

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 381 306**

51 Int. Cl.:
B29C 61/06 (2006.01)
B29C 55/14 (2006.01)
C08J 5/18 (2006.01)
B29K 25/00 (2006.01)
B29K 105/02 (2006.01)
B29L 7/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **07850871 .0**
96 Fecha de presentación: **19.12.2007**
97 Número de publicación de la solicitud: **2123429**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **25.11.2009**

54 Título: **Película de poliestireno termorretráctil y método para su fabricación**

30 Prioridad:
20.12.2006 JP 2006343170
06.12.2007 JP 2007315501

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
25.05.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
25.05.2012

73 Titular/es:
TOYO BOSEKI KABUSHIKI KAISHA
2-8, DOJIMA HAMA 2-CHOME KITA-KU
OSAKA-SHI, OSAKA 530-8230, JP

72 Inventor/es:
MUKOYAMA, Yukinobu;
HAYAKAWA, Shota;
ODA, Naonobu;
HARUTA, Masayuki y
NOSE, Katsuhiko

74 Agente/Representante:
de Elizaburu Márquez, Alberto

ES 2 381 306 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

Película de poliestireno termorretráctil y método para su fabricación.

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a una película de poliestireno termorretráctil y a un método para su fabricación, específicamente se refiere a una película de poliestireno termorretráctil adecuada para aplicaciones de etiquetado y a un método para su fabricación.

10

Antecedentes de la invención

Recientemente, las películas de plástico termorretráctiles fabricadas a partir de una variedad de resinas se han utilizado ampliamente para aplicaciones, tales como el embalaje externo para mejorar el aspecto de las mercancías embaladas, el embalaje para impedir que el contenido se golpee directamente, y el etiquetado del embalaje para proteger, tanto las botellas de vidrio como las botellas de plástico, e indicaciones de los productos comerciales. Entre estas películas de plástico termorretráctiles, las películas para conformar por estiramiento fabricadas a partir de resina de cloruro de polivinilo, resina de poliestireno, resina de poliéster o similares, se utilizan con el propósito de etiquetado, cierre hermético de la tapa o embalaje conjunto en diversos recipientes, tales como recipientes de tereftalato de polietileno (PET), recipientes de polietileno y recipientes de vidrio. Sin embargo, aunque sus características de retracción son excelentes, las películas de cloruro de polivinilo acarrear problemas, tales como la baja termorresistencia, la generación de cloruro de hidrógeno gaseoso durante la incineración, la generación de dioxinas, y similares.

15

20

25

Por lo tanto, las películas de poliestireno que no acarrear el problema de generar dioxinas durante la incineración, se han utilizado ampliamente como etiquetas retráctiles. La frecuencia de uso de las películas de poliestireno tiende a aumentar a medida que aumenta la cantidad distribuida de recipientes de PET. Asimismo, se utilizan ampliamente las películas habituales de poliestireno termorretráctiles que se estiran a un elevado índice de estiramiento en la dirección transversal y se retraen enormemente en la dirección transversal (a saber, películas de poliestireno termorretráctiles cuya dirección principal de retracción es la dirección transversal) (documento 1 de patente).

30

Documento 1 de patente: patente japonesa publicada sin examinar nº 2003-94520.

La patente de EE.UU. 5.322.664 describe un método para formar un material en forma de película de poliestireno termorretráctil transparente, para usar como etiquetas sobre botellas. La película se enrolla con la dirección de máquina posicionada perimetralmente a lo largo de la botella y la dirección transversal posicionada axialmente en la botella. La película se termorretrae luego sobre la botella.

35

Descripción de la invención

40

Problemas a resolver por la invención

Sin embargo, las películas de poliestireno termorretráctiles mencionadas antes conformadas por estiramiento en la dirección transversal tienen una tenacidad a nivel práctico, pero la tenacidad de las películas es insuficiente en comparación con las películas de poliéster y similares. Cuando esta película se usa como etiqueta, cabe la posibilidad de que la etiqueta se desgarramiento por una línea perforada al caer la botella sobre la que se adhiere la etiqueta.

45

Además, cuando una película de poliestireno termorretráctil que se termorretrae en la dirección transversal se adhiere como una etiqueta sobre una botella, se debe formar un cuerpo cilíndrico de la película de manera que la dirección transversal de la película coincida con la dirección del perímetro de la botella, se debe adherir sobre la botella cortando el cuerpo cilíndrico en piezas con una longitud predeterminada, y luego se debe termorretraer. Por lo tanto, es difícil adherir a gran velocidad sobre una botella una etiqueta fabricada a partir de esta película termorretráctil. Además, recientemente, se ha desarrollado un método de enrollado que implica cubrir el contorno (abertura) de un recipiente de resina sintética abierto por un lado, tal como una fiamblera, con una película a modo de cinta de manera que envuelva el recipiente. Las películas mencionadas antes que se retraen en la dirección transversal no son adecuadas para tales aplicaciones de embalaje.

50

55

Un objeto de la presente invención es proporcionar una película de poliestireno termorretráctil que supere los problemas propios de las películas de poliestireno termorretráctiles convencionales mencionadas antes, que tengan excelente capacidad de retracción en la dirección longitudinal, que es la dirección principal de retracción, que se adhiera directamente sobre el perímetro de una botella desde un rollo de película, de manera que, la dirección principal de retracción coincida con la dirección del perímetro de la botella, y que sea práctica y adecuada para las nuevas aplicaciones de etiquetado mencionadas antes.

60

65

Medios para resolver los problemas

En la presente invención, una invención descrita según la reivindicación 1, es una película de poliestireno termorretráctil fabricada en forma alargada con una anchura constante, a partir de una resina de poliestireno, cuya dirección principal de retracción es una dirección longitudinal. La película de poliestireno termorretráctil satisface los siguientes requisitos 1) a 4):

1) el índice de termorretracción en agua caliente en la dirección longitudinal es de 25% o superior y de 80% o inferior, cuando la película se trata en agua caliente a 90°C durante 10 segundos;

2) el índice de termorretracción en agua caliente en la dirección transversal, que es ortogonal a la dirección longitudinal, es de -5% o superior y de 10% o inferior, cuando la película se trata en agua caliente a 90°C durante 10 segundos;

3) la resistencia al desgarramiento en ángulo recto en la dirección transversal por unidad de espesor después de que la película se retraiga un 10% en la dirección longitudinal en agua caliente a 80°C es de 50 N/mm o superior y de 200 N/mm o inferior; y

4) cada una de las energías de rotura en la dirección longitudinal y en la dirección transversal es de 1.000 MPa•% o superior y de 10.000 MPa•% o inferior, cuando la película se mantiene a 30°C durante 2 semanas o más, y luego se realiza un ensayo de tracción a 23°C.

La energía de rotura es un indicador de propiedad representado por la siguiente Ecuación 1.

Energía de rotura [MPa•%] = resistencia a la rotura [MPa] x alargamiento a la rotura [%] ... Ecuación 1.

Una invención descrita según la reivindicación 2, se caracteriza porque en la invención descrita según la reivindicación 1, la resina de poliestireno incluye un poliestireno atáctico como un componente principal.

Una invención descrita según la reivindicación 3, se caracteriza porque en la invención descrita en la reivindicación 1 ó 2, en las que un material de resina de poliestireno se obtiene por copolimerización de: estireno que es el principal componente; y al menos uno de un monómero de dieno conjugado, un éster acrílico y un éster metacrílico.

Una invención descrita según la reivindicación 4, se caracteriza porque en la invención descrita según la reivindicación 3, la copolimerización es copolimerización aleatoria.

Una invención descrita según la reivindicación 5, se caracteriza porque en la invención descrita según la reivindicación 3, la copolimerización es copolimerización en bloque.

Una invención descrita según la reivindicación 6, se caracteriza porque en la invención descrita según la reivindicación 3, la copolimerización es copolimerización de injerto.

Una invención descrita según la reivindicación 7, es un método para fabricar una película de poliestireno termorretráctil según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6. El método comprende las etapas de: estiramiento de una película sin conformar por estiramiento a un índice de 2,5 veces o superior y de 6,0 veces o inferior en la dirección transversal a una temperatura de Tg + 5°C o superior y de Tg + 40°C o inferior, mientras se sostienen ambos extremos de la película en la dirección transversal usando pinzas dentro de un bastidor; se termotrata la película a una temperatura de 100°C o superior y de 170°C o inferior durante un periodo de 1,0 segundos o más y de 30,0 segundos o menos; cortando y retirando porciones de la película a ambos extremos en la dirección transversal que están sujetas por las pinzas; se conforma por estiramiento la película a un índice de 1,5 veces o superior y de 5,5 veces o inferior en la dirección longitudinal a una temperatura de Tg + 5°C o superior y de Tg + 50°C o inferior.

