

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 557 053**

51 Int. Cl.:

B29C 61/06 (2006.01)

C08J 5/18 (2006.01)

G09F 3/04 (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: **23.07.2013 E 13822644 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.12.2015 EP 2792469**

54 Título: **Película de poliéster termorretráctil y cuerpo de embalaje**

30 Prioridad:

26.07.2012 JP 2012166345

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

21.01.2016

73 Titular/es:

**TOYOBO CO., LTD. (100.0%)
2-8 Dojima Hama 2-chome Kita-ku
Osaka-shi Osaka 530-8230, JP**

72 Inventor/es:

**HARUTA, MASAYUKI y
MUKOYAMA, YUKINOBU**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 557 053 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 cuerpo de embalaje

Campo técnico

5 La presente invención se refiere a una película de poliéster termorretráctil y a aplicaciones de etiqueta apropiada para envases

Antecedentes de la técnica

10 Recientemente, en aplicaciones tales como duplicado de etiqueta de envase como protección de una botella de vidrio y una botella de PET, etc. y exposición de artículos, sellado de tapones y envase de acumulación, se han usado extensamente películas estiradas (denominadas películas termorretráctiles) compuestas de una resina de poli(cloruro de vinilo), una resina de poliestireno, una resina de polietileno o similares. De estas películas termorretráctiles, una película de poli(cloruro de vinilo) tiene problemas de que la resistencia térmica es baja, y genera cloruro de hidrógeno gaseoso en la incineración y produce dioxina. Una película de poliestireno tiene los problemas de que es inferior en resistencia química, así como de que se necesita una tinta con una composición especial para usarla en impresión, requiere incineración a alta temperatura y genera mucho humo negro
15 acompañado de un olor anormal. Por lo tanto, como una etiqueta contráctil, se ha usado ampliamente una película termorretráctil basada en poliéster que tiene alta resistencia térmica, es fácil de incinerar, y tiene excelente resistencia química, y la cantidad de uso tiende a incrementarse siendo acompañada de un incremento del volumen de producción de recipientes de PET.

20 Como película de poliéster termorretráctil, se ha utilizado hasta ahora una a la que se permite contraer enormemente en la dirección transversal. Aunque la película de poliéster termorretráctil en la que la dirección transversal es la principal dirección de contracción se ha sometido a estirado con una alta relación en la dirección transversal para permitir que se desarrollen las propiedades de contracción en la dirección transversal, con respecto a la dirección longitudinal ortogonal a la principal dirección de contracción, ha habido muchos casos en los que la película se somete solo a estirado con una baja relación y hay también un caso en el que la película no se somete a estirado.
25 Tal película sometida a estirado con una baja relación en la dirección longitudinal y una película sometida a estirado solo en la dirección transversal tiene un inconveniente de que la resistencia mecánica en la dirección longitudinal es pobre.

30 Además, como película termorretráctil, se utiliza generalmente una película que se contrae enormemente en la dirección transversal en cuanto a manejabilidad en la producción de etiquetas. Por consiguiente, la película de poliéster termorretráctil convencional se ha producido estirando a una alta relación en la dirección transversal para exhibir una fuerza de contracción suficiente en la dirección transversal en el calentamiento.

35 A propósito, es deseable que una película termorretráctil tenga propiedades de contracción térmica tales que la contracción se incremente suavemente con una elevación de temperatura. En el caso en el que la fuerza de contracción se incrementa rápidamente al calentar, dado que la velocidad de contracción es demasiado alta, en el momento de permitir que una etiqueta con la que se cubre una botella de PET o similares se contraiga en un túnel de vapor, ocurren problemas tales como distorsión y salto (permitiendo que la etiqueta se desplace hacia arriba). Por este motivo, se ha realizado una investigación de las condiciones de producción de modo que la contracción se incremente suavemente con una elevación de temperatura.

40 El documento WO2011/114934 describe una película de PET termorretráctil obtenida con una sola etapa de relajación.

45 Por ejemplo el Documento 1 no de patente describe que se puede producir una película en la que la contracción se incrementa suavemente con una elevación de temperatura (la velocidad de contracción es baja) permitiendo que la temperatura de estirado en la dirección transversal sea alta y permitiendo que la orientación en la dirección de contracción se reduzca o permitiendo que la temperatura de tratamiento térmico después del estirado en la dirección transversal sea alta, permitiendo que se fije la orientación en la principal dirección de contracción y permitiendo que se reduzca la contracción en el lado de baja temperatura.

50 Sin embargo, aunque es posible permitir que la velocidad de contracción sea baja por el método de producción descrito en el Documento 1 no de patente, la tensión de contracción se reduce al mismo tiempo, y por lo tanto en el caso en el que la película se use como una etiqueta para una botella de PET o similares, se genera distensión de la etiqueta después de la contracción y similares y esto no es preferido incluso desde los puntos de vista del rendimiento y del aspecto.

55 Por otra parte, el presente solicitante ha continuado consistentemente el desarrollo de una película de poliestireno termorretráctil y ha publicado varias técnicas. Por ejemplo, el Documento 1 de patente describe una película de poliéster termorretráctil satisfactoria en capacidad de abertura por perforación. Sin embargo, no hay pausa en las demandas de los usuarios, y se ha deseado una película de poliéster termorretráctil adicionalmente excelente en propiedades de acabado de contracción.

Documento de la técnica anterior

Documento de patente

Documento 1 de patente: Publicación internacional No. 2010/137240

5 Documento 1 no de patente: Kiyomi UENOMACHI, "Shrinkage property control of heat-shrinkable polyester film", Seikeikakou, Vol. 6, No. 10, (1994), p. 679-682.

