

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 380 293**

51 Int. Cl.:
B29C 61/06 (2006.01)
B29C 55/14 (2006.01)
B32B 27/32 (2006.01)
C08J 5/18 (2006.01)
B29K 23/00 (2006.01)
B29K 105/02 (2006.01)
B29L 7/00 (2006.01)
B29L 9/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **07850869 .4**
96 Fecha de presentación: **19.12.2007**
97 Número de publicación de la solicitud: **2116354**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **11.11.2009**

54 Título: **Película de poliolefina termorretráctil y procedimiento para su producción**

30 Prioridad:
20.12.2006 JP 2006343171
20.12.2006 JP 2006343172
06.12.2007 JP 2007315497
06.12.2007 JP 2007315498

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
10.05.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
10.05.2012

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

72 Inventor/es:
YAMAMOTO, Shigetomo;
MUKOYAMA, Yukinobu;
INAGAKI, Kyoko;
KAWAI, Kenji;
HASHIMOTO, Masatoshi y
NOSE, Katsuhiko

74 Agente/Representante:
de Elzaburu Márquez, Alberto

ES 2 380 293 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 poliolefina termorretráctil y procedimiento para su producción.

Campo de la invención

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

Antecedentes de la invención

10 Recientemente, las películas de poliolefina termorretráctiles fabricadas a partir de una variedad de resinas son ampliamente utilizadas para aplicaciones tal como embalaje externo para mejorar la apariencia de productos embalados, embalaje para evitar la colisión directa de los contenidos, y embalaje para etiquetado tanto para protección de botellas de vidrio o botellas de plástico como indicación de productos comerciales. Entre estas películas de poliolefina termorretráctiles, se usan películas estiradas fabricadas a partir de resina de cloruro de polivinilo, resina de poliestireno, resina de poliéster, resina de poliolefina, o similares, con el propósito de etiquetar, sellar tapas o ensamblar embalajes en diversos contenedores tal como contenedores de poli(tereftalato de etileno) (PET), contenedores de polietileno, y contenedores de vidrio.

15 Sin embargo, a pesar de sus excelentes características de contracción, las películas de polivinilo plantean problemas de, además de su baja resistencia al calor, generación de cloruro de hidrógeno gas durante la incineración, generación de dioxinas, y similares. Además, el uso de películas de cloruro de polivinilo como etiquetas retráctiles para contenedores PET y similares también causa el problema de que la etiqueta debe ser separada del contenedor antes de reciclar el contenedor. Por otro lado, a pesar de la excelente apariencia acabada después de la contracción, las películas de poliestireno son malas en cuanto a resistencia a disolventes, y por ello sufren una desventaja de manera que se debe usar una tinta con una composición especial al imprimir. Adicionalmente, las películas de poliestireno necesitan ser incineradas a alta temperatura y causan un problema de generación de gran cantidad de humo negro junto con un olor desagradable durante la incineración.

20 Por lo tanto, las películas de poliéster y películas de poliolefina, que tienen una alta resistencia al calor, son fáciles de incinerar, y son excelentes en cuanto a resistencia a los disolventes, han sido utilizadas ampliamente como etiquetas retráctiles. El grado de uso de películas de poliéster y películas de poliolefina tiende a aumentar a medida que la cantidad de distribución de contenedores PET aumenta. Además, las películas de poliéster termorretráctiles generales y películas de poliolefina termorretráctiles generales que son estiradas hasta una alta relación en la dirección de la anchura y muy comprimidas en la dirección de la anchura (concretamente, películas termorretráctiles cuya dirección principal de contracción es la dirección de la anchura) son ampliamente utilizadas (Documento de patente 1).

Documento de Patente: Patente Japonesa no examinada No. 2004-74426.

35 El documento US-A-5 443 895 describe una película retráctil transparente que comprende una capa base preparada a partir de polímeros que contienen propileno y resina hidrocarbonada. La capa base contiene aproximadamente 5 a 40% en peso de un homopolímero de propileno, 0 a aproximadamente 30% en peso de una resina hidrocarbonada hidrogenada que tiene un punto de reblandecimiento dentro del intervalo de aproximadamente 80°C a 125°C, y aproximadamente 30 a 95% en peso de un copolímero aleatorio etileno-propileno, estando los porcentajes referidos al total del peso de la mezcla. Se dispone una capa superior sobre cualquiera de los dos lados de la capa base. Además se describe un procedimiento para la fabricación de la película.

Descripción de la invención

Problemas para ser resueltos por la invención

45 Sin embargo, las películas de poliéster termorretráctiles y las películas de poliolefina termorretráctiles mencionadas anteriormente que son estiradas en la dirección de la anchura son malas en cuanto a propiedades de desgarro (denominada capacidad de apertura por línea perforada) cuando se rasga a lo largo de una línea perforada ortogonal a la dirección principal de contracción. Además, las películas de poliolefina termorretráctiles mencionadas anteriormente que se estiran en la dirección de la anchura tienen una resistencia al calor insuficiente. Por ello, cuando tales películas de poliolefina termorretráctiles se usan como etiquetas de botellas y las botellas se mantienen en un calentador, puede producirse la denominada adhesión, y de este modo la etiqueta de una botella puede fusionarse con la etiqueta de otra botella.

50 Además, cuando la película termorretráctil que se contrae térmicamente en la dirección de la anchura se adhiere como una etiqueta sobre una botella, se formaría un cuerpo cilíndrico de la película de tal manera que la dirección de la anchura de la película concuerda con la dirección del perímetro de la botella, se adheriría sobre la botella cortando el cuerpo cilíndrico en trozos que tengan cada uno una longitud predeterminada, y luego se contraerían térmicamente. Por ello, es difícil adherir una etiqueta, fabricada de tal película termorretráctil, sobre una botella a una

alta velocidad. Además, recientemente, se ha desarrollado un método para envolver que implica el recubrimiento del perímetro (apertura) de un contenedor de resina sintética abierto por un lado, como una caja para comida, con una película tipo banda para mantener el contenedor cerrado. Las películas mencionadas anteriormente que se contraen en la dirección de la anchura no son adecuadas para tales aplicaciones de embalaje.

- 5 Un objetivo de la presente invención es proporcionar una película de poliolefina termorretráctil que solvante los problemas de las películas de poliéster termorretráctiles convencionales anteriores y las películas de poliolefina termorretráctiles, que tenga una excelente capacidad de contracción en la dirección longitudinal que es la dirección principal de contracción, que tenga también una excelente capacidad de apertura por línea perforada y una excelente resistencia a la, que se adhiera al perímetro de una botella directamente de un rollo de película de tal manera que la dirección principal de contracción corresponda con la dirección del perímetro de la botella, y sea práctica y adecuada para las aplicaciones de nuevos embalajes mencionados anteriormente.

Medios para solventar los problemas

- 15 En la presente invención, una invención descrita en la reivindicación 1 es una película de poliolefina termorretráctil conformada con una forma alargada con una anchura constante a partir de una resina de poliolefina que incluye un copolímero de propileno- α -olefina como un componente principal, siendo una de sus direcciones principales de contracción una dirección longitudinal. La película de poliolefina termorretráctil satisface los siguientes requerimientos (1) a (4):

- (1) la relación de contracción térmica en agua caliente en la dirección longitudinal es 15% o más y 40% o menos cuando la película se trata en agua caliente a 90°C durante 10 segundos;
- 20 (2) la relación de contracción térmica en agua caliente en la dirección de la anchura ortogonal a la dirección longitudinal es -5% o más y 10% o menos cuando la película se trata en agua caliente a 90°C durante 10 segundos;
- (3) la resistencia al desgarro en ángulo recto en la dirección de la anchura por unidad de espesor después de que la película es estirada al 10% en la dirección longitudinal en agua caliente a 80°C es 50 N/mm o más y 200 N/mm o menos; y
- 25 (4) la resistencia al desprendimiento es 0,1 N/15 mm o menos cuando se juntan superficies de dos de las películas y se aplica una presión de 0,4 MPa a las películas durante 90 segundos mientras las películas se calientan a 90°C.

- 30 Una invención descrita en la reivindicación 2, se caracteriza porque en la invención descrita en la reivindicación 1, la película satisface los siguientes requerimientos (5):

- (5) la relación de contracción térmica en agua caliente a una temperatura de tratamiento de 60°C a 80°C es 0% o menos cuando la relación de contracción térmica en agua caliente en la dirección de la anchura se mide después de que la película sea tratada en agua caliente a una temperatura predeterminada durante 10 segundos.

- 35 La relación de contracción térmica en agua caliente a una temperatura de tratamiento de 60°C a 80°C siendo 0% o menos, significa que cuando la relación de contracción térmica en agua caliente en la dirección de la anchura se mide después de que la película sea tratada durante 10 segundos en agua caliente ajustada a una temperatura de 60°C a 80°C, la relación de contracción térmica en agua caliente es 0% o menos (concretamente, la película no se contrae) a ninguna temperatura del agua caliente para tratamiento dentro del intervalo anterior. Una relación negativa de la contracción térmica en agua caliente significa extensión de la película.

Una invención descrita en la reivindicación 3, se caracteriza porque en la invención descrita en la reivindicación 1 ó 2, la resina de poliolefina incluye, como un componente principal, un copolímero de propileno y etileno y la cantidad de etileno en la resina es 2,0% en masa o más y 10,0% en masa o menos.

- 45 Una invención descrita en la reivindicación 4, se caracteriza porque en la invención descrita en la reivindicación 1 ó 2, la resina de poliolefina incluye, como un componente principal, un copolímero de propileno, etileno y buteno y la cantidad de etileno y buteno en la resina es 3,0% en masa o más y 10,0% en masa o menos.

Una invención descrita en la reivindicación 5, se caracteriza porque en la invención descrita en la reivindicación 1 ó 2, la resina de poliolefina incluye, como un componente principal, un copolímero de propileno y buteno y la cantidad de buteno en la resina es 15,0% en masa o más y 35,0% en masa o menos.

- 50 Una invención descrita en la reivindicación 6, se caracteriza porque en la invención descrita en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, la película tiene una estructura de laminación en la que una capa externa se lamina al menos sobre una superficie de una capa interna y se añaden un agente antiadhesión y/o agente antiestático en la capa externa.

5 Una invención descrita en la reivindicación 7, es un método para la fabricación de una película de poliolefina termorretráctil de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6. El método comprende las etapas de: estirar una película no estirada en una relación de 2,5 veces o más y 8,0 veces o menos en la dirección de la anchura a una temperatura de 70°C o superior y 140°C o inferior mientras ambos extremos de la película se sujetan en la dirección de la anchura usando clips en un tensor; llevar a cabo un tratamiento térmico sobre la película a una temperatura de 100°C o superior y 155°C o inferior durante un periodo de tiempo de 1,0 segundos o superior y 50,0 segundos o inferior; cortar y retirar las porciones de la película en ambos extremos en la dirección de la anchura que están sujetas por los clips; y estirar la película a una relación de 2,0 veces o más y 8,0 veces o menos en la dirección longitudinal a una temperatura de 70°C o superior y 140°C o inferior.

10 Una invención descrita en la reivindicación 8, se caracteriza porque en la invención descrita en la reivindicación 7, el estiramiento en la dirección longitudinal se lleva a cabo entre un rodillo a velocidad baja y un rodillo a velocidad alta calentados y la relación de espacio de estiramiento entre estos dos rodillos y la anchura de la película antes de estirar se ajusta de manera a ser 0,10 o más y 0,50 o menos.