Efectos de la invención

La película de poliestireno termorretráctil de la presente invención, tiene elevada capacidad de retracción en la dirección longitudinal, que es la dirección principal de retracción, y es excelente en capacidad de apertura en línea perforada y tenacidad. Además, la película de poliestireno termorretráctil es más excelente en propiedades de resistencia al desgarramiento (capacidad de apertura de línea perforada) cuando se desgarran a lo largo de una línea perforada, que es ortogonal a la dirección principal de retracción, en comparación con películas de poliestireno termorretráctiles convencionales. Por lo tanto, la película de poliestireno termorretráctil de la presente invención se puede usar adecuadamente como una etiqueta de un recipiente, tal como una botella, se puede adherir sobre un recipiente, tal como una botella, muy eficientemente en un tiempo corto, y también puede mostrar un buen acabado con extremadamente pocas arrugas y poca retracción insuficiente cuando se termorretrae después de la adhesión. Asimismo, la etiqueta adherida muestra excelente tenacidad y extremadamente excelente capacidad de apertura de línea perforada.

Además, según el método para fabricar una película de poliestireno termorretráctil según la presente invención, se puede fabricar fácilmente a bajo coste una película de poliestireno termorretráctil, que tenga elevada capacidad de retracción en la dirección longitudinal, que es la dirección principal de retracción, y que sea excelente en capacidad de apertura en línea perforada.

Mejor modo para llevar a cabo la invención

Como una resina de poliestireno usada en la presente invención, se puede usar un copolímero de un hidrocarburo de estireno y un hidrocarburo de dieno conjugado; la mezcla de dos o más tipos de los copolímeros mencionados antes, que tienen diferentes contenidos de estireno; un copolímero del anterior copolímero y un monómero que sea capaz de copolimerizar con un hidrocarburo de estireno o un hidrocarburo de dieno conjugado; o la mezcla de los mismos. Entre ellos, se usa preferiblemente un copolímero de un hidrocarburo de estireno y un hidrocarburo de dieno conjugado.

Ejemplos de hidrocarburos de estireno incluyen alquilestirenos, tales como estireno p-, m-, o-metilestireno, 2,4-, 2,5-, 3,4-, ó 3,5-dimetilestireno, p-t-butilestireno, y similares; estirenos halogenados tales como o-, m-, p-cloroestireno, o-, m- p-bromoestireno, o-, m-, p-fluoroestireno, o-metil-p-fluoroestireno, y similares; estireno alquil-sustituido halogenado tal como o-, m- p-clorometilestireno y similares; alcoxiestirenos, tales como estireno p-, m-, o-metoxiestireno, o-, m-, p-etoxiestireno y similares; carboxialquilestirenos tales como o-, m-, p-carboximetilestireno y similares; alquileterestirenos, tales como p-vinilbencilpropiléter y similares; alquilsililestirenos tales como p-trimetilsililestireno y similares; y fosforo de vinilbencildimetoxi. El hidrocarburo de estireno puede estar formado por uno o más de los mismos. Estos hidrocarburos de estireno tienen preferiblemente una estructura atáctica.

Ejemplos de hidrocarburos de dieno conjugado incluyen butadieno, isopreno, 2-metil-1,3-butadieno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 1,3-pentadieno, 1,3-hexadieno, y similares. El hidrocarburo de dieno conjugado puede estar formado por uno o más de los mismos.

Ejemplos del monómero que es capaz de copolimerizar con un hidrocarburo de estireno incluyen ésteres carboxílicos insaturados alifáticos, tales como (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de butilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo, (met)acrilato de laurilo, (met)acrilato de estearilo, y similares. Entre ellos, se usa preferiblemente un copolímero de estireno y (met)acrilato de butilo, y entre ellos, un copolímero cuyo contenido de estireno sea de 40% en masa o superior y 90% en masa o inferior, cuya temperatura T_g (temperatura pico del módulo elástico de pérdidas E') sea de 50°C o superior y de 90°C o inferior, cuyo valor de medición del caudal de masa fundida (MFR) (condiciones de medición: una temperatura de 200°C, una carga de 49N) sea de 2 g/10 min o superior y se usa más preferiblemente de 15 g/10 min o inferior. El (met)acrilato mencionado antes indica acrilato y/o metacrilato.

Ejemplos del monómero que es capaz de copolimerizar con el hidrocarburo de dieno conjugado incluyen acrilonitrilo y similares.

Uno de los copolímeros de un hidrocarburo de estireno y un hidrocarburo de dieno conjugado, que se usa preferiblemente, es un copolímero de estireno y butadieno (SBS), en el que el hidrocarburo de estireno es estireno y el hidrocarburo de dieno conjugado es butadieno. El contenido de estireno del SBS es de 40% en masa o superior, preferiblemente de 45% en masa o superior, y mas preferiblemente de 50% en masa o superior. El límite superior del contenido de estireno es de 95% en masa, preferiblemente de 90% en masa y más preferiblemente de 85% en masa. Cuando el contenido de estireno es de 60% en masa o superior, se logra el efecto de la resistencia la impacto. Cuando el límite superior del contenido de estireno es de 95% en masa, se puede mantener el coeficiente de elasticidad de una película a temperatura ambiente y la película puede tener una tenacidad excelente. Cuando un copolímero de estireno y dieno conjugado, un copolímero de estireno y éster acrílico, o un copolímero de estireno y éster metacrílico se usa como una resina de estireno, no se limita particularmente la forma de copolimerización, y puede ser cualquier tipo de copolímero de bloque, copolímero aleatorio, un copolímero con un estructura de bloque cónica o una estructura de injerto. Sin embargo, un copolímero de bloque es preferido. Teniendo en cuenta el coste, se usan preferiblemente un copolímero aleatorio y un copolímero de tipo injerto.

Ejemplos de productos comercializados de las resinas SBS mencionadas antes incluyen "Clearen" (fabricado por Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), "Asaflex" (fabricado por Asahi Kasei Chemicals Corporation), "Styroflex" (fabricado por BASF, Japón Ltd.), "K-resin" (fabricado por Chevron Philips Chemical Company LLC), y similares.

Asimismo, de las resinas de estireno mencionada antes, se puede usar sola una de las resinas de estireno anteriores, o dos de las resinas de estireno anteriores, con diferentes contenidos de estireno. Además, la resina de estireno puede consistir en una mezcla de: un copolímero de un hidrocarburo de estireno y un hidrocarburo de dieno conjugado; y un copolímero de un copolímero y un monómero que sea capaz de copolimerizar con un hidrocarburo de estireno o un hidrocarburo de dieno conjugado.

El peso (masa) molecular medio ponderal (Mw) de la resina de estireno mencionada antes es de 100.000 o superior, y preferiblemente de 150.000 o superior, y su límite superior es de 500.000 o inferior, preferiblemente de 400.000 o

inferior y más preferiblemente de 300.000 o inferior. Cuando el peso (masa) molecular medio ponderal (Mw) de la resina de estireno es de 100.000 o superior, no hay inconveniente que cause deterioro de la película, lo cual es un aspecto preferido. Cuando el peso (masa) molecular medio ponderal (Mw) de la resina de estireno es de 500.000 o inferior, no es necesario ajustar la propiedad de flujo y no hay inconveniente de deterioro de la propiedad de extrusión y similares, lo cual es un aspecto preferido.

El valor de medición del caudal de masa fundida (MFR) (condiciones de medición: una temperatura de 200°C, una carga de 49N) de la resina de estireno mencionada antes es de 2 g/10 min o superior y preferiblemente de 3 g/10 min o superior, y su límite superior es de 15 g/10 min o inferior, preferiblemente de 10 g/10 min o inferior, y más preferiblemente de 8 g/10 min o inferior. Cuando el MFR es de 2 g/10 min o superior, se obtiene una viscosidad de flujo apropiada durante el moldeo por extrusión, y por tanto, se puede mantener o mejorar la productividad. Además, cuando el MFR es de 15 g/10 min o inferior, se obtiene una cohesión apropiada de la resina, y por tanto, se puede obtener excelente tenacidad y elasticidad de la película que puede llegar a ser difícil de fragilizar.

Además, cuando la película de poliestireno termorretráctil de la presente invención, se trata en agua caliente a 90°C durante 10 segundos en un estado sin cargar, el índice de termorretracción (a saber, índice de termorretracción en agua caliente a 90°C) de la película en la dirección longitudinal, calculado mediante la siguiente Ecuación 2, a partir de las longitudes antes y después de la retracción, necesita ser de 25% o superior y de 80% o inferior.