Sumario de la invención

Problemas a resolver por la invención

10 Un objetivo de la presente invención es resolver los anteriores problemas y proporcionar una película de poliéster termorretráctil en la que la velocidad de contracción sea baja, la contracción se incremente suavemente con una elevación de temperatura, se incremente la tensión de contracción, y además, se obtengan excelentes propiedades de acabado de contracción.

Medios para resolver el problema

15 La presente invención para resolver los anteriores problemas, una película de poliéster termorretráctil, que tiene una relación A1/A2 de una absorbancia A1 a 1340 cm^{-1} a una absorbancia A2 a 1410 cm^{-1} obtenida cuando se mide por un método de ATR-FTIR polarizada de no menos de 0,65 y no más de 0,9 en la principal dirección de contracción de la película y de no menos de 0,45 y no más de 0,75 en la dirección ortogonal a la principal dirección de contracción, y una contracción térmica en agua caliente obtenida cuando se sumerge en agua caliente a 90°C durante 10 segundos de no menos de 40% y no más de 60% en la principal dirección de contracción de la película y de no menos de 0% y no más de 12% en la dirección ortogonal a la principal dirección de contracción.

20 La película de poliéster termorretráctil preferentemente tiene una máxima tensión de contracción en la principal dirección de contracción de la película obtenida cuando se mide con aire caliente a 90°C de no menos de 7 MPa y no más de 14 MPa, y una tensión de contracción al final de 30 segundos después del inicio de la medida de no menos del 60% y no más del 100% de la máxima tensión de contracción.

25 La película de poliéster termorretráctil preferentemente tiene un valor absoluto $|\Delta_{90-80}-\Delta_{80-70}|$ de la diferencia entre una diferencia Δ_{90-80} entre una contracción en agua caliente a 90°C y una contracción en agua caliente a 80°C y una diferencia Δ_{80-70} entre una contracción en agua caliente a 80°C y una contracción en agua caliente a 70°C obtenida cuando se sumerge en agua caliente a cada una de las temperaturas de 90°C , 80°C y 70°C durante 10 segundos y medida en la principal dirección de contracción de no más de 5%, una resistencia al desgarro en ángulo recto por unidad de grosor en la dirección ortogonal a la principal dirección de contracción después de ser contraída el 10% en la principal dirección de contracción en agua caliente a 80°C de no menos de 180 N/mm y no más de 310 M/mm, y una resistencia a la rotura por tracción en la dirección ortogonal a la principal dirección de contracción de no menos de 90 MPa y no más de 220 MPa.

35 La presente invención comprende un cuerpo de envase, que comprende una etiqueta preparada de la película de poliéster termorretráctil provista de una perforación o una muesca, siendo formada al etiqueta permitiendo cubrir por lo menos una parte de la periferia exterior de un objeto a envasar y a continuación contraer por calor.

Efectos de la invención

40 La película de poliéster termorretráctil según la presente invención muestra que la contracción se incrementa suavemente en la dirección transversal que es la principal dirección de contracción con una elevación de la temperatura (la velocidad de contracción en baja), y la resistencia mecánica en la dirección longitudinal ortogonal a la dirección transversal es alta, y por lo tanto la película se puede montar muy eficientemente en un corto tiempo sobre un recipiente tal como una botella cuando se usa como una etiqueta para una botella de PET o similares, y se puede desarrollar un acabado satisfactorio con extremadamente reducidas arrugas e insuficiente contracción cuando se deja contraer por calor. Además, dado que la resistencia de la película es alta, la película es satisfactoria en propiedades de procesado en el momento de realizar procesado de impresión y procesado de tubos.

45 Además, dado que la velocidad de atenuación de la tensión de contracción es baja y la tensión de contracción al final de 30 segundos después del inicio de la contracción es alta, la película es satisfactoria en seguibilidad incluso cuando un recipiente se expande con el calor en el momento del calentamiento en un procedimiento de montaje de la etiqueta, apenas se genera distensión de la etiqueta, y se puede obtener un aspecto satisfactorio. Además, la capacidad de abertura por perforación que tiene la etiqueta es satisfactoria, y es posible cortar a la perfección la película a lo largo de la perforación desde el comienzo del desgarro hasta la finalización del desgarro en el momento de abrir la etiqueta.

Además, dado que la película de poliéster termorretráctil según la presente invención es una película producida siendo biaxialmente estirada longitudinal y lateralmente, la película se puede producir muy eficientemente. Además, con respecto a la película de poliéster termorretráctil según la presente invención, la fuerza adhesiva en el momento

de dejar que se unan conjuntamente por medio de un disolvente las superficies frontal y posterior (o dos superficies frontales o posteriores) es extremadamente alta, y la película se puede usar apropiadamente para varias etiquetas de cubierta y similares incluyendo una etiqueta para una botella de PET y similares.

- 5 A continuación, un envase envasado con una etiqueta obtenida de la película de poliéster termorretráctil según la presente invención tiene un bonito aspecto.

Breve descripción de los dibujos

La Fig. 1 es una ilustración explicativa que muestra una forma de una muestra de ensayo para la medida de la resistencia al desgarro en ángulo recto (Con respecto a esto, la unidad de la longitud de cada porción de la muestra de ensayo en la Figura es mm, y R denota el radio).

- 10 La Fig.2 muestra las curvas de tensión de contracción de las películas en el Ejemplo 1 y Ejemplo comparativo 1.

Modo llevar a cabo la invención

- 15 El poliéster usado en la película de poliéster termorretráctil de la presente invención es un poliéster cuyo principal constituyente es tereftalato de etileno. La unidad de tereftalato de etileno es 50% en moles o más, preferentemente 60% en moles o más en la unidad constituyente de 100% en moles. Otros componentes de ácido dicarboxílico constituyentes del poliéster de la presente invención pueden incluir ácidos dicarboxílicos aromáticos tales como ácido isoftálico, ácido naftalenodicarboxílico y ácido orto-ftálico; ácidos dicarboxílicos alifáticos tales como ácido adípico, ácido azelaico, ácido sebácico y ácido decanodicarboxílico; y ácido dicarboxílico alicíclico.

