

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 397 560**

51 Int. Cl.:

B29C 61/06 (2006.01)

B29C 55/14 (2006.01)

C08J 5/18 (2006.01)

B29K 67/00 (2006.01)

B29K 105/02 (2006.01)

B29L 7/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.12.2008 E 08858428 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.11.2012 EP 2233275**

54 Título: **Película de poliéster contráctil por el calor y procedimiento para producirla**

30 Prioridad:

13.12.2007 JP 2007322411

27.11.2008 JP 2008302973

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

07.03.2013

73 Titular/es:

TOYOBO CO., LTD. (50.0%)
2-8 Dojima Hama 2-chome Kita-ku Osaka-shi
Osaka 530-8230, JP

72 Inventor/es:

ENDO, TAKURO;
HASHIMOTO, MASATOSHI y
NOSE, KATSUHIKO

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 397 560 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 contráctil por el calor y procedimiento para producirla.

Campo técnico

5 La presente invención se refiere a películas de poliéster contráctiles y a procedimientos para producirlas, en particular a una película de poliéster contráctil por calor que es adecuada para usarla en una etiqueta envolvente de una pila o en aplicaciones similares y a un procedimiento para producir las mismas.

Técnica antecedente

10 Durante los últimos años las películas contráctiles de poliéster se ha utilizado ampliamente para empaquetado con etiqueta, etc. de botellas de PET, recipientes de vidrio y similares con el fin de mejorar su aspecto exterior, proteger su contenido e indicar la mercancía contenida. La película contráctil de poliéster necesita tener una propiedad de gran contractilidad transversal; así, su producción implica, en muchos casos, un estiramiento que se puede realizar principalmente en una dirección transversal limitada. (Documento de patente I).

Documento de patente I: JP 9-239833 A

Descripción de la invención

15 Problemas que debe resolver la invención

20 Recientemente se ha usado una película de poliéster contráctil por calor que tiene laminado sobre ella un adhesivo termosensible con el fin de envolver una pila. Cuando una película de poliéster contráctil por calor sobre la que está laminado un adhesivo termosensible se une al exterior de la pila, el procedimiento a adaptar típicamente incluye enrollar la película en torno a la pila usando un tambor calentado a 70-110°C (envoltura de la pila), luego, fundir el adhesivo termosensible en la porción de solapamiento (para sellar térmicamente esa porción) de manera que la película quede como envoltura floja en torno a la pila; posteriormente calentar la pila a aproximadamente 140°C para que la película se contraiga térmicamente, lo que hace que la película envuelva estrechamente el exterior de la pila. Sin embargo, la película contraída sólo en la dirección transversal según se describe en el Documento de Patente I tiene una relación de contracción y una tensión de contracción demasiado altas en el intervalo de temperaturas de aproximadamente 60-80°C, causando el inconveniente que la película se contraiga mientras que se enrolla en torno a la pila usando un tambor calentado, lo que da por resultado un acabado de contracción malo en el estado final de la película contraída térmicamente.

30 Además, cuando se adhiere una etiqueta a un miembro cilíndrico tal como una pila, la etiqueta debe tener forma anular, unida al miembro cilíndrico y hacer que luego se contraiga térmicamente en su dirección circunferencial. Consecuentemente, si se usa como etiqueta la película térmicamente contráctil en la dirección transversal, la película debe hacerse como un miembro conformado anularmente de manera que la dirección transversal de la película se alinee con su dirección circunferencial y luego el miembro de forma anular se debe cortar en segmentos que tienen una longitud predeterminada y cada segmento se debe unir al miembro cilíndrico. Por tanto, una etiqueta así, compuesta por una película contráctil por calor, contráctil en la dirección transversal, es difícil de adherirla a alta velocidad al miembro cilíndrico. Por esta razón, recientemente hay necesidad de proporcionar una película que sea contráctil por calor en una dirección longitudinal y que se pueda suministrar directamente desde un rollo de película y unirla a la superficie periférica del miembro cilíndrico (esto es, envuelta en el tambor), y la película estirada sólo en la dirección transversal como se indica en el Documento de Patente I no puede satisfacer esta necesidad.

40 Además, la película estirada sólo en la dirección transversal como se indica en el Documento de Patente I tiene una baja resistencia mecánica en la dirección longitudinal y desventajosamente es propensa a la rotura.

45 Es un objetivo de la presente invención proporcionar una película de poliéster contráctil por calor que soslaye los problemas antes mencionados asociados con la película convencional de poliéster contráctil por calor, que presente una alta contractilidad en un intervalo de altas temperaturas (aproximadamente 130°C-150°C) con una dirección principal de contracción orientada en su dirección longitudinal, aunque no se contraiga en la dirección longitudinal en un intervalo de bajas temperaturas (aproximadamente 60°C-80°C), que posea una resistencia mecánica extremadamente alta en la dirección principal de contracción y la dirección transversal, resultando así improbable la rotura cuando sea tratada, y que se pueda usar adecuadamente como película para formar una etiqueta envolvente de una pila o aplicación similar.

Medios para resolver los problemas

50 Entre los diversos aspectos de la presente invención, la invención según se define en la reivindicación 1 se refiere a una película de poliéster contráctil por calor hecha de una resina de poliéster que comprende tereftalato de etileno como constituyente principal y que contiene como mínimo un componente monómero capaz de formar un componente amorfo, siendo el contenido de componente monómero en un componente glicol no inferior a 1% en moles ni superior a 12% en moles, película de poliéster contráctil por calor conformada para extenderse

longitudinalmente con una dimensión transversal específica, que tiene una dirección principal de contracción orientada en su dirección longitudinal y que satisface los requerimientos siguientes:

(1) una relación de contracción en agua caliente en la dirección longitudinal que es igual a o mayor que 0%, pero no superior a 5%, durando el tratamiento 10 s en agua caliente a 80°C;

5 (2) una relación de contracción en agua caliente en la dirección longitudinal que es igual a o mayor que 30%, pero superior a 50%, durando el tratamiento 10 s en un baño de glicerina calentado a 140°C; y

(3) una relación de contracción en una dirección transversal ortogonal a la dirección longitudinal que es igual a – 5% o mayor que 10% , durando el tratamiento 10 s en un baño de glicerina calentado a 140°C.

10 La invención según se define en la reivindicación 2, con la premisa de la invención definida en la reivindicación 1, se refiere al rasgo de que el componente monómero capaz de formar un componente amorfo contiene como mínimo uno de neopentilglicol, 1,4-ciclohexanodimetanol y ácido isoftálico.

15 La invención según se define en la reivindicación 3, con la premisa de la invención definida en la reivindicación 1, se refiere al rasgo de que el índice de refracción en la dirección longitudinal es igual a o mayor que 1.600, pero no superior a 1630, y de que el índice de refracción en la dirección transversal es igual a o mayor que 1.620, pero no superior a 1.650.

La invención según se define en la reivindicación 4, con la premisa de la invención definida en la reivindicación 1, se refiere al rasgo de que la tensión de contracción térmica máxima que actúa en la dirección longitudinal que responde al calentamiento de 30°C a 140°C es igual a o mayor que 2,5 MPa, pero no superior a 20,0 MPa.

20 La invención según se define en la reivindicación 5, con la premisa de la invención definida en la reivindicación 1, se refiere al rasgo de que la relación de contracción natural después de envejecimiento durante un período de tiempo de 700 horas o más en una atmósfera a 40°C y h.r. de 65% es igual a o mayor que 0,05%, pero no superior a 1,5%.

25 La invención según se define en la reivindicación 6 se refiere a un procedimiento para la producción continua de la película de poliéster contráctil por calor según se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1-5, procedimiento que comprende: estirar una película no estirada de la que ambas caras que miran en las direcciones transversales se mantienen mediante clips en un marco de sujeción, por un factor de no menos de 1,8 ni más de 6,0 en la dirección transversal a una temperatura no inferior a T_g ni superior a T_g+40°C; hacer pasar luego la película a través de una zona intermedia en la que no se realizan operaciones activas de calentamiento; someter la película a un tratamiento térmico a una temperatura igual a o mayor que 90°C pero no superior a 130°C durante un tiempo igual a o mayor que 1,0 segundo, pero no de más de 10,0 segundos; posteriormente enfriar la película hasta que la temperatura de su superficie cae a una temperatura igual a o mayor que 30°C, pero no superior a 70°C; recortar porciones de ambos bordes de la película que miran en las direcciones transversales y sujetas por los clips; luego estirar la película por un factor no inferior a T_g ni más alto que T_g+80°C y, después de ello, someter la película, de la que ambos bordes que miran a las direcciones transversales se sujetan con clips en un marco de sujeción, a un tratamiento térmico a una temperatura igual a o más alta que 110°C, pero no superior a 160°C durante un período de tiempo igual a o mayor que 1,0 segundos pero no más largo que 10,0 segundos.