Índice de termorretracción = $\{(longitud \text{ antes de la retracción} - longitud \text{ después de la retracción})/longitud \text{ antes de la retracción}\} \times 100 (\%) \dots$ Ecuación 2

Cuando el índice de termorretracción en la dirección longitudinal en agua caliente a 90°C es inferior a 25%, el grado de retracción es pequeño. Por lo tanto, se producen arrugas y combaduras en la etiqueta después de la termorretracción, motivo por el cual no se prefiere. El límite inferior del índice de termorretracción en la dirección longitudinal en agua caliente a 90°C es preferiblemente de 30% o superior, más preferiblemente de 35% o superior, y particularmente preferido de 40% o superior. Teniendo en cuenta las propiedades esenciales de una resina de poliestireno que es un material de partida, el límite superior del índice de termorretracción en la dirección longitudinal en agua caliente a 90°C, se piensa que es de aproximadamente 80%.

Asimismo, cuando la película de poliestireno termorretráctil de la presente invención, se trata en agua caliente a 90°C durante 10 segundos en un estado sin cargar, el índice de termorretracción de la película en la dirección transversal, calculado según la Ecuación 2 anterior, a partir de las longitudes antes y después de la retracción, necesita ser de -5% o superior y de 10% o inferior. Cabe destacar que un índice de termorretracción en agua caliente negativo, significa extensión de la película.

Cuando el índice de termorretracción en la dirección transversal en agua caliente a 90°C es de -5% o inferior (por ejemplo, de -7%), no se puede obtener una retracción de buena apariencia cuando la película se utiliza como una etiqueta de una botella, motivo por el cual no se prefiere. Por el motivo opuesto, cuando el índice de termorretracción en agua caliente a 90°C excede el 10%, es posible que ocurra una distorsión en la retracción durante la termorretracción cuando la película se usa como una etiqueta y, por lo tanto, no se prefiere. El límite inferior del índice de termorretracción en la dirección transversal en agua caliente a 90°C es preferiblemente de -3% o superior, y lo más preferible de 0%. El límite superior del índice de termorretracción en la dirección transversal en agua caliente a 90°C es preferiblemente de 8% o inferior, más preferiblemente de 6% o inferior, y particularmente preferible de 4% o inferior.

Además, cuando la película de poliestireno termorretráctil de la presente invención se retrae un 10% en agua caliente a 80°C en la dirección longitudinal y luego la resistencia al desgarramiento en ángulo recto en la dirección transversal por unidad de espesor se evalúa mediante el siguiente método, su resistencia al desgarramiento en ángulo recto en la dirección transversal necesita ser de 50 N/mm o superior y de 200 N/mm o inferior.

Método para medir la resistencia al desgarramiento en ángulo recto

La película se fija a un marco rectangular que tiene una longitud predeterminada en un estado de relajación preliminar (es decir, ambos extremos de la película están sujetos por el marco). A continuación, la película se retrae en la dirección longitudinal un 10% al sumergirla en agua caliente a 80°C, durante aproximadamente 5 segundos hasta que la película relajada alcance un estado de tensión en el marco (hasta que la combadura desaparezca). Luego, se realizan muestras de la película formando piezas de ensayo de un tamaño determinado según JIS-K-7128. Después, se sujetan ambos extremos de la pieza sometida a ensayo con un dinamómetro de tracción universal y luego la resistencia a la fractura por tracción en la dirección transversal de la película se mide a una velocidad de tracción de 200 mm/minuto. Asimismo, la resistencia al desgarramiento en ángulo recto por unidad de espesor se calcula usando la siguiente Ecuación 3.

Resistencia al desgarramiento en ángulo recto = resistencia a la fractura por tracción + espesor \dots Ecuación 3

Cuando la resistencia al desgarramiento en ángulo recto después de que la película se retraiga en la dirección longitudinal un 10% en agua caliente a 80°C es inferior a 50 N/mm, existe la posibilidad de que la película se desgarre fácilmente por impacto debido a una caída durante el transporte, cuando la película se usa como una etiqueta, motivo por el cual no se prefiere. Por el motivo opuesto, cuando la resistencia al desgarramiento en ángulo recto excede los 200 N/mm, la capacidad de corte (facilidad de desgarramiento) en una etapa inicial, cuando la etiqueta se desgarra se vuelve defectuosa, lo cual no se prefiere. El límite inferior de la resistencia al desgarramiento en ángulo recto es preferiblemente de 70 N/mm o superior, más preferiblemente de 90 N/mm o superior y particularmente preferido de 110 N/mm o superior. El límite superior de la resistencia al desgarramiento en ángulo recto es preferiblemente de 180 N/mm o inferior, más preferiblemente de 160 N/mm o inferior y particularmente preferido de 140 N/mm o inferior.

Con respecto a la capacidad de corte cuando una etiqueta se desgarra a lo largo de una línea perforada, se considera que la facilidad de desgarramiento (facilidad de hacer una entalla) en la primera porción (parte del extremo superior o inferior de la etiqueta) de la línea perforada como se describió antes; y la facilidad de desgarramiento a lo largo de la línea perforada ejerciendo una pequeña fuerza en el otro extremo, sin desgarra la etiqueta en una dirección oblicua con respecto a la línea perforada y cortar una lengüeta (el equilibrio entre la facilidad de desgarramiento en la dirección de una línea perforada y en la dirección ortogonal con respecto a la dirección de la línea perforada), contribuye a la facilidad de una operación como la de realmente desprender manualmente la etiqueta. Este segundo tipo de facilidad puede mejorar levemente mediante la modificación de la distancia entre los cortes de la línea perforada, y similares. El primer tipo de facilidad, el cual es la facilidad de desgarramiento en la primera porción de la línea perforada, pues corresponde a evaluación sensorial cuando realmente se desgarra la etiqueta manualmente, y se considera que es una propiedad más importante. Por lo tanto, la resistencia al desgarramiento en ángulo recto de la película de poliestireno termorretráctil de la presente invención, necesita estar en el intervalo mencionado antes. Sin embargo, el primer tipo de facilidad, a saber, el equilibrio entre la facilidad de desgarramiento en la dirección de la línea perforada y en la dirección ortogonal con respecto a la dirección de la línea perforada, se prefiere que esté en un intervalo específico para que la capacidad de apertura de la línea perforada de la película de poliestireno termorretráctil de la presente invención pueda mejorar. Específicamente, cuando la película de poliestireno termorretráctil de la presente invención se retrae en la dirección longitudinal un 10% en agua caliente a 80°C y luego se evalúan las cargas de desgarramiento de Elmendorf en la dirección longitudinal y en la dirección transversal por el siguiente método, el índice de Elmendorf, que es la relación entre estas cargas de desgarramiento de Elmendorf, es preferiblemente de 0,35 o superior, y de 1,5 o inferior.

Método para medir el índice de Elmendorf

La película se fija a un marco rectangular que tiene una longitud predeterminada en un estado de relajación preliminar (es decir, ambos extremos de la película están sujetos por el marco). A continuación, la película se retrae un 10% en la dirección longitudinal al sumergir la película en agua caliente a 80°C durante aproximadamente 5 segundos, hasta que la película relajada alcance un estado de tensión en el marco (hasta que la combadura desaparezca). Luego, las cargas de desgarramiento de Elmendorf en la dirección longitudinal y en la dirección transversal de la película se miden según JIS-K-7128 y después se calcula el índice de Elmendorf según la siguiente Ecuación 4.

Índice de Elmendorf = carga de desgarramiento de Elmendorf en la dirección longitudinal + carga de desgarramiento de Elmendorf en la dirección transversal ... Ecuación 4

Cuando el índice de Elmendorf es inferior a 0,35, la película no es fácil de desgarra a lo largo de la línea perforada cuando se usa como una etiqueta, motivo por el que no se prefiere. Por el motivo opuesto, cuando el índice de Elmendorf excede 1,5, la etiqueta es fácil de desgarra en una posición diferente a la línea perforada, lo cual no se prefiere. El límite inferior del índice de Elmendorf es preferiblemente de 0,40 o superior, más preferiblemente de 0,45 o superior, y particularmente preferido de 0,50 o superior. El límite superior del índice de Elmendorf es preferiblemente de 1,4 o inferior, más preferiblemente de 1,3 o inferior, y particularmente preferido de 1,2 o inferior.

Asimismo, cuando la película de poliestireno termorretráctil de la presente invención se mantiene a 30°C durante 2 semanas o más, y a continuación se realiza un ensayo de tracción a 23°C, cada una de las energías de rotura (calculadas según la Ecuación 1 mencionada antes) en la dirección longitudinal y en la dirección transversal necesitan ser de 1.000 MPa•% o superior y de 10.000 MPa•% o inferior.