- 20 En el caso de contener los ácidos dicarboxílicos alifáticos (por ejemplo, ácido adípico, ácido sebácico y ácido decanodicarboxílico etc.), el contenido es preferentemente menor de 3% en moles. Una película de poliéster termorretráctil obtenida usando un poliéster que contiene 3% en moles o más de estos ácidos dicarboxílicos alifáticos es insuficiente en rigidez de la película en unión a alta velocidad.

Además, es preferible que no contenga ácidos carboxílicos polibásicos, tribásicos o más (por ejemplo, ácido trimelítico, ácido piromelítico y sus anhídridos, etc.). Una película de poliéster termorretráctil obtenida usando un poliéster que contiene estos ácidos carboxílicos polibásicos es difícil que consiga una necesaria alta contracción.

- 25 Los componentes de diol que constituyen el poliéster incluyen 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.

- 30 El poliéster usado en la presente invención es preferentemente un poliéster que contiene un tipo o más 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 y hexanodiol, etc.) y que se ajusta a un punto de transición vítrea (T_g) de 60 a 80°C.

- 35 Además, el poliéster tiene 13% en moles o más de la suma de por lo menos un monómero capaz de formar un componente amorfo en 100% en moles del componente de alcohol polihidroxiado o en 100% en moles del componente de ácido carboxílico polibásico en la resina de poliéster total, más preferentemente 14% en moles o más, más preferentemente 15% más en moles o más, y particular y preferentemente 16% en moles o más. Un límite superior de la suma de por lo menos un monómero capaz de formar un componente amorfo no está limitado en particular, pero el límite superior es preferentemente 30% en moles o menos.

- 40 Como un monómero capaz de formar un componente amorfo, por ejemplo, se pueden listar neopentilglicol, 1,4-ciclohexanodimetanol, ácido isoftálico, ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico, ácido 2,6-naftalenodicarboxílico, 2,2-di-1,3-propanodiol, 2-n-butyl-2-etil-1,3-propanodiol, 2,2-isopropil-1,3-propanodiol, 2,2-di-n-butyl-1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol y hexanodiol, y entre estos, se usa preferentemente neopentilglicol, 1,4-ciclohexanodimetanol o ácido isoftálico.

- 45 En un poliéster usado en la película de poliéster termorretráctil de la presente invención, es preferible que no contenga dioles que tienen 8 o más átomos de carbono (por ejemplo, octanodiol etc.) o alcoholes polihidroxiados, trihidroxilados o más (por ejemplo, trimetilolpropano, trimetiletoletano, glicerina, diglicerina etc.). Una película de poliéster termorretráctil obtenida usando poliéster que contiene estos dioles o alcoholes polihidroxiados es difícil que consiga una necesaria alta contracción. Además, en el poliéster, es preferible que no contenga dietilenglicol, trietilenglicol y polietilenglicol en la medida de lo posible.

- 50 A una resina para formar la película de poliéster termorretráctil de la presente invención, según las necesidades, se pueden añadir varios aditivos, tales como ceras, un antioxidante, un agente antiestático, un agente de nucleación de cristales, un agente reductor de la viscosidad, un estabilizante térmico, un pigmento para colorear, un agente de protección del color, y un absorbente de ultravioleta.

Añadiendo partículas finas como lubricante a una resina para formar la película de poliéster termorretráctil de la presente invención, es preferible para hacer mejor la trabajabilidad (deslizamiento) de la película. Las partículas

finas se pueden seleccionar arbitrariamente, por ejemplo, en forma de partículas finas inorgánicas y se pueden listar, sílice, alúmina, dióxido de titanio, carbonato de calcio, caolín, sulfato de bario y similares. Como partículas finas orgánicas, por ejemplo, se puede listar una partícula de resina acrílica, una partícula de resina de melamina, una partícula de resina de silicona, una partícula de poliestireno reticulado y similares. El diámetro medio de partícula de las partículas finas se encuentra en un intervalo de 0,05 a 3,0 μm (cuando se mide por medio de un contador Coulter), y se puede seleccionar adecuadamente según las necesidades.

Como un método para mezclar las partículas descritas anteriormente en una resina para formar la película de poliéster termorretráctil, por ejemplo, se pueden añadir en una etapa arbitraria en la producción de la resina de poliéster, pero se añaden preferentemente en una etapa de esterificación, o en una etapa antes del inicio de la reacción de policondensación después de la finalización de la reacción de intercambio de éster en forma de suspensión dispersa en etilenglicol etc., seguido de llevar a cabo la reacción de policondensación. Además, también se lleva a cabo preferentemente por un método en el que la suspensión de partículas dispersas en etilenglicol, agua o similares y las materias primas de la resina de poliéster se mezclan usando un extrusor de amasado con una ventilación, o un método en el que las partículas secas y las materias prima de la resina de poliéster se mezclan usando un extrusor de amasado.

También es posible efectuar tratamiento de corona, tratamiento de revestimiento, tratamiento de marco, etc. en la película de poliéster termorretráctil de la presente invención para mejorar la adhesividad de la superficie de la película.

Con respecto a la película de poliéster termorretráctil según la presente invención, la relación A1/A2 de una absorbancia A1 a 1340 cm^{-1} a A2 a 1410 cm^{-1} obtenida cuando se mide por el método ATR-FTIR polarizada (de aquí en adelante, se puede denominar simplemente relación de absorbancia) necesita ser no menos de 0,65 y no más de 0,9 en la principal dirección de contracción (de aquí en adelante, la dirección transversal) de la película y no menos de 0,45 y no más de 0,75 en la dirección ortogonal a la principal dirección de contracción (de aquí en adelante, la dirección longitudinal).

