentes composiciones. Más específicamente, puede utilizarse una combinación de dos o más clases de copolímeros de bloque que presentan diferentes proporciones de hidrocarburo vinil-aromático e hidrocarburo diénico conjugado; también pueden utilizarse dos o más clases de copolímeros de bloque que presentan diferentes combinaciones de hidrocarburo vinil-aromático e hidrocarburo diénico conjugado.

Entre los copolímeros de un hidrocarburo vinil-aromático de este tipo y un hidrocarburo diénico conjugado de este tipo, una combinación preferible es, por ejemplo, la combinación de estireno y 1,3-butadieno.

La MFR del copolímero b2 (temperatura: 200°C, carga: 49,03 N) es de 2 a 15 g/10 min., y preferiblemente de 4 a 9 g/10 min.

- 5 El contenido en hidrocarburo vinil-aromático en el copolímero b2 es del 70 al 85% en peso, y preferiblemente del 75 al 80% en peso. El contenido en hidrocarburo diénico es del 15 al 30% en peso, y preferiblemente del 20 al 25% en peso.

10 Un contenido en hidrocarburo vinil-aromático del 70% en peso o más potencia la rigidez y resistencia a la contracción natural de la película; y un contenido del 85% en peso o menos no disminuye la resistencia al impacto ni la contracción térmica. Por tanto, es deseable un contenido dentro de un intervalo de este tipo.

15 La película de una sola capa a base de estireno termoretráctil de la presente invención puede conformarse a través de la utilización de o bien el copolímero b1 o b2 solo, o bien la utilización combinada de ambos. Un copolímero de un hidrocarburo vinil-aromático y un éster de ácido carboxílico insaturado alifático tal como se describió anteriormente (copolímero b1) proporcionan rigidez y resistencia a la contracción natural a la película. Sin embargo, un copolímero de este tipo es duro y frágil, y puede ser escasa la resistencia al impacto resultante. Por tanto, con el fin de proporcionar una resistencia al impacto suficiente a la película de la presente invención, el copolímero b1 se utiliza preferiblemente en combinación con un copolímero de bloque de un hidrocarburo vinil-aromático y un hidrocarburo diénico conjugado (copolímero b2). Esto hace posible obtener una película que presenta alta rigidez, excelente resistencia a la contracción natural y excelente resistencia a la rotura.

20 Cuando se utiliza en combinación, la proporción de los copolímeros b1 y b2 no está limitada siempre que pueda lograrse el efecto de la presente invención. Generalmente, la cantidad del copolímero b2 es de 0,05 a 10 partes en peso, preferiblemente de 0,1 a 5 partes en peso, y más preferiblemente de 0,2 a 2 partes en peso, con respecto a 1 parte en peso de copolímero b1.

(iii) Agente de avivado fluorescente

25 Cuando se utiliza la película a base de estireno termoretráctil de la presente invención como etiqueta transparente aplicada sobre un envase de bebida, un agente de avivado fluorescente contenido en la película hace posible confirmar fácilmente la aplicación de la etiqueta en el envase mediante irradiación con UV.

30 El agente de avivado fluorescente utilizado en la presente invención puede seleccionarse de aquéllos que se conocen bien, según sea apropiado. Los ejemplos incluyen 2,5-bis(5-t-butilbenzoxazol-2-il)tiofeno, 9,4'-bis(benzoxazol-2-il)estilbeno; se prefiere 2,5-bis(5-t-butilbenzoxazol-2-il)tiofeno. También pueden utilizarse agentes de avivado fluorescentes disponibles comercialmente. Los ejemplos incluyen UVITEX OB (fabricado por Ciba specialty Chemicals Inc.), Kayalight (fabricado por Nippon Kayaku Co., Ltd.).

35 El contenido en agente de avivado fluorescente en la película de la presente invención es de 100 a 2.000 ppm en peso, preferiblemente de 300 a 1.500 ppm en peso, y más preferiblemente de 400 a 1.200 ppm en peso, basado en el peso total de la resina a base de estireno. Cuando el contenido en agente de avivado fluorescente es inferior al intervalo anterior, la emisión de luz es pequeña, haciendo que la detección de la emisión de luz en la línea de producción real sea difícil. Aunque, cuando el contenido es demasiado grande, la emisión de luz se produce incluso en respuesta a lámparas fluorescentes y rayos ultravioletas contenidos en la luz natural, disminuyendo el valor comercial de la película.

40 (iv) Poliestireno de alto impacto

Puede mezclarse el copolímero b1 o b2 con un poliestireno de alto impacto, según se requiera.

45 Los ejemplos del poliestireno de alto impacto que puede utilizarse en la presente invención incluyen caucho de estireno-butadieno obtenido mediante polimerización de injerto de estireno y butadieno (polímero de injerto de estireno-butadieno); y una resina obtenida disolviendo caucho de polibutadieno en un monómero de estireno, seguido por polimerización en masa, polimerización en disolución, polimerización en suspensión o simple mezclado mecánico de los polímeros obtenidos. También pueden utilizarse productos disponibles comercialmente tales como Toyo Styrol E640 (fabricado por Toyo Styrene Co., Ltd.) y PSJ-poliestireno H6872 (fabricado por PS Japan Corporation). Generalmente, el poliestireno de alto impacto presenta una estructura bifásica de una fase de poliestireno y una fase de caucho, una denominada estructura de mar-isla, en la que una fase de caucho está dispersa en una fase de poliestireno.

50 El diámetro de la partícula de la fase de caucho dispersa en la fase de poliestireno es preferiblemente de 1 a 3 µm, y más preferiblemente de 2 a 2,5 µm. Cuando el diámetro de partícula de la fase de caucho es superior a 1 µm o más, se modifica la superficie de la película, reduciéndose de ese modo la probabilidad de adherencia de contacto y problemas similares. Cuando el diámetro de partícula de la fase de caucho es de 3 µm o menos, es más probable que se produzcan defectos debidos de la falta de suministro de tinta durante el proceso de impresión.