35 Efectos ventajosos de la invención

La película de poliéster contráctil por calor de la presente invención presenta una alta contractilidad en un intervalo de temperaturas elevadas (130°C-150°C) con una dirección principal de contracción orientada en una dirección longitudinal de la misma, aunque no se contrae en la dirección longitudinal en un intervalo de bajas temperaturas (60°C-80°C), posee una resistencia mecánica extremadamente alta en la dirección principal de contracción y en la dirección transversal, y por ello es así improbable una rotura mientras que es tratada. Por tanto, se puede utilizar adecuadamente como película para formar una etiqueta identificadora de una pila o aplicaciones similares, se puede enrollar muy eficientemente alrededor de la pila en un tiempo corto y puede presentar un buen acabado cuando la película así enrollada se contrae térmicamente, de manera que las arrugas resultantes de la contracción térmica y las porciones insuficientemente contraídas se reducen considerablemente. Además, con el procedimiento para producir una película de poliéster contráctil por calor de acuerdo con la presente invención, la película de poliéster contráctil por calor que no se contrae en la dirección longitudinal en el intervalo de bajas temperaturas pero que tiene una alta contractilidad en el intervalo de altas temperaturas y que tiene una resistencia mecánica extremadamente alta en la dirección transversal ortogonal a la dirección principal de contracción se puede producir eficiente y económicamente.

Mejor modo de realizar la invención

La resina de poliéster para uso en la película de poliéster contráctil por calor de acuerdo con la presente invención es necesario que contenga como constituyente principal tereftalato de etileno.

55 Entre los ejemplos de ácido dicarboxílico que debe contener la resina de poliéster usada para realizar la presente invención pueden figurar ácidos dicarboxílicos aromáticos tales como ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido

naftalenodicarboxílico y ácido ortoftálico; ácidos dicarboxílicos alifáticos tales como ácido adípico, ácido azelaico, ácido sebácico y ácido decanodicarboxílico; y ácidos dicarboxílicos alicíclicos, o similares.

5 En los casos en que la resina de poliéster contenga un ácido dicarboxílico alifático (por ejemplo, ácido adípico, ácido sebácico, ácido decanodicarboxílico, etc), su contenido puede ser preferiblemente inferior a 3% en moles. La película de poliéster contráctil por calor obtenida usando poliéster que contiene 3% en moles o más de tal ácido dicarboxílico alifático tendría una rigidez de película insuficiente para ser unida a altas velocidades.

10 Además, puede ser preferible que la resina no contenga ácidos polibásicos trivalentes o de valencia más alta (por ejemplo, ácido trimelítico, ácido piromelítico y sus anhídratos). La película de poliéster contráctil por calor obtenida usando poliéster que contiene tal ácido carboxílico polibásico sería difícil que alcanzara la alta relación de contracción requerida.

Entre los ejemplos de componentes diol que ha de contener el poliéster usado para implementar la presente invención pueden figurar dioles alifáticos tales como etilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, neopentilglicol y hexanodiol; dioles alicíclicos tales como 1,4-ciclohexanodimetanol; y dioles aromáticos tales como bisfenol A, o similares.

15 Los poliésteres para uso en la película de poliéster contráctil por calor de acuerdo con la presente invención pueden contener preferiblemente uno o varios dioles tales como dioles cíclicos tales como 1,4-ciclohexanodimetanol, y dioles cuyo número de carbonos es de 3 a 6 (por ejemplo, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, neopentilglicol, hexanodiol y similares), con la temperatura de transición vítrea (Tg) ajustada para que caiga dentro del intervalo de 60°C a 80°C.

20 Además, los poliésteres para uso en la película de poliéster de acuerdo con la presente invención pueden ser preferiblemente tales que el contenido total de al menos un componente monómero capaz de formar un componente amorfo en las resinas de poliéster completas sea igual a o mayor que 1%, pero no superior a 12%. Dado que un contenido del componente amorfo inferior a 1% haría que la tenacidad de la película fuera insuficiente, lo que significa que la película sería susceptible a la rotura al aplicar una tensión fuerte durante el tratamiento, puede ser más preferible un contenido de 2% o más, y puede ser particularmente preferible un contenido de 4% en moles o más. Un contenido de componente amorfo de más de 12% haría difícil suprimir la relación de contracción en el intervalo de bajas temperaturas y, por tanto, no es preferible. Puede ser más preferible un contenido de 10% o menos, y puede ser particularmente preferible el contenido de 8% o menos. Entre los ejemplos de monómero, diferente del neopentilglicol que son capaces de formar un componente amorfo figuran, por ejemplo, 1,4-ciclohexanodimetanol y ácido isoftálico.

30 Además, preferiblemente, los poliésteres para uso en la película de poliéster contráctil por calor de acuerdo con la presente invención pueden no contener en la medida de lo posible, dietilenglicol, trietilenglicol o polietilenglicol. El dietilenglicol, en particular, puede estar presente probablemente porque es un componente subproducto de la polimerización de poliéster, pero los poliésteres usados para realizar la presente invención pueden tener preferiblemente un contenido de dietilenglicol de menos de 4% en moles.

35 Además, la película de poliéster de acuerdo con la presente invención debe estar necesariamente configurada de manera que una relación de contracción térmica en la dirección longitudinal, calculada con la siguiente Ecuación 1 a partir de las longitudes antes y después de efectuar la contracción cuando la película se trata sin aplicar carga en agua caliente a 80°C durante un período de 10 segundos (esto es, una relación de contracción térmica en agua caliente a 80°C) sea igual a o mayor que 0%, pero no superior a 5%.

40

$$\text{Relac. contracc térm.} = \frac{(\text{Long. antes de contracc.} - \text{Long. después de contracc.})}{\text{Long. antes de contracc.}} \times 100\% \quad \text{Ecuación 1}$$

45 Si la relación de contracción térmica en agua caliente a 80°C en la dirección longitudinal fuera inferior a 0%, no sería deseable dejar suelta la etiqueta en el tambor calentado para activar el adhesivo termosensible y, por tanto, la etiqueta no podría envolver la pila, por lo que el acabado de la etiqueta contraída térmicamente sería desventajosamente malo. Por otra parte, si la relación de contracción térmica en la dirección longitudinal en agua caliente a 80°C fuera de más de 5%, no sería deseable hacer contraer la etiqueta en el tambor calentado para activar el adhesivo termosensible y la etiqueta no podría envolver bien la pila, lo que es un inconveniente. El valor del umbral superior de la relación de contracción en agua caliente a 80°C en la dirección longitudinal preferiblemente puede ser igual a menor que 4% y, más preferiblemente, igual a o menor que 2%.

55 Además, la película de poliéster contráctil por calor de acuerdo con la presente invención debe configurarse necesariamente de manera que una relación de contracción térmica en la dirección longitudinal, calculada con la siguiente Ecuación 1 a partir de las longitudes antes y después de efectuar la contracción cuando la película se trata sin aplicar a ella carga en un baño de glicerina a 140°C durante un período de 10 segundos (esto es, una relación de contracción por inmersión en glicerina a 140°C) sea igual a o mayor que 30%, pero de no más de 50%.

Si la relación de contracción térmica por inmersión en glicerina a 140°C en la dirección longitudinal fuera inferior a 30%, la cuantía de contracción sería tan pequeña que, después de la contracción térmica, aparecerían en la etiqueta arrugas indeseables y/o zonas sueltas; por otra parte si la relación de contracción térmica por inmersión en glicerina a 140°C en la dirección longitudinal fuera de más de 50%, probablemente la etiqueta tendría una distorsión indeseable creada por la contracción térmica cuando la película se usa como etiqueta (distorsión derivada de la contracción). El valor del umbral inferior de la relación de contracción por inmersión en glicerina a 140°C en la dirección longitudinal preferiblemente puede ser igual a o mayor que 32%, más preferiblemente, igual a o mayor que 34% y, de forma particularmente preferible igual a o mayor que 36%. El valor del umbral superior de la relación de contracción por inmersión en glicerina a 140°C en la dirección longitudinal preferiblemente puede ser igual a o menor que 48%, más preferiblemente igual a o menor que 46% y, de forma particularmente preferible, igual a o menor que 44%.

Además, la película de poliéster contráctil por calor de acuerdo con la presente invención debe estar configurada necesariamente de manera que la relación de contracción térmica de la película en la dirección transversal (la dirección ortogonal a la dirección longitudinal) calculada con la Ecuación 1 anterior a partir de las longitudes antes y después de efectuar la contracción cuando la película se trata sin carga aplicada en baño de glicerina a 140°C durante un período de 10 segundos (esto es, una relación de contracción térmica por inmersión en glicerina a 140°C) sea igual a o mayor que -5%, pero de no más de 10%.

La relación de contracción térmica por inmersión en glicerina a 140°C en la dirección transversal inferior a -5% (por ejemplo, -10%) desventajosamente no podría proporcionar un buen aspecto cuando se usa la película como etiqueta de una pila. Por otra parte, una relación de contracción térmica en glicerina a 140°C en la dirección transversal de más de 10% haría que la etiqueta probablemente tuviera una distorsión indeseable creada después de la contracción térmica cuando la película se usa como etiqueta (distorsión derivada de contracción). El valor del umbral inferior de la relación de contracción por inmersión en glicerina a 140°C en la dirección transversal preferiblemente puede ser igual a o mayor que -3%, más preferiblemente, igual a o mayor que -1% y, de forma particularmente preferible igual a o mayor que 1%. El valor del umbral superior de la relación de contracción por inmersión en glicerina a 140°C en la dirección transversal preferiblemente puede ser igual a o menor que 8%, más preferiblemente igual a o menor que 6% y, de forma particularmente preferible, igual a o menor que 4%.