La relación de absorbancia representa la relación de conformación trans de la orientación molecular. Hasta ahora se ha considerado que la orientación amorfa relacionada con la contracción está afectada por la relación de conformación gauche. Sin embargo, en el Documento 1 no de patente descrito anteriormente, no hay casi ningún cambio en la relación de conformación gauche incluso cuando las condiciones de formación de la película se modifican para cambiar la contracción, y una relación que se cambia por la modificación de las condiciones de formación de la película es la relación de conformación trans. La película termorretráctil descrita en el Documento 1 no de patente es una película estirada uniaxialmente estirada sólo en la dirección transversal, que es la dirección principal de contracción, y no es una película que satisfaga varias propiedades requeridas para la película de poliéster termorretráctil. Como tal, los presentes inventores han centrado su atención en la orientación molecular (la relación de conformación trans) en una película estirada en dos direcciones axiales de la dirección longitudinal (dirección MD) y la dirección transversal (dirección TD), y han realizado estudios sobre la relación de conformación trans de la dirección longitudinal y la dirección transversal para determinar qué tipo de orientación molecular es la orientación molecular que exhibe propiedades de contracción térmica apropiadas. De este modo, se ha completado la presente invención.

Es decir, los presentes inventores han obtenido resultados experimentales de que el cambio en la relación de conformación trans está relacionado con la contracción permitiendo que se modifique la temperatura de estirado y similares. Por consiguiente, se considera que una relación que representa la orientación molecular relacionada con la contracción térmica es la relación de conformación trans. Se considera que la conformación trans representa el estado de las cadenas moleculares entrelazadas, y cuando la relación de conformación trans es alta, el grado de entrelazamiento de las cadenas moleculares es también alto. En el Documento 1 no patente, se considera que la facilidad de contracción varía con la diferencia de la estructura de la cadena molecular (la longitud del isómero rotacional) en el caso en el que se usa como materia prima poliéster preparado con monómeros amorfos. Por esta razón, cuando el grado de entrelazamiento de las cadenas moleculares que permitía fácilmente la contracción es alto, aplicando suficiente calor para aflojar el entrelazamiento, se permite que el entrelazamiento de las cadenas moleculares se relaje y se reduzca su grado (el cambio en las cadenas moleculares se vuelve grande) y se considera que la contracción también se vuelve alta.

Además, en el Documento 1 no de patente, la relación de absorbancia de la conformación trans se determina a partir de una relación de 795 cm^{-1} y 975 cm^{-1} . Sin embargo, también hay varias otras absorbancias que se pueden emplear para medir la relación de conformación trans. En la presente invención, como resultado de la determinación de un índice de conformación trans a partir de una pluralidad de relaciones de absorbancia con referencia al documento {Atlas of polymer and plastic analysis: Vch Verlagsgesellschaft mbH, 370 (1991)}, dado que la relación de absorbancia A1/A2 de 1340 cm^{-1} y 1410 cm^{-1} tiene la mayor diferencia entre los valores, la relación de conformación trans se determina a partir de esta relación de absorbancia. Es decir, en la presente invención, esta relación de absorbancia A1/A2 se define como la relación de conformación trans.

En la dirección transversal de la película, la relación de absorbancia necesita caer dentro del intervalo de 0,65 a 0,9. Dado que la orientación molecular se vuelve alta cuando la relación de absorbancia en la dirección transversal de la

película es menor de 0,65, no es preferida debido a que se reduce la contracción a 90°C. La relación de absorbancia es más preferentemente no menos que 0,67, y aún más preferentemente no menos que 0,69. Por el contrario, dado que la orientación molecular se vuelve demasiado alta cuando la relación de absorbancia en el dirección transversal de la película es más de 0,9, la velocidad de contracción se vuelve alta (no se contrae suavemente) y se generan fácilmente arrugas y deformaciones en la etiqueta después de la contracción. La relación de absorbancia en la dirección transversal es más preferentemente no más de 0,88, y aún más preferentemente no más de 0,86.

Por otro lado, en la dirección longitudinal de la película, la relación de absorbancia necesita caer dentro del intervalo de 0,45 a 0,75. Dado que la orientación molecular se vuelve baja cuando la relación de absorbancia en la dirección longitudinal de la película es menos de 0,45, la resistencia a la rotura por tracción en la dirección longitudinal se reduce y la resistencia al desgarro en ángulo recto se incrementa. Además, dado que la velocidad de contracción se vuelve alta, se vuelve fácil generar arrugas en la etiqueta después de la contracción. La relación de absorbancia en la dirección longitudinal de la película es más preferentemente no menos de 0,48, y aún más preferentemente no menos de 0,5. Además, dado que la orientación molecular se vuelve alta cuando la relación de absorbancia en la dirección longitudinal de la película es mayor que 0,75, se prefiere en el punto de que también se incrementa la resistencia a la rotura por tracción en la dirección longitudinal, pero la contracción en agua caliente a 90°C en la dirección longitudinal de la película también se vuelve demasiado alta. Como resultado, se generan fácilmente arrugas y deformaciones en la etiqueta después de la contracción. La relación de absorbancia en la dirección longitudinal de la película es más preferentemente no más de 0,73, y aún más preferentemente no más de 0,71.