55

La MFR del poliestireno de alto impacto utilizado en la presente invención (temperatura: 200°C, carga: 49,03 N) es preferiblemente de 1,5 a 10 g/10 min., y más preferiblemente de 2 a 8 g/10 min.

5 En la presente invención, el contenido en poliestireno de alto impacto es de 0,8 a 2,5 partes en peso, preferiblemente de hasta 2 partes en peso, y más preferiblemente de 1 a 1,8 partes en peso, por 100 partes en peso del copolímero b1 y/o el copolímero b2. Un contenido en poliestireno de alto impacto de 0,8 partes en peso o más reduce la probabilidad de adherencia de contacto entre las superficies de la película, y un contenido de 2,5 partes en peso o menos no disminuye la transparencia de la película. Por tanto, es deseable un contenido dentro de un intervalo de este tipo.

(v) Partículas finas orgánicas

10 El copolímero b1 o b2 puede contener además partículas finas orgánicas, según se requiera.

Los ejemplos de partículas finas orgánicas que pueden utilizarse incluyen poli(metacrilato de metilo), poliestireno, copolímero de metacrilato de metilo-estireno; se prefiere copolímero de metacrilato de metilo-estireno. Estas partículas finas orgánicas pueden utilizarse individualmente o en combinación de dos o más. En la presente invención, las partículas finas orgánicas pueden ser o bien un producto reticulado o bien un producto no reticulado.  
15 También pueden utilizarse en la presente invención partículas finas orgánicas disponibles comercialmente. Los ejemplos de las mismas incluyen Ganzpearl (fabricado por Ganz Chemical Co. Ltd.), Art Pearl (fabricado por Negami Chemical Industrial Co., Ltd.)

20 El diámetro medio de partícula de las partículas finas orgánicas utilizadas en la presente invención es de 0,5 a 5 µm, y preferiblemente de 1 a 4 µm. Un diámetro medio de partícula de 0,5 µm o más proporciona excelentes efectos para mejorar la lubricidad y la resistencia a la adherencia de contacto, y un diámetro medio de partícula de 5 µm o menos reduce la probabilidad de falta de suministro de tinta durante el proceso de impresión. Por tanto, es deseable un diámetro medio de partícula dentro de un intervalo de este tipo. En la presente invención, también puede utilizarse una combinación de partículas finas orgánicas que presentan diferentes diámetros.

25 El contenido en partículas finas orgánicas es de 0,02 a 0,15 partes en peso, preferiblemente de 0,04 a 0,12 partes en peso, y más preferiblemente de 0,05 a 0,12 partes en peso, por 100 partes en peso del copolímero b1 y/o el copolímero b2. Un contenido en partículas finas orgánicas de 0,02 partes en peso o más proporciona excelentes efectos para mejorar la lubricidad y la resistencia a la adherencia de contacto, y un contenido de 0,15 partes en peso o menos no disminuye la transparencia de la película. Por tanto, es deseable un contenido dentro de un intervalo de este tipo.

30 (vi) Otros componentes

Además de estos componentes (i) a (v), la película a base de estireno termorretráctil de la presente invención puede contener un elastómero termoplástico, lubricante, agente antiestático u otros aditivos conocidos, con el fin de potenciar la resistencia al impacto, la lubricidad, las propiedades antiestáticas y otras propiedades.

35 La película a base de estireno termorretráctil de la presente invención puede conformarse para dar una película de una sola capa utilizando un procedimiento común para estirar adecuadamente una composición que contiene los componentes mencionados anteriormente. El procedimiento de estiraje no está limitado; sin embargo, es preferible utilizar una rama tensora.

El grosor de la película a base de estireno termorretráctil de una sola capa de la presente invención es de 20 a 80 µm, preferiblemente de 30 a 70 µm, y más preferiblemente de 40 a 60 µm.

## 40 2. Película multicapa

Cuando la película a base de estireno termorretráctil de la presente invención se conforma para dar una película multicapa, la película multicapa presenta al menos tres capas que incluyen la película de una sola capa mencionada anteriormente como una capa de núcleo (B), y capas delantera y trasera (A) descritas posteriormente. A continuación, se explican los componentes que forman las capas delantera y trasera.

45 (1) Capas delantera y trasera (A)

Las capas delantera y trasera (A) se forman de un copolímero de bloque de un hidrocarburo vinil-aromático y un hidrocarburo diénico conjugado.

(i) Copolímero de bloque de hidrocarburo vinil-aromático e hidrocarburo diénico conjugado

50 Los ejemplos de hidrocarburos vinil-aromáticos que pueden utilizarse en la presente invención incluyen estireno, o-metilestireno, p-metilestireno, 2,4-dimetilestireno, 2,5-dimetilestireno, α-metilestireno, se prefiere estireno.

Los ejemplos de hidrocarburos diénicos conjugados que pueden utilizarse incluyen 1,3-butadieno, 2-metil-1,3-butadieno (isopreno), 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 1,3-pentadieno, 1,3-hexadieno; se prefiere 1,3-butadieno o isopreno.

Entre los copolímeros de bloque de un hidrocarburo vinil-aromático de este tipo y un hidrocarburo diénico conjugado de este tipo, una combinación preferible es, por ejemplo, la combinación de estireno y 1,3-butadieno.

Puede utilizarse solo un copolímero de un hidrocarburo vinil-aromático y un hidrocarburo diénico conjugado tal como se describió anteriormente. Alternativamente, también puede utilizarse una combinación de dos o más clases de copolímeros de un hidrocarburo vinil-aromático y un hidrocarburo diénico conjugado que presentan diferentes composiciones. Más específicamente, puede utilizarse una combinación de dos o más clases de copolímeros de bloque que presenta diferentes proporciones de hidrocarburo vinil-aromático e hidrocarburo diénico conjugado, y también pueden utilizarse dos o más clases de copolímeros de bloque que presentan diferentes combinaciones de hidrocarburo vinil-aromático e hidrocarburo diénico conjugado.

