



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 361 059**

51 Int. Cl.:  
**B29C 61/06** (2006.01)  
**B29C 55/14** (2006.01)  
**C08J 5/18** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07745143 .3**  
96 Fecha de presentación : **13.06.2007**  
97 Número de publicación de la solicitud: **2042294**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **01.04.2009**

54

Título: **Película de poliéster termorretráctil y procedimiento para su producción.**

30

Prioridad: **14.06.2006 JP 2006-165212**  
**28.12.2006 JP 2006-355365**  
**12.06.2007 JP 2007-154874**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**13.06.2011**

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**13.06.2011**

73

Titular/es: **TOYO BOSEKI KABUSHIKI KAISHA**  
**2-8, Dojimahama 2-chome**  
**Kita-ku, Osaka-shi, Osaka 530-8230, JP**

72

Inventor/es: **Endo, Takurou;**  
**Haruta, Masayuki;**  
**Tabota, Norimi y**  
**Nose, Katsuhiko**

74

Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 361 059 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 poliéster termorretráctil y procedimiento para su producción.

**5 Campo de la técnica**

La presente invención se refiere a una película de poliéster termorretráctil y a un método de fabricación de la misma, en especial a una película de poliéster termorretráctil adecuada para aplicaciones de etiquetado y a un método de fabricación de la misma.

10

**Antecedentes de la técnica**

Recientemente, las películas de plástico termorretráctiles hechas de numerosos tipos de resinas se han utilizado ampliamente para aplicaciones tales como el embalaje externo para mejorar el aspecto de las mercancías embaladas, el embalaje para impedir que el contenido se golpee directamente, y el etiquetado del embalaje para proteger tanto las botellas de vidrio como las botellas de plástico y la indicación de productos comerciales. Entre estas películas de plástico termorretráctiles, las películas para conformar por estiramiento hechas de resina de cloruro de polivinilo, resina de poliestireno, resina de poliéster o similares, se utilizan con el propósito de etiquetado, sellado de la tapa o embalaje conjunto en diferentes contenedores tales como contenedores de tereftalato de polietileno (PET), contenedores de polietileno y contenedores de vidrio.

Sin embargo, aunque sus características de retracción sean excelentes, las películas de cloruro de polivinilo plantean problemas como la baja termorresistencia, la generación de cloruro de hidrógeno gaseoso durante la incineración, la generación de dioxinas, y similares. Además, el uso de películas de resina de cloruro de polivinilo como etiquetas retráctiles para los contenedores de PET y similares también suponen un problema porque la etiqueta tiene que separarse del contenedor durante el reciclaje del contenedor. Por otra parte, aunque el aspecto del acabado sea bueno después de la retracción, las películas de poliestireno resisten mal los disolventes y, por lo tanto, adolecen de la desventaja de que hay que imprimirlas con una tinta de una composición especial. Adicionalmente, las películas de poliestireno hay que incinerarlas a temperatura elevada y plantean un problema al generar una gran cantidad de humo negro, que además es pestilente, durante la incineración.

Por consiguiente, las películas de poliéster que muestran un elevada termorresistencia, que son fáciles de incinerar y cuya fuerza adherente del disolvente es excelente, se han utilizado ampliamente como etiquetas retráctiles. Cada vez se utilizan más las películas de poliéster a medida que se distribuye una mayor cantidad de contenedores de PET.

Además, se utilizan ampliamente las películas normales de poliéster termorretráctiles que se retraen enormemente en la dirección transversal. En tal caso, las películas de poliéster termorretráctiles que se retraen principalmente en la dirección transversal se someten a un elevado índice de estiramiento en la dirección transversal para mostrar características de retracción en la dirección transversal. Sin embargo, a menudo sólo se aplica un índice bajo de estiramiento en la dirección longitudinal, que es ortogonal a la dirección principal de retracción, y son también películas de poliéster termorretráctiles sin conformar por estiramiento. Las películas a las que se aplica sólo un índice bajo de estiramiento en la dirección longitudinal o las películas que se conforman por estiramiento sólo en la dirección transversal tienen el defecto de ser poco resistentes a una fuerza mecánica longitudinal.

Además, una etiqueta para una botella se debe adherir a la botella en forma circular y después termorretraerse perimetralmente. Por lo tanto, cuando una película termorretráctil que se termorretrae en la dirección transversal se adhiere como una etiqueta, se debe formar un cuerpo circular de tal forma que la dirección transversal de la película se convierta en la dirección del perímetro y entonces el cuerpo circular se debe adherir a la botella al cortar el cuerpo circular en piezas que tienen una longitud determinada. Por lo tanto, es difícil adherir a gran velocidad sobre una botella una etiqueta hecha de una película termorretráctil que se termorretrae en la dirección transversal. Por esta razón, recientemente, se demandan películas que se pueden enrollar directamente alrededor del perímetro de una botella y que se puedan adherir desde un rollo de película (denominado enrollado automático) y que se termorretraigan en la dirección longitudinal. Además, recientemente, se ha desarrollado un método de enrollado que implica cubrir el contorno de un contenedor de resina sintética abierto por un lado, tal como una fiamblera, con una película a modo de cinta de manera que se envuelve el contenedor. Las películas que se retraen en la dirección longitudinal son adecuadas también para tales aplicaciones de embalaje. Por consiguiente, se espera que en el futuro aumente rápidamente la demanda de películas retráctiles en la dirección longitudinal.

Para eliminar la desventaja de la resistencia mecánica en la dirección ortogonal a la dirección principal de retracción, tal y como se describió anteriormente, y para mostrar una función de retracción en la dirección longitudinal, se sabe que una película de poliéster termorretráctil que se fabrica por conformación por estiramiento de una película sin conformar por estiramiento 2,0 a 5,0 veces respectivamente en la dirección longitudinal (también llamada a lo largo) y en la dirección transversal (también llamada a lo ancho) y luego volviendo a estirar 1,1 veces o más en la dirección longitudinal, por lo que se muestra retracción así como control tanto del módulo de Young en la dirección longitudinal como del módulo de Young en la dirección transversal, que tiene un valor determinado o más (véase la patente japonesa JP 8-2441141). El documento de patente internacional WO 2005/012403 A1 describe otra película de poliéster estirada biaxialmente que tiene una propiedad de apertura fácil.

### Breve descripción del dibujo

La figura 1 es una vista explicativa que muestra la forma de una pieza de prueba en la medición de la resistencia al desgarre en ángulo recto (en la cual, la unidad de longitud del dibujo para cada parte de la pieza de prueba son milímetros).

### Descripción del símbolo

F: película.

### Descripción de la invención

#### 15 Problemas a resolver por la invención

No obstante, aunque la película de poliéster termorretráctil del documento 1 de patente descrita anteriormente tiene una buena resistencia mecánica en la dirección longitudinal y en la dirección transversal, no son necesariamente suficientes ni las distintas propiedades cuando la película se fabrica como un producto industrial ni las propiedades que se aprovechan para embalaje. En otras palabras, cuando los presentes inventores replicaron un experimento utilizando una planta piloto (ancho de la película = 1,5 m) para obtener una película de poliéster termorretráctil del documento 1 de patente, la película de poliéster termorretráctil resultante mostró cierta resistencia mecánica en la dirección longitudinal y en la dirección transversal. Sin embargo, el índice de retracción natural de la película era grande cuando la película se dejó a una temperatura normal durante un tiempo fijo y, por lo tanto, se encontraron las desventajas de que la película producida en forma de rollo se tensa después de enrollarse y de que el rollo de película se arruga con facilidad. Además, se encontró que la película de poliéster termorretráctil obtenida mediante la replicación anterior era mala en relación a las propiedades de desgarre (también denominada capacidad de apertura de línea perforada) cuando se rasgó por la línea perforada ortogonal a la dirección principal de retracción. Además, se ha encontrado que la retracción en la dirección longitudinal, que es la dirección principal de retracción, no es necesariamente suficiente y por eso no se puede aplicar la película a una amplia variedad de embalajes.

Un objetivo de la presente invención es dar a conocer una película de poliéster termorretráctil que supera los problemas propios de la película de poliéster termorretráctil anterior del documento 1 de patente, que muestra una elevada resistencia mecánica en la dirección transversal, que es ortogonal a la dirección principal de retracción, y que no hace que se tense después de enrollarse sobre un rollo de la película producida de éste, que apenas tiene arrugas en el rollo de película y que su capacidad de apertura de línea perforada es buena. Además, otro objetivo es dar a conocer una película de poliéster termorretráctil de gran capacidad de retracción en la dirección longitudinal, que es la dirección principal de retracción, y que también se puede aplicar a aplicaciones que requieren un elevado índice de retracción.

#### Medios para resolver los problemas

En la presente invención, una invención descrita en la reivindicación 1 es una película de poliéster termorretráctil que está constituida principalmente por tereftalato de etileno y que contiene el 10% en moles o más de una o más clase(s) de componente(s) monomérico(s) que puede(n) convertirse en componente(s) amorfo(s) en todos los componentes de la resina de poliéster, así como formarse con una forma alargada de una anchura constante, y una dirección principal de retracción de la misma es una dirección longitudinal, y la invención se caracteriza por satisfacer los requisitos 1) a 4) siguientes:

1) el índice de termorretracción en agua caliente en una dirección longitudinal es del 15% o más y del 80% o menos cuando la película se trata en agua caliente a 90°C durante 10 segundos;

2) el índice de termorretracción en agua caliente en una dirección transversal, que es ortogonal a la dirección longitudinal, es del 0% o más y del 17% o menos cuando la película se trata en agua caliente a 90°C durante 10 s;

3) los índices de refracción en la dirección longitudinal y en la dirección transversal son de 1,570 o más y de 1,620 o menos; y

4) el índice de retracción natural en la dirección principal de retracción después de envejecimiento a 40°C y una HR del 65% durante 700 horas es del 0,05% o más y del 1,5% o menos.

Una invención descrita en la reivindicación 2, en la invención descrita en la reivindicación 1, se caracteriza por que el índice de termorretracción en agua caliente en la dirección longitudinal es del 15%, o más, y menos del 40% cuando la película se trata en agua caliente a 90°C durante 10 segundos, el índice de refracción en la dirección longitudinal es de 1,570 o más y de 1,590 o menos, y el índice de refracción en la dirección transversal es de 1,570 o más y de 1,620 o menos.

## ES 2 361 059 T3

Una invención descrita en la reivindicación 3, en las invenciones descritas en la reivindicación 1 o 2, se caracteriza por que el principal componente del(de los) monómero(s) que puede(n) convertirse en componente(s) amorfo(s) en todos los componentes de resina de poliéster es cualquiera entre neopentilglicol, 1,4-ciclohexanodimetanol y ácido isoftálico.

Una invención descrita en la reivindicación 4, en las invenciones descritas en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, se caracteriza por que el índice de Elmendorf es de 0,15 o más y de 1,5 o menos cuando las cargas de desgarre de Elmendorf en la dirección longitudinal y en la dirección transversal se miden después de que la película se retraiga un 10% en la dirección longitudinal en agua caliente a 80°C.

Una invención descrita en la reivindicación 5, en las invenciones descritas en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, se caracteriza por que la resistencia al desgarre en ángulo recto en la dirección transversal por unidad de grosor después de que la película se retraiga un 10% en la dirección longitudinal en agua caliente a 80°C es de 100 N/mm o más y de 300 N/mm o menos.

Una invención descrita en la reivindicación 6 es un método de fabricación para fabricar continuamente la película de poliéster termorretráctil según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizada por el estiramiento de una película sin conformar por estiramiento a un índice de 2,5 veces o más y de 6,0 veces o menos en la dirección transversal a una temperatura de  $T_g + 5^\circ\text{C}$  o más y de  $T_g + 40^\circ\text{C}$  o menos mientras se sostienen ambos extremos de la dirección transversal con un clip dentro de un bastidor, se pasa la película por una zona intermedia que no ejecuta ninguna operación de calentamiento activo, se termotrata la película a una temperatura de 100°C o más y de 170°C o menos durante un periodo de 1,0 s o más y de 10,0 s o menos, se enfría la película hasta una temperatura en la superficie de 30°C o más y de 70°C o menos, se conforma por estiramiento la película a un índice de 2,0 veces o más y de 7 veces o menos en la dirección longitudinal a una temperatura de  $T_g + 5^\circ\text{C}$  o más y de  $T_g + 80^\circ\text{C}$  o menos, y posteriormente se enfría la película a una velocidad de enfriamiento de 30°C/s o más y 70°C/s o menos hasta una temperatura en la superficie de la película de 45°C o más y de 75°C o menos.