La energía de rotura es un valor de propiedad representado por la Ecuación 1 mencionada antes, y se considera que es un indicador de la tenacidad de la película. La energía de rotura se considera que necesita aumentar con la finalidad de proporcionar excelente resistencia al desgarramiento y resistencia a la rotura, con respecto a la deformación causada por el estiramiento (por ejemplo, cuando se tensa la película al imprimir) durante el procesamiento y por impacto en la etiqueta (al caer una botella) tras embalaje por retracción. Cuando la energía de rotura es inferior a 1.000 MPa•% la película se vuelve frágil fácilmente debido al envejecimiento (envejecimiento causado por el tiempo transcurrido durante la distribución hasta que se consuma el producto), lo cual no es preferido. El límite inferior de la energía de rotura es preferiblemente de 1.500 MPa•% o superior y más

preferiblemente de 2.000 MPa•% o superior. Se prefiere más que la energía de rotura sea mayor, pero, teniendo en cuenta las propiedades del poliestireno que es el material en bruto, el límite superior de la energía de rotura se considera que es de aproximadamente 10.000 MPa•%.

5 En la presente invención, el valor máximo de la tensión de termorretracción en la dirección longitudinal de la película es preferiblemente de 3,0 (MPa) o superior. Cuando el valor máximo de la tensión de termorretracción en la dirección longitudinal de la película es inferior a 3,0 (MPa), si la película está adherida como una etiqueta sobre un recipiente, tal como una botella de PET, y se termorretrae, tanto la etiqueta como la tapa rotan a la vez, cuando se abre la tapa de la botella de PET, por lo que se deteriora la capacidad de apertura de la tapa, motivo por el cual no se prefiere. El valor máximo de la tensión de termorretracción en la dirección longitudinal de la película es preferiblemente de 4,0 (MPa) o superior y particularmente preferido de 5,0 (MPa) o superior. Teniendo en cuenta las propiedades del poliestireno, que es el material en bruto, el límite superior del valor máximo de la tensión de termorretracción se considera que es de aproximadamente 10 (MPa).

15 El índice de termorretracción, la resistencia al desgarramiento en ángulo recto, el índice de Elmendorf y la energía de rotura de la película termorretráctil mencionados antes, se pueden lograr usando las composiciones de película preferidas mencionadas antes, en combinación con un método de fabricación preferido descrito más adelante.

20 El espesor de la película de poliestireno termorretráctil de la presente invención, no se limita particularmente a un valor específico, pero está preferiblemente en el intervalo de de 10 a 200 μm , y más preferiblemente en el intervalo de 20 a 100 μm , como una película termorretráctil para etiquetas.

25 La película de poliestireno termorretráctil de la presente invención, se puede obtener al extrudir por fusión un material de poliestireno descrito antes, por medio de una extrusora para formar una película sin conformar por estiramiento y luego estirar biaxialmente y termotratar la película sin conformar según los siguientes métodos.

30 Cuando una resina de material en bruto se extrude por fusión, un material de poliestireno se seca preferiblemente usando un secador, tal como una campana de secado o un secador de palas, o usando un secador de vacío. Después de secar el material de poliestireno de este modo, se funde a una temperatura de 200 a 300°C y se extrude en forma de una película usando una extrusora. Durante tal extrusión, se puede usar un método arbitrario existente, tal como un método de troquelado en T, o un método tubular.

35 Seguidamente, se puede obtener una película sin conformar por estiramiento templando la resina fundida de tipo laminar tras la extrusión. Como el método de templar una resina fundida, se puede usar adecuadamente un método para moldear una resina fundida en un tambor giratorio desde un cabezal, y templar y solidificar la resina para obtener una lámina de resina esencialmente sin orientar.

40 Asimismo, la película sin conformar por estiramiento resultante se estira en la dirección transversal en condiciones predeterminadas, como se describe a continuación. Después, se realizó una vez un tratamiento de termo-relajación a la película y luego la película se estiró en la dirección longitudinal en las condiciones predeterminadas. La película de poliestireno termorretráctil de la presente invención, se puede obtener al enfriar la película después del estiramiento longitudinal. Seguidamente, se describirá con detalle el método biaxial preferido para obtener la película de poliestireno termorretráctil de la presente invención, teniendo en cuenta la diferencia entre los métodos de la presente invención y el método de conformación por estiramiento biaxial convencional para una película de poliestireno termorretráctil.

Método de conformación preferido de una película de poliestireno termorretráctil

50 Como se describió antes, una película termorretráctil conformada por estiramiento simplemente en la dirección transversal, tiene tenacidad a un nivel práctico, pero la tenacidad es insuficiente cuando se compara con la de las películas de poliéster y similares. Por otra parte, hasta ahora había una gran demanda de películas de poliestireno termorretráctil que se retraigan en la dirección longitudinal. Sin embargo, no se puede fabricar una película ancha sólo estirando una película sin conformar por estiramiento en la dirección longitudinal. Por lo tanto, la productividad es mala y no se puede fabricar una película con una buena uniformidad de espesor. Además, el uso de un método para conformar por estiramiento una película simplemente en la dirección transversal y luego estirar la película en la dirección longitudinal, produce una película en la que el grado de retracción en la dirección longitudinal es insuficiente, o una película que se retrae innecesariamente en la dirección transversal.

60 Los autores de la presente invención han estudiado diligentemente, en el método de estiramiento de una película en la dirección transversal y luego el estiramiento de la película en la dirección longitudinal (denominando en lo sucesivo, método de estiramiento longitudinal-transversal), cómo el índice de retracción en agua caliente en la dirección longitudinal y la tenacidad de la película cambian dependiendo de las condiciones en cada procedimiento de estiramiento. Como resultado, los autores de la presente invención han encontrado que, durante la fabricación de una película mediante el método de estiramiento longitudinal-transversal, se puede aumentar el grado de retracción en la dirección longitudinal y se puede fabricar de manera estable una película con excelente tenacidad aplicando las siguientes técnicas. Asimismo, se ha encontrado que la capacidad de apertura de línea perforada en la dirección

ortogonal con respecto a la dirección principal de retracción mejora más, en comparación con la de las películas convencionales. Los autores de la presente invención, han llegado a idear la presente invención en base a estos hallazgos.

5 1) Tratamiento de termo-relajación intermedio después del estiramiento en la dirección transversal.

2) Recorte del extremo de la película antes del estiramiento en la dirección longitudinal.

A continuación, se describirán de manera secuencial cada una de estas técnicas.

10

1) Tratamiento de termo-relajación intermedio después del estiramiento en la dirección transversal.

La fabricación de una película según el método de estiramiento longitudinal-transversal de la presente invención, requiere estirar una película sin conformar por estiramiento en la dirección transversal y, a continuación, aplicar un tratamiento de termo-relajación (denominado en lo sucesivo, tratamiento de termo-relajación intermedio) a la película, a una temperatura de 100°C a 170°C, durante un período de 1,0 a 30,0 segundos. La aplicación de tal tratamiento de termo-relajación intermedio, permite obtener una película que tiene una buena capacidad de corte de línea perforada y excelente tenacidad, y no genera una retracción irregular cuando la película se convierte en una etiqueta. No está claro el motivo por el que se puede obtener una película con excelente capacidad de apertura de línea perforada y excelente tenacidad, y que no genera irregularidades al retraerse cuando se realiza un tratamiento de termo-relajación intermedio específico, después de un estiramiento transversal de ese modo. Sin embargo, se piensa que es debido a que se puede disminuir la tensión de retracción en la dirección transversal mientras se consigue mantener la orientación molecular en la dirección transversal hasta cierto nivel, al aplicar el tratamiento de termo-relajación intermedio específico.

15

20

25

Además, cuando el tratamiento de termo-relajación intermedio no se realiza o la temperatura del tratamiento de termo-relajación intermedio es inferior a 100°C, la disminución de la anchura durante el estiramiento longitudinal es marcada y no se puede obtener una película excelentemente plana, lo cual no se prefiere. El límite inferior de la temperatura del tratamiento de termo-relajación intermedio es preferiblemente de 110°C o superior y más preferiblemente de 115°C o superior. El límite superior de la temperatura del tratamiento de termo-relajación es preferiblemente de 165°C o inferior y más preferiblemente de 160°C o inferior. Por otra parte, es necesario controlar el período de tiempo del tratamiento de termo-relajación dentro del intervalo de 1,0 a 30,0 segundos, dependiendo de la composición del material.