En la presente invención, como se describe a continuación, una película se estira en la dirección longitudinal de la película, después de lo cual la película se estira en la dirección transversal de la película. Con respecto a la película estirada en dos direcciones axiales, cuando las relaciones de estirado en la dirección longitudinal y la dirección transversal están cerca la una de la otra, es común que la orientación en la dirección de estirado final se vuelva alta. En la presente invención, dado que la dirección de estirado final es la dirección transversal, no hay posibilidad de que la relación de conformación trans en la dirección longitudinal de la película se vuelva más alta que la relación de conformación trans en la dirección transversal de la película. Por consiguiente, con respecto a la relación de conformación trans en la película según la presente invención, en todos los casos, el valor en la dirección transversal de la película es un valor más alto que aquel en la dirección longitudinal de la película.

La diferencia entre la relación de conformación trans en la dirección transversal de la película y la relación de conformación trans en la dirección longitudinal de la película es preferentemente no menos de 0,15. Cuando la diferencia entre aquellas en la dirección transversal y la dirección longitudinal de la película es menos de 0,15, esto significa que es alta en orientación molecular en la dirección longitudinal y la tensión de estirado en el momento de ser estirada en la dirección transversal se vuelve alta. Como resultado, no se prefiere debido a que la máxima tensión de contracción en la dirección transversal de la película obtenida cuando se mide con aire caliente a 90°C se vuelve mayor de 14 MPa. La diferencia entre las relaciones de conformación trans en la dirección transversal y la dirección longitudinal de la película es más preferentemente no menos que 0,16, y aún más preferentemente no menor que 0,17. Por el contrario, la diferencia entre las relaciones de conformación trans en la dirección transversal y la dirección longitudinal de la película es preferentemente no más de 0,5. Dado que la orientación molecular en la dirección transversal se vuelve demasiado alta, la velocidad de la contracción se vuelve alta (no se encoge suavemente), se generan fácilmente arrugas y deformaciones en la etiqueta después de la contracción, y dado que la orientación molecular en la dirección longitudinal se vuelve baja, no se prefiere debido a que se reduce la resistencia a la rotura por tracción en la dirección longitudinal y se incrementa la resistencia al desgarro en ángulo recto.

Con respecto a la película de poliéster termorretráctil según la presente invención, la contracción térmica en la dirección transversal (la principal dirección de contracción) de la película que se calcula a partir de las longitudes antes y después de la contracción obtenida dejando que la película en un estado sin carga se sumerja durante 10 segundos en agua caliente a 90°C e inmediatamente permitiendo que la película se sumerja durante 10 segundos en agua a 25°C ± 0,5°C según la siguiente ecuación 1 (a saber, la contracción térmica en agua caliente a 90°C) es preferentemente no menos de 40% y no más del 60%.

$$\text{Contracción térmica} = \left\{ \frac{\text{la longitud antes de la contracción} - \text{la longitud después de la contracción}}{\text{la longitud antes de la contracción}} \right\} \times 100 (\%). \quad \text{Ecuación 1}$$

Cuando la contracción térmica en agua caliente en la dirección transversal a 90°C es no menos de 40%, dado que se puede asegurar una cantidad suficiente de contracción, en el caso de ser usada como etiqueta, se hace difícil generar arrugas y distensión en la etiqueta después de la contracción térmica. La contracción en agua caliente a 90°C es más preferentemente no menos de 44%, y aún más preferentemente no menos de 45%. Además, dado que la película se deja contraer suavemente cuando la contracción térmica en agua caliente en la dirección transversal a 90°C es no más de 60%, se hace más difícil generar arrugas en la etiqueta después de la contracción. La contracción térmica en agua caliente a 90°C es más preferentemente no más de 58%, y aún más preferentemente no más de 56%.

Además, con respecto a la película de poliéster termorretráctil según la presente invención, la contracción térmica en