El contenido en hidrocarburo vinil-aromático en un copolímero de bloque de este tipo es del 75 al 90% en peso, preferiblemente del 80 al 90% en peso, y más preferiblemente del 80 al 85% en peso. El contenido en hidrocarburo diénico conjugado en el copolímero de bloque es del 10 al 25% en peso, preferiblemente del 10 al 20% en peso, y más preferiblemente del 15 al 20% en peso. Un contenido en hidrocarburo vinil-aromático del 75% en peso o más reduce la probabilidad de adherencia de contacto durante el calentamiento de la película, y un contenido del 90% en peso o menos no disminuye la contracción térmica. Por tanto, es deseable un contenido dentro de un intervalo de este tipo.

La MFR del copolímero de bloque (temperatura: 200°C, carga: 49,03N) es de 2 a 15 g/10 min., y preferiblemente de 4 a 9 g/10 min.

En las capas delantera y trasera (A), puede mezclarse el copolímero de bloque mencionado anteriormente con partículas finas orgánicas y/o poliestireno de alto impacto. Las partículas finas orgánicas y el poliestireno de alto impacto que van a añadirse a las capas delantera y trasera (A) son tal como se describieron en (iv) y (v) de la Sección 1 anterior bajo el encabezado "Película de una sola capa". Los contenidos de partículas finas orgánicas y poliestireno de alto impacto pueden determinarse con referencia a los del copolímero b2. En la película multicapa de la presente invención, los constituyentes, la cantidad de cada constituyente, etc., de la capa de núcleo (B) son tal como se describieron anteriormente con respecto a la película de una sola capa. Cuando la película de la presente invención se conforma para dar una película multicapa, es preferible añadir partículas finas orgánicas y poliestireno de alto impacto a las capas delantera y trasera (A), en vez de a la capa de núcleo (B).

Un ejemplo típico de la película multicapa de la presente invención incluye capas delantera y trasera (A) y una capa de núcleo (B), y presenta una estructura de capa (A)/capa (B)/capa (A). Según otras realizaciones de la presente invención, la película puede incluir una capa intermedia (C) además de las capas (A) y (B), y presentan una estructura de cinco capas de capa (A)/capa (C)/capa (B)/capa (C)/capa (A) o capa (A)/capa (B)/capa (C)/capa (B)/capa (A). En la presente memoria, para una capa (C) de este tipo, pueden utilizarse un homopolímero de estireno (GPPS), un producto de hidrogenación de copolímero de bloque de dieno conjugado-estireno (SEBS, SIBS, etc.), una mezcla de las resinas que forman las capas A y B.

El grosor total de la película a base de estireno termorretráctil multicapa de la presente invención es de 30 a 70  $\mu\text{m}$ , preferiblemente de 35 a 65  $\mu\text{m}$ , y más preferiblemente de 40 a 60  $\mu\text{m}$ . Cada una de las capas delantera y trasera (A) presenta un grosor de 2,7 a 10  $\mu\text{m}$ , y preferiblemente de 3,2 a 9,2  $\mu\text{m}$ ; y la capa de núcleo (B) presenta un grosor de 20 a 49  $\mu\text{m}$ , y preferiblemente de 23,4 a 45  $\mu\text{m}$ . La razón de grosor de la capa de núcleo (B) con respecto a cualquiera de las capas delantera y trasera (A) es tal que, siempre que el grosor de la capa delantera o trasera (A) sea de 1, el de la capa de núcleo (B) es de 2 a 9, preferiblemente de 4 a 9, y más preferiblemente de 5 a 9. El grosor de la capa intermedia (C) puede determinarse adecuadamente basándose en el grosor total de la película y cada grosor de la capa delantera y trasera (A) y la capa de núcleo (B).

Con el fin de impedir que la película se ondule, etc., el grosor de las capas delantera y trasera (A) es preferiblemente el mismo.

La película a base de estireno termorretráctil de la presente invención, en forma tanto de una película de una sola capa como de una película multicapa, presenta propiedades de contracción tal como se describen a continuación. Cuando se sumerge la película en agua caliente a 70°C durante 10 segundos, el porcentaje de contracción en la dirección de contracción principal es del 10 al 30%; cuando se sumerge en agua hirviendo durante 10 segundos, el porcentaje de contracción en la dirección de contracción principal es de 65 al 80%. Las propiedades de contracción deseadas difieren dependiendo de la forma del envase, el grado en el que la etiqueta cubre el envase y las condiciones de aplicación (velocidad, la utilización de un túnel de calor húmedo o calor seco). Por tanto, el porcentaje de contracción debe cubrir preferiblemente un determinado intervalo.

El porcentaje de contracción puede medirse de la siguiente manera. Se corta una muestra de 100 x 100 mm de una película, y se sumerge en agua caliente de una temperatura predeterminada durante 10 segundos, y se retira. Entonces, se mide la longitud de la muestra. La dirección en la que la contracción es mayor (la dirección en la que la longitud es más corta) se define como la dirección de contracción principal. Definiendo la longitud en esta dirección como L mm, se calcula  $(100-L)$  como porcentaje de contracción.

Además, la película a base de estireno termorretráctil de la presente invención presenta un valor de turbidez, medido

según el procedimiento descrito en el ejemplo de prueba 2 a continuación, del 2 al 5%, y preferiblemente del 3 al 4,6%.

#### Procedimiento de producción de película a base de estireno termorretráctil

5 La película a base de estireno termorretráctil de la presente invención puede producirse según procedimientos de producción de películas conocidos de manera convencional.