30

35

El estiramiento en la dirección transversal de una película sin conformar por estiramiento, necesita realizarse mientras ambos extremos de la película en la dirección transversal están sujetos por pinzas en un bastidor de manera que la temperatura sea de $T_g + 5^\circ\text{C}$ o superior y de $T_g + 40^\circ\text{C}$ o inferior, y que el índice de estiramiento sea de 2,5 veces o más y de 6,0 veces o menos. Cuando la temperatura de estiramiento cae por debajo de $T_g + 5^\circ\text{C}$, es probable que ocurra rotura al estirar, motivo por lo que no se prefiere. Por el motivo opuesto, cuando la temperatura excede la $T_g + 40^\circ\text{C}$, la uniformidad del espesor en la dirección transversal se deteriora, por lo que no se prefiere. El límite inferior de la temperatura de estiramiento transversal es preferiblemente de $T_g + 10^\circ\text{C}$ o superior y más preferiblemente de $T_g + 15^\circ\text{C}$ o superior. El límite superior de la temperatura de estiramiento transversal es preferiblemente de $T_g + 35^\circ\text{C}$ o inferior y más preferiblemente de $T_g + 30^\circ\text{C}$ o inferior. Cuando el índice de estiramiento en la dirección transversal cae por debajo de 2,5 veces, no sólo es mala la productividad sino que también se deteriora la uniformidad del espesor en la dirección transversal, motivo por el que no se prefiere. Por el motivo opuesto, cuando el índice de estiramiento excede 6,0 veces, es posible que ocurra rotura durante el estiramiento y también se necesita un dispositivo a gran escala y de gran energía para la termo-relajación y, por lo tanto, se deteriora la productividad, lo cual no se prefiere. Además, el límite inferior del índice de estiramiento transversal es preferiblemente de 3,0 veces o más y más preferiblemente de 3,5 veces o más. El límite superior del índice de estiramiento transversal es de 5,5 veces o menos y más preferiblemente de 5,0 veces o menos.

40

45

50

2) Recorte del extremo de la película antes del estiramiento en la dirección longitudinal.

En la fabricación de una película mediante el método de estiramiento longitudinal-transversal de la presente invención, antes de que la película sometida al tratamiento de termo-relajación intermedio se estire en la dirección longitudinal, se necesita recortar una porción gruesa (principalmente, una porción sujeta por pinza durante el estiramiento transversal) de dicha película, cuyo extremo no se sometió suficientemente a estiramiento transversal. Específicamente, las porciones gruesas situadas en el extremo derecho e izquierdo de la película, con un espesor de aproximadamente 1,1 a 1,3 veces el espesor de la porción central, se necesitan recortar y retirar usando una herramienta tal como un cúter, y sólo la porción restante necesita ser estirada en la dirección longitudinal. Cuando el borde de la película se corta según se describió antes, se enfría preferiblemente de antemano la película de manera que la temperatura de la superficie de película sea de 50°C o inferior. El enfriamiento de la película de esa manera, hace posible recortar la película sin dejar una superficie irregular de corte. Además, aunque se puede recortar el extremo de la película usando un cúter normal o similar, el uso de una cuchilla redonda con un filo circular permite cortar con precisión y de manera continua el extremo de la película durante un largo período de tiempo sin desafilarse.

55

60

65

parcialmente el filo. Esto no causa ninguna rotura durante el estiramiento en la dirección longitudinal y, por lo tanto, se prefiere.

5 El recorte del extremo de la película antes del estiramiento en la dirección longitudinal de esa manera, hace posible estirar uniformemente una película, que ha sido sometida ya a termo-fijación, en la dirección longitudinal. Ahora, por primera vez, es posible una producción estable continua de una película sin rotura. Adicionalmente, es posible obtener una película con un alto grado de retracción en la dirección longitudinal (dirección principal de retracción). Asimismo, es posible el estiramiento uniforme de una película en la dirección longitudinal, por lo que se puede obtener una película con pequeñas irregularidades de espesor en la dirección longitudinal. Además, el recorte del extremo de la película permite evitar la combadura durante el estiramiento en la dirección longitudinal, por lo que se obtiene una película que muestra una pequeña diferencia física entre su extremo derecho y el izquierdo.

15 Se considera que sólo una de las técnicas 1) y 2) descritas antes, no contribuye eficazmente a mejorar la capacidad de termorretracción en la dirección longitudinal, la capacidad de apertura de línea perforada, la tenacidad y la capacidad de formación pelicular estable de la película, sino que el uso de la combinación de las técnicas 1) y 2) hace posible mostrar muy eficazmente, excelente capacidad de termorretracción en la dirección longitudinal, excelente capacidad de apertura de línea perforada, excelente tenacidad y excelente capacidad de formación pelicular estable de la película.

20 **Ejemplos**

En lo sucesivo, la presente invención se describirá con más detalle por medio de ejemplos; sin embargo, la invención no se limita de ninguna manera a los aspectos de tales ejemplos y se puede modificar apropiadamente dentro del alcance de la invención. Las propiedades y las composiciones de los materiales usados en los ejemplos y los ejemplos comparativos, y las condiciones de fabricación de las películas (condiciones de estiramiento y de termotratamiento y similares) en los ejemplos y en los ejemplos comparativos son cada uno como se muestran en las tablas 1 y 2. Los poliestirenos usados en los ejemplos y en los ejemplos comparativos son como sigue.

30 •Poliestereno 1: un poliestireno copolimerizado de tipo injerto (MFR: 3,5 g/10 min) que consiste en 45% en moles de estireno, 21% en moles de butadieno, 21% en moles de acrilato de butilo y 13% en moles de metacrilato de metilo, y cuya parte de estireno tiene una estructura atáctica.

35 •Poliestereno 2: un poliestireno copolimerizado de tipo injerto (MFR: 3,5 g/10 min) que consiste en 50% en moles de estireno, 25% en moles de butadieno, 20% en moles de acrilato de butilo y 5% en moles de metacrilato de metilo, y cuya parte de estireno tiene una estructura atáctica.

40 **Tabla 1**

| | Composición del material de resina (% en moles) |
|-------------|---|
| Ejemplo 1 | estireno : butadieno : acrilato de butilo : metacrilato de metilo = 45 : 21 : 21 : 13 |
| Ejemplo 2 | estireno : butadieno : acrilato de butilo : metacrilato de metilo = 50 : 25 : 20 : 5 |
| Ejemplo 3 | estireno : butadieno : acrilato de butilo : metacrilato de metilo = 45 : 21 : 21 : 13 |
| Ejemplo 4 | estireno : butadieno : acrilato de butilo : metacrilato de metilo = 45 : 21 : 21 : 13 |
| Ejemplo 5 | estireno : butadieno : acrilato de butilo : metacrilato de metilo = 45 : 21 : 21 : 13 |
| Ejemplo 6 | estireno : butadieno : acrilato de butilo : metacrilato de metilo = 45 : 21 : 21 : 13 |
| Ej. Comp. 1 | estireno : butadieno : acrilato de butilo : metacrilato de metilo = 45 : 21 : 21 : 13 |
| Ej. Comp. 2 | estireno : butadieno : acrilato de butilo : metacrilato de metilo = 45 : 21 : 21 : 13 |
| Ej. Comp. 3 | estireno : butadieno : acrilato de butilo : metacrilato de metilo = 45 : 21 : 21 : 13 |
| Ej. Comp. 4 | estireno : butadieno : acrilato de butilo : metacrilato de metilo = 45 : 21 : 21 : 13 |
| Ej. Comp. 5 | estireno : butadieno : acrilato de butilo : metacrilato de metilo = 45 : 21 : 21 : 13 |

Tabla 2

| Condiciones de estiramiento | | | | | | | |
|-----------------------------|--------------------------|--------------------------|--------|---|--------------|---------------------------|--------|
| | Método de estiramiento | Estiramiento transversal | | Tratamiento de termo-relajación intermedio (termotratamiento tras estiramiento biaxial) | | Estiramiento longitudinal | |
| | | Temp. (°C) | Índice | Temp. (°C) | Tiempo (seg) | Temp. (°C) | Índice |
| Ejemplo 1 | transversal-longitudinal | 82 | 4,0 | 120 | 12 | 95 | 3,0 |
| Ejemplo 2 | transversal-longitudinal | 82 | 4,0 | 120 | 12 | 95 | 3,0 |
| Ejemplo 3 | transversal-longitudinal | 82 | 5,0 | 120 | 12 | 95 | 3,0 |
| Ejemplo 4 | transversal-longitudinal | 82 | 4,0 | 130 | 12 | 95 | 3,0 |
| Ejemplo 5 | transversal-longitudinal | 82 | 4,0 | 120 | 12 | 95 | 2,3 |
| Ejemplo 6 | transversal-longitudinal | 82 | 4,0 | 120 | 12 | 95 | 1,8 |
| Ej. comp. 1 | longitudinal | no realizado | | no realizado | no realizado | 95 | 4,0 |
| Ej. comp. 2 | transversal-longitudinal | 82 | 4,0 | no realizado | no realizado | 95 | 3,0 |
| Ej. comp. 3 | transversal-longitudinal | 82 | 4,0 | 120 | 12 | 95 | 1,2 |
| Ej. comp. 4 | transversal-longitudinal | 82 | 4,0 | 80 | 12 | 95 | 3,0 |
| Ej. comp. 5 | transversal-longitudinal | 82 | 2,0 | 120 | 12 | 95 | 3,0 |

Los métodos de evaluación de las películas son como sigue.