### Efectos de la invención

La película de poliéster termorretráctil de la presente invención muestra una resistencia mecánica elevada en una dirección transversal, que es ortogonal a la dirección principal de retracción, y no se tensa después de que la película se enrolle en forma de rollo de película que se produce de ésta, que apenas se arruga en el rollo de película y cuya la capacidad de apertura de línea perforada es buena. Adicionalmente, la capacidad de retracción en la dirección longitudinal, que es la dirección principal de retracción, es elevada. Por lo tanto, la película de poliéster termorretráctil de la presente invención puede ser idónea para su uso como una etiqueta de un contenedor, tal como una botella, se puede adherir sobre un contenedor, tal como una botella, muy eficientemente en un tiempo corto, y también puede mostrar un buen acabado con poquísimas arrugas y acortamientos de la retracción cuando se termorretrae después de la adhesión. Adicionalmente, la etiqueta adherida exhibe una muy buena capacidad de apertura de línea perforada.

### Mejor modo de llevar a cabo la invención

Los componentes de ácido dicarboxílico que constituyen un poliéster a utilizar en la presente invención pueden incluir ácidos dicarboxílicos aromáticos tales como el ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido naftalenodicarboxílico y ácido ortoftálico, ácidos dicarboxílicos alifáticos tales como ácido adípico, ácido azelaico, ácido sebácico y ácido decanodicarboxílico, ácidos dicarboxílicos alicíclicos y similares.

Cuando contiene un ácido dicarboxílico alifático (por ejemplo, ácido adípico, ácido sebácico, ácido decanodicarboxílico o similares), el contenido es preferentemente menor del 3% en moles. La película de poliéster termorretráctil obtenida a partir de un poliéster que contiene el 3% o más en moles de estos ácidos dicarboxílicos alifáticos no tiene la rigidez pelicular necesaria durante la adhesión a gran velocidad.

Además, preferentemente no contiene un ácido carboxílico polibásico que es tribásico o más (por ejemplo, ácido trimelítico, ácido piromelítico, un anhídrido de los mismos, o similares). Las películas de poliéster termorretráctiles obtenidas a partir de poliésteres que contienen estos ácidos carboxílicos polibásicos es difícil que alcancen el índice de retracción elevado que se requiere.

Los componentes diólicos constituyen un poliéster a utilizar en la presente invención pueden incluir dioles alifáticos tales como etilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, neopentilglicol y hexanodiol, dioles alicíclicos tales como 1,4-ciclohexanodimetanol, dioles aromáticos tales como bisfenol A, y similares.

El poliéster utilizado para la película de poliéster termorretráctil de la presente invención es preferentemente un poliéster que está fabricado conteniendo una o más clases de dioles cíclicos, tales como 1,4-ciclohexanodimetanol, y dioles que tienen de 3 a 6 átomos de carbono (por ejemplo, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, neopentilglicol, hexanodiol y similares) y en el que el punto de transición del estado vítreo ( $T_g$ ) se controla para que vaya desde 60°C a 80°C.

## ES 2 361 059 T3

Además, en el poliéster utilizado para la película de poliéster termorretráctil de la presente invención, todas y cada una de la(s) clase(s) de componente(s) monomérico(s) que puede(n) llegar a ser componente(s) amorfo(s) en el 100% en moles del(de los) componente(s) de alcohol polihídrico en el total de las resinas de poliéster necesita ser del 10% en moles o más, es preferentemente del 15% en moles o más, más preferentemente del 17% en moles o más, particularmente preferente del 20% en moles o más. Aquí, el(los) monómero(s) que puede(n) llegar a ser componente(s) amorfo(s) puede(n) incluir, por ejemplo, neopentilglicol, 1,4-ciclohexanodiol y ácido isoftálico.

Preferentemente, un diol que tiene 8 o más átomos de carbono (por ejemplo, octanodiol o similares) o un alcohol polihídrico que es trihídrico o más (por ejemplo, trimetilolpropano, trimetiloletano, glicerol, diglicerol o similar) no está contenido en un poliéster utilizado para la película de poliéster termorretráctil de la presente invención. Las películas de poliéster termorretráctiles obtenidas con el uso de poliésteres que contienen estos dioles o alcoholes polihídricos no llegan a alcanzar el índice de retracción elevado que se necesita.

Adicionalmente, en la película de poliéster termorretráctil de la presente invención, cuando se trata durante 10 segundos a 90°C en agua caliente en un estado sin cargar, el índice de termorretracción longitudinal de la película calculado mediante la ecuación 1 que sigue (a saber, índice de termorretracción en agua caliente a 90°C) necesita ser del 15% o más y del 80% o menos de la longitud antes y después de la retracción.

$$\text{Índice de termorretracción} = \left\{ \frac{\text{longitud antes de la retracción} - \text{longitud después de la retracción}}{\text{longitud antes de la retracción}} \right\} \times 100 (\%) \quad \text{Ecuación 1}$$

Cuando el índice de termorretracción en la dirección longitudinal en agua caliente a 90°C está por debajo del 15%, el grado de retracción es pequeño cuando la película se utiliza como etiqueta. Debido a esto, el caso no es preferente porque se generan arrugas y combaduras en la etiqueta después de la termorretracción. Por el motivo opuesto, cuando el índice de termorretracción en la dirección longitudinal en agua caliente a 90°C excede el 80%, la distorsión de la retracción puede generarse durante la termorretracción cuando la película se utiliza como una etiqueta o se puede generar la llamada "elevación" y, por lo tanto, el caso no es preferente. Además, el límite inferior del índice de termorretracción en la dirección longitudinal en agua caliente a 90°C es preferentemente del 20% o más, más preferentemente del 25% o más, particularmente preferente del 30% o más. Adicionalmente, el límite superior del índice de termorretracción en la dirección longitudinal en agua caliente a 90°C es preferentemente del 75% o menos, más preferentemente del 70% o menos, particularmente preferente del 65% o menos.

Además, cuando la película de la presente invención se ajusta a una botella (adhesión de la película al perímetro de una botella o similar) después del etiquetado cilíndrico, en el que se forma con anterioridad una etiqueta en la que la dirección del perímetro es la dirección principal de retracción, el índice de termorretracción en la dirección longitudinal en agua caliente a 90°C es preferentemente del 40% o más y del 80% o menos. En el caso en el que, como se mencionó anteriormente, se forma con anterioridad una etiqueta cilíndrica en la que la dirección del perímetro es la dirección principal de retracción y luego se ajusta a una botella, el grado de retracción es pequeño cuando el índice de termorretracción en la dirección longitudinal en agua caliente a 90°C está por debajo del 40%. Debido a esto, el caso no es preferente dado que se generan arrugas y combaduras en la etiqueta después de la termorretracción. Por el motivo opuesto, cuando el índice de termorretracción en la dirección longitudinal en agua caliente a 90°C supera el 80%, es probable que se genere una distorsión en la retracción durante la termorretracción cuando la película se utiliza como una etiqueta, o se puede generar la llamada "elevación" y, por lo tanto, el caso no es preferente. Además, en el caso en el que se forma con anterioridad una etiqueta cilíndrica en la que la dirección del perímetro es la dirección principal de retracción y luego se ajusta a una botella, el límite inferior del índice de termorretracción en la dirección longitudinal en agua caliente a 90°C es preferentemente del 45% o más, más preferentemente del 50% o más, particularmente preferente del 55% o más. Adicionalmente, el límite superior del índice de termorretracción en la dirección longitudinal en agua caliente a 90°C es preferentemente del 75% o menos, más preferentemente del 70% o menos, particularmente preferente del 65% o menos. A partir de aquí, se pueden llamar aplicaciones de gran retracción a las aplicaciones tales como el ajuste a un cuerpo cilíndrico, para lo que resulta adecuada una película en la que el índice de termorretracción en la dirección longitudinal en agua caliente a 90°C es del 40% o más y del 80% o menos.

Cuando la película de la presente invención se enrolla directamente en torno a una botella desde el rollo de película y se adhiere mediante un sistema de enrollado automático, el índice de termorretracción en la dirección longitudinal en agua caliente a 90°C es preferentemente del 15% o más y de menos del 40%. Cuando el índice de termorretracción en la dirección longitudinal en agua caliente a 90°C está por debajo del 15%, el grado de retracción es pequeño. Como consecuencia de esto, el caso no es preferente porque se generan arrugas y combaduras durante la termorretracción después de que la película se enrolle como una etiqueta mediante un sistema de envoltura de tronco. Por el motivo opuesto, cuando el índice de termorretracción en la dirección longitudinal en agua caliente a 90°C es del 40% o más, es posible que se genere una distorsión de retracción durante la termorretracción después de que la película se enrolle como una etiqueta mediante un sistema de envoltura de tronco o se puede generar la llamada "elevación" y, por lo tanto, el caso no es preferente. Además, el límite inferior del índice de termorretracción en la dirección longitudinal en agua caliente a 90°C es preferentemente del 17% o más, más preferentemente del 19% o más, particularmente preferente del 21% o más. Adicionalmente, el límite superior del índice de termorretracción en la dirección longitudinal en agua caliente a 90°C es preferentemente del 38% o menos, más preferentemente del 36% o menos, particularmente preferente del 34% o menos. En adelante, la aplicación tal y como se menciona anteriormente se puede llamar una aplicación de enrollado automático.

## ES 2 361 059 T3

Es más, en la película de poliéster termorretráctil de la presente invención, cuando se trata durante 10 s a 90°C en agua caliente en un estado sin cargar, el índice de termorretracción de la película en la dirección transversal en agua caliente calculada por la ecuación 1 anterior necesita ser del 0% o más y del 17% o menos.

5 Cuando el índice de termorretracción en la dirección transversal en agua caliente a 90°C está por debajo del 0%, el caso no es preferente dado que no se puede obtener una retracción de buen aspecto cuando se utiliza la película como una etiqueta de una botella. Por el motivo opuesto, cuando el índice de termorretracción en agua caliente a 90°C supera el 17%, es posible que se genere una distorsión en la retracción durante la termorretracción cuando se utiliza la película como una etiqueta y, por lo tanto, el caso no es preferente. El límite superior del índice de termorretracción  
10 en la dirección transversal en agua caliente a 90°C es preferentemente del 15% o menos, más preferentemente del 14% o menos, aún más preferentemente del 13% o menos, particularmente preferente del 12% o menos, lo más preferentemente del 11% o menos. El límite inferior del índice de termorretracción en la dirección transversal en agua caliente a 90°C se piensa que es de aproximadamente el 0%, considerando las propiedades esenciales de la resina de poliéster que es un material de partida.

15 Cuando la película de poliéster termorretráctil de la presente invención se retrae un 10% en agua caliente a 80°C en la dirección longitudinal y entonces la resistencia al desgarre en ángulo recto en la dirección transversal por unidad de grosor se evalúa mediante el método siguiente, su resistencia al desgarre en ángulo recto en la dirección transversal es preferentemente de 100 N/mm o más y de 300 N/mm o menos.

20

### *Método para medir la resistencia al desgarre en ángulo recto*

Después de que la película se retraiga en la dirección longitudinal un 10% en agua caliente ajustada a 80°C, se toman muestras de la película como pieza problema de un tamaño determinado según JIS-K-7128. Después se sujetan  
25 ambos extremos de la pieza problema con un dinamómetro de tracción universal y entonces la resistencia a la fractura por tracción en la dirección transversal de la película se miden a una velocidad de tracción de 200 mm/min. Además, la resistencia al desgarre en ángulo recto por unidad de grosor se calcula con la ecuación 2 que viene a continuación.