Además, la película de poliéster contráctil por calor de acuerdo con la presente invención puede estar configurada preferiblemente de manera que se obtenga, por un procedimiento que se describirá más adelante (la tensión de contracción térmica máxima cuando la película se calienta de 30°C a 140°C), una tensión de contracción térmica máxima que actúa en la dirección longitudinal que sea igual a 2,5 MPa pero no superior a 20,0 MPa. Una tensión máxima de contracción inferior a 2,5 MPa desventajosamente no podría proporcionar un buen aspecto después de la contracción cuando la película se usa como etiqueta de una pila. Por otra parte, una tensión de contracción térmica máxima de más de 20,0 MPa haría que la etiqueta tuviera probablemente una distorsión indeseable creada después de la contracción térmica cuando la película se usa como etiqueta (distorsión derivada de contracción). El valor del umbral inferior de la tensión de contracción térmica máxima preferiblemente puede ser igual a o mayor que 3,0 MPa, más preferiblemente, igual a o mayor que 3,5 MPa y, de forma particularmente preferible igual a o mayor que 4,0%. El valor del umbral superior de la tensión de contracción máxima puede ser preferiblemente igual a o menor que 18,0 MPa, preferiblemente igual a o menor que 16,0 MPa, más preferiblemente igual a o menor que 14,0 MPa y, de forma particularmente preferible, igual a o menor que 12,0 MPa.

Además, la película de poliéster contráctil por calor de acuerdo con la presente invención puede estar preferiblemente configurada de manera que una relación de contracción natural después de envejecimiento durante 700 horas o un tiempo más prolongado en una atmósfera a 40°C y h.r. de 65% sea igual a o mayor que 0,05%, pero no de más de 1,5%. La relación de contracción natural se puede calcular por la siguiente Ecuación 4:

$$\text{Relac. contracc térm.} = \frac{(\text{Long. pre-envejec.} - \text{Long. post-envejec.})}{\text{Long. pre-envejec.}} \times 100\% \quad \text{Ecuación 4}$$

Si la relación de contracción natural es de más de 1,5%, causaría una apretura indeseable en el producto de envoltura almacenado en rollo, lo que desventajosamente aumentará la probabilidad de que se presenten arrugas en el rollo de película. Aunque es preferible que la relación de contracción natural sea menor, los inventores estiman que aproximadamente 0,05% es el valor del límite inferior a la vista de una medición precisa. Preferiblemente, la relación de contracción natural puede ser de no más de 1,3%, más preferiblemente de no más de 1 y, de manera particularmente preferible de no más de 1,0%.

Además, la película de poliéster contráctil por calor de acuerdo con la presente invención puede configurarse preferiblemente de manera que el índice de refracción en la dirección longitudinal sea igual o mayor que 1.600, pero no mayor que 1630. Si el índice de refracción en la dirección longitudinal fuera mayor que 1.630, el tener una diferencia aumentada con el índice de refracción en la dirección transversal haría desventajoso cortar la película en la dirección longitudinal. Por otra parte, si el índice de refracción en la dirección longitudinal fuera inferior a 1600, el tener una diferencia aumentada con la dirección transversal haría desventajoso cortar la película en la dirección

transversal. El valor del límite superior del índice de refracción en la dirección transversal puede ser, preferiblemente, de no más de 1.625 y, más preferiblemente, de no más de 1620. Además, el límite inferior del índice de refracción en la dirección longitudinal puede ser, preferiblemente, no menor que 1605 y, más preferiblemente, no menor que 1.610.

5 Además, la película de poliéster contráctil por calor de acuerdo con la presente invención puede configurarse preferiblemente de manera que el índice de refracción en la dirección transversal sea igual o mayor que 1620, pero no mayor que 1.650. Si el índice de refracción en la dirección transversal fuera mayor que 1.650, el tener una diferencia aumentada con el índice de refracción en la dirección longitudinal transversal haría probablemente desventajoso cortar la película en la dirección transversal. Por otra parte, si el índice de refracción en la dirección transversal fuera inferior a 1620, el tener una diferencia aumentada con la dirección longitudinal haría probablemente desventajoso hacer la película a cortar probablemente en la dirección longitudinal. El valor del límite superior del índice de refracción en la dirección transversal puede ser, preferiblemente, de no más de 1.645 y, más preferiblemente, de no más de 1640. Además, el límite inferior del índice de refracción en la dirección longitudinal puede ser, preferiblemente, no menor que 1625 y, más preferiblemente, no menor que 1.630. Los índices de refracción en la dirección longitudinal y en la dirección transversal se pueden ajustar para que queden en un intervalo preferible tomando medidas, como se describirá más adelante, en el procedimiento de fabricación de la película.

10 Además, la película de poliéster contráctil por calor de acuerdo con la presente invención puede configurarse preferiblemente de manera que las variaciones de espesor en la dirección longitudinal estén en un intervalo de no más de 25%. Variaciones de espesor mayores que 25% producirían desventajosamente la aparición de desigualdades de impresión en el procedimiento de producción de las etiquetas, y la de desigualdades de contracción probablemente después de la contracción térmica. Las variaciones de espesor en la dirección longitudinal pueden estar preferiblemente en un intervalo de no más de 20% y, más preferiblemente, en un intervalo de no más de 15%.

15 Las relaciones de contracción térmica (la relación de contracción térmica por agua caliente, la relación de contracción térmica por inmersión en glicerina), la tensión por contracción térmica máxima, la relación de Elmendorf, la resistencia al desgarre rectangular, las variaciones de espesor en la dirección longitudinal y otras propiedades de la película contráctil por calor descrita antes, se pueden lograr usando las composiciones de película preferibles descritas antes y adoptando un procedimiento de producción preferido como se describirá más adelante, en combinación.

20 El espesor de la película de poliéster contráctil por calor de acuerdo con la presente invención no está limitado en particular; sin embargo, el espesor de la película de poliéster contráctil por calor para formar una etiqueta envolvente de una pila puede estar, preferiblemente, en el intervalo de 10 a 200 μm y, más preferiblemente, en el intervalo de 20 a 100 μm .

25 La película de poliéster contráctil por calor de acuerdo con la presente invención se puede obtener fundiendo y extruyendo un material de poliéster descrito antes con una extrusora formando una película no estirada, y sometiendo la película no estirada a un estiramiento biaxial y a un tratamiento térmico por un procedimiento que se describirá más adelante.

30 Cuando se funde y extruye una resina en bruto como materia prima, preferiblemente se puede secar el material de poliéster usando una secadora tal como una secadora tolva, una secadora de pala o una secadora de vacío. El material de poliéster que se debe secar de esta manera pasa luego a la extrusora en la que se funde a una temperatura entre 200°C y 300°C y se extruye como película. En esta etapa de extrusión, se pueden usar cualesquier métodos existentes, incluidos el método de boquilla en T, el método tubular, etc.

35 La hoja de resina fundida obtenida después de la extrusión se enfría luego rápidamente; se puede obtener así una película no estirada. Como procedimiento para enfriar rápidamente la resina fundida se puede adoptar un método para obtener una hoja de resina sustancialmente no orientada por colada de la resina fundida a través de una boquilla sobre un tambor que gira para enfriar rápidamente la resina y solidificarla.

40 Además, la película no estirada así obtenida, se estira en la dirección transversal en condiciones predeterminadas, como se describirá más adelante. Después de ello, se somete preliminarmente a tratamiento térmico y luego se estira en la dirección longitudinal en condiciones predeterminadas, de manera que se puede obtener la película de poliéster contráctil por calor de acuerdo con la presente invención. Posteriormente se presentará una descripción detallada de un método preferido de estiramiento biaxial y de tratamiento térmico para obtener una película de poliéster contráctil por calor de acuerdo con la presente invención, habiendo considerado la diferencia con el estiramiento biaxial y el método de tratamiento térmico para una película convencional de poliéster contráctil por calor.

45 **Procedimiento preferido de estiramiento y tratamiento térmico para la película de poliéster contráctil por calor**

Se produce una película de poliéster contráctil por calor convencional por estiramiento de una película no estirada en una dirección en la que se pretende causar que se contraiga la película. Aunque la película de poliéster contráctil por

calor que se contrae en la dirección longitudinal ha tenido hasta ahora una gran demanda, el procedimiento de no hacer más que estirar una película no estirada en la dirección longitudinal es subproductivo en cuanto a que no se puede producir una película de gran anchura, y es desventajoso en cuanto a que no se puede producir una película que tiene la uniformidad de espesor deseada. Si se adopta el procedimiento de estirar primeramente en la dirección transversal y estirar luego en la dirección longitudinal, desventajosamente, la cuantía de la contracción en la dirección longitudinal podría ser insuficiente y/o podría manifestarse una contracción innecesaria en la dirección transversal. El documento JP 8-244114 A da a conocer un procedimiento para mejorar una propiedad mecánica en la dirección longitudinal, en el que una película no estirada se estira sucesivamente en las direcciones longitudinal, transversal y longitudinal en condiciones predeterminadas; sin embargo, un experimento suplementario realizado con una máquina piloto de los inventores ha demostrado que no se puede obtener una película que tiene una contractilidad suficiente en la dirección longitudinal que es una dirección de contracción principal, y que probablemente se presentarán en el rollo de película producido arrugas en la dirección transversal. Además se ha demostrado que el aumento en la relación de estirado para aumentar la contractilidad en la dirección longitudinal (la relación de estirado en la primera etapa de estirado en la dirección longitudinal o la relación de estirado en la segunda etapa de estirado en la dirección longitudinal) causa muchas roturas en la película en el momento del último estiramiento en la dirección longitudinal, siendo así difícil realizar en régimen continuo una producción estable. Además, la película obtenida en el experimento suplementario antes mencionado tiene una relación alta de contracción natural y por ello se producen arrugas en la dirección longitudinal en el rollo de película producido. Adicionalmente, se ha visto que la película obtenida en el experimento suplementario mencionado tiene una alta relación de contracción térmica en el intervalo de bajas temperaturas (aproximadamente 60°C-80°C) y no es adecuada, por ello, para uso como etiqueta envolvente de una pila.