Tg (punto de transición vítrea)

- 5 Se obtuvo la Tg de la curva endotérmica resultante, calentando 5 mg de una película sin conformar por estiramiento desde -40°C a 120°C a una velocidad de aumento de temperatura de 10°C/min, usando un calorímetro diferencial de barrido (Modelo: DSC 220) fabricado por Seiko Instruments Inc. Se trazó una línea tangente en frente y detrás del punto de inflexión de la curva endotérmica, y se tomó la intersección como Tg (punto de transición vítrea).

Tm (punto de fusión)

- 10 Se obtuvo la Tm a partir de la temperatura máxima de una curva endotérmica, cuando se recogieron 5 mg de una película sin conformar por estiramiento y se calentaron desde la temperatura ambiente, a una velocidad de aumento de la temperatura de 10°C/min, usando un calorímetro diferencial de barrido (Modelo: DSC 220) fabricado por Seiko Instruments Inc

Índice de termorretracción (índice de termorretracción en agua caliente)

- 20 Se cortó un cuadrado de 10 cm x 10 cm a partir de una película y se trató y termorretrajo en agua caliente a una temperatura predeterminada de (80°C, 90°C) de $\pm 0,5^\circ\text{C}$ durante 10 segundos en un estado sin cargar. Después, se midieron las dimensiones de la película en las direcciones longitudinal y transversal y, a continuación, se calculó cada índice de retracción según la Ecuación 1 anterior. Se tomó la dirección de mayor índice de termorretracción como la dirección principal de retracción.

Valor máximo de la tensión de termorretracción

- 25 Se cortó la película estirada en un tamaño en el que la dirección principal de retracción x la dirección ortogonal a la dirección principal de retracción fue = 200 mm x 15 mm. A continuación, se ajustó un dinamómetro de tracción universal (fabricado por Shimadzu Corporation) a una temperatura de 90°C y dentro se colocó la película cortada, y luego se determinó el valor máximo de tensión cuando se mantuvo la película durante 60 segundos.

Resistencia al desgarramiento en ángulo recto

- 35 Se retrajo una película un 10% en la dirección principal de retracción en agua caliente ajustada a 80°C. Después, se cortó una pieza de ensayo a partir de muestras de la película con la forma mostrada en la Figura 1 según JIS-K-7128 (en la toma de muestras, se tomó la dirección longitudinal de la pieza de ensayo como la dirección principal de retracción de la película). A continuación, se sujetaron ambos extremos de la pieza de ensayo con un dinamómetro de tracción universal (fabricado por Shimadzu Corporation), y se midió la resistencia a la fractura por tracción en la dirección transversal de la película a una velocidad de tracción de 200 mm/min, y luego se calculó la resistencia al desgarramiento en ángulo recto por unidad de espesor con la Ecuación 2 mencionada antes.

Índice de Elmendorf

- 45 La película resultante se fijó a un marco rectangular que se había aflojado con anterioridad (ambos extremos de la película estaban sujetos por el marco). Luego, se encogió la película un 10% en la dirección principal de retracción (denominada en lo sucesivo, retracción preliminar) al sumergirla en agua caliente a 80°C durante aproximadamente 5 segundos, hasta que la película floja alcanzó un estado de tensión en el marco (hasta que desapareció la combadura). A continuación, según JIS-K-7128, se cortó la película a un tamaño en el que la dirección principal de retracción x la dirección ortogonal fue = 63 mm x 75 mm y se preparó una pieza de ensayo haciendo un corte longitudinal de 20 mm (profundidad de corte) en el centro de un borde largo (borde a lo largo de la dirección ortogonal) de tal manera que fuese ortogonal al borde. Luego, se midió la carga de desgarramiento de Elmendorf en la dirección principal de retracción usando la pieza de ensayo fabricada. Además, la película se encogió previamente en la dirección principal de retracción por el mismo método mencionado antes. Después, se preparó una pieza de ensayo de manera que la dirección principal de retracción de la película y la dirección ortogonal se intercambiaron y se midió la carga de desgarramiento de Elmendorf en la dirección ortogonal. A continuación, se calculó el índice de Elmendorf usando la Ecuación 4 mencionada antes, a partir de las cargas de desgarramiento de Elmendorf resultantes en la dirección principal de retracción y la dirección ortogonal a la dirección principal de retracción.

Energía de rotura

- 60 Se mantuvo una película a 30°C durante 2 semanas, y a continuación, se cortó una pieza de ensayo a partir de muestras de la película con una anchura de 10 mm y una longitud de 150 mm. La resistencia a la rotura por tracción y alargamiento a la rotura, tanto en la dirección principal de retracción y en la dirección ortogonal se midieron según JIS-K-7127 con una longitud inicial de 40 mm y una velocidad de tracción de 200 mm/min, usando un dinamómetro de tracción universal fabricado por Shimadzu Corporation, y la energía de rotura se calculó según la Ecuación 1 mencionada antes.

Propiedades de acabado después de la retracción

5 A partir del rollo de película resultante, se cortaron y enrollaron rollos de tamaño pequeño con una anchura de aproximadamente 200 mm y con una longitud predeterminada. Se aplicó impresión para etiquetas (impresión de tres colores) repetidamente de antemano, a los rollos cortados con tintas de color verde oscuro, dorado y blanco fabricadas por Toyo Ink Mfg. Co., Ltd. En cada porción impresa para etiqueta, se realizaron dos líneas perforadas (en las que se dispusieron círculos con un diámetro de aproximadamente 1 mm a intervalos de aproximadamente 2 mm) a través de toda la anchura de la película a un intervalo de aproximadamente 22 mm en la dirección ortogonal a la dirección longitudinal del rollo de película. Un extremo de la película enrollada que se sometió a impresión para etiquetas, se adhirió a una parte del perímetro exterior de una botella de PET de 500 ml (diámetro del tronco: 62 mm, diámetro de la parte del cuello: 25 mm) poniendo el extremo sobre un adhesivo aplicado en la parte del perímetro exterior de la botella. En este estado, el rollo de película se estiró a una longitud predeterminada, y se enrolló alrededor del perímetro exterior de la botella de PET. Después, porciones de la película termorretráctil que se solapaban entre sí sobre el perímetro exterior de la botella de PET, se adhirieron entre sí mediante un adhesivo, y la película exterior se cortó mediante un cúter en la dirección vertical, cubriendo así el perímetro exterior de la botella de PET con una etiqueta. La adhesión de la etiqueta se completó al pasar la botella de PET cubierta con la etiqueta, a través de un túnel de vapor de agua (modelo: SH-1500-L) fabricado por Fuji Astec Inc., durante 2,5 segundos a una temperatura de zona de 80°C para termorretraer la etiqueta alrededor del perímetro exterior de la botella de PET de 500 ml. Tras la adhesión, en la parte del cuello, se ajustó una porción con un diámetro de 40 mm para que fuera un extremo de la etiqueta. Se evaluaron visualmente las propiedades de acabado después de la retracción, y los criterios fueron como sigue.

25 Excelente: no hay arrugas, ni elevación, ni retracción insuficiente, y tampoco se observan manchas coloreadas.

Buena: no se confirma la presencia de arrugas, ni elevación, ni retracción insuficiente, pero se observan algunas manchas coloreadas.

30 Aceptable: no hay elevación, ni retracción insuficiente, pero se observa irregularidad en la parte del cuello.

Mala: se producen arrugas, elevación y retracción insuficiente.

Capacidad de apertura de línea perforada

35 Una etiqueta provista previamente de una línea perforada en dirección ortogonal a la dirección principal de retracción, se adhirió sobre una botella de PET en las mismas condiciones que las condiciones de medición, de las propiedades de acabado después de la retracción como se describió antes. En este ensayo, se formaron las dos líneas perforadas taladrando agujeros de una longitud de 1 mm a intervalos de 2 mm, y se proporcionaron a un intervalo de 22 mm y a una longitud de 120 mm en la dirección vertical (dirección de la altura) de la etiqueta. Después, se llenó esta botella con 500 ml de agua y se refrigeró a 5°C, y luego con las puntas de los dedos se desgarró la línea perforada de la etiqueta de la botella inmediatamente después de sacarla del refrigerador. Se contó el número de botellas en las que la etiqueta se desgarró satisfactoriamente a lo largo de las líneas perforadas en la dirección vertical y se desprendió de la botella. Se calculó la relación (%) del número de botellas con respecto al número total de 50 muestras de botellas.