30

$$\text{Resistencia al desgarre en ángulo recto} = \text{resistencia a la fractura por tracción} + \text{grosor} \quad \text{Ecuación 2}$$

35 Cuando la resistencia al desgarre en ángulo recto después de que la película se retraiga en la dirección longitudinal un 10% en agua caliente a 80°C es de menos de 100 N/mm, se trata de una situación en la que la película se rasga fácilmente por cualquier impacto, tal como una caída durante el transporte, ocasionada posiblemente cuando se utiliza la película para etiquetado, por lo que el caso no es preferente. Por el motivo opuesto, cuando la resistencia al desgarre en ángulo recto supera los 300 N/mm, el caso no es preferente debido a que la capacidad de corte (facilidad de rasgado) en una etapa inicial, cuando la etiqueta se retuerce, se vuelve defectuosa. El límite inferior de la resistencia al desgarre  
40 en ángulo recto es preferentemente de 125 N/mm o más, más preferentemente de 150 N/mm o más, particularmente preferente de 175 N/mm o más. El límite superior de la resistencia al desgarre en ángulo recto es preferentemente de 275 N/mm o menos, más preferentemente de 250 N/mm o menos, particularmente preferente de 225 N/mm o menos.

45 Cuando la película de poliéster termorretráctil de la presente invención se retrae en la dirección longitudinal un 10% en agua caliente a 80°C y entonces se evalúan las cargas de desgarre de Elmendorf en la dirección longitudinal y en la dirección transversal por el método que sigue, el índice de Elmendorf, que es la proporción de estas cargas de desgarre de Elmendorf, es preferentemente de 0,15 o más y de 1,5 o menos.

### *Método para medir el índice de Elmendorf*

50 La película se fija a un marco rectangular que tiene una longitud determinada en un estado relajado (sin tensión) preliminar (es decir, ambos extremos de la película están sostenidos por el marco). A continuación, la película se retrae un 10% en la dirección longitudinal al introducir la película en agua caliente a 80°C durante unos 5 segundos hasta  
55 que la película relajada se pone en un estado de tensión en el marco (hasta que se pierde la combadura). Después, las cargas de desgarre de Elmendorf en la dirección longitudinal y la dirección transversal de la película se miden según JIS-K-7128 y luego se calcula el índice de Elmendorf con la ecuación 3 siguiente.

$$\text{Índice de Elmendorf} = \frac{\text{carga de desgarre de Elmendorf en la dirección longitudinal} + \text{carga de desgarre de Elmendorf en la dirección transversal}}{\text{grosor}} \quad \text{Ecuación 3}$$

60 Cuando el índice de Elmendorf está por debajo de 0,15, el caso no es preferente porque la película no es fácil de rasgar a lo largo de la línea perforada cuando se utiliza como una etiqueta. Por el motivo opuesto, cuando el índice de Elmendorf supera 1,5, la etiqueta es fácil de rasgar en una posición rota por la línea perforada, por lo que el caso no es preferente. El límite inferior del índice de Elmendorf es preferentemente de 0,20 o más, más preferentemente de 0,25 o más, particularmente preferente de 0,3 o más. El límite superior del índice de Elmendorf es preferentemente de 1,4 o menos, más preferentemente de 1,3 o menos, particularmente preferente de 1,2 o menos.

## ES 2 361 059 T3

En la película de poliéster termorretráctil de la presente invención, el índice de retracción natural después del envejecimiento durante 700 horas a 40°C y una HR del 65% tiene que ser del 0,05% o más y del 1,5% o menos. El índice de retracción natural se puede calcular mediante la ecuación 4 que sigue.

5 Índice de retracción natural =  $\{(\text{longitud antes del envejecimiento} - \text{longitud después del envejecimiento}) / \text{longitud antes del envejecimiento}\} \times 100 (\%)$  Ecuación 4

10 Cuando el índice de retracción natural supera el 1,5%, en el que se mantiene un producto enrollado en una forma de rodillo, se genera una tensión después del enrollamiento y, por lo tanto, la película puede arrugarse, por lo que el caso no es preferente. Además, cuanto más pequeño es el índice de retracción natural, más preferente es. Sin embargo, se cree que el límite inferior es de un 0,05% en términos de precisión de la medición. El índice de retracción natural es preferentemente del 1,3% o menos, más preferentemente del 1,1% o menos, particularmente preferente del 1,0% o menos.

15 En una película de poliéster termorretráctil de la presente invención, el índice de refracción en la dirección longitudinal tiene que ser de 1,570 o más y de 1,620 o menos. Cuando el índice de refracción en la dirección longitudinal supera 1,620, el caso no es preferente porque la propiedad de adhesión del disolvente es peor cuando se realiza una etiqueta a partir de la película. Por el motivo opuesto, cuando el índice de refracción está por debajo de 1,570, el caso no es preferente porque la capacidad de corte se deteriora cuando se realiza una etiqueta a partir de la película. El límite superior del índice de refracción en la dirección longitudinal es preferentemente menor de 1,600, preferentemente de 1,595 o menos, más preferentemente de 1,593 o menos, particularmente preferente de 1,590. Por otra parte, el límite inferior del índice de refracción en la dirección longitudinal es preferentemente de 1,575 o más. Adicionalmente, en las aplicaciones con una retracción elevada, el límite inferior del índice de refracción en la dirección longitudinal es preferentemente 1,580 o más, más preferentemente 1,583 o más, particularmente preferente 1,585 o más. Además, cuando la película de la presente invención se enrolla directamente alrededor de una botella desde el rollo de película y se adhiere mediante un sistema de enrollado automático, el índice de refracción en la dirección longitudinal es preferentemente de 1,570 o más y de 1,590 o menos. En las aplicaciones de enrollado automático, el límite superior del índice de refracción en la dirección longitudinal es preferentemente de 1,587 o menos, particularmente preferente de 1,585 o menos.

30 En la película de poliéster termorretráctil de la presente invención, el índice de refracción en la dirección transversal tiene que ser de 1,570 o más y de 1,620 o menos. Cuando el índice de refracción en la dirección transversal supera 1,620, el caso no es preferente porque empeora la propiedad de adhesión del disolvente cuando se fabrica una etiqueta a partir de la película. Por el motivo opuesto, cuando el índice de refracción está por debajo de 1,570, el caso no es preferente porque la capacidad de corte se deteriora cuando se realiza una etiqueta a partir de la película. El límite superior del índice de refracción en la dirección transversal es preferentemente de 1,610 o menos, más preferentemente de 1,600 o menos, aún más preferentemente de 1,595 o menos. El límite inferior del índice de refracción en la dirección transversal es preferentemente de 1,575 o más, más preferentemente de 1,580 o más. En aplicaciones de elevada retracción, el límite superior del índice de refracción en la dirección transversal es preferentemente de 1,590 o menos, más preferentemente de 1,588 o menos, particularmente preferente de 1,586 o menos. Cuando la película de la presente invención se enrolla directamente alrededor de una botella desde el rollo de película y se adhiere mediante el sistema de enrollado automático, el límite superior del índice de refracción en la dirección transversal es preferentemente de 1,610 o menos y más preferentemente de 1,605 o menos.

45 Mientras tanto, en la presente invención, el valor máximo de la tensión de termorretracción en la dirección longitudinal de la película es preferentemente de 2,5 (MPa) o más y 20 (MPa) o menos. Cuando el valor máximo de la tensión de termorretracción en la dirección longitudinal de la película está por debajo de 2,5 (MPa), si la película está adherida como una etiqueta sobre un contenedor, tal como una botella de PET, y se termorretrae, la etiqueta y la tapa rotan a la vez cuando se abre la tapa de la botella de PET, lo que conduce a una situación en la que puede ocasionarse el deterioro de la capacidad de apertura de la tapa, por lo que el caso no es preferente. Cuando el valor máximo de la tensión de termorretracción en la dirección longitudinal de la película es demasiado bajo, se produce el acortamiento de la retracción durante la termorretracción, por lo que no se consigue un buen aspecto. El límite inferior del valor máximo de la tensión de termorretracción en la dirección longitudinal de la película es más preferentemente de 3,0 (MPa) o más, particularmente preferente 3,5 (MPa) o más. Por el motivo opuesto, cuando el valor máximo de la tensión de termorretracción supera los 20 (MPa), la velocidad de retracción se eleva y la película puede arrugarse. El límite superior del valor máximo de la tensión de termorretracción en la dirección longitudinal de la película es más preferentemente de 19 (MPa) o menos, particularmente preferente de 18 (MPa) o menos.

60 Para un buen mantenimiento de la capacidad de apertura de la tapa para las aplicaciones de retracción elevada, el límite inferior del valor máximo de la tensión de termorretracción en la dirección longitudinal de la película es más preferentemente de 6 (MPa) o más, aún más preferentemente de 7 (MPa) o más, particularmente preferente de 8 (MPa) o más.

65 En las aplicaciones de enrollado automático puede producirse distorsión de la retracción durante la termorretracción después del enrollamiento de tronco, y por lo tanto el límite superior del valor máximo de la tensión de termorretracción en la dirección longitudinal de la película es preferentemente de 7 MPa o menos. El límite superior es más preferentemente de 6,5 MPa o menos, aún más preferentemente es de 6,0 MPa o menos, particularmente preferente de 5,5 MPa o menos.

## ES 2 361 059 T3

En la película de poliéster termorretráctil de la presente invención, la fuerza adherente del disolvente es preferentemente de 4 (N/15 mm) o más. Cuando la fuerza adherente del disolvente es de menos de 4 (N/15 mm), la etiqueta podría despegarse de la porción de adhesión del disolvente después de las termorreacciones de la etiqueta, por lo que el caso no es preferente. La fuerza adherente del disolvente es más preferentemente de 4,5 (N/15 mm) o más, particularmente preferente de 5 (N/15 mm) o más. En particular, para las aplicaciones de retracción elevada, se satisfacen preferentemente las propiedades anteriores.

Además, en la película de poliéster termorretráctil de la presente invención, la irregularidad del grosor en la dirección longitudinal es preferentemente del 10% o menos. Cuando el valor de la irregularidad del grosor en la dirección longitudinal supera el 10%, se puede generar irregularidad de impresión al imprimir durante la formación de la etiqueta, o es propensa a generar irregularidades por retracción después de la termorretracción, por lo que el caso no es preferente. La irregularidad del grosor en la dirección longitudinal es más preferentemente del 8% o menos, más preferentemente del 6% o menos.

El índice de termorretracción, el valor máximo de la tensión de termorretracción, la fuerza adherente del disolvente y la irregularidad del grosor en la dirección longitudinal de la película se pueden alcanzar con el uso de la composición de película preferente tal y como se describió anteriormente junto con un método de fabricación preferente como se describe más adelante.

Además, es preferente que no se detecte ningún pico de la curva endotérmica durante la medición del punto de fusión por calorimetría diferencial de barrido (DSC) para la película de poliéster termorretráctil de la presente invención. El pico de la curva endotérmica durante la medición del punto de fusión tiende a desaparecer al fabricar un poliéster que constituye la película amorfa. La amorfización elevada hasta el punto de que no se muestre ningún pico de la curva endotérmica durante la medición del punto de fusión mejora la fuerza adherente del disolvente así como el índice de termorretracción y el valor máximo de la tensión de termorretracción, y los hace fáciles de controlar dentro de los intervalos preferentes descritos más arriba.

El grosor de la película de poliéster termorretráctil de la presente invención no está particularmente limitado y es preferentemente de 10 a 200  $\mu\text{m}$ , más preferentemente de 20 a 100  $\mu\text{m}$ , como una película termorretráctil para etiquetas.

La película de poliéster termorretráctil de la presente invención se puede obtener al extrudir por fusión un material de partida de poliéster descrito anteriormente mediante una extrusora para formar una película sin conformar por estiramiento y entonces cocer biaxialmente y termotratar la película sin conformar por estiramiento mediante los métodos que siguen.

Cuando la resina del material bruto se extrude por fusión, un material de partida de poliéster se seca preferentemente mediante un secador tal como una campana de secado o un secador de palas o un secador de vacío. El material de partida de poliéster se seca de este modo y luego se funde a una temperatura entre 200 a 300°C y se extrude en forma de película con el uso de una extrusora. Durante tal extrusión, se puede adoptar un método arbitrario existente tal como un método de troquelado en T o un método tubular.