Los inventores han concluido que el procedimiento de estiramiento en la dirección longitudinal después de estirar biaxialmente en las direcciones longitudinal y transversal, según se describe en el documento JP 8-244114 A es desventajoso para conseguir el propósito de aumentar la cuantía de contracción en la dirección longitudinal y que consecuentemente daría un mejor resultado un procedimiento de estiramiento en la dirección longitudinal simplemente después de estirar en la dirección transversal. Por ello se ha hecho un estudio exhaustivo sobre cómo varían las relaciones de contracción térmica en la dirección longitudinal y la contracción natural de la película de acuerdo con las condiciones de cada etapa del procedimiento de estiramiento adoptando el procedimiento de estiramiento en la dirección longitudinal después de estirar en la dirección transversal (este procedimiento se denominará simplemente en lo que sigue "procedimiento de estiramiento transversal-longitudinal").

Además, los inventores han concebido que el comportamiento de contracción térmica de la película se debe controlar esencialmente por tratamiento térmico realizado después de la operación de estiramiento biaxial con el fin de mantener baja la contracción térmica, en un intervalo de bajas temperaturas (aproximadamente 60°C-80°C) y aumentar la relación de contracción térmica en un intervalo de altas temperaturas (130°C-150°C). y han estudiado a fondo la manera en que el comportamiento de contracción térmica de la película en la dirección longitudinal varía de acuerdo con las condiciones de la etapa de tratamiento térmico final.

Como resultado de ello, se ha demostrado que, como se ha descrito antes, usando una resina de poliéster que comprende tereftalato de etileno como constituyente principal y que contiene al menos un componente monómero (por ejemplo neopentilglicol) capaz de formar un componente amorfo, no siendo el contenido de componente monómero en un componente glicol ni inferior a 1% en moles ni superior a 12% en moles, y adoptando las medidas (1)-(3) en la producción de película por el procedimiento de estiramiento transversal-longitudinal, se puede producir establemente la película en continuo mientras que la relación de contracción en la dirección longitudinal en el intervalo de bajas temperaturas (60°C-80°C) se pueda mantener baja y la relación de contracción en el intervalo de altas temperaturas (130°C-160°C) se puede aumentar. Además se ha demostrado que las medidas que se indican seguidamente dan efectos asociados sorprendentes tales como que la relación de contracción natural de la película se hace menor, la resistencia a tracción de la películas se intensifica y el rollo de película finalmente producido es improbable que forme arrugas. Los inventores han ideado la invención sobre la base de estos hallazgos.

(1) Control de la tensión de contracción después de estirar en la dirección transversal

(2) Interrupción del calentamiento entre el estiramiento en la dirección transversal y el inmediato tratamiento térmico

(3) Tratamiento térmico final después de estirar en la dirección longitudinal

Se describirán seguidamente sucesivamente las medidas indicadas.

(1) Control de la tensión de contracción después de estirar en la dirección transversal

En la producción de película por el procedimiento de estiramiento transversal-longitudinal de acuerdo con la presente invención, la película no estirada se debe necesariamente estirar en la dirección transversal y someter luego a tratamiento térmico (en lo que sigue denominado tratamiento térmico intermedio) a una temperatura igual a o mayor que 90°C, pero no superior a 130°C, durante un período de tiempo igual a o mayor que 1,0 segundos, pero no superior a 10,0 segundos. Mediante este tratamiento térmico intermedio, la película no produce falta de uniformidad

de contracción cuando se convierte en etiqueta. El límite inferior de temperatura en el tratamiento térmico preferiblemente puede ser igual a o mayor que 95°C y, más preferiblemente, igual a o mayor que 100°C. Preferiblemente, el límite superior de la temperatura del tratamiento térmico puede ser igual a o menor que 125°C y, más preferiblemente, igual a o menor que 120°C. Por otra parte, el período de tiempo del tratamiento térmico se debe ajustar dentro de un intervalo mayor que o igual a 1,0 segundos, pero no más largo de 10,0 segundos apropiadamente de acuerdo con la composición del material.

El estiramiento de una película no estirada en la dirección transversal puede realizarse preferiblemente sujetando con clips en un marco de sujeción de manera que la película se estrecha por un factor no inferior a 1,8 ni superior a 6,0 en la dirección transversal, a una temperatura no inferior a Tg ni superior a Tg+40°C. El que la temperatura para estirar sea inferior a Tg será indeseable en cuanto a que durante el estiramiento probablemente se produzca rotura; por otra parte, una temperatura superior a Tg+40°C será indeseable en cuanto a que aparecerían en cuantía inaceptable variaciones del espesor en la dirección transversal. El límite inferior de la temperatura para el estiramiento transversal puede ser, preferiblemente, igual a o mayor que Tg+3°C y, más preferiblemente, igual a o mayor que Tg+6°C. El límite superior de la temperatura para estiramiento transversal puede ser, preferiblemente, igual a o menor que Tg+35°C y, más preferiblemente, igual a o menor que Tg+30°C. El estiramiento en la dirección transversal realizado por un factor inferior a 1,8, desventajosamente, no sólo sería de baja productividad, sino que también probablemente produciría en cuantía indeseable variaciones del espesor en la dirección transversal. Por otra parte, el estiramiento en la dirección transversal realizado por un factor de más de 6,0, desventajosamente, probablemente causaría la rotura durante el estiramiento así como requeriría un equipo a gran escala y enorme energía para la relajación y, por tanto sería de baja productividad. El límite inferior del factor para el estiramiento transversal puede ser preferiblemente de 3,0 o más y, más preferiblemente de 3,5 o más. Preferiblemente, el límite superior del factor para el estiramiento transversal puede ser 5,5 o menos y, más preferiblemente, 5,0 o menos.

(2). Interrupción del calentamiento entre el estiramiento en la dirección transversal y el tratamiento térmico intermedio.

En la producción de película por el procedimiento de estiramiento transversal-longitudinal de acuerdo con la invención descrito antes, esencialmente, al estrechamiento transversal debe seguir el tratamiento térmico intermedio. Entre el estiramiento transversal y el tratamiento térmico intermedio, debe hacerse que la película necesariamente pase a través de una zona intermedia, en la que no se realiza operación activa alguna de calentamiento, durante un tiempo igual o mayor que 0,5 segundos, pero no mayor que 3,0 segundos. Esto es, aunque es preferible a la vista del coste de producción que el estiramiento transversal y el tratamiento térmico intermedio se realicen en el mismo marco de sujeción, es preferible, en la producción de película de acuerdo con la presente invención, que la zona intermedia esté situada entre una zona de estiramiento transversal y una zona de tratamiento térmico en ese marco de sujeción. Además, es preferible que el aire caliente para la zona intermedia desde la zona de estiramiento y de la zona de tratamiento térmico se cierre de tal manera que una hoja rectangular de papel suspendido en la zona intermedia, por la que no pasa la película, no gotee cayendo las gotas sustancialmente directamente en la dirección vertical. Además, en la producción de película de acuerdo con la presente invención es preferible que la película estirada transversalmente sea introducida en la zona intermedia y pase por la zona intermedia en un período de tiempo predeterminado. Un tiempo menor que 0,5 segundos para el paso de la película a través de la zona intermedia puede ser indeseable en cuanto a que el aire caliente en la zona de estiramiento transversal se incorporaría en una corriente que acompaña el paso de la película a través y entraría en la zona de endurecimiento por calor, con el resultado de que sería difícil el control de temperatura para el tratamiento de calor intermedio en la zona de endurecimiento por calor. Por otra parte, 3,0 segundos o aproximadamente 3,0 segundos pueden ser suficientes para que la película pase a través de la zona intermedia, y un período de tiempo más largo puede ser indeseable en cuanto a que tal período de tiempo extra es un derroche de equipo. El límite inferior del tiempo para el paso de la película a través de la zona intermedia puede ser, preferiblemente, no menor que 0,7 segundos y, más preferiblemente, no menor que 0,9 segundos. Preferiblemente, el límite superior para el paso de la película a través de la zona intermedia puede ser no superior a 2,5 segundos y, más preferiblemente, no mayor que 2,0 segundos.

Después de sometida la película al tratamiento por calor intermedio, preferiblemente se puede enfriar a una temperatura igual a o mayor que 30°C, pero no más alta de 70°C. El enfriamiento de la película a una temperatura no más alta de 30°C requeriría desventajosamente un equipo a gran escala y por ello bajaría la productividad. Una temperatura no inferior a 70°C permitiría desventajosamente que las propiedades físicas de la película cambiaran por una tensión o similar aplicada a la misma después de la etapa del marco de sujeción, y por ello dificultaría la manipulación. El límite inferior de la temperatura de la película después del enfriamiento puede ser preferiblemente igual a o mayor que 33°C y, más preferiblemente, igual a o mayor que 36°C. El límite superior de la película puede ser preferiblemente igual a o mayor que 65°C y, más preferiblemente, igual a o menor que 60°C.