Tenacidad (resistencia tras caída)

50 Una botella de PET sobre la que se adhirió una etiqueta de manera similar que en la anterior evaluación de las propiedades de acabado después de la retracción, se dejó caer desde una altura de 1 m de manera que el fondo de la botella colisionara contra un suelo, y se evaluó visualmente el desgarramiento de la etiqueta. Se calificó como defectuosa una botella en la que se produjo un desgarramiento en su etiqueta, se calificó con buena tenacidad una etiqueta cuya proporción de botellas defectuosas sobre 10 botellas de PET fue del 30% o inferior y en la que era improbable que ocurriera un desgarramiento, y se calificó con mala tenacidad una etiqueta cuya proporción de botellas defectuosas fue de 40% o superior, y en la que era probable que ocurriera un desgarramiento.

Ejemplo 1

60 El poliestireno 1 mencionado antes se introdujo en una extrusora, se fundió a 220°C, se extruyó de un troquel en T, y se enrolló alrededor de un rodillo metálico rotatorio enfriado a una temperatura de superficie de 30°C para templarlo, dando como resultado una película sin conformar por estiramiento con un espesor de 360 µm. La velocidad de despegue (velocidad rotacional del rodillo de metal) de la película sin conformar por estiramiento en ese momento fue de aproximadamente 20 m/min. Además, la Tg de la película sin conformar por estiramiento fue de 72°C. Después, se colocó la película sin conformar por estiramiento en un bastidor (primer bastidor) en el que se dispusieron de forma continua una zona de estiramiento transversal, una zona intermedia y una zona de tratamiento de termo-relajación intermedio. En el bastidor, la longitud de la zona intermedia localizada entre la zona de estiramiento transversal y la zona de tratamiento de termo-relajación intermedio se ajustó a aproximadamente 40

cm. Adicionalmente, en la zona intermedia, cuando se colgó una tira de papel en un estado por donde no había pasado ninguna película, se interrumpió el aire caliente de la zona de estiramiento y el aire caliente de la zona de termotratamiento, de manera que la tira de papel colgaba casi completamente en la dirección longitudinal.

5 A continuación, se calentó previamente la película sin conformar por estiramiento colocada en el bastidor (temperatura ajustada: 90°C). Después, se estiró la película 4 veces su longitud original a 82°C en la dirección transversal en la zona de estiramiento transversal y se hizo pasar a través de la zona intermedia. Luego, se llevó la película a la zona de tratamiento de termo-relajación intermedio y se termotrató a una temperatura de 120°C durante 12 segundos, dando como resultado una película estirada uniaxialmente en la dirección transversal con un espesor de 90 µm. Seguidamente, un par de dispositivos de recorte (incluida una cuchilla redonda con un filo circular) dispuestos a los lados derecho e izquierdo detrás del bastidor, se usaron para cortar la zona del borde de la película estirada uniaxialmente en la dirección transversal (porción con un espesor de aproximadamente 1,2 veces el espesor del centro de la película) y para retirar continuamente las porciones del borde de la película situadas fuera de la porción de corte.

15 Además, la película cuyos bordes se cortaron de esa manera se condujo a una máquina de estiramiento longitudinal, en la que se dispusieron en forma continua varios grupos de rodillos y se calentó previamente sobre un rodillo precalentado hasta que la temperatura de la película alcanzó 80°C. A continuación, la película se estiró 3 veces su longitud original entre un conjunto de rodillos de estiramiento a baja velocidad a una temperatura de superficie de 95°C y un rodillo de estiramiento a alta velocidad, en el que el agua circulante se ajustó a una temperatura de 30°C, y se enrolló, dando como resultado un rollo de película en el que una película estirada biaxialmente (película de poliestireno termorretráctil) con un espesor de 30 µm se enrolló a una longitud predeterminada. Seguidamente, se evaluaron las propiedades de la película resultante mediante los métodos descritos antes. Los resultados de evaluación se muestran en la Tabla 3.

25 **Ejemplo 2**

Se obtuvo un rollo de película de poliestireno termorretráctil mediante el mismo método que en el Ejemplo 1, excepto que el material de poliestireno se cambió por el poliestireno 2 mencionado antes. Luego, se evaluaron las propiedades de la película resultante mediante los mismos métodos que en el Ejemplo 1. Los resultados de evaluación se muestran en la Tabla 3.

35 **Ejemplo 3**

Se obtuvo un rollo de película de poliestireno termorretráctil mediante el mismo método que en el Ejemplo 1, excepto que se cambió el índice de estiramiento en la dirección transversal en el bastidor a 5.0 veces. El espesor de la película de poliestireno termorretráctil fue de aproximadamente 24 µm. Luego, se evaluaron las propiedades de la película resultante mediante los mismos métodos que en el Ejemplo 1. Los resultados de evaluación se muestran en la Tabla 3.

40 **Ejemplo 4**

Se obtuvo un rollo de película de poliestireno termorretráctil mediante el mismo método que en el Ejemplo 1, excepto que se cambió la temperatura del tratamiento de termo-relajación intermedio en el bastidor a 130°C. El espesor de la película de poliestireno termorretráctil fue de aproximadamente 30 µm. Luego, se evaluaron las propiedades de la película resultante mediante los mismos métodos que en el Ejemplo 1. Los resultados de evaluación se muestran en la Tabla 3.

50 **Ejemplo 5**

Se obtuvo un rollo de película de poliestireno termorretráctil mediante el mismo método que en el Ejemplo 1, excepto que se cambió el índice de estiramiento en la dirección longitudinal en la máquina de estiramiento longitudinal a 2,3 veces. El espesor de la película de poliestireno termorretráctil fue de aproximadamente 39 µm. Luego, se evaluaron las propiedades de la película resultante mediante los mismos métodos que en el Ejemplo 1. Los resultados de evaluación se muestran en la Tabla 3.

55 **Ejemplo 6**

Se obtuvo un rollo de película de poliestireno termorretráctil mediante el mismo método que en el Ejemplo 1, excepto que se cambió el índice de estiramiento en la dirección longitudinal en la máquina de estiramiento longitudinal a 1,8 veces. El espesor de la película de poliestireno termorretráctil fue de aproximadamente 50 µm. Luego, se evaluaron las propiedades de la película resultante mediante los mismos métodos que en el Ejemplo 1. Los resultados de evaluación se muestran en la Tabla 3.

65

Ejemplo comparativo 1

5 Se obtuvo una película sin conformar por estiramiento mediante el mismo método que en el Ejemplo 1, excepto que la cantidad extrudida de la extrusora se ajustó de manera que el espesor de la película termorretráctil fuera de aproximadamente 150 μm . A continuación, se obtuvo un rollo de película de poliestireno termorretráctil llevando la película sin conformar por estiramiento resultante a la máquina de estiramiento longitudinal, sin realizar el estiramiento transversal y el tratamiento de termo-relajación intermedio, estirando longitudinalmente la película sin conformar por estiramiento de manera similar al Ejemplo 1, y enrollando la película. El espesor de la película de poliestireno termorretráctil fue de aproximadamente 50 μm . Luego, se evaluaron las propiedades de la película resultante mediante los mismos métodos que en el Ejemplo 1. Los resultados de evaluación se muestran en la Tabla 3.

Ejemplo comparativo 2

15 Se obtuvo un rollo de película de poliestireno termorretráctil estirando transversalmente una película sin conformar por estiramiento como en el Ejemplo 1, de manera similar que en el Ejemplo 1, llevando luego la película a la máquina de estiramiento longitudinal sin realizar el tratamiento de termo-relajación intermedio, estirando longitudinalmente la película de manera similar que en el Ejemplo 1, y enrollando la película. Sin embargo, la disminución de la anchura durante el estiramiento longitudinal fue marcada, y no se pudo obtener una película excelentemente plana.

Ejemplo comparativo 3

25 Se obtuvo un rollo de película de poliestireno termorretráctil mediante el mismo método que en el Ejemplo 1, excepto que se cambió el índice de estiramiento en la dirección longitudinal en la máquina de estiramiento longitudinal a 1,2 veces. El espesor de la película de poliestireno termorretráctil fue de aproximadamente 75 μm . Luego, se evaluaron las propiedades de la película resultante mediante los mismos métodos que en el Ejemplo 1. Los resultados de evaluación se muestran en la Tabla 3.

Ejemplo comparativo 4

30 Se obtuvo un rollo de película de poliestireno termorretráctil mediante el mismo método que en el Ejemplo 1, excepto que se cambió la temperatura del tratamiento de termo-relajación intermedio a 80°C. Sin embargo, la disminución de la anchura durante el estiramiento longitudinal fue marcada, y no se pudo obtener una película excelentemente plana.

Ejemplo comparativo 5

40 Se obtuvo un rollo de película de poliestireno termorretráctil mediante el mismo método que en el Ejemplo 1, excepto que se cambió el índice de estiramiento en la dirección transversal en el bastidor a 2,0 veces. El espesor de la película de poliestireno termorretráctil fue de aproximadamente 60 μm . Luego, se evaluaron las propiedades de la película resultante mediante los mismos métodos que en el Ejemplo 1. Los resultados de evaluación se muestran en la Tabla 3.