A continuación se puede obtener una película sin conformar por estiramiento al templar la resina fundida de tipo laminar después de la extrusión. Como el método de templado de una resina fundida se puede adoptar adecuadamente un método para moldear una resina fundida en un tambor giratorio a partir de una cabeza y templar y solidificar la resina para obtener una lámina de resina esencialmente sin orientar.

Además, la película sin conformar por estiramiento resultante se estira en la dirección transversal en determinadas condiciones, como se describe más adelante. Después, la película se termotrató una vez y entonces conformó por estiramiento en la dirección longitudinal en las condiciones dadas. La película de poliéster termorretráctil de la presente invención se puede obtener al templar la película después del estiramiento longitudinal. Más adelante se describirán los métodos preferentes de conformación por estiramiento biaxial y termotratamiento para obtener la película de poliéster termorretráctil de la presente invención detalladamente teniendo en cuenta la diferencia entre los métodos de la presente invención y los métodos de conformación por estiramiento biaxial convencional y de termotratamiento para una película de poliéster termorretráctil.

*Métodos de conformación por estiramiento y termotratamiento preferentes para una película de poliéster termorretráctil*

Se fabrica una película de poliéster termorretráctil estirando una película sin conformar por estiramiento en una dirección en la que la película debe retraerse. Hasta ahora había una gran demanda de películas de poliéster termorretráctil que se retraigan en la dirección longitudinal. No obstante, no se puede fabricar una película ancha sólo estirando una película sin conformar por estiramiento en la dirección longitudinal. Por consiguiente, la productividad es mala y no se puede fabricar una película con una buena uniformidad en el grosor. Tal y como se describió anteriormente, la publicación de patente japonesa sin examinar n.º H08-244114 describe un método de estiramiento de una película sin conformar por estiramiento en las direcciones longitudinal, transversal y longitudinal en condiciones dadas para mejorar las propiedades mecánicas en la dirección longitudinal. Sin embargo, según la repetición realizada por los presentes

inventores en una planta piloto, la película resultante producida por el método tenía un alto índice de retracción natural, generó arrugas en la dirección longitudinal en el rollo de película producido y también tenía una mala capacidad de apertura de línea perforada. Además, se ha puesto de manifiesto que no se puede obtener una película con una elevada capacidad de retracción en la dirección longitudinal cuando esta es la dirección principal de retracción. Adicionalmente, también se ha puesto de manifiesto que, cuando el índice de estiramiento en la dirección longitudinal (el índice de estiramiento en la dirección longitudinal en la primera etapa o el índice de estiramiento en la dirección longitudinal en la segunda etapa) aumenta para la mejora de la capacidad de retracción en la dirección longitudinal, es difícil de llevar a cabo una fabricación estable continua debido a la rotura frecuente de la película durante el estiramiento longitudinal final.

Los presentes inventores han considerado que, para aumentar finalmente el grado de retracción en la dirección longitudinal, es más ventajoso un método que simplemente estire una película en la dirección transversal y, a continuación, estire la película en la dirección longitudinal que un método desventajoso de estiramiento biaxial de una película en la dirección longitudinal y la dirección transversal y a continuación se conforme por estiramiento la película en la dirección longitudinal como en la publicación de patente japonesa sin examinar n.º H08-244114. Además, los inventores han estudiado diligentemente que, en el método de estiramiento de una película en la dirección transversal y después estiramiento de la película en la dirección longitudinal (en adelante se le denominará simplemente el método de estiramiento longitudinal-transversal), cómo el índice de retracción en agua caliente en la dirección longitudinal, el índice de retracción natural y la capacidad de apertura de línea perforada de la película cambian según las condiciones de cada procedimiento de estiramiento. Como resultado, los inventores han encontrado que, durante la fabricación de una película mediante el método de estiramiento longitudinal-transversal, se puede aumentar el grado de retracción en la dirección longitudinal y se puede fabricar continua y establemente la película aplicando las técnicas que siguen. Además, los inventores han puesto de manifiesto que, además de los resultados anteriores, los efectos secundarios sorprendentes que se producen son que el índice de retracción natural de una película hace pequeño y que el rollo de película después de la producción casi no se arruga, y también que la capacidad de apertura de línea perforada de la película llega a ser notablemente buena cuando se aplican las técnicas que siguen. Además, los presentes inventores han llegado a idear la presente invención sobre la base de estos hallazgos.

1) Control de la tensión de retracción después del estiramiento en la dirección transversal.

2) Interrupción del calentamiento entre el estiramiento en la dirección transversal y el termotratamiento intermedio.

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

4) Control de la velocidad de enfriamiento de la película después del estiramiento longitudinal. A continuación se describirán por orden cada una de estas técnicas.

#### 1) *Control de la tensión de retracción después del estiramiento en la dirección transversal*

La fabricación de una película según el método de estiramiento longitudinal-transversal de la presente invención requiere estirar una película sin conformar por estiramiento en la dirección transversal y, a continuación, termotratar la película a una temperatura de 100°C o más y menos de 170°C durante un periodo de 1,0 s o más y de 10,0 s o menos (en adelante se denominará el termotratamiento intermedio). La ejecución de tal termotratamiento intermedio permite obtener una película que tiene una buena capacidad de corte de línea perforada y no genera una retracción irregular cuando la película se transforma en una etiqueta. No está claro el motivo por el que se pueda obtener una película que tenga una buena capacidad de apertura de línea perforada y no genere irregularidades al retraerse cuando se realiza un termotratamiento intermedio específico después de un estiramiento transversal de tal forma. No obstante, parece que se debe a que la tensión de retracción en la dirección transversal se puede hacer disminuir mientras la orientación molecular en la dirección transversal se consigue mantener hasta cierto nivel al aplicar el termotratamiento intermedio específico. El límite inferior de la temperatura de termotratamiento es preferentemente de 110°C o más, más preferentemente de 115°C o más. Adicionalmente, el límite superior de la temperatura de termotratamiento es preferentemente de 165°C o menos, más preferentemente de 160°C o menos. Por otra parte, hay que controlar el tiempo de termotratamiento dentro del intervalo de 1,0 s o más y de 10,0 s o menos, según la composición del material bruto.

El estiramiento en la dirección transversal de una película sin conformar por estiramiento necesita realizarse mientras que ambos extremos en la dirección transversal están sujetos mediante un clip en un bastidor de tal forma que la temperatura sea de  $T_g + 5^\circ\text{C}$  o más y de  $T_g + 40^\circ\text{C}$  o menos, y que el índice sea de 2,5 veces o más y de 6,0 veces o menos. Cuando la temperatura de estiramiento cae por debajo de  $T_g + 5^\circ\text{C}$ , se puede producir la rotura al estirar, por lo que el caso no es preferente. Por el motivo opuesto, cuando la temperatura supera la  $T_g + 40^\circ\text{C}$ , el grosor en la dirección transversal es más irregular, por lo que el caso no es preferente. El límite inferior de la temperatura de estiramiento transversal es preferentemente de  $T_g + 10^\circ\text{C}$  o más, más preferentemente de  $T_g + 15^\circ\text{C}$  o más. Adicionalmente, el límite superior de la temperatura de estiramiento transversal es preferentemente de  $T_g + 35^\circ\text{C}$  o menos, más preferentemente de  $T_g + 30^\circ\text{C}$  o menos. Cuando el índice de estiramiento en la dirección transversal cae por debajo de 2,5 veces, no sólo es mala la productividad sino que también empeora la irregularidad del grosor en la dirección transversal, por lo que el caso no es preferente. Por el motivo opuesto, cuando el índice de estiramiento supera las 6,0 veces, puede producirse la rotura durante el estiramiento y también se necesita un dispositivo a gran escala y de gran

## ES 2 361 059 T3

energía para la relajación y, por consiguiente, empeora la productividad, por lo que el caso no es preferente. Además, el límite inferior del índice de estiramiento transversal es preferentemente de 3,0 veces o más, más preferentemente de 3,5 veces o más. Adicionalmente, el límite superior del índice de estiramiento transversal es de 5,5 veces o menos, más preferentemente de 5,0 veces o menos.

5

### 2) Interrupción del calentamiento entre el estiramiento en la dirección transversal y el termotratamiento intermedio

En la fabricación de una película mediante el método de estiramiento longitudinal-transversal de la presente invención, tal y como se describió anteriormente, hay que realizar un termotratamiento intermedio después del estiramiento transversal. Entre este estiramiento transversal y el termotratamiento intermedio, hay que pasar la película por una zona intermedia de modo que no ejecute una operación de calentamiento activo durante un periodo de tiempo de 0,5 s o más y de 3,0 s o menos. En otras palabras, cuando se tiene en cuenta el coste de la producción, el estiramiento transversal y el termotratamiento intermedio se llevan a cabo preferentemente en uno y el mismo bastidor. Al fabricar la película de la presente invención, se dispone preferentemente de una zona intermedia entre la zona de estiramiento transversal y la zona del termotratamiento dentro del bastidor. Adicionalmente, en la zona intermedia, cuando se cuelga hacia abajo una tira de papel sin pasar una película, se interrumpe preferentemente el aire caliente desde la zona de estiramiento y desde la zona de termotratamiento de manera que la tira de papel cuelga hacia abajo casi completamente en la dirección longitudinal. En la fabricación de la película de la presente invención, se introduce preferentemente la película después del estiramiento transversal en tal zona intermedia y se pasa a través de la zona intermedia durante un tiempo predeterminado. Cuando el tiempo que tiene que durar el pase de la película a través de la zona intermedia cae por debajo de los 0,5 s, el aire caliente de la zona de estiramiento transversal fluye hacia una zona de termofijado mediante el flujo acompañante de la película que pasa, lo que hace difícil controlar la temperatura del termotratamiento intermedio en la zona de termofijado, por lo que este caso no es preferente. Por el motivo opuesto, basta con un periodo de como mucho 3,0 s para pasar la película a través de la zona intermedia. Establecer un tiempo mayor que este es un gasto de equipo, por lo que el caso no es preferente. El límite inferior del tiempo de pase de la película a través de la zona intermedia es preferentemente de 0,7 s o más, más preferentemente de 0,9 s o más. El límite superior del tiempo de pase de la película a través de la zona intermedia es preferentemente de 2,5 s o menos, más preferentemente de 2,0 s o menos.

30

### 3) Recorte del extremo de la película antes del estiramiento en la dirección longitudinal

En la fabricación de una película mediante el método de estiramiento longitudinal-transversal de la presente invención, antes de que la película se haya sometido al termotratamiento intermedio, se estira en la dirección longitudinal, recortándose preferentemente una porción gruesa que no se sometió suficientemente al estiramiento transversal en el área del borde de la película (principalmente, un clip sujeta la porción durante el estiramiento transversal). Más específicamente, en una porción de un grosor de unas 1,1 a 1,3 veces el grosor en la porción central, situada en las áreas de los bordes derecho e izquierdo de una película, se corta una porción gruesa del área del borde de la película mediante una herramienta tal como un cúter. Sólo la porción restante se estira preferentemente en la dirección longitudinal al mismo tiempo que se retira una porción gruesa. Además, cuando se corta el extremo de la película tal y como se describió anteriormente, se enfría preferentemente de antemano una película antes de someterla al recorte de tal forma que la temperatura de la superficie sea de 50°C o menos. El enfriamiento de la película de tal forma hace posible recortar el borde del corte sin alterarla. Además, aunque se puede recortar el extremo de la película utilizando un cúter normal o similar, la utilización de una cuchilla redonda que tenga un borde cortante circular permite cortar el extremo de la película limpia y continuamente durante un largo periodo de tiempo sin embotar parcialmente el borde cortante. Esto no introduce ninguna rotura durante el estiramiento en la dirección longitudinal y, por lo tanto, es preferente.