En la producción de película por el procedimiento de estiramiento transversal-longitudinal de acuerdo con la presente invención, preferiblemente se pueden trair porciones gruesas (principalmente las porciones sujetas por clips cuando la película se estira transversalmente) en ambos bordes de la película que no han sido suficientemente estiradas transversalmente antes de que la película sometida al tratamiento por calor intermedio se estire en la dirección

longitudinal. Más específicamente, preferiblemente, las porciones localizadas en los bordes izquierdo y derecho de la película y son aproximadamente de 1,1 a 1,3 veces más gruesas que la porción central se trián cortando y eliminando las porciones más gruesas usando un cuchillo u otra herramienta, y sólo la porción central se estira en la dirección longitudinal. Cuando se han triado los bordes de la película como se ha descrito, se puede preferiblemente enfriar la película antes del triado de manera que la temperatura en la superficie de la película no sea superior a 50°C. Enfriando la película de esta manera, el triado se puede realizar sin alterar la cara de corte final. Aunque el triado de los bordes de la película se puede hacer usando un cutter corriente o similar, puede ser preferible el uso de una hoja circular que tiene un borde de corte circunferencial porque el uso de tal hoja circular posibilita evitar que el borde quede localmente desafilado, de manera que la cortadora puede continuar cortando los bordes de la película durante un tiempo largo y no se induciría la rotura cuando la película se estira en la dirección longitudinal. El triado de los bordes de la película antes de estirar en la dirección longitudinal de la manera descrita antes posibilita estirar fácilmente la película una vez curada por calor, uniformemente en la dirección longitudinal, de manera que se puede realizar fácilmente la producción continua y estable de película sin roturas. Además, puede obtenerse fácilmente la película que se contrae mucho en la dirección longitudinal (dirección principal de contracción).

Necesariamente, la película sometida al tratamiento intermedio se debe estirar en la dirección longitudinal con una máquina de estiramiento longitudinal, por un factor no inferior a 1,5 ni superior a 4,0 a una temperatura no inferior a T_g ni superior a $T_g+80^\circ\text{C}$. Si la temperatura de estiramiento es inferior a T_g , el estiramiento puede ser indeseable en cuanto a que se producirá rotura durante el estiramiento; por otra parte, sería indeseable una temperatura superior a $T_g+80^\circ\text{C}$ porque se producirían en cuantía indeseable variaciones de espesor en la dirección longitudinal. El límite inferior de la temperatura para el estiramiento transversal puede ser, preferiblemente, igual a o mayor que $T_g+3^\circ\text{C}$ y, más preferiblemente, igual a o mayor que $T_g+6^\circ\text{C}$. El límite superior de las temperaturas para el estiramiento longitudinal puede ser preferiblemente igual a o menor que $T_g+75^\circ\text{C}$ y, más preferiblemente, igual a o menor que $T_g+70^\circ\text{C}$. Por otra parte, el estiramiento en la dirección longitudinal realizado por un factor inferior a 1,5 desventajosamente no sólo sería de baja productividad, sino que también probablemente produciría en cuantía indeseable variaciones de espesor en la dirección longitudinal. Por otra parte, el estiramiento en la dirección longitudinal realizado por un factor de más de 4,0, desventajosamente causaría probablemente la rotura durante el estrechamiento. El límite inferior del factor para el estiramiento longitudinal puede ser preferiblemente 1,6 o más y, más preferiblemente, 1,8 o más. El límite superior del factor para el estiramiento longitudinal puede ser preferiblemente 3,5 o menos y, más preferiblemente, 3,0 o menos.

(3) Tratamiento térmico final después de estiramiento en la dirección longitudinal

En la producción de película por el procedimiento de estiramiento transversal-longitudinal de acuerdo con la presente invención, después de estirar transversalmente y del posterior tratamiento intermedio, se realiza el estiramiento en la dirección longitudinal, como se ha descrito antes, y luego la película, de la que ambos bordes que miran en las direcciones transversales están sujetos con clips en un marco de sujeción, debe someterse a un tratamiento térmico a una temperatura igual a o mayor que 110°C , pero no superior a 160°C , durante un tiempo igual a o mayor que 1,0 segundos, pero no más largo de 10,0 segundos (denominado en lo que sigue tratamiento térmico final). Por este tratamiento térmico final se puede obtener la película que no se contrae en la dirección longitudinal o la transversal en el intervalo de bajas temperaturas cuando se convierte en una etiqueta envolvente de una pila. El límite inferior de temperatura para el tratamiento térmico final puede ser, preferiblemente, igual a o mayor que 125°C y, más preferiblemente, igual a o mayor que 130°C . El límite superior de la temperatura para el tratamiento térmico final puede ser, preferiblemente, no superior a 145°C y, más preferiblemente, no superior a 140°C . Por otra parte, el período de tiempo para el tratamiento térmico se debe ajustar dentro de un intervalo de más de 1,0 segundos, pero de no más de 10,0 segundos apropiadamente de acuerdo con la composición del material.

No se ha de entender que sólo una cualquiera de las medidas específicas (1)-(3) descritas antes contribuye eficazmente a la baja contractilidad por calor en el intervalo de bajas temperaturas (60°C - 80°C), alta contractilidad por calor en el intervalo de altas temperaturas (130 - 150°C), buenas propiedades mecánicas en la dirección transversal, baja relación de contracción natural, formación de película estable, capacidad de resistir tensiones sin rotura y similares, sino que se ha de entender que la combinación de las medidas (1)-(3) puede conseguir eficazmente la baja contractilidad térmica en el intervalo de bajas temperaturas, alta contractilidad en el intervalo de altas temperaturas, buenas propiedades mecánicas en la dirección transversal, baja relación de contracción natural, formación de película estable, capacidad de resistir tensión sin rotura y similares.

Como se ha descrito antes, la película de poliéster contráctil por calor de acuerdo con la presente invención se produce por el antes mencionado procedimiento de estiramiento transversal-longitudinal; sin embargo, también es posible adoptar un procedimiento de estiramiento que además incluye la(s) etapa(s) de estiramiento en la dirección longitudinal o transversal antes y/o después del estiramiento en la etapa principal de estiramiento transversal-longitudinal, siempre que se puedan aplicar como procedimiento las medidas (1)-(3).

Ejemplos

En lo que sigue la presente invención se demostrará detalladamente mediante ejemplos, pero se tendrá en cuenta

que la presente invención no está limitada a realizaciones específicas que se demuestran en los ejemplos y que, cuando sea apropiado, se pueden hacer modificaciones sin desviarse del espíritu de la presente invención. Las propiedades y composiciones de los materiales usados en los ejemplos y ejemplos comparativos y las condiciones de producción de la película (las condiciones de estiramiento y tratamiento térmico, etc.) de los ejemplos y ejemplos comparativos se muestran en la Tabla 1 y la Tabla 2.

5

Tabla 1

	COMPOSICIÓN, PROPIEDAD, etc. DEL MATERIAL DE RESINA	
	Composición de la resina	Relación total de componente monómero que forma componente amorfo (% moles)
Ejemplo 1	Poliéster 1:Poliéster 2 = 25:75	7,5
Ejemplo 2	Poliéster 1:Poliéster 2 = 25:75	7,5
Ejemplo 3	Poliéster 1:Poliéster 2 = 25:75	7,5
Ejemplo 4	Poliéster 1:Poliéster 2 = 7:93	2,1
Ejemplo 5	Poliéster 1:Poliéster 2 = 33:67	9,9
Ejemplo 6	Poliéster 1:Poliéster 5 = 25:75	7,5
Ej. Comp. 1	Poliéster 3 = 100	0
Ej. Comp. 2	Poliéster 1:Poliéster 2 = 70:30	21
Ej. Comp.3	Poliéster 1:Poliéster 2:Poliéster 4 = 55:35:10	16,5
Ej. Comp.4	Poliéster 1:Poliéster 2 = 25:75	7,5
Ej. Comp.. 5	Poliéster 1:Poliéster 2 = 25:75	7,5

Tabla 2

Ejemplo	Proced. de estiramiento	Condiciones de estiramiento												Relación relajación en direcc. transversal ²
		Estiramiento en la 1ª etapa			Tiempo de paso zona intermedia, segundos	Tratamiento térmico intermedio ¹		Temp. pelíc tras trat. térm interm., °C	Estiramiento en la 2ª etapa			Tratamiento térmico final		
		Direcc estiram	Temp. °C	Relac de estirado		Temp. °C	Tiempo s		Direc estiram	Temp °C	Relac estirado	Temp. °C	Tiempo s	
1	transv-long	transv	85	3,3	1,2	105	6,0	40,0	long	95	2,0	140	5,0	0
2	transv-long	transv	85	3,3	1,2	105	6,0	40,0	long	95	2,0	135	5,0	0
3	transv.long	transv	85	3,7	1,2	105	6,0	40,0	long	95	2,0	130	5,0	0
4	transv.long	transv	85	3,3	1,2	105	6,0	40,0	long	100	2,0	125	5,0	0
5	transv.long	transv	85	3,7	1,2	105	6,0	40,0	long	95	2,0	130	5,0	0
6	transv.long	transv	85	3,3	1,2	105	6,0	40,0	long	95	2,0	140	5,0	0
Comp. 1	long.transv	long	80	3,4	-	-	-	-	transv	150	4,5	235	10,0	3
Comp. 2	transv.long	transv	80	3,7	1,2	105	6,0	40,0	long	75	2,4	115	5,0	15
Comp. 3	longitud.	long.	75	3,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Comp. 4	transv.long	transv	85	3,3	1,2	105	6,0	40,0	long	95	2,0	135	5,0	10
Comp. 5	transv.long	transv	85	3,7	1,2	105	6,0	40,0	long	95	2,0	130	5,0	-10

¹Relación de relajación en la dirección transversal en el tratamiento térmico final.