15 El espacio de estiramiento es la distancia desde el punto de contacto entre el rodillo a velocidad baja y la película hasta el punto de contacto entre el rodillo a velocidad alta y la película durante el estiramiento longitudinal, y la relación del espacio de estiramiento y la anchura de la película antes de estiramiento es un valor calculado como espacio de estiramiento/anchura de película.

Efecto de la invención

20 La película de poliolefina termorretráctil de la presente invención tiene una alta capacidad de contracción en la dirección longitudinal que es su dirección principal de contracción, y excelente en cuanto a su capacidad de apertura por línea perforada en la dirección ortogonal a la dirección principal de contracción. De este modo, la película de poliolefina termorretráctil puede ser usada adecuadamente como una etiqueta de un contenedor tal como una botella, puede adherirse sobre un contenedor muy eficazmente en un tiempo corto, muestra un buen acabado con extremadamente pocas arrugas y contracciones insuficientes cuando se contrae térmicamente después de la adhesión, y también exhibe una capacidad de apertura por línea perforada extremadamente excelente. Además, cuando se usa como una etiqueta de un contenedor como una botella, la película de poliolefina termorretráctil tiene una excelente resistencia a la adhesión térmica. Además, la película de poliolefina termorretráctil es adecuada para las aplicaciones de nuevos embalajes mencionados anteriormente.

25 Además, de acuerdo con el método para la fabricación de una película de poliolefina termorretráctil de la presente invención, una película de poliolefina termorretráctil, que tiene una alta capacidad de contracción en la dirección longitudinal tal como se ha descrito anteriormente y es excelente en cuanto a las propiedades de acabado después de la contracción, capacidad de apertura por línea perforada, y resistencia a la adhesión térmica, puede fabricarse fácilmente a bajo coste.

Mejor manera de llevar a cabo la invención

35 Como un componente copolímero α -olefina que es un copolímero de propileno y otra α -olefina que se usa en la presente invención, se usa una α -olefina con 2 a 8 átomos de carbono, por ejemplo, etileno, 1-buteno, y similares son preferidos, y pueden usarse 1-penteno, hexeno-1,4-metil-1-penteno, y similares. Además, el copolímero es preferentemente un copolímero aleatorio o en bloque obtenido por polimerización de propileno y una o más de las α -olefinas anteriores. Además, entre estos copolímeros, un copolímero obtenido por polimerización de propileno y etileno, en el cual la cantidad de etileno es 2,0% en masa o más y 10,0% en masa o menos, un copolímero obtenido por polimerización de propileno y buteno en el cual la cantidad de butano es 15,0% en masa o más y 35,0% en masa o menos, un copolímero obtenido por polimerización de propileno, etileno, y buteno, en el cual la cantidad de etileno y de buteno es 3,0% en masa o más y 15,0% en masa o menos son particularmente preferidos debido a que se obtienen excelentes características de contracción cuando se usan.

45 Además, la índice de fluidez (MFR) del copolímero está preferentemente dentro del intervalo de 0,1 a 100 g/10min, más preferentemente dentro del intervalo de 0,5 a 20 g/10min, y particularmente preferente dentro del intervalo de 1,0 a 10 g/10min. Además, el punto de fusión de una resina usada en la presente invención es preferentemente 70°C o superior y 150°C o inferior, más preferentemente 80°C o superior y 145°C o inferior, y particularmente preferente 90°C o superior y 140°C o inferior. Cuando el punto de fusión excede 150°C, la cristalinidad llega a ser alta y no se obtienen suficientes características de contracción, lo que no es preferido. Por otro lado, cuando el punto de fusión llega a ser menor de 70°C, se dan en la resina la adhesividad y adhesión y la resina se vuelve difícil de manejar, lo que no es preferido.

50 En la presente invención, de acuerdo a las necesidades, se pueden añadir varios aditivos y rellenos, como un estabilizante térmico, un antioxidante, y estabilizante a la luz, un agente antiestático, un lubricante, un agente de nucleación, un retardante del fuego, un pigmento, un colorante, carbonato de calcio, sulfato de bario, hidróxido de magnesio, mica, talco, arcilla, óxido de cinc, óxido de magnesio, óxido de aluminio, un agente antibacteriano, un aditivo anti-vaho, un aditivo que proporcione una degradabilidad natural, y similares, a una resina usada mientras no afecte las propiedades de la película. Particularmente, a la luz de la manejabilidad y para proporcionar una

- propiedad de lubricación, una propiedad antiestática, y resistencia a la adhesión térmica, se añaden preferentemente un lubricante orgánico tipificado como amidas de ácido graso; un tensioactivo tipificado como alquilaminas de ácido graso, ésteres de alquilamina de ácido graso, y ésteres de monoglicerina de ácido graso; y un agente antiadhesión tipificado como sílice, y PMMA. Además, se pueden mezclar otra resina termoplástica, un elastómero termoplástico, gomas, una resina hidrocarbonada, una resina de petróleo, y similares, mientras no afecte las propiedades de la película de la presente invención.
- Además, sobre la superficie de la película de la presente invención, se puede laminar una capa de resina de polipropileno del mismo tipo; otra capa de resina, por ejemplo, una capa de resina barrera de gas de un producto saponificado de copolímero de etileno-acetato de vinilo, un poli(alcohol de vinilo), o similares, mientras no afecte las propiedades de la película.
- La película de la presente invención puede estar sometida a un tratamiento superficial de acuerdo a las necesidades mientras no afecte las propiedades de la presente invención. Ejemplos de un método del tratamiento superficial incluyen un tratamiento de descarga en corona, un tratamiento con plasma, un tratamiento por llama, un tratamiento ácido, y similares, y no hay limitaciones particulares sobre el método. Se llevan a cabo preferentemente un tratamiento de descarga en corona, un tratamiento con plasma, y un tratamiento por llama, que son capaces ser llevados a cabo continuamente y pueden llevarse a cabo fácilmente antes del bobinado de una película durante la fabricación, y es particularmente preferido un tratamiento de descarga en corona como medio para mejorar la tensión superficial de una superficie de una capa adherida por fusión térmica.
- Además, cuando la película de poliolefina termorretráctil de la presente invención se trata con agua caliente a 90°C durante 10 segundos en un estado sin cargar, la relación de contracción térmica (es decir, la relación de contracción térmica en agua caliente a 90°C) de la película en la dirección longitudinal, que se calcula mediante la Ecuación 1 a partir de las longitudes antes y después de la contracción, necesita ser 15% o más y 40% o menos.
- Relación de contracción térmica = $\{(longitud\ antes\ de\ contracción - longitud\ después\ de\ contracción) / longitud\ antes\ de\ contracción\} \times 100\ (\%) \dots Ecuación\ 1$
- Cuando la relación de contracción térmica en agua caliente en la dirección longitudinal a 90°C es menos de 15%, la cantidad de contracción es pequeña. Así, se producen las arrugas y las ondulaciones en la etiqueta después de la contracción térmica, lo que no es preferido. El límite inferior de la relación de contracción térmica en agua caliente en la dirección longitudinal a 90°C es preferentemente 18% o más, más preferentemente 21% o más, y particularmente preferente 24% o más. A la luz de las propiedades esenciales de una resina de poliolefina que incluye, como un componente principal, un copolímero de propileno- α -olefina que es un material de partida, el límite superior de la relación de contracción térmica en agua caliente en la dirección longitudinal a 90°C se espera sea aproximadamente 40%.
- Además, cuando la película de poliolefina termorretráctil de la presente invención se trata con agua caliente a 90°C durante 10 segundos en un estado sin cargar, la relación de contracción térmica de la película en la dirección de la anchura, que se calcula mediante la Ecuación 1 anterior a partir de las longitudes antes y después de la contracción, necesita ser -5% o más y 10% o menos.
- Cuando la relación de contracción térmica en agua caliente en la dirección de la anchura a 90°C excede el 10%, es probable que se produzca la contracción vertical durante la contracción térmica cuando la película se usa como una etiqueta, lo que no es preferido. El límite inferior de la relación de contracción térmica en agua caliente en la dirección de la anchura a 90°C es preferentemente -3% o más, y más preferentemente -1% o más. El límite superior de la relación de contracción térmica en agua caliente en la dirección de la anchura a 90°C es preferentemente 9% o menos, más preferentemente 8% o menos, y particularmente preferente 7% o menos. A la luz de las propiedades esenciales de la resina de poliolefina que incluye, como un componente principal, un copolímero de propileno- α -olefina que es un material de partida, el límite inferior de la relación de contracción térmica en agua caliente en la dirección de la anchura a 90°C se espera sea aproximadamente -5%.
- Además, cuando la película de poliolefina termorretráctil de la presente invención se contrae al 10% en agua caliente a 80°C en la dirección longitudinal y luego la resistencia al desgarro en ángulo recto en la dirección de la anchura por unidad de espesor se evalúa mediante el siguiente método, su resistencia al desgarro en ángulo recto en la dirección de la anchura necesita ser 50 N/mm o más y 200 N/mm o menos.
- [Método de medición de la resistencia al desgarro en ángulo recto]
- Después de que se contraiga la película al 10% en la dirección longitudinal en agua caliente ajustada a 80°C, la película se muestrea como pieza para ensayo de un tamaño predeterminado según JIS-K-7128. Después de eso, ambos extremos de la pieza para ensayo se sujetan firmemente con un aparato de medición de resistencia a la tracción universal y luego se mide la resistencia a la rotura por tracción en la dirección de la anchura de la película a una velocidad de tracción de 200 mm/minuto. Hay que notar que para una película que no se contrae al 10% a 80°C, la película se contrae tanto como sea posible sumergiéndola en agua caliente a 80°C durante aproximadamente 5

segundos y se mide la resistencia a la rotura por tracción en la dirección de la anchura de la película. Luego, se calcula la resistencia al desgarro en ángulo recto por unidad de espesor usando la Ecuación 2.

Resistencia al desgarro en ángulo recto = resistencia a la rotura por tracción + espesor ... Ecuación 2

5 Cuando la resistencia al desgarro en ángulo recto después de que la película se contrae al 10% en agua caliente a 80°C en la dirección longitudinal es menos de 50 N/mm, existe la posibilidad de que la película se desgarre fácilmente por un impacto debido a la caída durante el transporte cuando la película se usa como etiqueta, lo que no es preferido. Por otro lado, cuando la resistencia al desgarro en ángulo recto excede 200 N/mm, la capacidad de corte (facilidad al rasgado) en un estado inicial cuando la etiqueta se desgarra se vuelve defectuosa, lo que no es preferido. El límite inferior de la resistencia al desgarro en ángulo recto es preferentemente 70 N/mm o más, más preferentemente 90 N/mm o más, y particularmente preferente 110 N/mm o más. El límite superior de la resistencia al desgarro en ángulo recto es preferentemente 180 N/mm o menos, más preferentemente 160 N/mm o menos, y particularmente preferente 140 N/mm o menos.