10 El procedimiento de producción de la película de la presente invención puede ser, por ejemplo, tal como sigue: un procedimiento de producción de una película a base de estireno termorretráctil multicapa que presenta capas delantera y trasera (A) y una capa de núcleo (B), que comprende las etapas siguientes de moldear por extrusión un copolímero de bloque de un hidrocarburo vinil-aromático y un hidrocarburo diénico conjugado (y materiales particulados finos orgánicos y poliestireno de alto impacto) para formar las capas delantera y trasera (A), y un copolímero b1 y/o un copolímero b2, y un agente de avivado fluorescente para formar una capa de núcleo (B), realizándose el moldeo por extrusión de tal manera que el copolímero de bloque (y las partículas finas orgánicas y el poliestireno de alto impacto) forma las capas delantera y trasera, y el copolímero b1 y/o el copolímero b2, y el agente de avivado fluorescente forman la capa de núcleo (B); y estirar el producto extruido.

15 En la presente memoria, el copolímero de bloque de un hidrocarburo vinil-aromático y un hidrocarburo diénico conjugado (y las partículas finas orgánicas y el poliestireno de alto impacto), los copolímeros b1 y b2, y el agente de avivado fluorescente son tal como se describieron anteriormente.

20 Un ejemplo específico del procedimiento de producción es tal como sigue. Cuando se produce una película a base de estireno termorretráctil multicapa que presenta una estructura de capa (A)/capa (B)/capa (A), se coloca una resina para formar cada capa en una prensa extrusora de un solo husillo a una temperatura de cilindro de 160 a 190°C, y se extruye a través de una hilera de colector múltiple a una temperatura de 185 a 200°C para dar una forma similar a una placa. Se enfría la resina extruida y se solidifica utilizando un rodillo de devanado ajustado a de 20 a 50°C. Posteriormente, se estira la resina de 1 a 1,5 veces en una dirección longitudinal en una estiradora de rodillos ajustada a de 80 a 85°C, por la diferencia de velocidades de un rodillo de baja velocidad con respecto a un rodillo de alta velocidad. Entonces, se estira la resina de 5 a 6 veces en una dirección transversal en una estiradora de rama tensora en una zona de precalentamiento (de 100 a 110°C) y una zona de estiraje (de 80 a 90°C). La resina se fija por calor en una zona de fijación (de 60 a 70°C), y luego se devana mediante una devanadora para obtener una película en rollo.

30 La película a base de estireno termorretráctil de una sola capa de la presente invención puede obtenerse estirando adecuadamente una composición de resina que contiene los componentes mencionados anteriormente según procedimientos conocidos de manera convencional, de modo que se obtenga un grosor adecuado. Las condiciones de estiraje las puede determinar adecuadamente un experto en la materia, con referencia al ejemplo descrito anteriormente del procedimiento de producción de una película a base de estireno termorretráctil multicapa.

#### Aplicación de su utilización

35 La película a base de estireno termorretráctil de la presente invención puede utilizarse como etiqueta para un envase. Los ejemplos de envases incluyen botellas de PET, botellas de vidrio. La película a base de estireno termorretráctil multicapa de la presente invención se fija estrechamente a estos envases mediante contracción térmica utilizando procedimientos convencionales para servir como etiqueta para el envase.

40 Por ejemplo, cuando se utiliza la película a base de estireno termorretráctil de la presente invención como etiqueta para una botella de PET, en primer lugar, ambos extremos de la película de la presente invención en una forma plana se unen mediante un sellado central para conformarse en una forma similar a un tubo (forma tubular). Entonces, se cubre una botella de PET con la película de forma tubular de la presente invención, y se calienta en un túnel de calor húmedo utilizando vapor a de 70 a 130°C durante de 2 a 15 segundos. En el caso de un túnel de calor seco que utiliza un chorro caliente, se calienta la película a de 100 a 250°C durante de 5 a 30 segundos, y de ese modo la película se contrae por calor y se fija estrechamente a la botella de PET. Puede obtenerse así una botella de PET etiquetada con la película de la presente invención.

Además de la utilización anterior, la película a base de estireno termorretráctil de la presente invención puede utilizarse adecuadamente para el sellado de tapas, el etiquetado en cintas transportadoras, el envasado en lotes, el envasado en pilas.

50 En los últimos años, han aumentado las demandas relacionadas con el diseño para las etiquetas de botellas de bebida. Desde un punto de vista del diseño, tal como cuando se utiliza el color de las bebidas, pueden utilizarse etiquetas transparentes. En la presente invención, las etiquetas transparentes se refieren a, por ejemplo, etiquetas en las que se imprimen muy pocos patrones de caracteres, dibujos, etc., o etiquetas que, aunque coloreadas, hacen posible, cuando se aplican sobre una botella de bebida, etc., que se vea el contenido de la botella. Dado que la película de la presente invención emite luz tras la irradiación con UV, cuando se aplica la película sobre un envase de bebida como etiqueta transparente, puede confirmarse fácilmente la aplicación de la película sobre el envase mediante irradiación con UV.



Las condiciones para la confirmación de la aplicación de la etiqueta no están limitadas, y las pueden determinar un experto en la materia, según sea apropiado. Por ejemplo, puede confirmarse la emisión de la etiqueta irradiando la película con luz ultravioleta que presenta una longitud de onda de 360 a 400 nm a una distancia de 10 a 300 mm desde la película. Las fuentes de luz para su utilización en la detección no están limitadas siempre que puedan emitir luz que presente una longitud de onda en el intervalo anterior. Por ejemplo, puede utilizarse luz de LED ultravioleta.

Una forma de realización adecuada de la película a base de estireno termorretráctil de una sola capa de la presente invención es una película diseñada para mostrar un rendimiento equivalente a la película a base de estireno termorretráctil multicapa mencionada anteriormente que contiene poliestireno de alto impacto y partículas finas orgánicas, en la que el poliestireno de alto impacto y las partículas finas orgánicas que pueden estar contenidos en las capas delantera y trasera (A) de la película multicapa, y un agente de avivado fluorescente contenido en la capa de núcleo (B) están contenidos en una capa.