El recorte del extremo de la película antes del estiramiento en la dirección longitudinal de tal modo hace posible el estiramiento uniforme de una película termosecada en la dirección longitudinal. Ahora, por primera vez, se hace posible una producción estable continua de una película sin rotura. Adicionalmente, se hace posible obtener una película con un alto grado de retracción en la dirección longitudinal (dirección principal de retracción). Es más, es posible el estiramiento uniforme de una película en la dirección longitudinal, por lo que se puede obtener una película con pequeñas irregularidades del grosor en la dirección longitudinal. Además, el recorte del extremo de la película permite evitar la curvatura durante el estiramiento en la dirección longitudinal, por lo que se obtiene una película que muestra una pequeña diferencia física entre extremo derecho y el izquierdo. El estiramiento en la dirección longitudinal hay que realizarlo de tal forma que la temperatura sea de  $T_g + 5^\circ\text{C}$  o más y de  $T_g + 80^\circ\text{C}$  o menos, y que el índice sea de 2,0 veces o más y de 7,0 veces o menos por un método que haga uso de una máquina de conformación por estiramiento longitudinal en la que se disponen encadenadamente numerosos grupos de rodillos (un método en el que se realiza el estiramiento utilizando la diferencia de velocidad de los rodillos), o similar.

60

### 4) Control de la velocidad de enfriamiento de la película después del estiramiento longitudinal

En la fabricación de la película mediante el método de estiramiento longitudinal-transversal de la presente invención, se prefiere que, tal y como se describió anteriormente, se someta la película al termotratamiento intermedio después del estiramiento transversal y, a continuación, se estire en la dirección longitudinal y, posteriormente, se enfríe a una velocidad de enfriamiento de 30°C/s o más y de 75°C/s o menos hasta que la temperatura de la superficie llegue

65

## ES 2 361 059 T3

a ser de 45°C o más y de 75°C o menos. Se puede reducir el índice de retracción natural sólo por enfriamiento de la película a una velocidad adecuada. Un enfriamiento de tal forma que la velocidad de enfriamiento caiga por debajo de 30°C/s o que la temperatura de la superficie después del enfriamiento exceda los 75°C no es preferente porque no se obtiene un índice de retracción natural bajo. Por el motivo opuesto, un enfriamiento rápido de tal forma que la velocidad de enfriamiento supere los 70°C/s aumenta el grado de retracción de la película en la dirección transversal (llamada "hasta el cuello") y podría arañar la superficie de la película, por lo que el caso no es preferente.

Se considera que no sólo específicamente una de las técnicas 1) a 4) descritas anteriormente contribuye eficazmente en la capacidad de termorretracción en la dirección longitudinal, en la capacidad de apertura de línea perforada, en que el índice de retracción natural sea bajo y en la capacidad de formación pelicular estable de la película, sino también en el uso de la combinación de las técnicas 1) a 4) puede mostrar muy eficazmente la capacidad de termorretracción en la dirección longitudinal, la capacidad de apertura de línea perforada, el índice de retracción natural bajo y la capacidad de formación pelicular estable de la película.

### Ejemplos

En adelante, la presente invención se describirá con más detalle por medio de ejemplos; no obstante, la invención no se limita de ninguna manera a los aspectos de tales ejemplos y se puede modificar adecuadamente dentro del alcance de la invención. Las propiedades y las composiciones de los materiales de partida utilizados en los ejemplos y los ejemplos comparativos, y las condiciones de fabricación de las películas (condiciones de estiramiento y de termotratamiento y similares) en los ejemplos y en los ejemplos comparativos son cada uno como se muestran en las tablas 1 y 2.

TABLA 1

Composición y propiedades del material de resina de partida			
	Composición de la resina	Total de componentes monoméricos que es componentes amorfos (% en moles)	Punto de fusión de la película (°C)
Ejemplo 1	Poliéster 1:poliéster 2 = 90:10	27	No observado
Ejemplo 2	Poliéster 1:poliéster 2 = 70:30	21	No observado
Ejemplo 3	Poliéster 1:poliéster 2 = 90:10	27	No observado
Ejemplo 4	Poliéster 1:poliéster 2 = 90:10	27	No observado
Ejemplo 5	Poliéster 1:poliéster 2 = 90:10	27	No observado
Ejemplo 6	Poliéster 1:poliéster 2 = 90:10	27	No observado
Ejemplo 7	Poliéster 1:poliéster 2 = 90:10	27	No observado
Ejemplo 8	Poliéster 4:poliéster 2 = 90:10	27	No observado
Ejemplo 9	Poliéster 1:poliéster 2 = 90:10	27	No observado
Ejemplo comparativo 1	Poliéster 3	17,5	217
Ejemplo comparativo 2	Poliéster 1:poliéster 2 = 40:60	12	No observado
Ejemplo comparativo 3	Poliéster 1: poliéster 2 = 90:10	27	No observado
Ejemplo comparativo 4	Poliéster 1:poliéster 2 = 90:10	27	No observado
Ejemplo comparativo 5	Poliéster 3	17,5	217

[Tabla 2]

Condiciones de estiramiento													
Método de estiramiento	Primer estiramiento			Tiempo que pasa la película en la zona intermedia (s)	Tratamiento intermedio (temperatura después del estiramiento uniaxial)		Segundo estiramiento			Temp. del tratamiento después del segundo estiramiento (°C)	Temp./índice de reestiramiento longitudinal	Velocidad de enfriamiento o después del estiramiento (°C/s)	Temp. final del tratamiento (°C)
	Dirección	Temp (°C)	Índice		Temp (°C)	Tiempo (s)	Dirección	Temp (°C)	Índice				
Ejemplo 1	Longitudinal-Transversal	Transversal	75	4	1,2	130	2	Longitudinal	95	3	Sin reestiramiento longitudinal	45	95
Ejemplo 2	Longitudinal-Transversal	Transversal	75	4	1,2	130	2	Longitudinal	95	3	Sin reestiramiento longitudinal	45	95
Ejemplo 3	Longitudinal-Transversal	Transversal	75	5	1,2	130	2	Longitudinal	95	3	Sin reestiramiento longitudinal	45	95
Ejemplo 4	Longitudinal-Transversal	Transversal	75	4	1,2	140	2	Longitudinal	95	3	Sin reestiramiento longitudinal	45	95
Ejemplo 5	Longitudinal-Transversal	Transversal	75	4	1,2	130	2	Longitudinal	92	5	Sin reestiramiento longitudinal	45	95
Ejemplo 6	Longitudinal-Transversal	Transversal	75	4	1,2	130	2	Longitudinal	92	7	Sin reestiramiento longitudinal	45	95
Ejemplo 7	Longitudinal-Transversal	Transversal	75	4	1,2	130	2	Longitudinal	95	1,5	Sin reestiramiento longitudinal	45	95
Ejemplo 8	Longitudinal-Transversal	Transversal	75	4	1,2	130	2	Longitudinal	95	1,5	Sin reestiramiento longitudinal	45	95
Ejemplo 9	Longitudinal-Transversal	Transversal	75	4,5	1,2	130	2	Longitudinal	95	1,5	Sin reestiramiento	45	95

5  
10  
15  
20  
25  
30  
35  
40  
45  
50  
55  
60  
65

Ejemplo comparativo 01	Longitudinal-Transversal-Longitudinal	Longitudinal	88	2,7	Ninguna zona intermedia	No realizado	Transversal	97	3,5	125	longitudinal 98°C/1,5 veces	25	85
Ejemplo comparativo 02	Longitudinal-Transversal	Transversal	75	4	1,2	130	Longitudinal	95	3	No realizado	Sin reestiramiento longitudinal	45	95
Ejemplo comparativo 03	Longitudinal-Transversal	Transversal	75	4	1,2	70	Longitudinal	95	3	No realizado	Sin reestiramiento longitudinal	45	95
Ejemplo comparativo 04	Transversal	Transversal	75	4	1,2	No realizado	No realizado			No realizado	Sin reestiramiento longitudinal	20	Sin termotrata miento
Ejemplo comparativo 05	Longitudinal-Transversal-Longitudinal	Longitudinal	88	2,7	Ninguna zona intermedia	No realizado	Transversal	97	3,5	125	98°C/3,0 veces	25	85

## ES 2 361 059 T3

Los métodos de evaluación de las películas son como sigue.

### *T<sub>g</sub> (punto de transición vítrea)*

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

### *T<sub>m</sub> (punto de fusión)*

15 Se obtuvo la T<sub>m</sub> a partir de la temperatura máxima de una curva endotérmica cuando se recogieron 5 mg de una película sin conformar por estiramiento y se calentaron desde la temperatura ambiente a una velocidad de aumento de la temperatura de 10°C/min mediante un calorímetro diferencial de barrido fabricado por Seiko Instruments Inc. (Modelo: DSC 220).

### *Índice de termorretracción (índice de termorretracción en agua caliente)*

20 A partir de una película se cortó un cuadrado de 10 cm x 10 cm y se trató en agua caliente a una temperatura predeterminada de  $\pm 0,5^\circ\text{C}$  durante 10 s en un estado sin cargar y termorretraída. A partir de entonces se midieron las dimensiones de la película en las direcciones longitudinal y transversal y, a continuación, se calculó cada índice de retracción según la ecuación 1 anterior. Se tomó la dirección mayor en el índice de termorretracción como la dirección principal de retracción.

### *Valor máximo de la tensión de termorretracción*

30 Se cortó la película estirada en un tamaño de 200 mm x 15 mm (la dirección principal de retracción x la dirección ortogonal a la dirección principal de retracción). A continuación, un dinamómetro de tracción universal STM-50 fabricado por Baldwin se ajustó a una temperatura de 90°C y se colocó la película cortada en éste, y entonces se determinó el valor de tensión cuando se mantuvo la película durante 10 s.

### *Índices de refracción en la dirección longitudinal y en la dirección transversal*

40 Cada película de muestra se mantuvo a 23°C y a una HR del 65% durante 2 horas o más y se midió mediante el refractómetro Abbe modelo 4T fabricado por ATAGO Co., Ltd.

### *Índice de retracción natural*

45 Se cortó la película resultante a un tamaño de 200 mm x 30 mm (la dirección principal de retracción x la dirección ortogonal). Se dejó esta película en una atmósfera de 40°C con una HR del 65% durante 700 horas (envejecimiento) y luego se determinó el grado de retracción en la dirección principal de retracción de la película (la dirección longitudinal en los ejemplos 1 a 9 y los ejemplos comparativos 1 a 3 y 5, y la dirección transversal en el ejemplo comparativo 4). A partir de esta cantidad, se calculó el índice de retracción natural mediante la ecuación 4.

### *Índice de Elmendorf*

55 Se adhirió la película resultante a un marco rectangular que se había aflojado con anterioridad (ambos extremos de la película estaban sujetos por el marco). Luego, se encogió la película un 10% en la dirección principal de retracción (en adelante se denominará retracción preliminar) al introducir la película en agua caliente a 80°C durante unos 5 segundos hasta que la película floja se puso tensa en el marco (hasta que se perdió la curvatura). A continuación, según JIS-K-7128, se cortó la película a un tamaño de 75 mm x 63 mm (la dirección principal de retracción x la dirección ortogonal) y se preparó la pieza de prueba haciendo un corte longitudinal de 20 mm (profundidad del corte) de tal forma que fuese ortogonal a un borde largo (borde a lo largo de la dirección principal de retracción) desde el centro del borde. Entonces se midió la carga de desgarre de Elmendorf en la dirección ortogonal usando la pieza de prueba fabricada. Además, la película se encogió previamente en la dirección principal de retracción mediante un método similar al método anterior. Después se reemplazó la dirección principal de retracción de la película por la dirección ortogonal y se preparó una pieza de prueba, y entonces se midió la carga de desgarre de Elmendorf en la dirección principal de retracción. A continuación se calculó el índice de Elmendorf con la ecuación 3 anterior a partir de las cargas de desgarre de Elmendorf resultantes en la dirección principal de retracción y la dirección ortogonal a la dirección principal de retracción.