15 Respecto a la capacidad de corte cuando una etiqueta se rasga a lo largo de una línea perforada, se piensa que la facilidad al rasgado (facilidad para poner una incisión) en la primera porción (parte del extremo superior o inferior de la etiqueta) de la línea perforada tal como se ha descrito anteriormente; y la facilidad para desgarrarse a lo largo de la línea perforada con una fuerza pequeña en el otro extremo sin desgarrar la etiqueta en una dirección oblicua con respecto a la línea perforada y cortar una etiqueta (el balance entre la facilidad al desgarro en la dirección de la línea perforada y la dirección ortogonal a la dirección de la línea perforada), contribuye a la facilidad de una tarea realmente de desprendimiento manual de la etiqueta. La última facilidad puede mejorarse ligeramente por modificación de la densidad de la línea perforada, y similar. La anterior facilidad, que es la facilidad al desgarro en la primera porción de la línea perforada, bien corresponde a una evaluación sensorial cuando la etiqueta se rasga en realidad manualmente; y se considera que es una propiedad más importante. Por ello, la resistencia al desgarro en ángulo recto de la película de poliolefina termorretráctil de la presente invención necesita estar en el intervalo anterior. Sin embargo, la última facilidad, concretamente, el balance entre la facilidad al desgarro en la dirección de la línea perforada y en la dirección ortogonal a la dirección de la línea perforada se produce preferentemente para estar en un intervalo específico ya que la capacidad de apertura por línea perforada de la película de poliolefina termorretráctil de la presente invención puede mejorar. Específicamente, cuando la película de poliolefina termorretráctil de la presente invención se contrae al 10% en agua caliente a 80°C en la dirección longitudinal y luego se evalúan las cargas de desgarro de Elmendorf en la dirección longitudinal y la dirección de la anchura por el método siguiente, la relación de Elmendorf que es la relación de estas cargas de desgarro de Elmendorf es preferentemente 0,15 ó más y 1,5 ó menos.

Método para medir la relación de Elmendorf

35 La película se sujeta a un marco rectangular que tiene una longitud predeterminada en un estado preliminarmente relajado (es decir, ambos extremos de la película están sujetos por el marco). Luego, la película se contrae al 10% en la dirección longitudinal al sumergirla en agua caliente a 80°C durante aproximadamente 5 segundos hasta que la película relajada alcanza un estado de tensión en el marco (hasta que la ondulación desaparece). Después de esto, se miden las cargas de desgarro de Elmendorf en la dirección longitudinal y en la dirección de la anchura según JIS-K-7128 y luego la relación de Elmendorf se calcula usando la Ecuación 3 siguiente. Hay que notar que para una película que no se contrae al 10% a 80°C, la película se contrae tanto como sea posible sumergiéndola en agua caliente a 80°C durante 5 segundos y se miden las cargas de desgarro de Elmendorf en la dirección longitudinal y en la dirección de la anchura de la película.

Relación de Elmendorf = carga de desgarro de Elmendorf en la dirección longitudinal + carga de desgarro de Elmendorf en la dirección de la anchura ... Ecuación 3

45 Cuando la relación de Elmendorf es menos de 0,15, no es fácil rasgar la película a lo largo de la línea perforada cuando se usa como una etiqueta, lo que no es preferido. Por otro lado, cuando la relación de Elmendorf excede de 1,5, es fácil desgarrar la etiqueta en una posición desplazada de la línea perforada, lo que no es preferido. El límite inferior de la relación de Elmendorf es preferentemente 0,20 ó más, más preferentemente 0,25 o más, y particularmente preferente 0,3 ó más. El límite superior de la relación de Elmendorf es preferentemente 1,4 ó menos, más preferentemente 1,3 ó menos, y particularmente preferente 1,2 ó menos.

50 Además, cuando se juntan superficies de dos de las películas termorretráctiles de la presente invención y se aplica una presión de 0,4 MPa a las películas durante 90 segundos mientras las películas se calientan a 90°C, la resistencia al desprendimiento (en lo sucesivo, referido como resistencia al desprendimiento termoresistente) de la película necesita ser 0,1 N/15 mm o menos. La resistencia al desprendimiento termoresistente puede obtenerse sujetando dos películas superpuestas por ambos extremos con un aparato de medición de resistencia a la tracción universal, y midiendo la resistencia a una velocidad de tracción de 200 mm/minuto cuando las dos películas son desprendidas la una de la otra. Cuando la resistencia al desprendimiento termoresistente excede 0,1 N/15 mm, existe la posibilidad de que cuando la película de poliolefina termorretráctil se usa como una etiqueta, se produzca la adhesión debido al calor (p.ej. al coger una botella PET cubierta con la etiqueta en un calentador), lo que no es

preferido. La resistencia al desprendimiento termoresistente es preferentemente 0,05 N/10 mm o menos, y más preferentemente 0 N/15 mm.

5 Cuando la relación de contracción térmica en agua caliente de la película de poliolefina termorretráctil de la presente invención en la dirección de la anchura se mide después de que la película se trate en agua caliente a una temperatura predeterminada durante 10 segundos, la relación de contracción térmica en agua caliente a la temperatura de tratamiento de 60°C a 80°C es preferentemente 0% o menos. Cuando se supone que se hace un acabado a una película pasando la película a través de un túnel de vapor, ya que la temperatura actual de la película cuando pasa a través del túnel de vapor es aproximadamente 80°C, si la relación de contracción térmica en agua caliente en la dirección de la anchura a 80°C es 0% o menos, es poco probable que se produzca un problema tal como la contracción vertical, arrugas, y similar, y las propiedades de acabado después de contracción llegan a ser convenientes. A la luz de las propiedades esenciales de la resina de poliolefina que incluye, como un componente principal, un copolímero de propileno- α -olefina que es un material de partida, el límite inferior de la relación de contracción térmica en agua caliente en la dirección de la anchura a 80°C se estima que es aproximadamente -3%.

10 La relación de contracción térmica anterior, la resistencia al desgarro en ángulo recto, la relación de Elmendorf, la resistencia al desprendimiento termoresistente de la película termorretráctil pueden alcanzarse usando la composición de la película preferida mencionada anteriormente en combinación con un método de fabricación preferido descrito a continuación.

15 El espesor de la película de poliolefina termorretráctil de la presente invención no está particularmente limitado, se prefiere 10 a 200 μm como película termorretráctil para etiquetas, y 20 a 100 μm es más preferido.

20 La película de poliolefina termorretráctil de la presente invención puede obtenerse por extrusión en estado fundido del material de la resina de poliolefina mencionada anteriormente mediante una extrusora para conformar una película no estirada y luego la película no estirada se estira biaxialmente y se trata térmicamente mediante los siguientes métodos.

25 Cuando una resina material de partida se extruye en estado fundido, un material de resina de poliolefina se seca preferentemente usando un secador como un secador de tolva o un secador de palas o usando un secador a vacío. Después de secar el material de resina de poliolefina de esa manera, el material se funde a una temperatura de 200 a 300°C y se extruye en forma de película usando una extrusora. Para tal extrusión, se puede emplear un método arbitrario existente como un método con boquilla tipo T o un método tubular.

30 Luego, se puede obtener una película no estirada templando la resina fundida en forma de hoja después de la extrusión. Como método de templado de una resina fundida, se puede emplear adecuadamente un método de laminación de una resina fundida en un tambor rotatorio desde una cabeza y templar y solidificar la resina para obtener una hoja de resina sustancialmente no orientada.

35 Además, la película no estirada resultante se estira en la dirección de la anchura bajo determinadas condiciones, tal como se describe a continuación. Después, la película se trata térmicamente una vez y luego se estira en la dirección longitudinal bajo condiciones determinadas. La película de poliolefina termorretráctil de la presente invención puede obtenerse templando la película después del estiramiento longitudinalmente.

40 Respecto al estiramiento longitudinalmente, la relación de espacio (espacio de estiramiento/anchura de la película) puede ajustarse dentro de un intervalo de 0,01 a 0,50 ajustando apropiadamente un espacio estiramiento (la distancia desde el punto de contacto entre un rodillo de velocidad baja y la película al punto de contacto entre un rodillo de velocidad alta y la película durante el estiramiento longitudinal) y la anchura de la película.

Lo siguiente describirá en detalle el estiramiento biaxial preferido y los métodos de tratamiento térmico para obtener la película de poliolefina termorretráctil de la presente invención, teniendo en cuenta la diferencia entre los métodos de la presente invención y los métodos de estiramiento biaxial convencional y tratamiento térmico para una película de poliolefina termorretráctil.

45 [Método de conformación de película preferida para la película de poliolefina termorretráctil]

50 Tal como se ha descrito anteriormente, existe una desventaja en que una película termorretráctil estirada simplemente en la dirección de la anchura tenga peor capacidad de apertura por línea perforada en la dirección ortogonal a la dirección principal de contracción. Por otro lado, la demanda de películas termorretráctiles que encojan en la dirección longitudinal ha sido muy alta hasta ahora. Sin embargo, una película ancha no puede fabricarse solamente por estiramiento de una película no estirada en la dirección longitudinal. Así, la productividad es baja y una película con una gran irregularidad en el espesor no puede ser fabricada. Además, el uso previo de un método para estirar una película en la dirección de la anchura y luego estirar la película en la dirección longitudinal produce una película en la cual la cantidad de contracción en la dirección longitudinal es insuficiente o una película que innecesariamente se encoje en la dirección de la anchura.

Los presentes inventores han estudiado con detenimiento, en el método de estiramiento de una película en la dirección de la anchura y luego estiramiento de la película en la dirección longitudinal (en lo sucesivo, referido al método de estiramiento transversal-longitudinal), cómo la relación de contracción en agua caliente en la dirección longitudinal, la capacidad de apertura por línea perforada, y la resistencia a la adhesión térmica de la película cambian dependiendo de las condiciones en cada proceso de estiramiento. Como resultado, los presentes inventores han encontrado que, durante la fabricación de una película por el método de estiramiento transversal-longitudinal, la cantidad de contracción en la dirección longitudinal puede aumentar y la película con una excelente capacidad de apertura por línea perforada en la dirección ortogonal y excelente resistencia a la adhesión térmica puede fabricarse de manera estable aplicando las siguientes técnicas. Los presentes inventores acaban de idear la presente invención en base a estos hallazgos.

- (1) Tratamiento de relajación térmica intermedia después estiramiento en la dirección de la anchura.
- (2) Recorte del borde de la película antes de estirla en la dirección longitudinal
- (3) Ajuste del espacio de estiramiento

Lo siguiente describirá secuencialmente las técnicas anteriores

(1) Tratamiento de relajación térmica intermedia después de estiramiento en la dirección de la anchura

La fabricación de una película de acuerdo con el método de estiramiento transversal-longitudinal de la presente invención requiere el estiramiento de una película no estirada en la dirección de la anchura y luego tratar térmicamente la película a una temperatura de 100°C a 155°C durante un periodo de 1,0 a 50,0 segundos (en lo sucesivo, referido como tratamiento de relajación térmica intermedia). Conducir tal tratamiento de relajación térmica intermedia hace posible obtener una película que tenga una excelente capacidad de corte por línea perforada y no genera irregularidades en la contracción cuando la película se convierte en una etiqueta. La razón de por qué una película tiene una excelente capacidad de corte por línea perforada y no genera irregularidades en la contracción puede obtenerse al llevar a cabo un tratamiento de relajación térmica intermedia después del estiramiento transversal, no está claro. Sin embargo, se cree que es porque el estrés de la contracción en la dirección de la anchura puede disminuir mientras la orientación molecular en la dirección de la anchura se hace para permanecer en cierto modo al aplicar el tratamiento de relajación térmica intermedia. El límite inferior de la temperatura del tratamiento de relajación térmica es preferentemente 110°C o superior y más preferentemente 115°C o superior. El límite superior de la temperatura del tratamiento de relajación térmica es preferentemente 150°C o inferior y más preferentemente 145°C o inferior. Por otro lado, el periodo de tiempo para el tratamiento de relajación térmica necesita controlarse dentro del intervalo de 1,0 a 50,0 segundos dependiendo de la composición del material.