45

Tabla 3-1

| | Propiedades de la película termorretráctil | | | | | | | |
|-------------|--|------|-----------------------------|---|--|---|----------------------|---------------------|
| | Índice de retracción en agua caliente (%) | | | Valor máximo de tensión de termorretracción (MPa) | Resistencia al desgarramiento en ángulo recto (N/mm) | Carga de desgarramiento de Elmendorf (mN) | | Índice de Elmendorf |
| | Dirección principal de retracción | | Dirección Ortogonal* (90°C) | | | Dirección principal de retracción | Dirección Ortogonal* | |
| | 80°C | 90°C | | | | | | |
| Ejemplo 1 | 50 | 57 | 8 | 6,2 | 100 | 41 | 107 | 0,40 |
| Ejemplo 2 | 51 | 58 | 7 | 5,7 | 105 | 47 | 103 | 0,46 |
| Ejemplo 3 | 55 | 60 | 6 | 5,9 | 98 | 53 | 100 | 0,53 |
| Ejemplo 4 | 50 | 57 | 5 | 5,9 | 100 | 52 | 120 | 0,43 |
| Ejemplo 5 | 38 | 45 | 8 | 5,5 | 106 | 75 | 166 | 0,45 |
| Ejemplo 6 | 31 | 35 | 8 | 5 | 110 | 146 | 230 | 0,63 |
| Ej. comp. 1 | 58 | 63 | -23 | 6 | 230 | 130 | 410 | 0,32 |
| Ej. comp. 2 | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Ej. comp. 3 | 12 | 17 | 12 | 4,3 | 110 | 215 | 135 | 1,59 |
| Ej. comp. 4 | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Ej. comp. 5 | 49 | 55 | 10 | 5,9 | 130 | 68 | 180 | 0,38 |

Dirección ortogonal*: Dirección ortogonal a la dirección principal de retracción.

5

Tabla 3-2

| | Propiedades de la película termorretráctil | | | | |
|-------------|--|----------------------|-----------------------------|--|-----------|
| | Energía de rotura (MPa•%) | | Irregularidad de retracción | Capacidad de apertura de línea perforada (índice de fallo) (%) | Tenacidad |
| | Dirección principal de retracción | Dirección Ortogonal* | | | |
| Ejemplo 1 | 1770 | 5380 | excelente | 8 | buena |
| Ejemplo 2 | 1860 | 4870 | excelente | 6 | buena |
| Ejemplo 3 | 2460 | 3320 | excelente | 6 | buena |
| Ejemplo 4 | 1610 | 5580 | excelente | 6 | buena |
| Ejemplo 5 | 3010 | 2010 | excelente | 8 | buena |
| Ejemplo 6 | 3480 | 1220 | excelente | 2 | buena |
| Ej. comp. 1 | 1980 | 3731 | mala | 16 | buena |
| Ej. comp. 2 | - | - | - | - | - |
| Ej. comp. 3 | 3950 | 520 | mala | 14 | mala |
| Ej. comp. 4 | - | - | - | - | - |
| Ej. comp. 5 | 830 | 5030 | excelente | 8 | mala |

Dirección ortogonal*: Dirección ortogonal a la dirección principal de retracción.

10

5 Como se observa claramente en la Tabla 3, todas las películas obtenidas en los ejemplos 1 a 6 tenían una alta capacidad de retracción en la dirección longitudinal que es la dirección principal de retracción, una muy baja capacidad de retracción en la dirección transversal que es ortogonal a la dirección principal de retracción, y una alta energía de rotura. Además, las películas obtenidas en los ejemplos 1 a 6 no presentaban irregularidades por la retracción y tenían unas excelentes propiedades de acabado después de la retracción, capacidad de apertura de línea perforada, y tenacidad. En otras palabras, todas las películas de poliestireno termorretráctiles obtenidas en los ejemplos tenían una alta calidad para etiquetado y extremadamente alta utilidad práctica.

10 Por otra parte, la película termorretráctil obtenida en el Ejemplo comparativo 1, tenía un índice de termorretracción en agua caliente en la dirección transversal y una resistencia al desgarramiento en ángulo recto, que estaban fuera del alcance de la presente invención. Por lo tanto, las irregularidades por retracción ocurrieron cuando la película se adhirió como una etiqueta, y la capacidad de apertura de línea perforada fue mala. Asimismo, la película termorretráctil obtenida en el Ejemplo comparativo 3 tenía índices de termorretracción en agua caliente en la dirección longitudinal y en la dirección transversal y una energía de rotura (la dirección transversal) que estaban fuera del alcance de la presente invención. Por lo tanto, las irregularidades por retracción ocurrieron cuando la película se adhirió como una etiqueta, y la capacidad de apertura de línea perforada fue mala, y la tenacidad fue también insuficiente. Además, la película termorretráctil obtenida en el Ejemplo comparativo 5 tenía una energía de rotura (la dirección longitudinal) que estaba fuera del alcance de la presente invención, y por lo tanto la tenacidad de una etiqueta adherida fue insuficiente.

20 **Aplicabilidad industrial**

La película de poliestireno termorretráctil de la presente invención tiene excelentes propiedades de procesamiento como se describió antes y, por lo tanto, se puede usar adecuadamente para aplicaciones de etiquetado de botellas.

25 **Breve descripción de la figura**

30 La Figura 1, es una vista explicativa que muestra la forma de una pieza de ensayo en la medición de la resistencia al desgarramiento en ángulo recto (en la que, la unidad de longitud de la figura para cada parte de la pieza de ensayo es en milímetros).

Descripción del símbolo

35 F = película.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Una película de poliestireno termorretráctil, conformada de forma alargada con una anchura constante fabricada a partir de una resina de poliestireno, siendo su dirección principal de retracción en la dirección longitudinal,
- 10 satisfaciendo la película de poliestireno termorretráctil los siguientes requisitos 1) a 4) :
- 1) el índice de termorretracción en agua caliente en la dirección longitudinal es de 25% o superior y de 80% o inferior, cuando la película se trata en agua caliente a 90°C durante 10 segundos;
- 15 2) el índice de termorretracción en agua caliente en la dirección transversal, que es ortogonal a la dirección longitudinal, es de -5% o superior y de 10% o inferior, cuando la película se trata en agua caliente a 90°C durante 10 segundos;
- 20 3) la resistencia al desgarramiento en ángulo recto en la dirección transversal por unidad de espesor, después de que la película se retraiga un 10% en la dirección longitudinal en agua caliente a 80°C es de 50 N/mm o superior y de 200 N/mm o inferior; y
- 4) cada una de las energías de rotura en la dirección longitudinal y en la dirección transversal es de 1.000 MPa•% o superior y de 10.000 MPa•% o inferior, cuando la película se mantiene a 30°C durante 2 semanas o más, y luego se realiza un ensayo de tracción a 23°C.
- 25 2. La película de poliestireno termorretráctil según la reivindicación 1, en la que la resina de poliestireno incluye un poliestireno atáctico como principal componente.
- 30 3. La película de poliestireno termorretráctil según la reivindicación 1, en la que un material de resina de poliestireno se obtiene por copolimerización de: estireno que es el principal componente; y al menos uno de un monómero de dieno conjugado, un éster acrílico, y un éster metacrílico.
- 35 4. La película de poliestireno termorretráctil según la reivindicación 3, en la que la copolimerización es copolimerización aleatoria.
5. La película de poliestireno termorretráctil según la reivindicación 3, en la que la copolimerización es copolimerización en bloque.
- 40 6. La película de poliestireno termorretráctil según la reivindicación 3, en la que la copolimerización es copolimerización de tipo injerto.
7. Un método para fabricar una película de poliestireno termorretráctil según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, que comprende las etapas de:
- 45 estirar una película sin conformar por estiramiento a un índice de 2,5 veces o más y de 6,0 veces o menos en la dirección transversal a una temperatura de $T_g + 5^\circ\text{C}$ o superior y de $T_g + 40^\circ\text{C}$ o inferior, mientras se sujetan ambos extremos de la película en la dirección transversal usando pinzas dentro de un bastidor;
- 50 termotratar la película a una temperatura de 100°C o superior y de 170°C o inferior, durante un periodo de 1,0 segundos o más y de 30,0 segundos o menos;
- recortar y retirar porciones de la película a ambos extremos en la dirección transversal, los cuales están sujetos por las pinzas; y
- estirar la película a un índice de 1,5 veces o más y de 5,5 veces o menos en la dirección longitudinal, a una temperatura de $T_g + 5^\circ\text{C}$ o superior y de $T_g + 50^\circ\text{C}$ o inferior.

Figura 1