## ES 2 361 059 T3

### *Resistencia al desgarre en ángulo recto*

Se retrajo una película un 10% en la dirección principal de retracción en agua caliente ajustada a 80°C. Después se hizo una pieza de prueba tomando muestras de la película con la forma mostrada en la figura 1 según JIS-K-7128 (en la toma de muestras, se tomó la dirección longitudinal de la pieza de prueba como la dirección principal de retracción de la película). A continuación se sujetaron ambos extremos de la pieza de prueba con un dinamómetro de tracción universal (autógrafo fabricado por Shimadzu Corp.) y se midió la resistencia a la fractura por tracción en la dirección transversal de la película a una velocidad de tracción de 200 mm/min, y entonces se calculó la resistencia al desgarre en ángulo recto por unidad grosor con la ecuación 2 anterior.

### *Irregularidad del grosor en la dirección principal de retracción*

Se tomó una muestra de la película con una forma de rodillo largo de 30 m de longitud x 40 mm de anchura y luego se midió a una velocidad de 5 (m/min) utilizando un calibrador de grosor de contacto continuo. En la toma de muestras de la muestra de la película con forma de rollo mencionada antes, se tomó la dirección longitudinal de la muestra de la película como la dirección principal de retracción de la película. En la medición, el grosor máximo es T<sub>max.</sub>, el grosor mínimo es T<sub>min.</sub>, y el grosor medio es T<sub>ave.</sub> Y la irregularidad del grosor longitudinal de la película se calculó a partir de la ecuación 5 siguiente:

$$\text{Irregularidad del grosor} = \{(T_{\text{max.}} - T_{\text{min.}})/T_{\text{ave.}}\} \times 100 (\%) \quad \text{Ecuación 5}$$

### *Fuerza adherente del disolvente*

A las películas estiradas se les aplicó 1,3-dioxolano y se pegaron juntas dos piezas para el sellado. Después se cortó la porción sellada en una pieza con una anchura de 15 mm en una dirección ortogonal a la dirección principal de retracción de la película (en adelante se denominará dirección ortogonal). Se colocó la pieza en un dinamómetro de tracción universal STM-50 fabricado por Baldwin y entonces se realizó una prueba de desprendimiento a 180°C a una velocidad de tracción de 200 mm/min. Se tomó la resistencia a la tracción en tal tiempo como la fuerza adherente del disolvente.

### *Propiedades de acabado después de la retracción (ajuste al cuerpo cilíndrico)*

Se aplicó con anterioridad una impresión tricolor a una película termorretráctil con tintas verde oscura, amarilla y blanca fabricadas por Toyo Ink Mfg. Co., Ltd. A continuación se preparó una etiqueta cilíndrica (etiqueta cilíndrica en la que la dirección principal de retracción de la película termorretráctil es la dirección del perímetro y la longitud del perímetro exterior es 1,05 veces la longitud del perímetro exterior de la botella a la que se va a adherir) fijando ambos extremos de la película impresa con dioxolano. A continuación se cubrió una botella de PET de 500 ml (diámetro del tronco: 62 mm, diámetro mínimo de la parte del cuello: 25 mm) con la etiqueta cilíndrica, que se adhirió a ésta mediante termorretracción durante un tiempo de tránsito de 2,5 s a una temperatura de la zona de 80°C utilizando el túnel de vapor fabricado por Fuji Astec Inc. (modelo: SH-1500-L). Tras la adhesión, en la parte del cuello, se ajustó una porción con un diámetro de 40 mm para que fuera un extremo de la etiqueta. Se evaluaron visualmente las propiedades de acabado después de la retracción, y los criterios fueron como sigue.

Excelente: no hay ninguna arruga, ni elevación ni acortamiento de la retracción, y tampoco se observan manchas coloreadas.

Buena: no se descubre ninguna arruga ni elevación ni acortamiento de la retracción, pero se observa alguna mancha coloreada.

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

Mala: aparecen arrugas, elevación y acortamiento de la retracción.

### *Propiedades del acabado después de la retracción (enrollado automático)*

Se aplicó una impresión tricromática a una película termorretráctil con tintas verde oscura, amarilla y blanca fabricadas por Toyo Ink Mfg. Co., Ltd. Se cortó la película termorretráctil después de la impresión en una pieza con un tamaño de 230 mm de longitud x 100 mm de anchura de tal forma que la dirección longitudinal sea en la dirección longitudinal. A continuación la película se fijó a una botella de chapa de aluminio de 265 ml (diámetro del tronco: 68 mm, diámetro mínimo de la parte del cuello: 25 mm, se proporcionó la botella con un "estrechamiento" de tal forma que el diámetro del centro del tronco es 60 mm) con la aplicación puntiforme de un adhesivo endurecible por radiación activa de energía UV producido por el método descrito más adelante a las tres partes, superior, inferior y central de la zona del borde en la superficie la cara lateral de contacto de la botella de lata del lado contra el lado corto de la película, mientras que la película se enrolló alrededor de la botella de aluminio de tal forma que uno de los lados

## ES 2 361 059 T3

largos de la película cortada estuviera a lo largo de la parte inferior de la botella, manteniendo la botella de aluminio de pie. A continuación, un adhesivo endurecible por radiación activa de energía similar se aplicó a la zona del otro borde de la película que estaba enrollado a ésta, de tal forma que la zona del otro borde se superpusiera, con una anchura de 5 mm, sobre la zona del borde que se fijó previamente a la botella, y la capa adhesiva aplicada a la zona del otro borde quedaba intercalada entre ellas. Después, inmediatamente, se irradió la porción adhesiva (porción en la que las zonas de los bordes de la película se solaparon mutuamente) con la radiación ultravioleta de una lámpara de mercurio enfriada por aire de 3 kW (120 W/cm) de tal forma que la intensidad de la radiación ultravioleta fuera 100 mJ/cm<sup>2</sup> para adherir ambos extremos de la película por endurecimiento y por lo cual se produce una botella de lata con una etiqueta termorretráctil. Posteriormente, la botella con la etiqueta termorretráctil después de la adhesión de la etiqueta se envió inmediatamente a un túnel de encogimiento por horno de vapor de una longitud de 3 m mantenido a 92°C y por el que se pasó durante 10 s para encoger y pegar la etiqueta sobre el perímetro externo de la botella de aluminio. Al adherir la película, una porción con un diámetro de 40 mm en la parte del cuello se ajustó para convertirse en un extremo de la etiqueta. A continuación se evaluaron visualmente las propiedades de acabado después de la retracción utilizando los 4 niveles siguientes.

Excelente: no hay ninguna arruga, ni elevación ni acortamiento de la retracción y tampoco se observan manchas coloreadas.

Buena: no se detecta ninguna arruga ni elevación ni acortamiento de la retracción, pero se observa alguna mancha coloreada.

Acceptable: no hay elevación ni acortamiento de la retracción, pero se observa irregularidad en la parte del cuello.

Mala: aparecen arrugas, elevación y acortamiento de la retracción.

### *Método para fabricar un adhesivo endurecible por radiación activa de energía UV*

En un recipiente de reacción equipado con un termómetro, un agitador, una columna de destilación, un condensador y un dispositivo reductor de la presión se colocaron 440 partes de tereftalato de dimetilo, 440 partes de isoftalato de dimetilo, 412 partes de etilenglicol, 393 partes de hexanodiol y 0,5 partes de titanato de tetrabutoxi y se calentaron los materiales durante 120 minutos de 150 a 230°C para una reacción de intercambio de ésteres. A continuación se redujo la presión del sistema de reacción a 10 mmHg y entonces se llevó a cabo la reacción al mismo tiempo que se aumentaba la temperatura a 250°C durante 30 minutos. Se obtuvo un copolímero de poliéster y polioliol. La masa molecular del poliéster polioliol era de 1600. Luego se colocaron 100 partes del copolímero de poliéster y polioliol y 120 partes de acrilato de fenoxietilo en un recipiente de reacción equipado con un termómetro, un agitador y un condensador con reflujo. Después de la disolución, se colocaron 15 partes del diisocianato de isoforono y 0,05 partes de dilaurato de dibutilo y estaño en éste y se hicieron reaccionar de 70 a 80°C durante 2 horas. Después se añadieron 5 partes de acrilato de 2-hidroxietilo a éste y se hicieron reaccionar de 70 a 80°C. Se obtuvo una disolución de acrilato de fenoxietilo de una resina de acrilato de uretano. Inmediatamente antes de usar 100 partes de esta solución, se le añadieron 3 partes en masa de 2-hidroxi-2-metil-1-fenil-propan-1-ona (Darocure (marca registrada) 1173: fabricado por Ciba Specialty Chemicals Co., Ltd) como un iniciador de fotopolimerización. Se obtuvo un adhesivo endurecible por radiación activa de energía UV. La masa molecular del acrilato de uretano era 2000. Las composiciones de los adhesivos se resumen en la tabla 3. La masa molecular mencionada anteriormente es un valor de masa molecular de media y es un resultado (en términos de poliestireno) determinado con la utilización de tetrahidrofurano como un eluyente y con la utilización de GPC150c (fabricado por Waters Corporation). Durante la medición, se ajustó la temperatura de la columna a 35°C y la velocidad de flujo a 1 ml/min.

### *Propiedad de adhesión de la etiqueta*

Se adhirió una etiqueta sobre una botella de PET en las mismas condiciones que las de la medición de las propiedades de acabado después de la retracción (ajuste a cuerpo cilíndrico) tal y como se describió anteriormente. Luego, cuando la etiqueta adherida y la botella de PET estaban ligeramente retorcidas, se evaluó la etiqueta como buena si no se movía la etiqueta, y si la etiqueta se desprendía o si la etiqueta y la botella se desplazaban, se evaluaba la etiqueta como mala (adicionalmente, cuando una película está enrollada directamente alrededor de una botella de PET o similar y adherida a ésta mediante el sistema de enrollado automático, el borde de la película está pegado a la botella de PET, por lo que la propiedad de adhesión de la etiqueta no importa).

### *Capacidad de apertura de línea perforada*

Una etiqueta provista con anterioridad con una línea perforada en dirección ortogonal a la dirección principal de retracción se adhirió a una botella de PET en las mismas condiciones que las condiciones de medición de las propiedades de acabado después de la retracción (ajuste a cuerpo cilíndrico) tal y como se describió anteriormente. Aquí se formaron las líneas perforadas taladrando agujeros de una longitud de 1 mm a intervalos de 1 mm y se proporcionaron dos líneas perforadas sobre una anchura de 22 mm y una longitud de 120 mm en la dirección longitudinal (dirección de la altura) de la etiqueta. Después se llenó esta botella con 500 ml de agua y se refrigeró a 5°C. Con la punta de

## ES 2 361 059 T3

un dedo se rasgó la línea perforada de la etiqueta de la botella inmediatamente después de sacarla del refrigerador. Se contó el número de botellas en el que la etiqueta se rasgaba satisfactoriamente a lo largo de las líneas perforadas en la dirección longitudinal y se desprendía de la botella. Se calculó la proporción (%) del número de botellas con un tamaño total de muestra de botellas de 50.

5

### *Evaluación de conjunto*

Las propiedades de acabado después de la retracción (ajuste a cuerpo cilíndrico), las propiedades de acabado después de la retracción (enrollado automático), la propiedad de adhesión de la etiqueta y la capacidad de apertura por la línea perforada se evaluaron tal y como se mencionó anteriormente. Como resultado, una película termorretráctil se consideraba buena si la película se podía utilizar de forma práctica tanto en el sistema de ajuste a cuerpo cilíndrico (método de formación de una etiqueta cilíndrica con anterioridad en el que la dirección del perímetro es la dirección principal de retracción y, luego, se ajusta la etiqueta sobre una botella de PET o similar y se adhiere) o en el sistema de enrollado automático (método de enrollamiento directo de una película alrededor de una botella de PET o similar de tal forma que la dirección principal de retracción de la película es la dirección del perímetro y se adhiere), y se consideró que una película termorretráctil era mala si la película era inutilizable en la práctica tanto en el sistema de ajuste a cuerpo cilíndrico como en el sistema de enrollado automático.

20 Los poliésteres utilizados para los ejemplos y los ejemplos comparativos son los que siguen.

Poliéster 1: poliéster constituido por un 70% en moles de etilenglicol, un 30% en moles de neopentilglicol y ácido tereftálico (IV 0,72 dl/g).