El estiramiento en la dirección de la anchura de una película no estirada necesita realizarse mientras ambos extremos de la película en la dirección de la anchura se sujetan con clips en un aparato de medición de modo que la temperatura sea 70°C o superior y 140°C o inferior y la relación de estiramiento sea 2,5 veces o más y 8,0 veces o menos. Cuando la temperatura de estiramiento cae por debajo de 70°C, es probable que ocurra la rotura durante el estiramiento, lo que no es preferido. Por otro lado, cuando la temperatura excede 140°C, las irregularidades en el espesor en la dirección de la anchura empeoran, lo que no es preferido. El límite inferior de la temperatura de estiramiento transversal es preferentemente 75°C o superior y más preferentemente 80°C o superior. El límite superior de la temperatura de estiramiento transversal es preferentemente 135°C o inferior y más preferentemente 130°C o inferior. Cuando la relación de estiramiento en la dirección de la anchura cae por debajo de 2,5 veces, no solamente la productividad es baja sino que también las irregularidades en el espesor en la dirección de la anchura empeora, lo que no es preferido. Por otro lado, cuando la relación de estiramiento excede 8,0 veces, es probable que ocurra la rotura durante el estiramiento y también se requieren una gran energía y un dispositivo a gran escala para la relajación térmica, y por ello, la productividad empeora, lo que no es preferido. Además, el límite inferior de la relación de estiramiento transversal es preferentemente 3,0 veces o más y más preferentemente 3,5 veces o más. El límite superior de la relación de estiramiento transversal es 7,5 veces o menos y más preferentemente 7,0 veces o menos.

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

En la fabricación de una película mediante el método de estiramiento transversal-longitudinal de la presente invención, antes de que la película que ha sido sometida al tratamiento de relajación térmica intermedia se estire en la dirección longitudinal, una porción gruesa (principalmente, una porción atrapada con clip durante el estiramiento transversal) de la película en el borde de la película que no ha sido suficientemente y transversalmente estirada necesita ser recortada. Especialmente, porciones gruesas, localizadas en los bordes derecho e izquierdo de la película. Con un espesor de aproximadamente 1,1 a 1,3 veces de la porción central necesitan cortarse y retirarse usando una herramienta tal como un cúter, y solamente la porción restante necesita estirarse en la dirección longitudinal. Cuando el borde la película se recorta tal como se ha descrito anteriormente, se enfría preferentemente de antemano una película antes de someterla al recorte de tal modo que la temperatura superficial de la película sea 50°C o inferior. Enfriar la película de tal manera hace posible recortar el borde del corte sin alterarla. Además, aunque el borde de la película puede recortarse usando un cúter habitual o similar, el uso de una cuchilla redonda

que tiene un borde cortante circular permite cortar el borde de la película rápidamente y continuamente durante un largo periodo de tiempo sin embotar parcialmente el borde cortante. Esto no causa la inducción de la rotura durante el estiramiento en la dirección longitudinal y por ello es preferible.

5 El recorte del borde de la película antes del estiramiento en la dirección longitudinal de tal manera hace posible estirar uniformemente una película, que ha sido sometida una vez a un tratamiento de relajación térmica, en la dirección longitudinal. Ahora, por primera vez, llega a ser posible una producción estable y continua de una película sin rotura. Adicionalmente, se hace posible obtener una película con una gran cantidad de contracción en la dirección longitudinal (dirección principal de contracción). Además, el estiramiento uniforme de una película en la dirección longitudinal es posible, de modo que se puede obtener una película que tenga una pequeña irregularidad en el espesor en la dirección longitudinal. Además, el recorte del borde de la película permite que se evite la curvatura durante el estiramiento en la dirección longitudinal, obteniendo así una película que exhibe una pequeña diferencia en sus propiedades físicas entre sus porciones derecha e izquierda.

(3) Ajuste del espacio de estiramiento.

15 En la fabricación de una película mediante el método de estiramiento transversal-longitudinal de la presente invención, el estiramiento anterior en la dirección longitudinal después del tratamiento de relajación térmica intermedia se lleva a cabo entre un rodillo a velocidad baja y un rodillo a alta velocidad calentados, y la relación (en lo sucesivo, referido como relación del espacio de estiramiento) del espacio de estiramiento entre estos rodillos y la anchura de la película antes del estiramiento necesita ser 0,01 ó más y 0,50 ó menos. La relación del espacio de estiramiento es más preferentemente 0,10 ó más y 0,50 ó menos. Al ajustarlo así, la contracción no se produce en la dirección ortogonal a la dirección principal de contracción cuando la película se adhiere como etiqueta sobre una botella. Por ello, la así denominada "contracción vertical" no se produce, las propiedades de acabado después de la contracción son deseables, y se pueden obtener una película termorretráctil con excelente capacidad de apertura por línea perforada y una resistencia a la adhesión térmica excelente. Cuando la relación del espacio de estiramiento es menos de 0,10, es probable que se produzca la contracción vertical cuando la película se adhiere como una etiqueta sobre una botella, lo que no es preferido. Por otro lado, cuando la relación del espacio de estiramiento excede 0,50, se produce irregularidad en el estiramiento y la irregularidad en el espesor empeora, lo que no es preferido.

20 Se piensa que solamente una de las técnicas (1) a (3) descritas anteriormente no contribuyen eficazmente a la capacidad de contracción térmica en la dirección longitudinal, la capacidad de apertura por línea perforada, la resistencia a la adhesión térmica, y la capacidad de conformación de la película estable de la película, y el uso de la combinación de las técnicas (1) y (2) o las técnicas (1) a (3) hace posible exhibir muy eficazmente una excelente capacidad de contracción térmica en la dirección longitudinal, una excelente capacidad de apertura por línea perforada, una resistencia excelente a la adhesión térmica, y una excelente capacidad de conformación de la película estable de la película.

35 Ejemplos

En lo sucesivo, la presente invención será descrita en más detalle por medio de ejemplos; sin embargo, la invención no se limita de ninguna manera a aspectos de tales ejemplos y puede modificarse apropiadamente dentro de la invención. Las propiedades y composiciones de materiales usados en los Ejemplos y Ejemplos Comparativos, y las condiciones de fabricación de las películas (condiciones de estiramiento y tratamiento de relajación térmica y similares) en los Ejemplos y Ejemplos Comparativos se muestran cada una en las Tablas 1 a 4. Los materiales de resina A a E se muestran en las Tablas 1 y 2.

· Material de resina A: un copolímero aleatorio polipropileno-etileno (S131 fabricado por Sumitomo Chemical Co., Ltd.; etileno = 5,5% en masa, MFR = 1,2 g/10 min; punto de fusión: 135°C)

45 · Material de resina B: uno obtenido al añadir 6% en masa de un éster de monoglicerina de ácido esteárico (agente antiestático) a 94% en masa de un copolímero aleatorio polipropileno-etileno (FS2011DG3 fabricado por Sumitomo Chemical Co., Ltd.; etileno = 6% en masa, MFR = 2,5 g/10 min; punto de fusión: 158°C)

50 · Material de resina C: uno obtenido al añadir 20% en masa de partículas finas de polímero orgánico (CS30 fabricado por Sumitomo Chemical Co., Ltd., el diámetro de partícula medio: 3,5 µm) a 80% en masa de un copolímero aleatorio polipropileno-etileno (FS2011DG3 fabricado por Sumitomo Chemical Co., Ltd.; etileno = 0,6% en masa, MFR = 2,5 g/10 min; punto de fusión: 158°C)

· Material de resina D: un copolímero aleatorio polipropileno-etileno (FS2011DG3 fabricado por Sumitomo Chemical Co., Ltd.; etileno = 0,6% en masa, MFR = 2,5 g/10 min; punto de fusión: 158°C)

· Material de resina E: un copolímero aleatorio polipropileno-etileno-buteno (FSX66E8 fabricado por Sumitomo Chemical Co., Ltd.; etileno = 2,5% en masa, buteno = 6,9% en masa, MFR = 3,0 g/10 min; punto de fusión: 134°C)

55

[Tabla 1]

	Composición del material de la resina (% en masa)			
	Capa externa	Capa interna	Cantidad de etileno (%)	Cantidad de buteno (%)
Ejemplo 1	A/B/C = 90/8/2	A = 100	5,35	-
Ejemplo 2	A/B/C = 90/8/2	A = 100	5,35	-
Ejemplo 3	A/B/C = 90/8/2	A = 100	5,35	-
Ejemplo 4	A/B/C = 90/8/2	A = 100	5,35	-
Ejemplo 5	A/B/C = 90/8/2	E = 100	3,34	4,62
Ejemplo 6	A/B/C = 90/8/2	A = 100	5,35	-
Ejemplo 7	-	A/B/C = 90/8/2	5,05	-
Ejemplo comparativo 1	A/B/C = 90/8/2	A = 100	5,35	-
Ejemplo comparativo 2	A/B/C = 90/8/2	A = 100	5,35	-
Ejemplo comparativo 3	B/C/D = 8/2/90	D = 100	0,6	-
Ejemplo comparativo 4	B/C/D = 8/2/90	D = 100	0,6	-

· Material de resina A: un copolímero aleatorio polipropileno-etileno (etileno = 5,5% en masa)

5 · Material de resina B: uno obtenido al añadir 6% en masa de un éster de monoglicerina de ácido esteárico a 94% en masa de un copolímero aleatorio polipropileno-etileno (etileno = 0,6% en masa)

· Material de resina C: uno obtenido al añadir 20% en masa de partículas finas de polímero orgánico a 80% en masa de un copolímero aleatorio polipropileno-etileno (etileno = 0,6% en masa)

· Material de resina D: un copolímero aleatorio polipropileno-etileno (etileno = 0,6% en masa)

10 · Material de resina E: un copolímero aleatorio polipropileno-etileno-buteno (etileno = 2,5% en masa, buteno = 6,9% en masa)

[Tabla 2]

	Composición del material de la resina (% en masa)			
	Capa externa	Capa interna	Cantidad de etileno (%)	Cantidad de buteno (%)
Ejemplo 8	A/B/C = 90/8/2	A = 100	5,35	-
Ejemplo 9	A/B/C = 90/8/2	E = 100	3,34	4,62
Ejemplo 10	A/B/C = 90/8/2	A = 100	5,35	-
Ejemplo 11	A/B/C = 90/8/2	A = 100	5,35	-
Ejemplo 12	-	A/B/C = 90/8/2	5,05	-
Ejemplo comparativo 5	A/B/C = 90/8/2	A = 100	5,35	-
Ejemplo comparativo 6	B/C/D = 8/2/90	D = 100	0,6	-
Ejemplo comparativo 7	B/C/D = 8/2/90	D = 100	0,6	-
Ejemplo comparativo 8	A/B/C = 90/8/2	A = 100	5,35	-

ES 2 380 293 T3

- Material de resina A: un copolímero aleatorio polipropileno-etileno (etileno = 5,5% en masa)
- Material de resina B: uno obtenido al añadir 6% en masa de un éster de monoglicerina de ácido esteárico a 94% en masa de un copolímero aleatorio polipropileno-etileno (etileno = 0,6% en masa)
- 5 · Material de resina C: uno obtenido al añadir 20% en masa de partículas finas de polímero orgánico a 80% en masa de un copolímero aleatorio polipropileno-etileno (etileno = 0,6% en masa)
- Material de resina D: un copolímero aleatorio polipropileno-etileno (etileno = 0,6% en masa)
- Material de resina E: un copolímero aleatorio polipropileno-etileno-buteno (etileno = 2,5% en masa, buteno = 6,9% en masa)