Además, la película a base de estireno termorretráctil de la presente invención presenta transparencia, rigidez, resistencia a la contracción natural, resistencia al impacto y otras propiedades excelentes. Además, cuando la película se conforma para dar una película multicapa, la adición de un copolímero de bloque de un hidrocarburo vinil-aromático y un hidrocarburo diénico conjugado a la capa de núcleo proporciona una excelente resistencia al impacto a la película.

### Ejemplos

La presente invención se describe en detalle a continuación con referencia a los ejemplos y los ejemplos de prueba; sin embargo, la presente invención no está limitada a los mismos.

#### Ejemplo 1

##### Capas delantera y trasera (A)

Como material de partida para cada una de las capas delantera y trasera (A), se alimentó una composición que contenía 100 partes en peso de un copolímero de bloque de estireno-butadieno (estireno: 85% en peso, 1,3-butadieno: 15% en peso; MFR: 6 g/10 min. (temperatura: 200°C, carga: 49,03 N); punto de reblandecimiento Vicat: 84°C), 1,2 partes en peso de una resina de poliestireno de alto impacto (Toyo Styrol E640; fabricada por Toyo Styrol Co., Ltd.; MFR: 2,7 g/10 min. (temperatura: 200°C, carga: 49,03 N), punto de reblandecimiento Vicat: 92°C), y 0,06 partes en peso de partículas finas orgánicas (partículas de copolímero de metacrilato de metilo-estireno reticulado; diámetro medio de partícula: 3,3 µm) a una prensa extrusora de un solo husillo (una prensa extrusora para cada una de la capa delantera y la capa trasera) a una temperatura de cilindro de 160 a 190°C.

##### Capa de núcleo (B)

Como materiales de partida para la capa de núcleo (B), se utilizaron 50 partes en peso de un copolímero de estireno-acrilato de butilo (estireno: 80% en peso; acrilato de butilo: 20% en peso; MFR: 6 g/10 min. (temperatura: 200°C, carga: 49,03 N); punto de reblandecimiento Vicat: 65°C), 50 partes en peso de un copolímero de bloque de estireno-butadieno (estireno: 75% en peso; 1,3-butadieno: 25% en peso; MFR: 7 g/10 min. (temperatura: 200°C, carga: 49,03 N)), y 2,5-bis(5-t-butilbenzoxazol-2-il)tiofeno (900 ppm) como agente de avivado fluorescente. Además, se añadieron 8 partes en peso de un copolímero de bloque de estireno-butadieno (estireno: 40% en peso, 1,3-butadieno: 60% en peso; MFR: 7 g/10 min. (temperatura: 200°C, carga: 49,03 N)) a estos materiales de partida, con el fin de que hubiera una resistencia al impacto mejorada de la película.

##### Producción de una película a base de estireno termorretráctil multicapa

Se alimentaron los materiales de partida para la capa de núcleo (B) a una prensa extrusora de un solo husillo a una temperatura de cilindro de 160 a 190°C, y se extruyeron, junto con el material de partida para las capas delantera y trasera (A), para dar una lámina similar a una placa desde una hilera multicapa ajustada a una temperatura 190°C. Se devanó la lámina sobre un rodillo de devanado a 25°C, y luego se enfrió y se solidificó. Después de eso, se estiró la lámina 1,3 veces en dirección longitudinal en una estiradora longitudinal que presentaba un rodillo de calentamiento ajustado a una temperatura de 85°C. Entonces, se estiró la lámina 5,5 veces en dirección transversal en una estiradora de rama tensora que presentaba una zona de precalentamiento a 110°C y una zona de estiraje a 90°C. Tras el recocado a 70°C, se devanó la lámina mediante una devanadora para obtener una película a base de estireno termorretráctil multicapa laminada.

El grosor total de la película multicapa obtenida era de 50 µm, y el grosor de cada capa era de 7 µm, 36 µm y 7 µm, respectivamente.

Según la formulación mostrada en la tabla 1 a continuación, se produjeron las películas a base de estireno termorretráctiles multicapa de los ejemplos 2 a 3 y 7 a 10, y los ejemplos comparativos 1 a 4 de la misma manera que en el ejemplo 1. Los componentes para formar cada capa fueron los mismos materiales que en el ejemplo 1. El grosor total y el grosor de cada capa de las películas multicapa de los ejemplos 2 a 3 y 7 a 10, y los ejemplos comparativos 1 a 4 también fueron los mismos que en el ejemplo 1.

**Ejemplos 4 a 6**

En los ejemplos 4 a 6, se obtuvieron las películas a base de estireno termorretráctiles multicapa de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto en que se utilizó una composición que contenía 25 partes en peso de la composición que forma las capas delantera y trasera (A) y 75 partes en peso de la resina que forma la capa de núcleo (B) como una capa de núcleo (C) para formar una estructura de capa (A)/capa (C)/capa (B)/capa (C)/capa (A).

El grosor total de la película multicapa obtenida era de 50 µm, y el grosor de cada capa era de 6 µm, 2 µm, 34 µm, 2 µm y 6 µm, respectivamente.

**Ejemplos 11 a 13**

En los ejemplos 11 a 13, se utilizaron las composiciones según la formulación mostradas en la tabla 1 como materiales de partida. Se alimentó cada composición a una prensa extrusora de un solo husillo a una temperatura de cilindro de 160 a 190°C, y se extruyó para dar una lámina similar a una placa desde una hilera de una sola capa ajustada a una temperatura de 190°C. Se devanó la lámina sobre un rodillo de devanado a 25°C, y luego se enfrió y se solidificó. Después de eso, se estiró la lámina 1,3 veces en dirección longitudinal en una estiradora longitudinal que presentaba un rodillo de calentamiento ajustado a 85°C. Entonces, se estiró la hoja 5,5 veces en dirección transversal en una estiradora de rama tensora que presentaba una zona de precalentamiento a 110°C y una zona de estiraje a 90°C. Tras el recocido a 70°C, se devanó la lámina mediante una devanadora para obtener una película de una sola capa de una película a base de estireno termorretráctil laminada.