25 Poliéster 2: tereftalato de polietileno (IV 0,75 dl/g).

Poliéster 3: constituido por un 82,5% en moles de un ácido tereftálico y un 17,5% en moles de una unidad de ácido isoftálico como componentes de ácido dicarboxílico, y etilenglicol como componente diólico.

30 Poliéster 4: poliéster constituido por un 70% en moles de etilenglicol, un 30% en moles de 1,4-ciclohexano dime-tanol y ácido tereftálico (IV 0,75 dl/g).

### Ejemplo 1

35

El poliéster 1 y el poliéster 2 tal y como se describen anteriormente se mezclaron en la proporción en masas de 90:10 y el material resultante se introdujo en una extrusora. Después se fundió la resina mezclada a 280°C y se extru-dió de un troquel en T y entonces se templó enrollándola alrededor de un equipo con rodillo metálico rotatorio a una temperatura en la superficie de 30°C. Se obtuvo una película sin conformar por estiramiento con un grosor de 360 μm. La velocidad de despegue (velocidad rotacional del rodillo de metal) de la película sin conformar por estiramiento en ese momento fue de 20 m/min. No obstante, la Tg de la película sin conformar por estiramiento fue de 67°C. Después se dejó la película sin conformar por estiramiento en un bastidor (primer bastidor) en el que se dispusieron de forma continua una zona de estiramiento transversal, una zona intermedia y una zona de termotratamiento intermedio. En el bastidor, la longitud de la zona intermedia ubicada entre la zona de estiramiento transversal y la zona de termo-tratamiento intermedio se ajustó a unos 40 cm. Adicionalmente, en la zona intermedia, cuando se colgó una tira de papel sin pasar una película, se interrumpió el aire caliente de la zona de estiramiento y el aire caliente de la zona de termotratamiento de tal forma que la tira de papel cuelga casi completamente en la dirección longitudinal.

A continuación, se calentó previamente la película sin conformar por estiramiento dejada en el bastidor hasta que la temperatura de la película llegó a 90°C. Después se estiró la película cuatro veces a 75°C en la dirección transversal en la zona de estiramiento transversal y se pasó a través de la zona intermedia (tiempo de tránsito = unos 1,2 s). Luego se dejó la película en la zona de termotratamiento intermedio y se termotrató a una temperatura de 130°C durante 2,0 s. Se obtuvo una película estirada uniaxialmente en la dirección transversal con un grosor de 90 μm. Posteriormente, un par de dispositivos de recorte (incluida una cuchilla circular que tiene un borde cortante circular) dispuestos en los lados derecho e izquierdo detrás del bastidor se utilizaron para cortar la zona del borde de la película estirada uniaxialmente en la dirección transversal (separados unas 1,2 veces el grosor de la película en el centro) y para retirar continuamente el extremo de la película colocada fuera de la porción de corte.

Además, la película cuyo extremo se cortó de tal forma se condujo a una máquina de estiramiento longitudi-nal en la que se dispusieron en organización continua numerosos grupos de rodillos y se calentó previamente hasta que la temperatura de la película fue de 70°C en un rodillo de precalentamiento y entonces se estiró 3 veces entre el conjunto de rodillos de estiramiento a una temperatura en la superficie de 95°C. Después se enfrió por la fuerza la película estirada en la dirección longitudinal con un equipo con rodillo de enfriamiento a una temperatura en la superficie de 25°C. La temperatura de la superficie de la película antes del enfriamiento era de unos 75°C y la tempe-ratura de la superficie de la película después del enfriamiento era de unos 25°C. Adicionalmente, el tiempo requerido para enfriar la película de 70°C a 25°C fue de aproximadamente 1,0 s y la velocidad de enfriamiento de la película fue de 45°C/s.

65

## ES 2 361 059 T3

Entonces, después del enfriamiento, se llevó la película a un bastidor (segundo bastidor) y se termotrató en una atmósfera de 95°C durante 2,0 s en el segundo bastidor. Después se enfrió la película y se cortaron ambos extremos y se retiraron para formar continuamente una película estirada biaxialmente de unos 30  $\mu\text{m}$  durante una longitud determinada. Se obtuvo un rollo de película hecho de una película de poliéster termorretráctil. Posteriormente se evaluaron las propiedades de la película resultante por los métodos que se han descrito anteriormente. Los resultados de evaluación se muestran en la tabla 3.

### Ejemplo 2

Se produjo continuamente una película termorretráctil mediante un método similar al método del ejemplo 1 con la excepción de que el poliéster 1 y el poliéster 2 se mezclaron a una proporción en masas de 70:30 y luego se introdujo el material resultante en una extrusora. Entonces se evaluaron las propiedades de la película resultante por métodos similares a los métodos del ejemplo 1. Los resultados de evaluación se muestran en la tabla 3.

### Ejemplo 3

Se produjo continuamente una película termorretráctil por un método similar al método del ejemplo 1, con la excepción que se cambió el índice de estiramiento en la dirección transversal en el bastidor (primer bastidor) a 5,0 veces.

El grosor de la película de poliéster termorretráctil estirada biaxialmente fue de unos 24  $\mu\text{m}$ . Entonces se evaluaron las propiedades de la película resultante por métodos similares a los métodos del ejemplo 1. Los resultados de evaluación se muestran en la tabla 3.

### Ejemplo 4

Se produjo continuamente una película termorretráctil por un método similar al método del ejemplo 1, con la excepción que se cambió la temperatura del termotratamiento intermedio en el bastidor (primer bastidor) a 140°C. El grosor de la película de poliéster termorretráctil estirada biaxialmente fue de unos 24  $\mu\text{m}$ . Entonces se evaluaron las propiedades de la película resultante por métodos similares a los métodos del ejemplo 1. Los resultados de evaluación se muestran en la tabla 3.

### Ejemplo 5

Se produjo continuamente una película termorretráctil por un método similar al método del ejemplo 1, con la excepción que se cambió la temperatura del rodillo de estiramiento en la máquina de estiramiento longitudinal a 92°C y que se cambió el índice de estiramiento en la dirección longitudinal a 5,0 veces. El grosor de la película de poliéster termorretráctil estirada biaxialmente fue de unos 18  $\mu\text{m}$ . Entonces se evaluaron las propiedades de la película resultante por métodos similares a los métodos del ejemplo 1. Los resultados de evaluación se muestran en la tabla 3.

### Ejemplo 6

Se produjo continuamente una película termorretráctil por un método similar al método del ejemplo 1, con la excepción que la temperatura del rodillo de estiramiento en la máquina de estiramiento longitudinal se cambió a 92°C y que se cambió el índice de estiramiento en la dirección longitudinal a 7,0 veces. El grosor de la película de poliéster termorretráctil estirada biaxialmente fue de unos 13  $\mu\text{m}$ . Entonces se evaluaron las propiedades de la película resultante por métodos similares a los métodos del ejemplo 1. Los resultados de evaluación se muestran en la tabla 3.

### Ejemplo 7

Se produjo continuamente una película termorretráctil por un método similar al método del ejemplo 1, con la excepción que se cambió el índice de estiramiento en la dirección longitudinal en la máquina de estiramiento longitudinal a 1,5 veces. El grosor de la película de poliéster termorretráctil estirada biaxialmente fue de unos 60  $\mu\text{m}$ . Entonces se evaluaron las propiedades de la película resultante por métodos similares a los métodos del ejemplo 1. Los resultados de evaluación se muestran en la tabla 3.

## ES 2 361 059 T3

### Ejemplo 8

Se produjo continuamente una película termorretráctil por un método similar al método del ejemplo 1, con la excepción que la resina del material bruto a introducir en la extrusora se cambió por un material en el que se mezclaron el poliéster 4 y el poliéster 2 en la proporción en masas de 90:10 y que se cambió el índice de estiramiento en la dirección longitudinal en la máquina de estiramiento longitudinal a 1,5 veces. El grosor de la película de poliéster termorretráctil estirada biaxialmente fue de unos 60  $\mu\text{m}$ . Entonces se evaluaron las propiedades de la película resultante por métodos similares a los métodos del ejemplo 1. Los resultados de evaluación se muestran en la tabla 3.

### Ejemplo 9

Se produjo continuamente una película termorretráctil por un método similar al método del ejemplo 1, con la excepción que el índice de estiramiento en la dirección transversal en el bastidor (primer bastidor) se cambió a 4,5 veces y que el índice de estiramiento en la dirección longitudinal en la máquina de estiramiento longitudinal se cambió a 1,5 veces. El grosor de la película de poliéster termorretráctil estirada biaxialmente fue de unos 27  $\mu\text{m}$ . Entonces se evaluaron las propiedades de la película resultante por métodos similares a los métodos del ejemplo 1. Los resultados de evaluación se muestran en la tabla 3.

### Ejemplo comparativo 1

El poliéster 3, tal y como se describió anteriormente, se introdujo en una extrusora y se fundió a 265°C y se extruyó de un troquel en T y luego se templó enrollándolo alrededor de un equipo con rodillo metálico rotatorio a una temperatura en la superficie de 30°C. Se obtuvo una película sin conformar por estiramiento con un grosor de 360  $\mu\text{m}$ . La velocidad de despegue de la película sin conformar por estiramiento se ajustó como en el ejemplo 1. Después se llevó la película sin conformar por estiramiento a una máquina de estiramiento longitudinal en la que se disponen continuamente varios grupos de rodillos (primera máquina de estiramiento longitudinal) y se calentó previamente en un rodillo de precalentamiento y entonces se estiró 2,7 veces entre los rodillos de estiramiento ajustados a una temperatura en la superficie de 88°C. Además, la película estirada en la dirección longitudinal se llevó a un bastidor (primer bastidor) en el que se dispusieron continuamente una zona de estiramiento transversal y una zona de termotratamiento, y se estiró 3,5 veces a 97°C en la dirección transversal a una temperatura de estiramiento de 97°C en la zona de estiramiento transversal y luego se termotrató a 125°C en la zona de termotratamiento. A continuación, la película después del termotratamiento se llevó a una máquina de estiramiento longitudinal en la que estaban dispuestos continuamente varios de grupos de rodillos (segunda máquina de estiramiento longitudinal) y se calentó previamente en un rodillo de precalentamiento y entonces se volvió a estirar longitudinalmente 1,5 veces entre rodillos de estiramiento ajustados a una temperatura en la superficie de 98°C. Además, la película reestirada longitudinalmente se llevó a un bastidor (segundo bastidor) y se termotrató a 85°C y se enfrió, y entonces se cortaron ambos bordes y se retiraron, por lo que se forma continuamente una película estirada biaxialmente de unos 35  $\mu\text{m}$  durante una longitud determinada. Se obtuvo un rollo de película hecho de una película de poliéster termorretráctil. La temperatura de la superficie de la película después del termotratamiento y antes del enfriamiento fue de unos 75°C, y la película se enfrió a unos 25°C en unos 2,0 s (velocidad de enfriamiento = 25°C/s). Posteriormente, se evaluaron las propiedades de la película resultante por los métodos que se describieron anteriormente. Los resultados de evaluación se muestran en la tabla 3.

### Ejemplo comparativo 2

Se produjo continuamente una película termorretráctil por un método similar al método del ejemplo 1, con la excepción que el poliéster 1 y el poliéster 2 se mezclaron en la proporción en masas de 40:60 y que luego se introdujo el material resultante en la extrusora. El grosor de la película de poliéster termorretráctil estirada biaxialmente fue de unos 13  $\mu\text{m}$ . Entonces se evaluaron las propiedades de la película resultante por métodos similares a los métodos del ejemplo 1. Los resultados de evaluación se muestran en la tabla 3.

### Ejemplo comparativo 3

Se produjo continuamente una película termorretráctil por un método similar al método del ejemplo 1, con la excepción que la temperatura del termotratamiento intermedio en el bastidor (primer bastidor) se cambió a 70°C. Entonces se evaluaron las propiedades de la película resultante por métodos similares a los métodos del ejemplo 1. Los resultados de evaluación se muestran en la tabla 3.