[Tabla 3]

Condiciones de estiramiento									
Método de estiramiento	Estiramiento transversal		Tratamiento de térmica intermedia		relajación		Estiramiento longitudinal		
	Temperatura (°C)	Relación	Temperatura (°C)	Temperatura (°C)	Tiempo (seg)	Temperatura (°C)	Velocidad de rodillo a velocidad baja (m/min)	Velocidad de rodillo a velocidad alta (m/min)	Relación
Ejemplo 1	89	4,5	145	145	43	100	3,0	6,0	2,0
Ejemplo 2	89	4,5	145	145	43	110	3,0	6,0	2,0
Ejemplo 3	89	4,5	145	145	43	110	3,0	15,0	5,0
Ejemplo 4	89	4,5	145	145	43	120	3,0	10,5	3,5
Ejemplo 5	89	4,5	145	145	43	120	3,0	10,5	3,5
Ejemplo 6	89	4,5	145	145	43	120	3,0	9,0	3,0
Ejemplo 7	89	4,5	145	145	43	120	3,0	10,5	3,5
Ejemplo comparativo 1	89	4,5	70	70	43	-	-	-	-
Ejemplo comparativo 2	-	-	-	-	-	90	1,0	6,0	6,0
Ejemplo comparativo 3	89	4,5	145	145	43	-	-	-	-
Ejemplo comparativo 4	165	4,5	160	160	43	140	3,0	10,5	3,5

[Tabla 4]

Condiciones de estiramiento											
Método de estiramiento	Estiramiento transversal		Tratamiento de relajación térmica intermedia		Estiramiento longitudinal						
	Temperatura (°C)	Relación	Temperatura (°C)	Tiempo (seg)	Temperatura (°C)	Velocidad de rodillo a velocidad baja (m/min)	Velocidad de rodillo a velocidad alta (m/min)	Relación	Relación de espacio de estiramiento		
Ejemplo 8	89	6,5	130	43	90	1,0	6,0	6,0	0,23		
Ejemplo 9	89	6,5	130	43	90	1,0	6,0	6,0	0,23		
Ejemplo 10	89	6,5	130	43	90	1,5	9,0	6,0	0,23		
Ejemplo 11	89	6,5	130	43	90	2,0	9,0	4,5	0,23		
Ejemplo 12	89	6,5	130	43	90	1,0	6,0	6,0	0,23		
Ejemplo comparativo 5	-	-	-	-	90	1,0	6,0	6,0	0,23		
Ejemplo comparativo 6	89	6,5	130	43	-	-	-	-	-		
Ejemplo comparativo 7	165	6,5	160	43	140	1,0	6,0	6,0	0,23		
Ejemplo comparativo 8	89	6,5	130	43	120	2,0	8,0	4,0	0,06		

Los métodos de evaluación de películas son los que siguen.

[T_m (Punto de fusión)]

5 El T_m se obtuvo a partir de la temperatura máxima de una curva endotérmica cuando se recogieron 5 mg de una película no estirada y se calentó desde la temperatura ambiente a una velocidad de aumento de temperatura de 10°C/minuto usando un calorímetro de escaneo diferencial fabricado por Seiko Instruments Inc. (Modelo: DSC 220).

[Contenido de etileno y contenido de buteno]

10 El contenido de etileno y el contenido de buteno en el copolímero propileno-etileno, el copolímero propileno-buteno, y el copolímero propileno-etileno-buteno se determinaron por el método descrito en las P615-617 de "Polymer Analysis Handbook" (publicado por KINOKUNIYA COMPANY LTD. en 1995), concretamente, método de espectroscopia ¹³C-NMR. Hay que notar que el contenido puede determinarse también por el método descrito en "(i) Random Copolymer" en la P256 de este libro.

[Relación de contracción térmica (Relación de contracción térmica en agua caliente)]

15 Se cortó una película en forma de cuadrado de 10 cm x 10 cm, y se trató y se contrajo térmicamente en agua caliente a una temperatura predeterminada (60°C, 65°C, 70°C, 75°C, 80°C, 90°C) de ± 0,5°C durante 10 segundos en un estado sin cargar. A continuación, se midieron las dimensiones de la película en las direcciones longitudinal y transversal y luego se calculó cada relación de contracción térmica de acuerdo con la Ecuación 1 anterior. La dirección (dirección longitudinal) en la cual la relación de contracción térmica es mayor se tomó como la dirección principal de contracción.

[Resistencia al desprendimiento termoresistente]

20 Se prepararon dos muestras de la película resultante, se juntaron las superficies de estas muestras, y se aplicó una presión de 0,4 MPa a estas muestras durante 90 segundos mediante un sellador para ensayos (fabricado por NISHIBE KIKAI CO., LTD., anchura de la barra de sellado: 10 mm) mientras estas muestras se calentaron a 90°C. Luego, las dos películas superpuestas se cortaron en una banda de una anchura de 15 mm. A continuación, se midió la resistencia al desprendimiento cuando se desprendieron las dos películas la una de la otra a una velocidad de desprendimiento de 200 mm/minuto usando un aparato de medición de resistencia a la tracción universal (autógrafo fabricado por Shimadzu Corporation). La medida se realizó 5 veces, y se calculó el valor medio.

[Resistencia al desgarro en ángulo recto]

30 Se contrajo una película al 10% en la dirección principal de contracción en agua caliente ajustada a 80°C. Para una película que no se encogiera al 10% a 80°C, la película se encogió tanto como posible al sumergirla a 80°C durante aproximadamente 5 segundos. A continuación, se preparó una pieza para ensayo al muestrear la película en una forma mostrada en la Fig. 1 según JIS-K-7128 (en el muestreo, la dirección longitudinal de la pieza para ensayo se tomó como la dirección principal de contracción de la película). A continuación, ambos extremos de la pieza para ensayo se sujetaron con un medidor de resistencia a la tracción universal (autógrafo fabricado por Shimadzu Corporation), se midió la resistencia a la rotura por tracción en la dirección de la anchura de la película a una velocidad de tracción de 200 mm/minuto, y luego se calculó la resistencia al desgarro en ángulo recto por unidad de espesor utilizando la Ecuación 2 anterior.

[Relación de Elmendorf]

40 La película resultante se sujetó a un marco rectangular habiendo sido aflojada previamente (ambos extremos de la película se sujetaron con el marco). Luego, la película se contrajo al 10% en la dirección principal de contracción (en lo sucesivo, referido como contracción preliminar) al sumergirla en agua caliente a 80°C durante aproximadamente 5 segundos hasta que la película relajada alcanzó un estado de tensión en el marco (hasta que desapareció la ondulación). Para una película que no se encogió al 10% a 80°C, se encogió la película tanto como posible al sumergirla a 80°C durante aproximadamente 5 segundos. A continuación, según JIS-K-7128, la película se cortó en un tamaño de dirección principal de contracción x dirección ortogonal = 63 mm x 75 mm y se preparó una pieza para ensayo haciendo un corte de 20 mm (profundidad del corte) en el centro de un borde largo (borde a lo largo de la dirección principal de contracción) de manera a ser ortogonal al borde. Luego, la carga de desgarro de Elmendorf en la dirección principal de contracción se midió usando la pieza fabricada para el ensayo. Además la película se contrajo previamente en la dirección principal de contracción según el mismo método anterior. A continuación, se preparó una pieza para ensayo de manera que la dirección principal de contracción de la película y la dirección ortogonal de la película se intercambiaron, y se midió la carga de desgarro de Elmendorf en la dirección ortogonal. Luego, la relación de Elmendorf se calculó usando la Ecuación 3 anterior para las cargas de desgarro de Elmendorf resultantes en la dirección principal de contracción y la dirección ortogonal a la dirección principal de contracción.

[Propiedades de acabado después de contracción]

- Para rollos de película cuya dirección principal de contracción fue la dirección longitudinal, se rajó un rollo de la película resultante con una anchura de aproximadamente 120 mm, se cortó con una longitud predeterminada, y se enrolló para producir rollos cortados de pequeño tamaño. La impresión para etiquetas (impresión tricromática) se aplicó previamente de forma repetida a los rollos cortados con tintas verde oscuro, oro y blanco fabricadas por Toyo Ink Mfg. Co., Ltd. En cada porción pintada para una etiqueta, se formaron dos líneas perforadas (en las cuales se dispusieron círculos con un diámetro de aproximadamente 1 mm a intervalos de aproximadamente 1 mm) a lo largo de la anchura de la película entera 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 fue sometida a impresión para etiquetas se adhirió a una parte del perímetro externo de una botella PET cuadrada de 350 ml (rellena con un contenido) para bebida caliente al poner el extremo sobre un adhesivo aplicado a la parte del perímetro externo de la botella. En este estado, la película enrollada se estiró una longitud predeterminada, y se enrolló alrededor del perímetro externo de la botella PET. A continuación, se adhirieron porciones de la película termorretráctil que se solapó una sobre la otra sobre el perímetro externo de la botella PET mediante el adhesivo, y se cortó la película externa con un cúter en la dirección vertical, cubriendo así el perímetro externo de la botella PET con una etiqueta.
- 15 Para rollos de película cuya dirección principal de contracción fue la dirección de la anchura, se aplicó una impresión tricromática previamente a una película termorretráctil con tintas verde oscuro, oro y blanco fabricadas por Toyo Ink Mfg. Co., Ltd. Luego, se produjo una etiqueta cilíndrica mediante termosellado de ambos extremos de la película impresa con un sellador Hakko (modelo NO. 310-1) fabricado por Hakko Corporation. A continuación, la etiqueta producida se adhirió al perímetro de una botella PET.
- 20 La adhesión de la etiqueta se completó al pasar una botella PET cubierta con una etiqueta (una botella PET cubierta con una etiqueta formada a partir de una película cuya dirección longitudinal fue la dirección principal de contracción, y una botella PET cubierta con una etiqueta formada a partir de una película cuya dirección de la anchura fue la dirección principal de contracción) a través de un túnel de vapor (modelo: SH-1500-L) fabricado por Fuji Astec Inc., durante 10 segundos a una temperatura de la zona de 80°C para contraer térmicamente la etiqueta alrededor del perímetro externo de la botella PET. Respecto a la adhesión, en la porción del cuello, se ajustó una porción con un diámetro de 40 mm de manera a ser un extremo de la etiqueta. Las propiedades de acabado después de contracción se evaluaron visualmente, y los criterios fueron los que siguen.
- Excelente: no hubo ninguna arruga, ni elevación, ni contracción insuficiente y no se vieron ningunas manchas tampoco.
- 30 Buena: no se descubre ninguna arruga, ni elevación, ni contracción insuficiente, pero se vieron algunas manchas.
- Aceptable: no se descubre ni elevación, ni contracción insuficiente, pero se observaron irregularidades en la porción del cuello.
- Mala: aparecen arrugas, elevación, y contracción insuficiente.
- [Capacidad de apertura por línea perforada]
- 35 Se adhirió una etiqueta proporcionada previamente con una línea perforada en la dirección ortogonal a la dirección principal de contracción sobre una botella PET bajo las mismas condiciones que las condiciones de medida de las propiedades de acabado después de contracción tal como se ha descrito anteriormente. Aquí, las dos líneas perforadas se formaron al perforar agujeros con una longitud de 1 mm a intervalos de 1 mm, y proporcionadas a un intervalo de 22 mm y una longitud de 120 mm en la dirección vertical (dirección de la altura) de la etiqueta. A continuación, esta botella se refrigeró a 5°C, y luego la línea perforada de la etiqueta de la botella inmediatamente después de sacar de la nevera se rasgó con la punta de los dedos. Se contaron el número de botellas cuyas etiquetas fueron rasgadas con éxito a lo largo de las líneas perforadas en la dirección vertical y desprendidas de las botellas. Se calculó la relación (%) del número de botellas frente al número total de muestras de 50.
- [Resistencia a la adhesión térmica]
- 45 Mediante el mismo método que para la evaluación de las propiedades de acabado después de contracción, se contrajo térmicamente una película termorretráctil y se adhirió sobre el perímetro externo de una botella PET cuadrada de 350 ml (rellena con un contenido) para bebida caliente. Luego, se apilaron 5 botellas PET sobre las que se adhirieron de manera similar películas termorretráctiles, y se mantuvieron a 70°C durante 5 días. Luego, se efectuó una evaluación sensorial en los siguientes dos niveles para ver había adherencia o no entre las películas de las botellas PET (nótese que cuando se confirmó un ligera adhesión, se evaluó como mala).
- 50 Buena: no hubo adhesión.
- Mala: hubo adhesión.