25 ²Tratamiento térmico intermedio (tratamiento térmico antes del estiramiento en la segunda etapa).

El procedimiento de evaluación de cada película es como sigue.

[Relación de contracción térmica en agua caliente]

30 Se cortó la película en forma cuadrada de 10 cm x 10 cm y se hizo que se contrajera térmicamente por tratamiento en agua caliente a una temperatura predeterminada (80°C)± 0,5°C durante 10 s sin carga aplicada; se midieron las

dimensiones de la película en las direcciones longitudinal y transversal y para cada ejemplo se determinó la contracción térmica aplicando la Ecuación 1. La dirección principal de contracción se asignó a la dirección que tenía la relación de contracción térmica mayor (en todos los Ejemplo 1-6 y los Ejemplos Comparativos 1-5, a sus direcciones longitudinales)

5 [Relación de contracción térmica por inmersión en glicerina]

Se cortó la película en forma cuadrada de 10 cm x 10 cm y se hizo que se contrajera térmicamente por tratamiento en baño de glicerina a $140^{\circ}\text{C} \pm 0,5$ s durante 10 s sin carga aplicada; se midieron las dimensiones de la película en las direcciones longitudinal y transversal y para cada ejemplo se determinó la contracción térmica aplicando la Ecuación 1. La dirección principal de contracción se asignó a la dirección que tenía la relación de contracción térmica mayor (en todos los Ejemplo 1-6 y los Ejemplos Comparativos 1-5, a sus direcciones longitudinales)

10

[Tg (Temperatura de transición vítrea)]

Se calentaron 5 mg de película no estirada para elevar la temperatura de -40°C a 120°C a una velocidad de aumento de la temperatura de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ y se obtuvo una curva endotérmica en este proceso usando un calorímetro diferencial de barrido (Modelo: DSC220) fabricado por Seiko Instruments Inc. La Tg (temperatura de transición vítrea) se fijó en el punto de intersección de las tangentes estiradas antes y después de la inflexión de la curva endotérmica,

15

[Tensión de contracción térmica máxima]

Una muestra de película de tamaño (dimensión longitudinal) x (dirección transversal) = 20 mm x 4 mm se sujetó usando un analizador termomecánico (modelo: TMA-60) fabricado por Shimadzu Corporation, entre un par de amarres (distancia entre los amarres = 10 mm) del analizador, con la dirección longitudinal de la película orientada en la dirección de una línea que se extiende entre los amarres, y se calentó para elevar la temperatura desde la ambiente (aprox. 30°C) a 180°C a una velocidad de aumento de la temperatura de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. A partir del valor mayor de la carga generada en este proceso, se calculó una tensión de contracción por unidad de superficie en la sección transversal de la película y el valor se asignó a la tensión de contracción térmica máxima.

20

[Relación de contracción natural]

La película obtenida se trió a un tamaño de (dimensión de la dirección de contracción principal) x (dimensión de la dirección ortogonal) = 200 mm x 30 mm y se dejó en una atmósfera a $40^{\circ}\text{C}/65\%$ de h.r.; seguidamente se midió la cuantía de contracción en la dirección de contracción principal de la película (la dirección en la que la relación de contracción térmica representa el valor máximo; la dirección longitudinal en los ejemplos 1-6 así como los ejemplos comparativos 1-5) y se calculó una relación de contracción natural aplicando la Ecuación 4.

25

30 [Índice de refracción en la dirección del espesor y la dirección transversal]

Cada película muestra se dejó durante dos horas o más en una atmósfera a 23°C , de 65% de h.r., y seguidamente se midió con un "Abbe Refractometer Model 4T", fabricado por Atago Co., Ltd.

30

[Calidad de contracción acabada]

La película contráctil por calor así obtenida se trió a un tamaño de longitud 105 mm x anchura 40 mm de manera que la longitud se orientara en la dirección longitudinal de la película. Luego se adhirió una cinta de doble cara a una superficie periférica exterior en un extremo superior de una pila R20 y la película así trimada se ciñó en torno a la pila en la cara exterior de la cinta de doble cara como se muestra en la Fig. 1. de manera que uno de los lados más largos de la película se extiende 3 mm más allá del borde de la pila. Se aplicó aire caliente a 200°C (a una velocidad de 10 m/s) durante 10 s a la pila que tenía como envolvente la película, de manera que la película se contrajo. Luego se comprobó visualmente la calidad de la contracción acabada y se puntuó en tres escalas como sigue:

35

O: Casi no se observa pérdida de contracción/pérdida de uniformidad alguna.

Δ: La contracción es insuficiente y significativamente no uniforme

X: Casi no se observa contracción

40

[Resistencia a tracción y tensión de mantenimiento sin rotura]

La película se trió a un tamaño de 10 cm x 10 cm y se puso sobre una esponja. Seguidamente, con un cincel triangular (tamaño del borde: 4,5 mm), se perforó una zona sustancial central de la película puesta sobre la esponja. Cuando se perforó la película, se ajustó el cincel para que la línea que conectaba ambos extremos de la entalla en forma de V quedara alineada con la dirección transversal de la película. Las 20 muestras de película se sometieron al experimento de perforación antes mencionado y se contó (véase Fig. 2) el número de muestras en las que se observó "desgarre en la dirección longitudinal (la dirección ortogonal a la dirección transversal)" en una zona correspondiente al vortex del corte en V formado después de la perforación, de manera que las muestras se

45

50

valoraron en tres escalas como sigue:

O: la relación de presencia de desgarre es inferior a 30%

Δ: la relación de presencia de desgarre no es inferior a 30% pero es inferior a 60%

X: la relación de presencia de desgarre no es inferior a 60%

5 [Resistencia al calor]

La película se trió a un tamaño de 10 cm x 10 cm y la película se puso durante 5 s sobre una placa metálica calentada a 90°C; luego se observó visualmente la superficie de la película y se valoró su estado en dos escalas como sigue:

O: no se observó cambio o rizo, pero no se observó falta de uniformidad alguna

10 X: se observó contracción e irregularidad.

Los poliésteres usados en los Ejemplos y Ejemplos Comparativos son los siguientes:

Poliéster 1: poli(tereftalato de etileno) (viscosidad intrínseca = 0,75 dl/g)

Poliéster 2: poliéster compuesto por 70% en moles de etilenglicol, 30% en moles de neopentilglicol y ácido tereftálico (viscosidad intrínseca = 0,72 dl/g)

15 Poliéster 3: poli(tereftalato de etileno) (viscosidad intrínseca = 0,62 dl/g)

Poliéster 4: poliéster compuesto por 100% en moles de butanodiol y ácido tereftálico (viscosidad intrínseca = 0,72 dl/g)

Poliéster 5: poliéster compuesto por 70% en moles de etilenglicol, 30% en moles de 1,4-ciclohexanodimetanol y ácido tereftálico (viscosidad intrínseca = 0,75 dl/g).

20

[Ejemplo 1]

El poliéster 1 y el poliéster 2 especificados se mezclaron en una relación ponderal de 25:75 y se cargaron en una extrusora. Luego se fundió a 280°C la mezcla de resina, se extruyó con boquilla en T, y se devanó en torno a un rodillo metálico que giraba a una temperatura en la superficie de 30°C enfriándose, de manera que se obtuvo una película no estirada de 200 μm de espesor. En esta etapa, la velocidad operativa (velocidad de rotación del rodillo metálico) de la película no estirada era de aproximadamente 20 m/min, y la Tg de la película no estirada era de 76°C. Luego se introdujo la película no estirada en un marco de sujeción (primer marco) en el que se habían dispuesto contiguamente una zona de estiramiento transversal, una zona intermedia y una zona de tratamiento térmico intermedio. En este marco, la zona intermedia localizada entre la zona de estiramiento transversal y la zona de tratamiento térmico intermedio se configuró de forma que tuviera una longitud de aproximadamente 40 cm. En la zona intermedia se insufló aire caliente de la zona de estiramiento y aire caliente de la zona de tratamiento térmico de manera que una hoja rectangular de papel que pasara a través caería sustancialmente directamente en vertical.

La película no estirada introducida en el marco se calentó preliminarmente hasta que la temperatura alcanzó 90°C, luego se estiró en la dirección transversal a 85°C por un factor de 3,3 en la dirección de estiramiento transversal, se hizo pasar a través de la zona intermedia (tiempo de paso = aprox. 1,2 s), se introdujo luego en la zona de tratamiento térmico intermedio y se sometió en ella a tratamiento térmico a una temperatura de 105°C durante 6,0 s, obteniéndose así una película transversalmente monoaxialmente estirada que tenía un espesor de 60 μm. La temperatura superficial de la película medida inmediatamente después de pasar por la zona de tratamiento térmico intermedio era de aproximadamente 40°C. Seguidamente la película transversalmente monoaxialmente estirada se cortó a lo largo de sus bordes (se triaron porciones aproximadamente 1,2 veces más gruesas que la porción central de la película) para eliminar continuamente las porciones de la película situadas fuera de las líneas por las que se cortó la película, usando un par de dispositivos derecho e izquierdo de triado (compuestos por hojas de corte circulares que tienen bordes circunferenciales) localizados corriente abajo del marco.