En otro procedimiento, puede producirse una película de una sola capa alimentando materiales de partida que presentan la misma composición en una pluralidad de prensas extrusoras y utilizando una hilera multicapa, como en el ejemplo 1.

El grosor de cada película de una sola capa de los ejemplos 11 a 13 era de 50 µm. El poliestireno de alto impacto y las partículas finas orgánicas utilizadas fueron los mismos que en el ejemplo 1.

**Ejemplos comparativos 1 a 7**

En el ejemplo comparativo 1 a 7, se produjeron películas multicapa (ejemplos comparativos 1 a 4) de la misma manera que en el ejemplo 1, y se produjeron películas de una sola capa (ejemplos comparativos 5 a 7) de la misma manera que en los ejemplos 11 a 13, excepto en que se utilizaron composiciones que presentaban las formulaciones mostradas en la tabla 1 como materiales de partida, y en que se cambió la cantidad del agente de avivado fluorescente.

Tabla 1

30

	Capas delantera y trasera (A)		Capa de núcleo (B)		Capa intermedia (C)
Ej. 1	Estireno/1,3-butadieno = 85% en peso/15% en peso	100 partes en peso	Estireno/acrilato de butilo = 80% en peso/20% en peso	50 partes en peso	/
	Poliestireno de alto impacto	1,2 partes en peso	Estireno/1,3-butadieno = 75% en peso/25% en peso	50 partes en peso	
	Partículas finas orgánicas	0,06 partes en peso	Estireno/1,3-butadieno = 40% en peso/60% en peso	8 partes en peso	
			Agente de avivado fluorescente	900 ppm	
Ej. 2	Estireno/1,3-butadieno = 85% en peso/15% en peso	100 partes en peso	Estireno/acrilato de butilo = 80% en peso/20% en peso	80 partes en peso	/
	Poliestireno de alto impacto	1,2 partes en peso	Estireno/1,3-butadieno = 70% en peso/30% en peso	20 partes en peso	

ES 2 378 904 T3

	Partículas finas orgánicas	0,06 partes en peso	Estireno/1,3-butadieno = 40% en peso/60% en peso	8 partes en peso		
			Agente de avivado fluorescente	900 ppm		
Ej. 3	Estireno/1,3-butadieno = 85% en peso/15% en peso	100 partes en peso	Estireno/acrilato de butilo = 80% en peso/20% en peso	100 partes en peso	/	
	Poliestireno de alto impacto	1,2 partes en peso	Agente de avivado fluorescente	900 ppm		
	Partículas finas orgánicas	0,06 partes en peso				
Ej. 4	Estireno/1,3-butadieno = 85% en peso/15% en peso	100 partes en peso	Estireno/acrilato de butilo = 80% en peso/20% en peso	50 partes en peso	Composición de resina para las capas delantera y trasera (A)	25 partes en peso
	Poliestireno de alto impacto	1,2 partes en peso	Estireno/1,3-butadieno = 75% en peso/25% en peso	50 partes en peso		
	Partículas finas orgánicas	0,06 partes en peso	Estireno/1,3-butadieno = 40% en peso/60% en peso	8 partes en peso	Composición de resina para la capa de núcleo (B)	75 partes en peso
			Agente de avivado fluorescente	900 ppm		
Ej. 5	Estireno/1,3-butadieno = 85% en peso/15% en peso	100 partes en peso	Estireno/acrilato de butilo = 80% en peso/20% en peso	80 partes en peso	Composición de resina para las capas delantera y trasera (A)	25 partes en peso
	Poliestireno de alto impacto	1,2 partes en peso	Estireno/1,3-butadieno = 70% en peso/30% en peso	20 partes en peso		
	Partículas finas orgánicas	0,06 partes en peso	Estireno/butadieno = 40% en peso/60% en peso	8 partes en peso	Composición de resina para la capa de núcleo (B)	75 partes en peso
			Agente de avivado fluorescente	900 ppm		
Ej. 6	Estireno/1,3-butadieno = 85% en peso/15% en peso	100 partes en peso	Estireno/1,3-butadieno = 80% en peso/20% en peso	100 partes en peso	Composición de resina para las capas delantera y trasera (A)	25 partes en peso
	Poliestireno de alto impacto	1,2 partes en peso	Agente de avivado fluorescente	900 ppm	Composición de resina para la capa de núcleo (B)	75 partes en peso
	Partículas finas orgánicas	0,06 partes en peso				

Tabla 1 (continuación)

	Capas delantera y trasera (A)		Capa de núcleo (B)		Capa intermedia (C)
Ej. 7	Estireno/1,3-butadieno = 85% en peso/15% en peso	100 partes en peso	Estireno/acrilato de butilo = 80% en peso/20% en peso	50 partes en peso	/
	Poliestireno de alto impacto	1,2 partes en peso	Estireno/1,3-butadieno = 80% en peso/20% en peso	50 partes en peso	
	Partículas finas orgánicas	0,06 partes en peso	Estireno/1,3-butadieno = 40% en peso/60% en peso	8 partes en peso	
			Agente de avivado fluorescente	500 ppm	
Ej. 8	Estireno/1,3-butadieno = 85% en peso/15% en peso	100 partes en peso	Estireno/1,3-butadieno = 80% en peso/20% en peso	100 partes en peso	/
	Poliestireno de alto impacto	1,2 partes en peso	Agente de avivado fluorescente	500 ppm	
	Partículas finas orgánicas	0,06 partes en peso			
Ej. 9	Estireno/1,3-butadieno = 85% en peso/15% en peso	100 partes en peso	Estireno/acrilato de butilo = 80% en peso/20% en peso	50 partes en peso	/
	Poliestireno de alto impacto	1,2 partes en peso	Estireno/1,3-butadieno = 75% en peso/25% en peso	50 partes en peso	
	Partículas finas orgánicas	0,06 partes en peso	Estireno/1,3-butadieno = 40% en peso/60% en peso	8 partes en peso	
			Agente de avivado fluorescente	100 ppm	
Ej. 10	Estireno/1,3-butadieno = 85% en peso/15% en peso	100 partes en peso	Estireno/1,3-butadieno = 80% en peso/20% en peso	100 partes en peso	/
	Poliestireno de alto impacto	1,2 partes en peso	Agente de avivado fluorescente	100 ppm	
	Partículas finas orgánicas	0,06 partes en peso			
Ej. 11	Estireno/acrilato de butilo = 80% en peso/20% en peso	50 partes en peso	/	/	
	Estireno/butadieno = 80% en peso/20% en peso	50 partes en peso			
	Estireno/butadieno = 40% en peso/60% en peso	8 partes en peso			