Ejemplo 1

Al emplear un método de co-extrusión, las películas de poliolefina se extruyeron en estado fundido (laminadas en una boquilla y extruídas) en dos extrusoras (primera y segunda extrusoras), y se enrollaron alrededor de un rodillo metálico rotatorio enfriado a 30°C para ser templadas, resultando un película no estirada (hoja de laminación de resina de poliolefina) de una estructura de dos tipos en tres capas con un espesor de 400 µm. La velocidad de salida (velocidad de rotación del rodillo metálico) de la película no estirada en ese momento fue de aproximadamente 6,8 m/min. Un método (procedimientos hasta la extrusión en estado fundido) para formar cada capa de la película no estirada fue tal como sigue. En la siguiente descripción, las tres capas se denomina una primera capa, una segunda capa, y una tercera capa, respectivamente, en orden desde la capa superficial de la hoja de laminación de la resina de poliolefina (concretamente, una superficie de la tercera capa es una superficie de contacto con el rodillo metálico). Las cantidades extruídas de la primera y segunda extrusora durante la conformación de la película no estirada se ajustaron de modo que la relación de espesores de la primera capa/segunda capa/tercera capa fuera 1/4/1.

. Formación de la primera capa y tercera capa (capa externa)

Los materiales de resina secos anteriores A, B, y C fueron alimentando continuamente e individualmente la tolva de la extrusora (la primera extrusora) mediante un alimentador de tornillos con sistema de medida. La cantidad alimentada del material de resina A fue 90% en masa, la cantidad alimentada del material de resina B fue 8% en masa, y la cantidad alimentada del material de resina C fue 2% en masa. Luego, los materiales de resina A, B, y C se mezclaron en la tolva y se extruyeron en estado fundido con una boquilla tipo T a 250°C mediante la primera extrusora uniaxial.

. Formación de la segunda capa (capa interna)

El material de resina seco anterior A fue alimentando continuamente la tolva de la extrusora (la segunda extrusora) mediante un alimentador de tornillos con sistema de medida. Luego, el material de resina alimentado A se extruyó en estado fundido con una boquilla T a 250°C mediante la segunda extrusora uniaxial.

A continuación, la película no estirada resultante se condujo a un tensor en el cual se dispusieron en organización continua una zona de estiramiento transversal, una zona intermedia, y una zona de tratamiento de relajación térmica intermedia. En el tensor, la longitud de la zona intermedia localizada de manera intermedia entre la zona de estiramiento transversal y la zona de tratamiento de relajación térmica intermedia se situó a aproximadamente 40 cm. Adicionalmente, en la zona intermedia, cuando se colgó una tira de papel de forma que la película no pasaba, se interrumpió el aire caliente de la zona de estiramiento y el aire caliente de la zona de tratamiento térmico de modo que la tira de papel colgaba casi completamente en la dirección longitudinal.

Luego, la película no estirada que se condujo hasta el tensor se calentó previamente hasta que la temperatura de la película alcanzó 89°C. A continuación, la película se estiró hasta 4,5 veces su longitud original a 89°C en la dirección transversal en la zona de estiramiento transversal y se pasó a través de la zona intermedia. Luego, la película se condujo hasta la zona de tratamiento de relajación térmica intermedia y se trató térmicamente a una temperatura de 145°C durante 43 segundos, dando como resultado una película estirada uniaxialmente transversal con un espesor de 90 µm. A continuación, se utilizó un par de dispositivos de corte (incluida una cuchilla redonda que tenía un borde cortante circular) dispuesto en los lados derecho e izquierdo detrás del tensor, para cortar un área de borde de la película estirada uniaxialmente transversal (porción con un espesor de aproximadamente 1,2 veces del centro de la película) y para retirar continuamente las porciones de los bordes de la película posicionados fuera de la porción de corte.

Además, la película (anchura de película = 500 mm) cuyos bordes se recortaron de tal manera se condujo hasta una máquina de estiramiento longitudinal en la cual se situaron en organización continua varios grupos de rodillos, y se calentó previamente sobre un rodillo precalentado hasta que la temperatura de la película alcanzó 90°C. Luego, la película se estiró hasta 2,0 veces su longitud original entre un rodillo de estiramiento a velocidad baja ajustado a una temperatura superficial de 100°C y un rodillo a velocidad alta en el cual el agua que circulaba se ajustó a una temperatura de 30°C. La velocidad del rodillo a velocidad baja (moviéndose la velocidad de la película junto con el rodillo a velocidad baja) se ajustó a 3,0 m/min, y la velocidad del rodillo a velocidad alta (moviéndose la velocidad de la película junto con el rodillo a velocidad alta) se ajustó a 6,0 m/min. El espacio de estiramiento entre el rodillo a velocidad baja y el rodillo a velocidad alta se ajustó a 30 mm (relación de espacio de estiramiento = 0,06).

Luego, la película después de ser estirada tal como se ha descrito anteriormente se enrolló alrededor de un tubo de papel, obteniéndose de ese modo un rollo de película en el cual se enrolló una película estirada biaxialmente (película de poliolefina termorretráctil) con un espesor de aproximadamente 50 µm para una longitud predeterminada. A continuación, las propiedades de la película resultante se evaluaron con los métodos que se han descrito anteriormente. Los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 5.

Ejemplo 2

5 Se obtuvo un rollo de película en el cual se enrolló una película termorretráctil mediante el mismo método que el del Ejemplo 1, excepto porque la temperatura del rodillo de estiramiento a velocidad baja durante el estiramiento longitudinal se ajustó a 110°C. Luego, las propiedades de la película resultante se evaluaron con los mismos métodos que los del Ejemplo 1. Los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 5.

Ejemplo 3

10 Se obtuvo un rollo de película en el cual se enrolló una película termorretráctil con un espesor de aproximadamente 20 µm mediante el mismo método que el del Ejemplo 2, excepto porque la velocidad del rodillo de estiramiento a velocidad alta durante el estiramiento longitudinal se ajustó a 15,0 m/min (relación de estiramiento longitudinal = 5,0 veces). Luego, las propiedades de la película resultante se evaluaron con los mismos métodos que los del Ejemplo 1. Los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 5.

Ejemplo 4

15 Se obtuvo un rollo de película en el cual se enrolló una película termorretráctil con un espesor de aproximadamente 30 µm mediante el mismo método que el del Ejemplo 1, excepto porque la temperatura superficial del rodillo de estiramiento a velocidad baja durante el estiramiento longitudinal se ajustó a 110°C y la velocidad del rodillo de estiramiento a velocidad alta durante el estiramiento longitudinal se ajustó a 10,5 m/min (relación de estiramiento longitudinal = 3,5 veces). Luego, las propiedades de la película resultante se evaluaron con los mismos métodos que los del Ejemplo 1. Los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 5.

Ejemplo 5

20 Se obtuvo un rollo de película en el cual se enrolló una película termorretráctil mediante el mismo método que el del Ejemplo 4, excepto porque el material de la resina para formar la capa interna se cambió por el material de la resina E. Luego, las propiedades de la película resultante se evaluaron con los mismos métodos que los del Ejemplo 1. Los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 5.

Ejemplo 6

25 Se obtuvo un rollo de película en el cual se enrolló una película termorretráctil con un espesor de aproximadamente 36 µm mediante el mismo método que el del Ejemplo 4, se ajustó la velocidad del rodillo a velocidad alta durante el estiramiento longitudinal se ajustó a 9,0 m/min (relación de estiramiento longitudinal = 3,0 veces). Luego, las propiedades de la película resultante se evaluaron con los mismos métodos que los del Ejemplo 1. Los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 5.

Ejemplo 7

30 Se obtuvo un rollo de película en el cual se enrolló una película termorretráctil con un espesor de aproximadamente 30 µm mediante el mismo método que el del Ejemplo 4, excepto porque cuando se formó una hoja de resina no estirada, el material de la resina alimentado a la segunda extrusora se cambió tal como se ha descrito en la Tabla 1 y se proporcionó una estructura de capa única de solamente una segunda capa sin formar una primera capa y una tercera capa. Luego, las propiedades de la película resultante se evaluaron con los mismos métodos que los del Ejemplo 1. Los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 5.

Ejemplo comparativo 1

40 Se obtuvo un rollo de película en el cual se enrolló una película termorretráctil con un espesor de aproximadamente 24 µm mediante el mismo método que el del Ejemplo 1, excepto porque el espesor de la película no estirada de la estructura de dos tipos y tres capas era de 110 µm y la temperatura para el tratamiento de relajación térmica intermedia fue de 70°C. Luego, las propiedades de la película resultante se evaluaron con los mismos métodos que los del Ejemplo 1. Los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 5.

Ejemplo comparativo 2

45 Se obtuvo un rollo de película en el cual se enrolló una película termorretráctil con un espesor de aproximadamente 20 µm mediante el mismo método que el del Ejemplo 1, excepto porque el espesor de la película no estirada de la estructura de dos tipos y tres capas era de 110 µm, la película no estirada se condujo hasta la máquina de estiramiento longitudinal sin llevar a cabo el estiramiento transversal y el tratamiento de relajación térmica intermedia, la velocidad del rodillo a velocidad baja durante el estiramiento longitudinal se cambió a 1,0 m/min, y la velocidad del rodillo a velocidad alta durante el estiramiento longitudinal se cambió a 6,0 m/min (relación de estiramiento longitudinal = 6,0 veces). Luego, las propiedades de la película resultante se evaluaron con los mismos métodos que los del Ejemplo 1. Los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 5.

Ejemplo comparativo 3

5 Se intentó obtener un rollo de película en el cual se enrolló una película termorretráctil mediante el mismo método que el del Ejemplo 1, excepto porque los materiales de la resina para formar la capa externa y la capa interna y sus composiciones se cambiaron tal como se ha descrito en la Tabla 1 y el estiramiento longitudinal no se llevó a cabo. Sin embargo, la rotura se produjo frecuentemente durante el proceso de estiramiento transversal y por ello no se pudo obtener una película que se pudiera evaluar.