Además, la película de la que se triaron los bordes como se ha descrito antes se introdujo en una máquina de estiramiento longitudinal que tenía una pluralidad de rodillos dispuestos continuamente, en la que la película se calentó preliminarmente en un rodillo precalentado hasta que la temperatura alcanzó 80°C y luego se estiró por un factor de 2,0 entre rodillos de estiramiento cuya temperatura superficial se fijó a 95°C. Después de ello, la película longitudinalmente estirada se enfrió con un rodillo de enfriamiento cuya temperatura superficial se fijó a 25°C. La temperatura superficial de la película antes del enfriamiento era de aproximadamente 85°C y la temperatura superficial de la película después del enfriamiento era de aproximadamente 25°C. El tiempo requerido para enfriar desde 70°C a 25°C fue de aproximadamente 1,0 s y la velocidad de enfriamiento de la película de 54°C/s.

Luego se introdujo la película así enfriada en un marco de sujeción (segundo marco). En el segundo marco, la

5 película se sometió a tratamiento térmico en una atmósfera a 140°C durante 5,0 s, mirando ambos bordes en la dirección transversal, sujeta por clips, y luego se enfrió y cortó para eliminar ambos bordes, formándose así continuamente una película de 30 µm de espesor biaxialmente estirada a una longitud predeterminada y se obtuvo un rollo de película compuesto por una película de poliéster contráctil por calor. Las propiedades de la película así obtenida se evaluaron por el procedimiento descrito antes. Los resultados se muestran en la Tabla 3.

[Ejemplo 2]

10 Se aplicó el mismo procedimiento del Ejemplo 1 excepto que la temperatura del tratamiento térmico final en el segundo marco se cambió a 135°C, obteniéndose por devanado un rollo de película de una longitud predeterminada de un espesor de aproximadamente 30 µm estirada biaxialmente (película contráctil por calor). Las propiedades de la película así obtenida se evaluaron por el procedimiento descrito antes. Los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 3.

[Ejemplo 3]

15 Se aplicó el mismo procedimiento del Ejemplo 1, excepto que el factor de estiramiento transversal en el primer marco se cambió a 3,7 y la temperatura para el tratamiento térmico final en el segundo marco se cambió a 130°C, obteniéndose por devanado de una longitud predeterminada un rollo de película de aproximadamente 30 µm de espesor, estirada biaxialmente (película contráctil por calor). Las propiedades de la película así obtenida se evaluaron por el procedimiento descrito antes. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 3.

[Ejemplo 4]

20 Se aplicó el mismo procedimiento del Ejemplo 1, excepto que la relación de mezcla del poliéster 1 y el poliéster 2 a cargar en la extrusora se cambió a la relación ponderal 7:93, el factor de estiramiento transversal en el primer marco se cambió a 3,7, la temperatura de los rodillos de estiramiento para estiramiento longitudinal se cambió a 100°C y la temperatura para el tratamiento térmico final en el segundo marco se cambió a 125°C, obteniéndose por devanado un rollo de película de aproximadamente 30 µm de espesor, de una longitud predeterminada, estirada biaxialmente (película contráctil por calor). La Tg de la película no estirada era de 67°C. Las propiedades de la película así obtenida se evaluaron por el procedimiento descrito antes. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 3.

[Ejemplo 5]

30 Se aplicó el mismo procedimiento del Ejemplo 1, excepto que la relación de mezcla del poliéster 1 y el poliéster 2 a cargar en la extrusora se cambió a la relación ponderal 33:67, el factor de estiramiento transversal en el primer marco se cambió a 3,7 y la temperatura para el tratamiento térmico final en el segundo marco se cambió a 135°C, obteniéndose por devanado rollo de película de aproximadamente 30 µm de espesor, de una longitud predeterminada, estirada biaxialmente (película contráctil por calor). La Tg de la película no estirada era de 68°C. Las propiedades de la película así obtenida se evaluaron por el procedimiento descrito antes. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 3.

[Ejemplo 6]

35 Se aplicó el mismo procedimiento del Ejemplo 1, excepto la relación de mezcla del poliéster 1 y el poliéster 5 a cargar en la extrusora, obteniéndose por giro un rollo de película de aproximadamente 30 µm de espesor de longitud predeterminada, biaxialmente estirada (película contráctil por calor). Las propiedades de la película así obtenida se evaluaron por el procedimiento descrito antes. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 3.

[Ejemplo Comparativo 1]

40 Se obtuvo una película no estirada de la misma manera que el Ejemplo 1, excepto que el material a cargar en la extrusora se cambió al Poliéster 3 mencionado antes (la Tg de la película no estirada era de 75°C). La película no estirada así obtenida se introdujo en la máquina de estiramiento longitudinal, en la que la película se calentó preliminarmente sobre un rodillo precalentado hasta que la temperatura de la película alcanzó los 70°C, y luego se estiró por un factor de 3,4 entre los rodillos de estiramiento cuya temperatura se fijó a 80°C. Después de ello, la película longitudinalmente estirada se introdujo en un marco en el que había una zona de estiramiento transversal y una zona de calentamiento térmico; en él se calentó preliminarmente la película hasta que la temperatura de la película alcanzó los 100°C; luego se estiró en la dirección transversal a 150°C por un factor de 4,5 en la zona de estiramiento transversal y seguidamente se sometió a tratamiento térmico a 235°C durante 10,0 s mientras que se relajaba 3% en la dirección transversal, obteniéndose por devanado de una longitud predeterminada una película de aproximadamente 30 µm de espesor biaxialmente estirada (película contráctil por calor). Las propiedades de la película así obtenida se evaluaron por el procedimiento descrito antes. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 3.

[Ejemplo Comparativo 2]

Se preparó un rollo de película por devanado de una longitud predeterminada de una película de aproximadamente

30 µm de espesor, estirada biaxialmente (película contráctil por calor) por el mismo procedimiento del Ejemplo 1, excepto que la relación de mezcla del poliéster 1 y el poliéster 2 a cargar en la extrusora se cambió a la relación ponderal 70:30, la temperatura de estiramiento transversal y el factor de estiramiento transversal en el primer marco se cambiaron a 80°C y 3,7, respectivamente, la temperatura de estiramiento longitudinal y el factor de estiramiento longitudinal en la máquina de estiramiento longitudinal se cambiaron a 75°C y 2,4, respectivamente, relajándose la película en 10% en la dirección transversal en la zona de tratamiento intermedio, y la temperatura del tratamiento térmico final en el segundo marco se cambió a 115°C (la Tg de la película no estirada era 75°C). Las propiedades de la película así obtenida se evaluaron por el procedimiento descrito antes. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 3.

[Ejemplo Comparativo 3]

Se obtuvo por el mismo procedimiento del Ejemplo 1 una película no estirada de 90 µm (la Tg de la película no estirada era 70°C), excepto que los materiales a cargar en la extrusora se cambiaron a una mezcla de poliéster 1, poliéster 2 y poliéster 4 en una relación ponderal de 55:35:10. La película no estirada así obtenida se introdujo en la máquina de estiramiento longitudinal en la que película primeramente se calentó sobre un rodillo de precalentamiento hasta que su temperatura alcanzó los 70°C y luego se estiró por un factor de 3,0 entre los rodillos de estiramiento, cuya temperatura superficial se fijó a 85°C, obteniéndose así un rollo de película por devanado una longitud predeterminada de una película de aproximadamente 30 µm de espesor biaxialmente estirada (película contráctil por calor). Las propiedades de la película así obtenida se evaluaron por el procedimiento descrito antes. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 3.

[Ejemplo comparativo 4]

Excepto que cuando una película longitudinalmente estirada obtenida por el mismo procedimiento del Ejemplo 1 se introdujo en el segundo marco para someter en él la película a un tratamiento térmico final, la película se relajó en la dirección transversal en 10%, se aplicó el mismo procedimiento del Ejemplo 1, obteniéndose por devanado un rollo de película de una longitud predeterminada de aproximadamente 30 µm de espesor estirada biaxialmente (película contráctil por calor). Las propiedades de la película así obtenida se evaluaron por el procedimiento descrito antes. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 3.