ES 2 378 904 T3

	Polímero de alto impacto	1,2 partes en peso		
	Partículas finas orgánicas	0,06 partes en peso		
	Agente de avivado fluorescente	615 ppm		
Ej. 12	Estireno/1,3-butadieno = 85% en peso/15% en peso	100 partes en peso	/	/
	Polímero de alto impacto	1,2 partes en peso		
	Partículas finas orgánicas	0,06 partes en peso		
	Agente de avivado fluorescente	615 ppm		

Tabla 1 (continuación)

	Capas delantera y trasera (A)		Capa de núcleo (B)		Capa intermedia (C)
Ej. 13	Estireno/butadieno = 80% en peso/20% en peso	100 partes en peso	/	/	/
	Polímero de alto impacto	1,2 partes en peso			
	Partículas finas orgánicas	0,06 partes en peso			
	Agente de avivado fluorescente	615 ppm			
Ej. comp. 1	Estireno/1,3-butadieno = 85% en peso/15% en peso	100 partes en peso	Estireno/acrilato de butilo = 80% en peso/20% en peso	50 partes en peso	/
	Poliestireno de alto impacto	1,2 partes en peso	Estireno/1,3-butadieno = 75% en peso/25% en peso	50 partes en peso	
	Partículas finas orgánicas	0,06 partes en peso	Estireno/1,3-butadieno = 40% en peso/60% en peso	8 partes en peso	
			Agente de avivado fluorescente	50 ppm	
Ej. comp. 2	Estireno/1,3-butadieno = 85% en peso/15% en peso	100 partes en peso	Estireno/1,3-butadieno = 80% en peso/20% en peso	100 partes en peso	/
	Poliestireno de alto impacto	1,2 partes en peso	Agente de avivado fluorescente	50 ppm	

	Partículas finas orgánicas	0,06 partes en peso			
Ej. comp. 3	Estireno/1,3-butadieno = 85% en peso/15% en peso	100 partes en peso	Estireno/acrilato de butilo = 80% en peso/20% en peso	50 partes en peso	
	Poliestireno de alto impacto	1,2 partes en peso	Estireno/1,3-butadieno = 75% en peso/25% en peso	50 partes en peso	
	Partículas finas orgánicas	0,06 partes en peso	Estireno/1,3-butadieno = 40% en peso/60% en peso	8 partes en peso	
Ej. comp. 4	Estireno/1,3-butadieno = 85% en peso/15% en peso	100 partes en peso	Estireno/1,3-butadieno = 80% en peso/20% en peso	100 partes en peso	
	Poliestireno de alto impacto	1,2 partes en peso			
	Partículas finas orgánicas	0,06 partes en peso			
Ej. comp. 5	Estireno/acrilato de butilo = 80% en peso/20% en peso	50 partes en peso			
	Estireno/butadieno = 80% en peso/20% en peso	50 partes en peso			
	Estireno/butadieno = 40% en peso/60% en peso	8 partes en peso			
	Polímero de alto impacto	1,2 partes en peso			
	Partículas finas orgánicas	0,06 partes en peso			
Ej. comp. 6	Estireno/1,3-butadieno = 85% en peso/15% en peso	100 partes en peso			
	Polímero de alto impacto	1,2 partes en peso			
	Partículas finas orgánicas	0,06 partes en peso			
Ej. comp. 7	Estireno/butadieno = 80% en peso/20% en peso	100 partes en peso			
	Polímero de alto impacto	1,2 partes en peso			
	Partículas finas orgánicas	0,06 partes en peso			

**Ejemplo de prueba 1: medición de la distancia de reacción con sensor**

Al fijar una película, se desplazó un sensor verticalmente con respecto a la película para medir la distancia a (mm) a la que se detectó la emisión de fluorescencia de la película (véase la figura 1). El sensor utilizado era un LRT 440/24-150-004-S12 (fabricado por Leuze). La salida en este momento era de 2 W, que era la salida máxima del sensor.

Cuanto más larga es la distancia detectada, mayor será la cantidad de luminiscencia procedente de la película, lo que facilita la detección. Se conoce que en una línea de aplicación de etiquetas real la distancia entre el sensor y la etiqueta debe ser de al menos 25 mm; de lo contrario el sensor puede entrar en contacto con la etiqueta debido a la fluctuación de envases etiquetados durante la ejecución.

**Ejemplo de prueba 2: medición de la turbidez**

Se cortaron muestras para la medición que presentaban dimensiones de 50 mm (longitud) x 50 mm (anchura) (las muestras se cortaron con la dirección del flujo de la película que es la dirección longitudinal, y su dirección transversal que es la dirección de la anchura) de posiciones dadas de las películas del ejemplo 1 a 8 y los ejemplos comparativos 1 y 2.