Ejemplo comparativo 4

10 Se obtuvo un rollo de película en el cual se enrolló una película termorretráctil con un espesor de aproximadamente 30 μm mediante el mismo método que el del Ejemplo 4, excepto porque los materiales de la resina para formar la capa externa y la capa interna y sus composiciones se cambiaron tal como se ha descrito en la Tabla 1, la temperatura para el tratamiento de relajación térmica intermedia se cambió a 160°C, y la temperatura del rodillo a velocidad baja durante el estiramiento longitudinal se cambió a 140°C. Luego, las propiedades de la película resultante se evaluaron con los mismos métodos que los del Ejemplo 1. Los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 5.

15

[Tabla 5]

Propiedades de la película termorretráctil										
	Relación de contracción en agua caliente a 90°C		Resistencia al desgarro en ángulo recto (N/mm)	Carga de desgarro de Elmendorf (mN)		Relación de Elmendorf	Resistencia al desprendimiento termoresistente (N/15 mm)	Relación de capacidad de apertura por línea perforada (relación de fallo)(%)	Irregularidad en la contracción	Resistencia a la adhesión térmica
	Dirección principal de contracción	Dirección ortogonal		Dirección principal de contracción	Dirección ortogonal*					
Ejemplo 1	34	-0,5	193	514,9	107,9	4,77	0,04	8	Excelente	Buena
Ejemplo 2	25,3	0	189,7	441,3	107,9	4,09	0,05	10	Excelente	Buena
Ejemplo 3	23,8	7	176,9	53,9	147,1	0,37	0,04	8	Excelente	Buena
Ejemplo 4	22,5	2,5	171,7	76,8	78,5	0,98	0,04	4	Excelente	Buena
Ejemplo 5	25	3,5	152,5	70,1	72,3	0,97	0,04	6	Excelente	Buena
Ejemplo 6	21	3	155,6	105,8	106,1	1,00	0,04	2	Excelente	Buena
Ejemplo 7	22	2,3	150,2	75,8	76,3	0,99	0,05	4	Excelente	Buena
Ejemplo comparativo 1	20	1	260,3	73,9	181	0,41	0,04	28	Buena	Buena
Ejemplo comparativo 2	19	0	303	24,5	774,2	0,03	0,05	38	Buena	Buena
Ejemplo comparativo 3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ejemplo comparativo 4	3	0,8	36	33	37	0,89	0,03	-	Mala	-

Dirección ortogonal*: dirección ortogonal a la dirección principal de contracción

Ejemplo comparativo 3*: rotura ocurrida frecuentemente durante el estiramiento transversal, y por ello no se pudo obtener una película.

Ejemplo 8

Utilizando un método de co-extrusión, se extruyó en estado fundido una resina de poliolefina (laminada en una boquilla y extruída) a partir de dos extrusoras (primera y segunda extrusoras), y se enrolló alrededor de un rodillo metálico rotativo enfriado a 30°C para ser templadas, resultando una película no estirada (hoja de laminación de resina de poliolefina) de una estructura de dos tipos y tres capas con un espesor de 560 μm . La velocidad de salida (velocidad de rotación del rodillo metálico) de la película no estirada en ese tiempo fue de aproximadamente 6,8 m/min. Un método (procedimientos hasta extrusión en estado fundido) para formar cada capa de la película no estirada fue tal como sigue. En la siguiente descripción, las tres capas se denominaron una primera capa, una segunda capa, y una tercera capa, respectivamente, en orden desde la capa superficial de la hoja de laminación de la resina de poliolefina (concretamente, una superficie de la tercera capa es una superficie en contacto con el rodillo metálico). Las cantidades de extrusión de la primera y segunda extrusoras durante la conformación de la película no estirada se ajustaron de modo que la relación de espesores de la primera capa/ segunda capa/tercera capa fueran 5/20/5.

. Formación de la primera capa y la tercera capa (capa externa)

Los materiales de resina secos anteriores A, B, y C fueron alimentando continuamente e individualmente la tolva de la extrusora (la primera extrusora) mediante un alimentador de tornillos con sistema de medida. La cantidad alimentada del material de resina A fue 90% en masa, la cantidad alimentada del material de resina B fue 8% en masa, y la cantidad alimentada del material de resina C fue 2% en masa. Luego, los materiales de resina A, B, y C se mezclaron en la tolva y se extruyeron en estado fundido con una boquilla tipo T a 250°C mediante la primera extrusora uniaxial.

. Formación de la segunda capa (capa interna)

El material de resina secado anterior A fue alimentando continuamente la tolva de la extrusora (la segunda extrusora) mediante un alimentador de tornillos con sistema de medida. Luego, el material de resina A alimentado se extruyó en estado fundido con una boquilla tipo T a 250°C mediante la segunda extrusora uniaxial.

A continuación, la película no estirada se condujo a un tensor en el cual se dispusieron en organización continua una zona de estiramiento transversal, una zona intermedia, y una zona de tratamiento de relajación térmica intermedia. En el tensor, la longitud de la zona intermedia localizada de manera intermedia entre la zona de estiramiento transversal y la zona de tratamiento de relajación térmica intermedia se situó a aproximadamente 40 cm. Adicionalmente, en la zona intermedia, cuando se colgó una tira de papel de forma que la película no pasaba, se interrumpió el aire caliente de la zona de estiramiento y el aire caliente de la zona de tratamiento térmico de modo que la tira de papel colgada casi completamente en la dirección longitudinal.

Luego, la película no estirada que se condujo hasta el tensor se calentó previamente hasta que la temperatura de la película alcanzó 90°C. A continuación, la película se estiró hasta 6,5 veces su longitud original a 90°C en la dirección transversal en la zona de estiramiento transversal y se pasó a través de la zona intermedia. Luego, la película se condujo hasta la zona de tratamiento de relajación térmica intermedia y se trató térmicamente a una temperatura de 130°C durante 43 segundos, dando como resultado una película estirada uniaxialmente transversal con un espesor de 90 μm . A continuación, se utilizó un par de dispositivos de corte (incluida una cuchilla redonda que tenía un borde cortante circular) dispuesto en los lados derecho e izquierdo detrás del tensor, para cortar un área de borde de la película estirada uniaxialmente transversal (porción con un espesor de aproximadamente 1,2 veces la del centro de la película) y para retirar continuamente las porciones de los bordes de la película posicionados fuera de la porción de corte.

Además, la película (anchura de película = 500 mm) cuyas porciones de bordes se recortaron de ese modo, se llevó a una máquina de estiramiento longitudinal en la cual se situaron en organización continua varios grupos de rodillos, y se calentó previamente sobre un rodillo precalentado hasta que la temperatura de la película alcanzó 90°C. Luego, la película se estrechó hasta 6,0 veces su longitud original entre un rodillo de estiramiento a velocidad baja ajustado a una temperatura superficial de 90°C y un rodillo a velocidad alta en el cual el agua que circulaba se ajustó a una temperatura de 30°C. La velocidad del rodillo a velocidad baja (la velocidad de la película que se mueve junto con el rodillo a velocidad baja) se ajustó a 1,0 m/min, y la velocidad del rodillo a velocidad alta (la velocidad de la película que se mueve junto con el rodillo a velocidad alta) se ajustó a 6,0 m/min. El espacio de estiramiento entre el rodillo a velocidad baja y el rodillo a velocidad alta (la distancia desde el punto de contacto entre el rodillo a velocidad baja y la película hasta el punto de contacto entre el rodillo a velocidad alta y la película) se ajustó a 116 mm. De este modo, la relación del espacio de estiramiento fue 0,23.

Luego, la película después de ser estirada tal como se ha descrito anteriormente se enrolló alrededor de un tubo de papel, obteniéndose de ese modo un rollo de película en el cual se enrolló una película estirada biaxialmente (película de poliolefina termorretráctil) con un espesor de aproximadamente 30 μm para una longitud predeterminada. A continuación, las propiedades de la película resultante se evaluaron con los métodos que se han descrito anteriormente. Los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 6.

Ejemplo 9

5 Se obtuvo un rollo de película en el cual se enrolló una película termorretráctil mediante el mismo método que el del Ejemplo 8, excepto porque el material de la resina para formar la capa interna se cambió por el material de la resina E. Luego, las propiedades de la película resultante se evaluaron con los mismos métodos que los del Ejemplo 8. Los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 6.

Ejemplo 10

10 Se obtuvo un rollo de película en el cual se enrolló una película termorretráctil mediante el mismo método que el del Ejemplo 8, excepto porque la velocidad del rodillo a velocidad baja durante el estiramiento longitudinal se cambió a 1,5 m/min y la velocidad del rodillo a velocidad alta durante el estiramiento longitudinal se ajustó a 9,0 m/min (relación de estiramiento longitudinal = 6,0 veces). Luego, las propiedades de la película resultante se evaluaron con los mismos métodos que los del Ejemplo 8. Los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 6.

Ejemplo 11

15 Se obtuvo un rollo de película en el cual se enrolló una película termorretráctil mediante el mismo método que el del Ejemplo 8, excepto porque la velocidad del rodillo a velocidad baja durante el estiramiento longitudinal se cambió a 2,0 m/min y la velocidad del rodillo a velocidad alta durante el estiramiento longitudinal se ajustó a 9,0 m/min (relación de estiramiento longitudinal = 4,5 veces). Luego, las propiedades de la película resultante se evaluaron con los mismos métodos que los del Ejemplo 8. Los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 6.

Ejemplo 12

20 Se obtuvo un rollo de película en el cual se enrolló una película termorretráctil mediante el mismo método que el del Ejemplo 8, excepto porque cuando se formó una hoja de resina no estirada, el material de la resina alimentado a la segunda extrusora se cambió tal como se ha descrito en la Tabla 2 y la estructura de capa única de solamente una segunda capa se proporcionó sin formar una primera capa y una tercera capa. Luego, las propiedades de la película resultante se evaluaron con los mismos métodos que los del Ejemplo 8. Los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 6.

Ejemplo comparativo 5

25 Se obtuvo un rollo de película en el cual se enrolló una película termorretráctil al conducir una película no estirada obtenida mediante el mismo método del Ejemplo 8 a una máquina de estiramiento longitudinal sin llevar a cabo el estiramiento transversal y el tratamiento de relajación térmica intermedia, y al estirar longitudinalmente la película no estirada mediante el mismo método que el del Ejemplo 8. Luego, las propiedades de la película resultante se evaluaron con los mismos métodos que los del Ejemplo 8. Los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 6.

Ejemplo comparativo 6

30 Se intentó obtener un rollo de película en el cual se enrolló una película termorretráctil mediante el mismo método que el del Ejemplo 8, excepto porque los materiales de la resina para formar la capa externa y la capa interna y sus composiciones se cambiaron tal como se ha descrito en la Tabla 2. Sin embargo, la rotura se produjo frecuentemente durante el proceso de estiramiento transversal y por ello no se pudo obtener una película que se pudiera evaluar.

Ejemplo comparativo 7

35 Se obtuvo un rollo de película en el cual se enrolló una película termorretráctil mediante el mismo método que el del Ejemplo 8, excepto porque los materiales de la resina para formar la capa externa y la capa interna y sus composiciones se cambiaron tal como se ha descrito en la Tabla 2, la temperatura del tratamiento de relajación térmica intermedia se cambió a 160°C, y la temperatura del rodillo a velocidad baja durante el estiramiento longitudinal se cambió a 140°C. Luego, las propiedades de la película resultante se evaluaron con los mismos métodos que los del Ejemplo 8. Los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 6.