- agua caliente a 90°C en la dirección longitudinal (la dirección ortogonal a la principal dirección de contracción) de la película obtenida cuando se mide de la misma manera que anteriormente es preferentemente no menos de 0% y no más de 12%. Cuando la contracción térmica en agua caliente en la dirección longitudinal a 90°C es no menos de 0% (es decir, no se extiende por calentamiento), es preferida debido a que se puede alcanzar un aspecto de contracción satisfactorio en el momento de ser utilizada como una etiqueta para una botella, y cuando la contracción térmica en agua caliente en la dirección longitudinal a 90°C no es más de 12%, es preferida porque se hace difícil generar deformaciones en la etiqueta después de la contracción térmica. La contracción térmica en agua caliente en la dirección longitudinal a 90°C es más preferentemente no menos de 0,5% y no más de 10%, y aún más preferentemente no menos que 1% y no más de 8%.
- 5
- 10 Con respecto a la película de poliéster termorretráctil según la presente invención, se prefiere que la máxima tensión de contracción en la dirección transversal de la película obtenida cuando se mide con aire caliente a 90°C sea no menos de 7 MPa y no más de 14 MPa, y la tensión de contracción al final de 30 segundos después del inicio de la medida sea no menos de 60% y no más de 100% de la tensión de contracción máxima. Con respecto a esto, la medida de la tensión de contracción se lleva a cabo por un método descrito en los Ejemplos.
- 15 Cuando la tensión de contracción máxima a 90°C en la dirección transversal de la película es menos de 7 MPa, no es preferida porque en el momento de ser usada como etiqueta para una botella, la etiqueta se afloja y puede no ponerse en contacto cercano con la botella. La máxima tensión de contracción a 90°C es más preferentemente no menos de 7,5 MPa, y aún más preferentemente no menos de 8 MPa. A la inversa, cuando la tensión de contracción máxima a 90°C es más de 14 MPa, no es preferida porque a la película ya no se le permite contraerse suavemente y se hace fácil generar deformaciones sobre la etiqueta después de la contracción térmica. La máxima tensión de
- 20 contracción a 90°C es más preferentemente no más de 13,5 MPa, y aún más preferentemente no más de 13 MPa.
- La tensión de contracción al final de 30 segundos después del inicio de la medida en aire caliente a 90°C es preferentemente no menos del 60% y no más del 100% con respecto a la tensión de contracción máxima. Es decir, la película de poliéster termorretráctil según la presente invención presenta propiedades específicas de contracción
- 25 térmica tal que se desarrolla tensión de contracción casi comparable a la tensión máxima de contracción térmica incluso al final de 30 segundos después de que la película comienza a contraerse por calor. Cuando la tensión de contracción al final de 30 segundos / la tensión de contracción máxima (de aquí en adelante, la relación de tensiones) es menos de 60%, no es preferida porque en el momento de cubrir una botella con una etiqueta y permitir que la etiqueta se contraiga por calentamiento, la seguibilidad de la etiqueta se vuelve pobre en el caso en el que se deje expandir la botella por calentamiento, y la etiqueta se distiende cuando la temperatura de la botella se reduce después de la contracción y a continuación se elimina la expansión térmica. La relación de tensiones es más preferentemente no menos de 75%, y aún más preferentemente no menos de 80%. Aunque se prefiere una relación de tensiones más alta debido a que mejora más la seguibilidad, es improbable que la tensión de contracción al final de 30 segundos exceda de la tensión de contracción máxima, y por lo tanto su límite superior es 100%.
- 30
- 35 Con respecto a la película de poliéster termorretráctil según la presente invención, se prefiere que el valor absoluto $|\Delta_{90-80}-\Delta_{80-70}|$ de la diferencia entre una diferencia Δ_{90-80} entre una contracción en agua caliente a 90°C y una contracción en agua caliente a 80°C y una diferencia Δ_{80-70} entre una contracción en agua caliente a 80°C y una contracción en agua caliente a 70°C obtenida cuando se sumerge en agua caliente a cada una de las temperaturas de 90°C, 80°C y 70°C durante 10 segundos y medida en la dirección principal de contracción no sea mayor de 5%.
- 40 Cuanto menor sea el valor de $|\Delta_{90-80}-\Delta_{80-70}|$, más se permite que la contracción se incremente suavemente con un aumento de la temperatura (más baja es la velocidad de contracción). El valor de $|\Delta_{90-80}-\Delta_{80-70}|$ es más preferentemente no más de 4%, y aún más preferentemente no más de 3%. Con respecto a esto, el límite inferior de la diferencia entre contracciones es 0%.
- 45 En la película de poliéster termorretráctil de la presente invención, cuando la resistencia al desgarro en ángulo recto por unidad de grosor en la dirección longitudinal después de ser contraída 10% en la dirección transversal en agua caliente a 80°C, la resistencia al desgarro en ángulo recto por unidad de grosor en dirección longitudinal es preferentemente 180 N/mm o más y 310 N/mm o menos. La medida de la resistencia al desgarro en ángulo recto se realiza por un método descrito en los Ejemplos.
- 50 Cuando la resistencia al desgarro en ángulo recto es menos de 180 N/mm, una situación en la que la película se desgarrará fácilmente por un impacto tal como la caída durante el transporte es posiblemente causada cuando la película se usa como una etiqueta, por lo que el caso no es preferido, a la inversa, cuando la resistencia al desgarro en ángulo recto es más de 310 N/mm, no es preferible porque la propiedad de corte (facilidad de desgarro) se vuelve mala en una etapa inicial de desgarrar una etiqueta. La resistencia al desgarro en ángulo recto es más preferentemente 185 N/mm o más, aún más preferentemente 190 N/mm o más, particular y preferentemente 195
- 55 N/mm o más, lo más preferentemente 200 N/mm o más. La resistencia al desgarro en ángulo recto es más preferentemente 300 N/mm o menos, aún más preferentemente 295 N/mm o menos, particular y preferentemente 290 N/mm o menos.

En la película de poliéster termorretráctil de la presente invención, cuando la resistencia a la rotura por tracción en la dirección longitudinal es preferentemente 90 MPa o más y 220 MPa o menos. La medida para la resistencia al

desgarro en ángulo recto se realiza por un método descrito en los Ejemplos. Cuando la resistencia a la rotura por tracción en la dirección longitudinal es menos de 90 MPa, no es preferible porque la rigidez se vuelve débil cuando se monta en una botella etc. como una etiqueta, a la inversa, cuando la resistencia a la rotura por tracción es más de 220 MPa, no es preferible porque la propiedad de corte (facilidad de desgarro) se convierten en mala en una primera etapa de desgarrar una etiqueta. La resistencia a la rotura por tracción es preferentemente de 100 MPa o más, más preferentemente 110 MPa o más, y particular y preferentemente 120 MPa o más. La resistencia a la rotura por tracción es preferentemente de 210 MPa o menos, más preferentemente 200 MPa o menos, y particular y preferentemente 190 MPa o menos.

El grosor de la película de poliéster termorretráctil de la presente invención no está particularmente limitado, pero es preferible 10 μm o más y 70 μm o menos, y la película de poliéster termorretráctil de la presente invención tiene preferentemente un valor de turbidez de 2% o más y 13% o menos. Cuando el valor de turbidez excede de 13%, no es preferible ya que la transparencia se vuelve mala, por lo que hay una probabilidad de que el aspecto se vuelva malo en una producción de etiquetas. Adicionalmente, el valor de turbidez es más preferentemente 11% o menos, y particular y preferentemente 9% o menos. Además, cuanto menor sea el valor de turbidez, mejor, pero el límite inferior es de alrededor de 2% a partir de consideraciones de que se puede añadir una cantidad predeterminada de un lubricante a la película para proporcionar la necesaria lubricidad para el uso práctico o similares.