Se cargaron las muestras de medición obtenidas en un aparato NDH 2000 (fabricado por Nippon Denshoku Industries Co., Ltd.), y se midieron sus valores de turbidez según la norma ASTM D-1003. Se consideró excelente un valor de turbidez del 5% o inferior. Cuando el valor de turbidez es superior al 5%, la película se vuelve turbia y de color blanco. Dado que se aplica la impresión en el lado posterior, el enturbiamiento en la película deteriora de manera desfavorable la propiedad de revelado en color de una imagen impresa.

Tabla 2

	Distancia de reacción (mm)	Turbidez (%)
Ej. 1	235	4,1
Ej. 2	235	3,9
Ej. 3	235	4,0
Ej. 4	220	4,0
Ej. 5	220	3,8
Ej. 6	220	4,0
Ej. 7	220	4,1
Ej. 8	220	4,1
Ej. 9	30	4,0
Ej. 10	30	4,0
Ej. 11	220	4,6
Ej. 12	220	4,5
Ej. 13	220	4,5
Ej. comp.1	15	4,1
Ej. comp. 2	15	4,1
Ej. comp. 3	No reaccionó	9,1
Ej. comp. 4	No reaccionó	4,0
Ej. comp. 5	No reaccionó	4,5
Ej. comp. 6	No reaccionó	4,6
Ej. comp. 7	No reaccionó	4,5

Se mostró que cuando se utiliza la película de la presente invención como etiqueta para botellas, la aplicación de la etiqueta puede detectarse de manera suficiente incluso en una línea de producción real mediante irradiación con UV. También se mostró que la película de la presente invención presenta un valor de turbidez del 5% o inferior, mostrando una excelente transparencia.

**Ejemplo de prueba 3: aplicación a una botella de PET**

5 Se aplicó la película del ejemplo 1 como etiqueta a una botella de PET. En primer lugar, se fabricó la película en forma plana dando una forma de tubo (forma tubular) mediante un sellado central para obtener una etiqueta de 160 mm de largo que presentaba una anchura plana de 109 mm. Posteriormente, se puso la etiqueta en una botella de PET cilíndrica de 500 ml, y se sometió a termocontracción en un túnel de calor húmedo utilizando vapor (SH5000; fabricado por Fuji Astec, Inc.) a una temperatura preestablecida de 70°C (primera zona), 85°C (segunda zona) y 100°C (tercera zona) para un tiempo de paso de 7 segundos. Entonces, se fijó así estrechamente la película a la botella de PET.

10 La película (etiqueta) del ejemplo 1 aplicada a la botella de PET de esta manera se fijó estrechamente a la botella de PET, y no se observó ni deformación ni contracción excesiva. Por tanto, la película pudo utilizarse adecuadamente como etiqueta para productos.



**REIVINDICACIONES**

1. Película a base de estireno termorretráctil que presenta al menos una capa, que comprende:  
una resina a base de estireno que comprende un copolímero b1 del 98 al 40% en peso de hidrocarburo vinil-aromático y del 2 al 60% en peso de éster de ácido carboxílico insaturado alifático, y/o un copolímero de bloque b2 del 70 al 85% en peso de hidrocarburo vinil-aromático y del 15 al 30% en peso de hidrocarburo diénico conjugado; y  
un agente de avivado fluorescente en una cantidad de 100 a 2.000 ppm en peso con respecto al peso total de la resina a base de estireno.
2. Película según la reivindicación 1, en la que se mezcla la resina a base de estireno con entre 0,8 y 2,5 partes en peso de una resina de poliestireno de alto impacto, y entre 0,02 y 0,15 partes en peso de partículas finas orgánicas que presentan un diámetro medio de partícula comprendido entre 0,5 y 5 µm, con respecto a 100 partes en peso de la resina a base de estireno.
3. Película a base de estireno termorretráctil que presenta al menos tres capas que incluyen unas capas delantera y trasera (A) y una capa de núcleo (B), en la que la capa de núcleo (B) comprende la película a base de estireno termorretráctil según la reivindicación 1 ó 2, y las capas delantera y trasera (A) comprenden un copolímero de bloque del 75 al 90% en peso de hidrocarburo vinil-aromático y del 10 al 25% en peso de hidrocarburo diénico conjugado.
4. Película a base de estireno termorretráctil que presenta al menos las tres capas según la reivindicación 3, en la que cada una de las capas delantera y trasera (A) comprenden además, con respecto a 100 partes en peso de una resina que forma cada una las capas delantera y trasera (A), entre 0,8 y 2,5 partes en peso de una resina de poliestireno de alto impacto y entre 0,02 y 0,15 partes en peso de partículas finas orgánicas que presentan un diámetro medio de partícula comprendido entre 0,5 y 5 µm.
5. Procedimiento para confirmar la aplicación de una película sobre un envase, que comprende las etapas siguientes:  
irradiar la película según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 aplicada sobre el envase con UV; y  
detectar la emisión de luz procedente de la película.
6. Envase sobre el cual se aplica la película según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4.
7. Procedimiento de producción de una película a base de estireno termorretráctil multicapa que presenta unas capas delantera y trasera (A) y una capa de núcleo (B), que comprende las etapas siguientes:  
moldear por extrusión un copolímero de bloque de un hidrocarburo vinil-aromático y un hidrocarburo diénico conjugado para formar las capas delantera y trasera (A), un copolímero b1 y/o un copolímero b2, y un agente de avivado fluorescente para formar la capa de núcleo (B), realizándose el moldeo por extrusión de tal manera que el copolímero de bloque forme las capas delantera y trasera, y el copolímero b1 y/o el copolímero b2, y el agente de avivado fluorescente formen la capa de núcleo (B); y  
estirar el producto extruido, en el que  
el copolímero b1 es del 98 al 40% en peso de hidrocarburo vinil-aromático y del 2 al 60% en peso de éster de ácido carboxílico insaturado alifático, y el copolímero b2 es del 70 al 85% en peso de hidrocarburo aromático y del 15 al 30% en peso de hidrocarburo diénico conjugado.

Fig. 1