Ejemplo comparativo 8

40 Se obtuvo un rollo de película en el cual se enrolló una película termorretráctil mediante el mismo método que el del Ejemplo 8, excepto porque la temperatura del rodillo a velocidad alta durante el estiramiento longitudinal se cambió a 120°C, la velocidad del rodillo a velocidad baja durante el estiramiento longitudinal se cambió a 2,0 m/min, la velocidad del rodillo a velocidad alta durante el estiramiento longitudinal se ajustó a 8,0 m/min (relación de estiramiento longitudinal = 4,0 veces), y el espacio de estiramiento entre el rodillo de estiramiento a velocidad baja y el rodillo de estiramiento a velocidad alta se ajustó a 30 mm (la relación del espacio de estiramiento fue 0,06). Luego, las propiedades de la película resultante se evaluaron con los mismos métodos que los del Ejemplo 8. Los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 6.

[Tabla 6-1]

		Propiedades de la película termorretráctil						
		Relación de contracción en agua caliente a 90°C (%)		Resistencia al desgarro en ángulo recto (N/mm)	Carga de desgarro de Elmendorf		Relación de Elmendorf	Resistencia al desprendimiento termoresistente (N/15mm)
		Dirección principal de contracción	Dirección ortogonal*		Dirección principal de contracción	Dirección ortogonal*		
Ejemplo 8	33	2,5	109,8	83,4	107,9	0,77	0,04	
Ejemplo 9	36	5,5	91,8	67,8	90,2	0,75	0,04	
Ejemplo 10	32	2	132,7	68,6	107,8	0,72	0,05	
Ejemplo 11	24	3	149,5	120,9	153,5	0,79	0,05	
Ejemplo 12	30	2,4	90,8	75,1	96,2	0,78	0,04	
Ejemplo comparativo 5	19	0	303	24,5	774,2	0,03	0,05	
Ejemplo comparativo 6	-	-	-	-	-	-	-	
Ejemplo comparativo 7	3,8	0,8	34	29	33	0,88	0,03	
Ejemplo comparativo 8	31	10,3	165,7	156,9	150,4	1,04	0,04	

Dirección ortogonal*: dirección ortogonal a la dirección principal de contracción

Ejemplo comparativo 2*: rotura ocurrida frecuentemente durante el estiramiento transversal, y por ello no se pudo obtener una película.

[Tabla 6-2]

		Propiedades de la película termorretráctil														Resistencia a la adhesión térmica
		Relación de contracción en agua caliente a 60-80°C (%)														
		Principal: dirección principal de contracción, Or.: dirección ortogonal														
		60°C		65°C		70°C		75°C		80°C		Capacidad de apertura por línea perforada (relación de fallo) (%)	Irregularidades de contracción			
Principal	Or.	Principal	Or.	Principal	Or.	Principal	Or.	Principal	Or.							
Ejemplo 8	4	-2	7,5	-2,5	11,5	-3	15,5	-2,5	20	-1,5	4	Excelente	Bueno			
Ejemplo 9	4	-0,5	8	-1	14	-1,5	19	-1	25	-0,1	6	Excelente	Bueno			
Ejemplo 10	3,5	-2	7,5	-2,5	11	-2,5	15	-2,5	19	-1,5	6	Excelente	Bueno			
Ejemplo 11	2	-0,5	5,5	-1	8,5	-1,5	12	-1,5	15	-0,5	4	Excelente	Bueno			
Ejemplo 12	3	-2	7	-2,5	10	-2,5	14	-2,5	19	-1,5	4	Excelente	Bueno			
Ejemplo comparativo 5	1	0	4	0	6	0	8,5	0	11	0	38	Bueno	Bueno			
Ejemplo comparativo 6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-			
Ejemplo comparativo 7	0	0	0,5	0,1	1	0,2	1,5	0,3	1,9	0,5	-	Mala	-			
Ejemplo comparativo 8	2,5	1	6,8	2,8	10,5	4	14,3	5,5	19,5	7,8	6	Mala	Bueno			

5 Como es obvio de las Tablas 5 y 6, las películas obtenidas en los Ejemplos 1 a 12 fueron todas altas en capacidad de contracción en la dirección longitudinal que es la dirección principal de contracción y muy bajas en capacidad de contracción en la dirección ortogonal a la dirección principal de contracción. Además, las películas obtenidas en los Ejemplos 1 a 12 fueron todas bajas en resistencia al desprendimiento termorresistente, no tenían irregularidades de contracción, y fueron excelentes en sus propiedades de acabado después de contracción, capacidad de apertura por línea perforada, y resistencia a la adhesión térmica. Por lo tanto, las películas de poliolefina termorretráctil obtenidas en los Ejemplos fueron todas de alta calidad como etiquetas y tuvieron extremadamente alta utilidad práctica.

10 Por otro lado, las películas termorretráctiles obtenidas en los Ejemplos comparativos 1 y 2 fueron malas en cuanto a su capacidad de apertura por línea perforada. Bajo las condiciones del ejemplo comparativo 3, no se pudo obtener una película que se pudiera evaluar. Además, la película obtenida en el Ejemplo comparativo 4 fue extremadamente baja en relación de contracción térmica en la dirección longitudinal, y no se pudo adherir con éxito como etiqueta debido a la contracción insuficiente. Por ello, no se pudo obtener una botella con una etiqueta que se pudiera evaluar su capacidad de apertura por línea perforada y resistencia a la adhesión térmica. Por lo tanto, las películas de poliolefina termorretráctiles obtenidas en los Ejemplos comparativos 1 a 4 fueron todas de mala calidad como etiqueta y tuvieron baja utilidad práctica.

15 Además, la película termorretráctil obtenida en el Ejemplo comparativo 5 fue insuficiente en cuanto a su relación de contracción térmica, y se produjo irregularidad en la contracción cuando se adhirió como etiqueta. Además, la película fue mala en cuanto a su capacidad de apertura por línea perforada y resistencia a la adhesión térmica. Bajo las condiciones del Ejemplo comparativo 6, no se pudo obtener una película que se pudiera evaluar. La película obtenida en el Ejemplo comparativo 7 fue extremadamente baja en su relación de contracción térmica en la dirección longitudinal, y no se pudo adherir con éxito como etiqueta debido a su contracción insuficiente. Por ello, no se pudo obtener una botella con una etiqueta que se pudiera evaluar su capacidad de apertura por línea perforada y resistencia a la adhesión térmica. La película obtenida en el Ejemplo comparativo 8 fue buena en cuanto a la relación de contracción térmica en la dirección longitudinal, irregularidad en la contracción, capacidad de apertura por línea perforada, y resistencia a la adhesión térmica, pero fue alta en cuanto a la relación de contracción en la dirección ortogonal y produjo una gran contracción vertical. Por lo tanto, las películas de poliolefina termorretráctiles obtenidas en el Ejemplo comparativo 5 a 8 fueron todas de mala calidad como etiqueta y tuvieron baja utilidad práctica.

APLICACIÓN INDUSTRIAL

30 La película de poliéster termorretráctil de la presente invención tiene unas propiedades excelentes de procesamiento tal como se ha descrito anteriormente, y por ello puede usarse adecuadamente para aplicaciones de etiquetado para botellas.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

35 La Fig. 1 es una vista explicativa que muestra una forma de una pieza para ensayo para la medida de la resistencia al desgarro en ángulo recto (en donde, la unidad de longitud en el dibujo de cada porción de la pieza para ensayo está en mm).

DESCRIPCIÓN DEL SÍMBOLO

F... película

REIVINDICACIONES

1. Una película de poliolefina termorretráctil moldeada en una forma alargada con una anchura constante de una resina de poliolefina que incluye un copolímero de propileno- α -olefina como un componente principal, siendo su dirección principal de contracción en una dirección longitudinal,
- 5 satisfaciendo la película de poliolefina termorretráctil los siguientes requerimientos (1) a (4):
- (1) la relación de contracción térmica en agua caliente en la dirección longitudinal es 15% ó más y 40% ó menos cuando la película se trata en agua caliente a 90°C durante 10 segundos;
- (2) la relación de contracción térmica en agua caliente en la dirección de la anchura ortogonal a la dirección longitudinal es -5% ó más y 10% o menos cuando la película se trata en agua caliente a 90°C durante 10 segundos;
- (3) la resistencia al desgarro en ángulo recto en la dirección de la anchura por unidad de espesor después de que la película sea contraída al 10% en la dirección longitudinal en agua caliente a 80°C es 50 N/mm ó más y 200 N/mm ó menos; y
- (4) la resistencia al desprendimiento es 0,1 N/15 mm ó menos cuando se juntan superficies de dos de las películas y se aplica una presión de 0,4 MPa a las películas durante 90 segundos mientras las películas se calientan a 90°C.
- 15 2. La película de poliolefina termorretráctil de acuerdo con la reivindicación 1, en la que la película satisface el siguiente requerimiento (5):
- (5) la relación de contracción térmica en agua caliente a una temperatura de tratamiento de 60°C a 80°C es 0% ó menos cuando la relación de contracción térmica en agua caliente en la dirección de la anchura se mide después de que la película se trate en agua caliente a una temperatura predeterminada durante 10 segundos.
- 20 3. La película de poliolefina termorretráctil de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, en la que:
la resina de poliolefina incluye un copolímero de propileno y etileno como un componente principal; y
la cantidad de etileno en la resina es 2,0% en masa ó más y 10,0% en masa ó menos.
- 25 4. La película de poliolefina termorretráctil de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, en la que:
la resina de poliolefina incluye un copolímero de propileno, etileno y buteno como un componente principal; y
la cantidad de etileno y buteno en la resina es 3,0% en masa ó más y 10,0% en masa ó menos.
5. La película de poliolefina termorretráctil de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, en la que:
la resina de poliolefina incluye un copolímero de propileno y buteno como un componente principal; y
- 30 la cantidad de buteno en la resina es 15,0% en masa ó más y 35,0% en masa ó menos.
6. La película de poliolefina termorretráctil de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que:
la película tiene una estructura de laminación en la que la capa externa está laminada al menos sobre una superficie de una capa interna; y
- 35 se añade un agente antiadhesión y/o un agente antiestático en la capa externa
7. Un método para fabricar una película de poliolefina termorretráctil de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, comprendiendo el método las etapas de:
- 40 estirar una película no estirada a una relación de 2,5 veces ó más y 8,0 veces ó menos en la dirección de la anchura a una temperatura de 70°C o superior y 140°C o inferior mientras se sujetan ambos extremos de la película en la dirección de la anchura usando clips en un tensor;
- llevar a cabo un tratamiento de relajación térmica para la película a una temperatura de 100°C o superior y 155°C o inferior durante un periodo de tiempo de 1,0 segundo o superior y 50,0 segundos o inferior;
- cortar y retirar porciones de la película a ambos extremos en la dirección de la anchura que están sujetas por los clips; y

estirar la película a una relación de 2,0 veces o más y 8,0 veces o menos en la dirección longitudinal a una temperatura de 70°C o superior y 140°C o inferior.

8. El método de acuerdo con la reivindicación 7, en el que:

5 el estiramiento en la dirección longitudinal se lleva a cabo entre un rodillo a velocidad baja y un rodillo a velocidad alta calentados; y

la relación del espacio de estiramiento entre estos dos rodillos y la anchura de la película antes de estiramiento se ajusta para ser 0,10 ó más y 0,50 ó menos.

FIG. 1