En un método para producir la película de poliéster termorretráctil de la presente invención, la anterior materia prima de poliéster se extruye en estado fundido por medio de un extrusor para formar una película no estirada y la película no estirada se estira biaxialmente por un método predeterminado mostrado a continuación y se trata térmicamente. Con relación a esto, el poliéster se puede obtener permitiendo que el componente diol y el componente ácido dicarboxílico apropiado mencionados anteriormente se sometan a una policondensación por un método conocido. Además, usualmente, se mezclan dos o más tipos de poliésteres de tipo viruta para ser usados como materias primas.

Cuando una materia prima se extruye en estado fundido, es preferible secar la materia prima de poliéster usando un secador tal como un secador de tolva y un secador de paletas, o un secador a vacío. Después de que se seca de tal manera la materia prima de poliéster, usando un extrusor, se funde a una temperatura de 200 a 300°C, y se extruye en forma de película. En tal extrusión, se puede adoptar un método convencional arbitrario tal como un método de boquilla en T y un método tubular.

A continuación, la resina fundida del tipo de lámina después de la extrusión se enfría rápidamente para poder obtener una película no estirada. Como un método para enfriar rápidamente la resina fundida, se puede adoptar apropiadamente un método en el que una resina fundida se deposita sobre un tambor rotatorio desde una boquilla y se solidifica por enfriamiento rápido para obtener una lámina de resina sustancialmente no orientada.

La película no estirada obtenida se estira en la dirección transversal en una condición predeterminada como se describe a continuación, y la película después del estirado longitudinal se enfría rápidamente después del recocido, y a continuación se trata térmicamente una vez, la película después del tratamiento térmico se enfría en una condición predeterminada, y a continuación, se estira en la dirección transversal en una condición predeterminada, y se trata térmicamente una vez más, obteniendo por ello una película de poliéster termorretráctil de la presente invención. De aquí en adelante, un método de formación de película preferible para obtener una película de poliéster termorretráctil de la presente invención se describe con detalle considerando la diferencia del método de formación de película de la película de poliéster termorretráctil convencional.

[Método de formación de película de película de poliéster termorretráctil de la presente invención]

Como se describió anteriormente, en general, una película de poliéster termorretráctil se puede producir estirando una película no estirada solamente en una dirección a contraer (a saber, la principal dirección de contracción, ordinariamente dirección transversal). Los presentes inventores han estudiado el método de producción convencional, y como resultado, se ha encontrado que hay los siguientes problemas en la producción de la película de poliéster termorretráctil convencional.

. En el caso de simplemente estirar en la dirección transversal, como se describe anteriormente, la resistencia mecánica en la dirección longitudinal se vuelve pequeña, la propiedad de perforación-desgarro como etiqueta se vuelve mala. Además, es difícil incrementar una velocidad de línea de un equipo de formación de película.

. Además, en el caso de simplemente estirar en la dirección transversal, como se describe anteriormente, se deduce que la tensión de contracción en la dirección transversal y la velocidad de contracción entran en conflicto entre sí, y son insuficientes las propiedades de acabado en el momento de permitir que se contraiga la película como una etiqueta para una botella de bebida o similares y la distensión (seguibilidad) de la etiqueta con la que se cubre una botella después de dejarla contraer.

En el caso de adoptar un método de estirado en la dirección longitudinal después de estirar en la dirección transversal, usando cualquier condición de estirado no puede exhibir suficientemente fuerza de contracción en la dirección transversal. Además, exhibe fuerza de contracción en la dirección longitudinal al mismo tiempo, de modo que el acabado después de haber sido contraída y unida como una etiqueta se vuelve malo.

En el caso de la adopción de un método de estirado en la dirección transversal después de estirar en la dirección longitudinal, aunque puede exhibir fuerza de contracción en la dirección transversal, exhibe fuerza de contracción en la dirección longitudinal al mismo tiempo, de modo que el acabado después de contraer y unirse como una etiqueta se vuelve malo.

5 Además, basándose en problemas en la producción de la película de poliéster termorretráctil convencional anterior, los presentes inventores han estudiado adicionalmente en consideración a la obtención de una película de poliéster termorretráctil con buena propiedad de perforación-desgarro y alta productividad, y como resultado, han conseguido el siguiente conocimiento.

10 . Para que sea buena la propiedad de perforación-desgarro como una etiqueta, se considera que se necesita dejar en cierto modo las moléculas orientadas en la dirección longitudinal.

. Para que sea bueno el acabado después de la contracción-unión como una etiqueta, es esencial no exhibir fuerza de contracción en la dirección longitudinal, por lo tanto, se considera que se necesita anular el estado de tensión de moléculas orientadas en la dirección longitudinal.

15 . Se considera que la velocidad de contracción se puede bajar dejando las moléculas orientadas en la dirección longitudinal dado que un cambio en la orientación molecular en la dirección transversal en el momento en que se les permita contraerse en la dirección transversal se vuelve lento.

. Se considera que la seguibilidad se puede mejorar dejando las moléculas orientadas en la dirección longitudinal dado que se suprime una reducción de la tensión de contracción con el tiempo, que se genera en el momento en que se les permita contraerse en la dirección transversal.