[Ejemplo Comparativo 5]

Excepto que cuando una película longitudinalmente estirada obtenida por el mismo procedimiento del Ejemplo 1 se introdujo en el segundo marco para someter en él la película a un tratamiento térmico final, la película se estiró en la dirección transversal por un factor de 1,1, se aplicó el mismo procedimiento del Ejemplo 1, obteniéndose por devanado de una película de longitud predeterminada un rollo de película de aproximadamente 30 µm de espesor estirada biaxialmente (película contráctil por calor). Las propiedades de la película así obtenida se evaluaron por el procedimiento descrito antes. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3

	Propiedades de la película contráctil por calor										
	Relación de contracción térmica en agua caliente a 80°C, %		Relación de contracción térmica por inmersión en glicerina a 140°C, %		Índice de refracción		Tensión contracc térmica máxima, MPa	Relación de contrac. natural, %	Resisten- cia a tracción	Resisten- cia al calor	Calidad de acabado final
	Direcc de contrac. principal	Direcc. ortogonal	Direcc de contrac. principal	Direcc. ortogonal	Direcc de contrac. principal	Direcc. ortogonal*					
Ejemplo1	1,0	0,3	35,0	2,0	1,614	1,639	7,3	0,3	O	O	O
Ejemplo 2	1,0	0,3	40,0	0	1,610	1,635	8,5	0,3	O	O	O
Ejemplo 3	1,8	0,5	45,0	1,0	1,609	1,635	7,8	0,3	O	O	O
Ejemplo 4	1,0	0,3	38,0	0	1,620	1,645	11,0	0,3	O	O	O
Ejemplo 5	3,0	0,5	40,0	0	1,607	1,623	6,5	0,3	O	O	O
Ejemplo 6	1,0	0,3	34,0	4,0	1,619	1,650	5,8	0,3	O	O	O
Ej. comp.1	0	0	1,0	0	1,636	1,685	-	0,1	O	O	X
Ej. comp. 2	17	-2	43,0	1,0	1,577	1,577	-	0,5	O	X	-
Ej. comp.3	20	1,0	67,0	8,0	1,630	1,561	-	0,5	X	X	-
Ej.comp. 4	1,0	0,3	36,0	-6,0	1,614	1,634	8,1	0,3	O	O	X
Ej.comp. 5	1,0	0,5	36,0	12,0	1,612	1,642	8,6	0,3	O	O	X

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

Como resulta evidente en la Tabla 3, las películas obtenidas en los Ejemplos 1-6 presentaron una alta relación de contracción térmica en el intervalo de altas temperaturas (la relación de contracción térmica por inmersión en glicerina), independientemente de una baja relación de contracción térmica en el intervalo de bajas temperaturas (la

5 relación de contracción térmica por inmersión en agua caliente), y eran sobresalientes en cuanto a la calidad de la contracción acabada. Además, las películas de poliéster contráctiles por calor de los Ejemplos 1-6 presentaban una pequeña relación de contracción natural, no causaron arrugas en los rollos de películas producidos a partir de ellas y resistieron bien la tensión sin romperse. En síntesis, las películas de poliéster contráctiles por calor obtenidas en los Ejemplos 1-6 marcaron el alto nivel de calidad requerido para etiquetas envolventes de una pila, y por ello eran de gran utilidad práctica.

10 A diferencia, la película contráctil por calor (película estirada longitudinalmente y transversalmente) obtenida en el Ejemplo Comparativo 1, tenía una baja relación de contracción térmica en el intervalo de altas temperaturas y por ello era de inferior calidad de contracción acabada. La película de poliéster contráctil por calor obtenida en el Ejemplo Comparativo 2 tenía una alta relación de contracción térmica en el intervalo de bajas temperaturas y, por tanto baja resistencia al calor. Por otra parte, la película de poliéster contráctil por calor obtenida en el Ejemplo 3 tenía una relación baja de contracción térmica en el intervalo de bajas temperaturas y, por tanto, su resistencia a tracción era insuficiente. Además, la película de poliéster contráctil por calor obtenida en el Ejemplo Comparativo 4 tenía una relación de contracción térmica demasiado baja en la dirección ortogonal en el intervalo de altas temperaturas, y la película de poliéster contráctil por calor obtenida en el Ejemplo Comparativo 5 tenía una relación de contracción térmica demasiado alta en la dirección ortogonal en el intervalo de altas temperaturas y, consecuentemente, ambas eran de inferior calidad en cuanto a la contracción acabada. En resumen, las películas de poliéster contráctiles por calor obtenidas en los Ejemplos Comparativos 1-5 prácticamente no eran adecuadas para uso como etiqueta envolvente de una pila.

20 **Aplicabilidad industrial**

La película de poliéster contráctil por calor de acuerdo con la presente invención posee excelentes propiedades de procesamiento según se ha descrito en lo anterior y, por tanto, es adecuada para uso como etiqueta envolvente de una pila o en aplicaciones similares.

Breve descripción de los dibujos

25 La Fig. 1 es una ilustración explicativa de una película de muestra enrollada en torno a la superficie exterior del borde de arriba de una pila, preparada para evaluar la calidad de contracción acabada.

La Fig. 2 es una ilustración explicativa de una películas de muestra que tiene un "desgarre en la dirección longitudinal", al evaluar la resistencia a tracción para resistir la tensión sin rotura.

30

REIVINDICACIONES

- 5 1. Una película de poliéster contráctil por calor hecha de una resina de poliéster que comprende tereftalato de etileno como constituyente principal y que contiene al menos un componente monómero capaz de formar un componente amorfo como un componente glicol, que no es ni menos de 1% en moles ni más de 12% en moles, película de poliéster contráctil por calor conformada para que se extienda longitudinalmente con una cierta dimensión transversal que tiene una dirección de contracción principal que está en su dirección longitudinal principal, y que satisface los siguientes requerimientos (1)-(3):
- 10 (1) una relación de contracción en agua caliente en la dirección longitudinal que es igual a o mayor que 0% pero no superior a 5% cuando la película de poliéster contráctil por calor se pone en agua caliente a 80°C durante 10 segundos;
- (2) una relación de contracción en dirección longitudinal que es igual a o mayor que 30% pero no superior a 50% cuando la película de poliéster contráctil por calor se pone en un baño de glicerina calentado a 140°C durante 10 segundos; y
- 15 (3) una relación de contracción en la dirección transversal ortogonal a la dirección longitudinal que es igual a o mayor que -5% pero no superior a 10% cuando la película de poliéster contráctil por calor se pone en un baño de glicerina calentado a 140°C durante 10 segundos.
2. La película de poliéster contráctil por calor de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el componente monómero capaz de formar un componente amorfo contienen al menos uno de neopentilglicol, 1,4-ciclohexanodimetanol y ácido isoftálico.
- 20 3. La película de poliéster contráctil por calor de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el índice de refracción en la dirección longitudinal es igual a o mayor que 1.600 pero no superior a 1.630, y el índice de refracción en la dirección transversal es igual a o mayor que 1.620, pero no superior a 1.650.
4. La película de poliéster contráctil por calor de acuerdo con la reivindicación 1, en la que una tensión de contracción térmica máxima que actúa en la dirección longitudinal que responde al calentamiento de 30°C a 150°C es igual a o mayor que 2,5 MPa, pero no superior a 20,0 MPa.
- 25 5. La película de poliéster contráctil por calor de acuerdo con la reivindicación 1, en la que la relación de contracción natural después de envejecimiento durante 700 horas o un período de tiempo mayor en una atmósfera a 40°C/65% de h.r. es igual a o mayor que 0,055, pero no superior a 1,5%.
- 30 6. Un procedimiento para producir en régimen continuo la película de poliéster contráctil por calor de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-5, procedimiento que comprende:
- estirar una película no estirada, cuyos ambos bordes en las direcciones transversales están sujetos por clips en un marco de sujeción, en no menos de 1,8 veces ni en más de 6,0 veces en la dirección transversal a una temperatura no inferior a Tg ni superior a Tg+40°C; luego, hacer pasar la película a través de una zona intermedia en la que no se realiza operación activa alguna de calentamiento; someter la película a un tratamiento térmico a una temperatura igual a o mayor que 90°C pero no superior a 130°C durante un período de tiempo igual a o mayor que 1,0 segundos pero no superior a 10,0 segundos; después de ello, enfriar la película hasta que la temperatura de su superficie caiga a una temperatura igual a o mayor que 30°C pero no superior a 70°C, triar porciones en ambos bordes de la película que miran en la dirección transversal y sujeta con clips; luego, estirar la película por un factor no inferior a 1,5 ni superior a 4,0 en la dirección longitudinal a una temperatura no inferior a Tg ni superior a Tg+80°C, y después de ello, someter la película, cuyos ambos bordes que miran en la dirección transversal se sujetan con clips en un marco de sujeción, a un tratamiento térmico a una temperatura igual a o mayor que 110°C pero no superior a 160°C durante un período de tiempo igual a o mayor que 1,0 segundos pero no superior a 10,0 segundos.
- 45

FIG.1

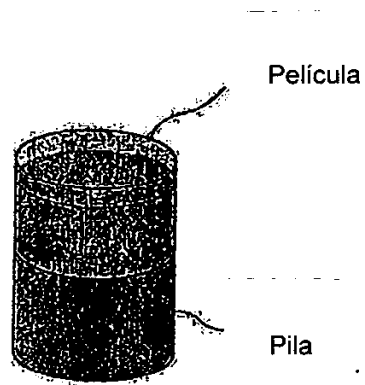
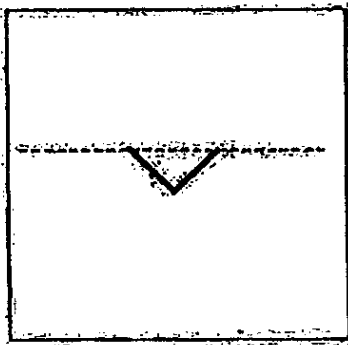
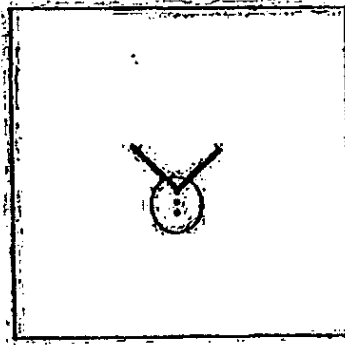


FIG.2

Perforación con cincel



Corte



Dirección transversal