### Ejemplo comparativo 4

Se llevó una película sin conformar por estiramiento al bastidor y se calentó previamente hasta que la temperatura de la película llegó a 90°C. Después se estiró la película 4,0 veces a una temperatura de estiramiento de 75°C en la dirección transversal y se enfrió, y se cortaron ambos bordes y se retiraron, por lo que se forma continuamente una

## ES 2 361 059 T3

película estirada uniaxialmente de unos 45  $\mu\text{m}$  durante una longitud determinada. Se obtuvo un rollo de película de poliéster termorretráctil. La temperatura en la superficie de la película después del termotratamiento y antes del enfriamiento fue de unos 75°C, y se enfrió la película a unos 35°C en unos 2,0 s (velocidad de enfriamiento = 20°C/s). Posteriormente se evaluaron las propiedades de la película resultante por los métodos que se describieron anteriormente. Los resultados de evaluación se muestran en la tabla 3. Además, en la película del ejemplo comparativo 4, la dirección transversal es la dirección principal de retracción y la dirección longitudinal es una dirección ortogonal a la dirección principal de retracción.

### 10 Ejemplo comparativo 5

Se produjo continuamente una película termorretráctil por un método similar al método del ejemplo comparativo 1, con la excepción que se cambió el índice de estiramiento a 3,0 veces cuando se volvió a estirar la película en la dirección longitudinal mediante la segunda máquina de estiramiento longitudinal. Entonces se evaluaron las propiedades de la película resultante por métodos similares a los métodos del ejemplo 1. Los resultados de evaluación se muestran en la tabla 3.

20

(Tabla pasa a página siguiente)

25

30

35

40

45

50

55

60

65

[Tabla 3-1]

Propiedades de la película termorretráctil									
Ejemplo	Índice de retracción en agua caliente (%)		Valor máximo de la tensión de termorretracción (MPa)	Índice de refracción		Índice de retracción natural (%)	Carga de desgarre de Elmendorf (mN)		Índice de Elmendorf
	Dirección principal de retracción	Dirección ortogonal*		Dirección principal de retracción	Dirección ortogonal*		Dirección principal de retracción	Dirección ortogonal*	
Ejemplo 1	35	58	7,8	1,588	1,580	0,5	260	300	0,87
Ejemplo 2	34	55	7,1	1,592	1,578	0,5	280	350	0,80
Ejemplo 3	34	58	7,3	1,585	1,583	0,5	270	290	0,93
Ejemplo 4	32	62	7,1	1,589	1,580	0,5	260	300	0,87
Ejemplo 5	38	59	8,5	1,593	1,576	0,8	220	320	0,69
Ejemplo 6	42	69	8,5	1,599	1,571	1,0	200	350	0,57
Ejemplo 7	17	29	3,9	1,577	1,585	0,5	340	260	1,31
Ejemplo 8	16	30	3,2	1,578	1,584	0,5	355	372	0,95
Ejemplo 9	15	28	3,3	1,581	1,602	0,5	324	240	1,35
Ejemplo comparativo 1	19	26	4,9	-	-	1,8	300	640	0,47
Ejemplo comparativo 2	32	50	5,1	1,590	1,576	0,6	350	400	0,88
Ejemplo comparativo 3	30	51	7,3	1,618	1,579	0,5	250	370	0,67
Ejemplo comparativo 4	41	65	8,7	1,625	1,555	0,6	140	1650	0,08

5  
10  
15  
20  
25  
30  
35  
40  
45  
50  
55  
60  
65

Ejemplo comparativo 5	36	62	19	8,2	-	-	2,5	120	850	0,14
-----------------------	----	----	----	-----	---	---	-----	-----	-----	------

Dirección ortogonal\*: dirección ortogonal a la dirección principal de retracción (dirección transversal).

[Tabla 3-2]

Propiedades de la película termorretráctil										
	Resistencia al desgarre en ángulo recto (N/mm)	Fuerza adherente del disolvente (N/15 mm)	Irregularidad del grosor en la dirección de retracción principal (%)	Propiedades de acabado después de la retracción (irregularidad por la retracción y similares)		Propiedad de adhesión de la etiqueta (ajuste a cuerpo cilíndrico)	Capacidad de apertura de línea perforada (tasa de fracasos) (%)	Evaluación en conjunto práctica		
				Ajuste a cuerpo cilíndrico	Enrollado automático					
Ejemplo 1	230	6,5	6,0	Excelente	Aceptable	Buena	6	Buena		
Ejemplo 2	250	5,4	5,2	Excelente	Aceptable	Buena	4	Buena		
Ejemplo 3	200	6,3	6,0	Excelente	Aceptable	Buena	4	Buena		
Ejemplo 4	230	6,1	6,0	Excelente	Aceptable	Buena	2	Buena		
Ejemplo 5	250	6,8	5,0	Excelente	Aceptable	Buena	6	Buena		
Ejemplo 6	270	6,7	4,7	Excelente	Aceptable	Buena	8	Buena		
Ejemplo 7	270	6,9	17,1	Mala	Excelente	-	12	Buena		
Ejemplo 8	270	-	-	Mala	Excelente	-	-	Buena		
Ejemplo 9	270	-	-	Mala	Excelente	-	-	Buena		
Ejemplo comparativo 1	310	3,9	16,8	Mala	-	Mala	20	Mala		
Ejemplo comparativo 2	300	4,1	7,1	Mala	Mala	Mala	6	Mala		

5  
10  
15  
20  
25  
30  
35  
40  
45  
50  
55  
60  
65

Ejemplo comparativo 3	230	6,1	7,7	Mala	Mala	18	Mala
Ejemplo comparativo 4	400	6,4	8,7	Excelente	Buena	32	Mala
Ejemplo comparativo 5	340	3,5	7,8	Mala	Buena	26	Mala

Dirección ortogonal\*: dirección ortogonal a la dirección principal de retracción (dirección transversal).

## ES 2 361 059 T3

Como es evidente a partir de la tabla 3, las películas obtenidas en los ejemplos 1 a 9 tenían todas una gran capacidad de retracción en la dirección longitudinal que es la dirección principal de retracción y una muy baja capacidad de retracción en la dirección transversal que es ortogonal a la dirección principal de retracción. Además, las películas obtenidas en los ejemplos 1 a 6 tenían todas una elevada fuerza adherente del disolvente, una buena propiedad de adhesión de la etiqueta, no tenían irregularidades por la retracción y tenían unas buenas propiedades de acabado después de la retracción (un sistema de ajuste a cuerpo cilíndrico). Las películas obtenidas en los ejemplos 7 a 9 tenían unas buenas propiedades de acabado después de la retracción (sistema de enrollado automático). Además, la película obtenida en el ejemplo 7 tenía una elevada fuerza adherente del disolvente. Es más, las películas de poliéster termorretráctiles de los ejemplos 1 a 9 tenían una buena capacidad de apertura de línea perforada así como un índice de retracción natural pequeño, y no generaban arrugas en los rollos de película producidos. En otras palabras, las películas de poliéster termorretráctiles obtenidas en los ejemplos 1 a 9 tenían todas una gran calidad para etiquetado y una gran utilidad práctica.

Por otra parte, la película termorretráctil obtenida en el ejemplo comparativo 1 tenía una mala propiedad de adhesión de la etiqueta y mala capacidad de apertura de línea perforada. Ambas películas termorretráctiles obtenidas en los ejemplos comparativos 2 y 3 tenían un elevado índice de termorretracción en la dirección transversal de la película y una mala propiedad de adhesión de la etiqueta, y generaban irregularidades por la retracción. Por otra parte, la película obtenida en el ejemplo comparativo 4 (la dirección principal de retracción es la dirección transversal) tenía una mala capacidad de apertura de línea perforada aunque las propiedades de acabado después de la retracción (un sistema de ajuste a cuerpo cilíndrico) eran buenas. Adicionalmente, la película obtenida en el ejemplo comparativo 5 tenía un alto índice de termorretracción en una dirección ortogonal a la dirección principal de retracción, generaba irregularidades por la retracción así como una mala capacidad de apertura de la línea perforada, tenía un alto índice de retracción natural y generaba arrugas en el rollo de película producido a partir de ésta. En otras palabras, las películas de poliéster termorretráctiles de los ejemplos comparativos 1 a 5 eran todas de mala calidad como etiquetas y tenían poca utilidad práctica.

### **Aplicabilidad industrial**

La película de poliéster termorretráctil de la presente invención tiene unas excelentes propiedades de procesamiento tal y como se describió anteriormente y, por lo tanto, se puede utilizar adecuadamente para las aplicaciones de etiquetado de botellas.

# ES 2 361 059 T3

## REIVINDICACIONES

1. Película de poliéster termorretráctil, que comprende tereftalato de etileno como principal constituyente y que contiene el 10% en moles o más de una o más clase(s) de compuesto(s) monomérico(s) que se convierte(n) en componente(s) amorfo(s) en todos los componentes de resina de poliéster, que adquieren una forma alargada con una anchura constante, y siendo la dirección principal de retracción de la misma la dirección longitudinal,

satisfaciendo la película termorretráctil los requisitos 1) a 4) siguientes:

1) el índice de termorretracción en agua caliente en la dirección longitudinal es del 15% o más y del 80% o menos cuando la película se trata en agua caliente a 90°C durante 10 s;

2) el índice de termorretracción en agua caliente en una dirección transversal que es ortogonal a la dirección longitudinal es del 0% o más y del 17% o menos cuando se trata la película en agua caliente a 90°C durante 10 s;

3) los índices de refracción de la dirección longitudinal y de la dirección transversal son ambos de 1,570 o más y de 1,620 o menos; y

4) el índice de retracción natural en la dirección principal de retracción después de envejecimiento a 40°C y una HR del 65% durante 700 horas es del 0,05% o más y del 1,5% o menos.

2. Película de poliéster termorretráctil según la reivindicación 1, en la que

el índice de termorretracción en agua caliente en la dirección longitudinal es del 15% o más y menos del 40% cuando la película se trata en agua caliente a 90°C durante 10 s,

el índice de refracción de la dirección longitudinal es de 1,570 o más y de 1,590 o menos,

y el índice de refracción de la dirección transversal es de 1,570 o más y de 1,620 o menos.

3. Película de poliéster termorretráctil según la reivindicación 1 o 2, en la que el componente principal del(de los) monómero(s) que se convierten en componente(s) amorfo(s) en todos los componentes de resina de poliéster es cualquiera entre neopentilglicol, 1,4-ciclohexanodimetanol y ácido isoftálico.

4. Película de poliéster termorretráctil según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que

el índice de Elmendorf es de 0,15 o más y de 1,5 o menos cuando las cargas de desgarre de Elmendorf en la dirección longitudinal y la dirección transversal se miden después de que la película se retraiga un 10% en la dirección longitudinal en agua caliente a 80°C.

5. Película de poliéster termorretráctil según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que

la resistencia al desgarre en ángulo recto en la dirección transversal por unidad de grosor después de que la película se retraiga un 10% en la dirección longitudinal en agua caliente a 80°C es de 100 N/mm o más y de 300 N/mm o menos.

6. Método para fabricar continuamente la película de poliéster termorretráctil según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, que comprende

estirar una película sin conformar por estiramiento a un índice de 2,5 veces o más y de 6,0 veces o menos en la dirección transversal a una temperatura de  $T_g + 5^\circ\text{C}$  o más y de  $T_g + 40^\circ\text{C}$  o menos mientras se sujetan ambos extremos en la dirección transversal mediante un clip en un bastidor,

pasar la película por una zona intermedia que no ejecuta una operación de calentamiento activo,

termotrear la película a una temperatura de 100°C o más y de 170°C o menos durante un periodo de 1,0 s o más y de 10,0 s o menos,

enfriar la película a una temperatura en la superficie de 30°C o más y de 70°C o menos,

estirar la película a un índice de 2,0 veces o más y de 7 veces o menos en la dirección longitudinal a una temperatura de  $T_g + 5^\circ\text{C}$  o más y de  $T_g + 80^\circ\text{C}$  o menos, y

posteriormente enfriar la película a una velocidad de enfriamiento de 30°C/s o más y de 70°C/s o menos hasta una temperatura en la superficie de la película de 45°C o más y de 75°C o menos.