20 Basándose en los hallazgos mencionados anteriormente, los presentes inventores han encontrado que para satisfacer simultáneamente la consecución tanto de las propiedades de acabado de contracción satisfactoria y seguibilidad como conseguir la capacidad de abertura por perforación, es necesario permitir que las "moléculas que no contribuyeron a la fuerza de contracción mientras están orientadas en la dirección longitudinal" estén presentes en la película y para permitir que la película tenga una orientación molecular apropiada. A continuación, han
25 prestado atención a cómo llevar a cabo el estirado para que las "moléculas que no contribuyeron a la fuerza de contracción mientras están orientadas en la dirección longitudinal" puedan estar presentes en una película y han realizado un método de ensayo y error. Como resultado, han llegado a la presente invención basándose en lo siguiente: el estirado se lleva a cabo en la dirección transversal después de que se lleva a cabo el estirado en la
30 dirección longitudinal, lo que se denomina, en la producción de una película, método de estirado longitudinal-transversal, mediante la realización de los siguientes medios, se pueden obtener "moléculas que no contribuyeron a la fuerza de contracción mientras están orientadas en la dirección longitudinal" para que estén presentes en una película, obteniendo por ello una película de poliéster termorretráctil que satisface una buena propiedad de perforación-desgarro, propiedades de acabado después de la contracción, y seguibilidad al mismo tiempo.

(1) Control de la condición de estirado longitudinal

35 (2) Tratamiento térmico intermedio después del estirado longitudinal

(3) Enfriamiento natural entre el tratamiento térmico intermedio y el estirado transversal

(4) Enfriamiento forzado de la película después de enfriamiento natural

(5) Control de la condición de estirado transversal

(6) Tratamiento térmico después del estirado transversal

40 (7) Durante el curso del procedimiento de producción anteriormente mencionado, se proporciona un procedimiento en el que se permite que la película se relaje en la dirección longitudinal dos o más veces.

De aquí en adelante, cada uno de los procedimientos mencionados anteriormente se describirá secuencialmente.

(1) Control de la condición de estirado longitudinal

45 En la producción de la película según la presente invención por un método de estirado longitudinal-transversal, es necesario establecer la temperatura de estirado a una temperatura no inferior a T_g y no superior a $T_g + 30^\circ\text{C}$ y para estirar longitudinalmente la película para permitir que la relación de estirado sea no menos de 3,3 veces y no más de 4,6 veces. Con respecto al estirado longitudinal, se puede usar ya sea estirado de una sola etapa y estirado multi-etapa que es un estirado de dos o más etapas.

50 Cuando la relación de estirado longitudinal total se hace grande en el momento de estirar una película en la dirección longitudinal, aunque hay una tendencia a que la contracción en la dirección longitudinal se convierta en grande, es posible controlar la orientación molecular en la dirección longitudinal por un tratamiento térmico intermedio después del estirado longitudinal y la relajación en la dirección longitudinal. Sin embargo, cuando la

relación de estirado longitudinal es demasiado grande, dado que la cristalización orientada de la película después del estirado longitudinal progresa y no es preferida debido a que se genera fácilmente rotura en un procedimiento de estirado transversal, el límite superior de la relación de estirado longitudinal se establece en 4,6 veces. La relación de estirado longitudinal es más preferentemente no más de 4,5 veces, y aún más preferentemente no más de 4,4 veces. Por el contrario, cuando la relación de estirado longitudinal es demasiado pequeña, aunque la contracción en la dirección longitudinal se reduce, no es preferida debido a que el grado de orientación molecular en la dirección longitudinal se reduce, la resistencia al desgarro en ángulo recto en la dirección longitudinal se aumenta, y la resistencia a la rotura por tracción se reduce. El límite inferior de la relación de estirado longitudinal es preferentemente 3,3 veces, más preferentemente 3,4 veces, y adicional y preferentemente 3,5 veces.

10 (2) Tratamiento térmico intermedio después del estirado longitudinal

Para que las "moléculas que no contribuyeron a la fuerza de contracción mientras están orientadas en la dirección longitudinal" estén presentes en una película, es preferible relajar térmicamente moléculas orientadas en la dirección longitudinal, pero convencionalmente, en el estirado biaxial de una película, entre el primer estirado axial y el segundo estirado axial, cuando una película se somete a tratamiento térmico a alta temperatura, la película se cristaliza después del tratamiento térmico, de modo que la película no se puede estirar más, este hecho era el conocimiento técnico común en la técnica. Sin embargo, los presentes inventores han realizado un método de ensayo y error, y como resultado, se ha encontrado un hecho sorprendente como sigue; en un método de estirado longitudinal-transversal, el estirado longitudinal se efectúa en una determinada condición constante, un tratamiento térmico intermedio se efectúa en una condición predeterminada con el ajuste al estado de la película después del estirado longitudinal, y además, con el ajuste al estado de la película después del tratamiento térmico intermedio, el estirado transversal se efectúa en una condición predeterminada, sin provocar por ello la rotura en el estirado transversal, para poder preparar las "moléculas que no contribuyeron a la fuerza de contracción mientras están orientadas en la dirección longitudinal" presentes en la película.

A saber, en la producción de la película de la presente invención por un método de estirado longitudinal-transversal, después de que una película no estirada se estire longitudinalmente, en un estado en el que ambos bordes en la dirección transversal se sujetan con clips en una rama tensora, es necesario efectuar tratamiento térmico (de aquí en adelante denominado tratamiento térmico intermedio) a una temperatura de $T_g + 50^\circ\text{C}$ o más y $T_g + 90^\circ\text{C}$ o menos durante 3 segundos o más y 12 segundos o menos. Efectuando tal tratamiento térmico intermedio, se hace posible que "moléculas que no contribuyeron a la fuerza de contracción mientras están orientadas en la dirección longitudinal" pueden estar presentes en una película, de lo que se hace posible obtener una película en la que la propiedad de abertura por perforación es buena como una etiqueta y no genera ninguna irregularidad de la contracción. Incluso en el caso en que se efectúa cualquier estirado longitudinal, las "moléculas que no contribuyeron a la fuerza de contracción mientras están orientadas en la dirección longitudinal" no pueden estar necesariamente presentes en una película, pero efectuando el estirado longitudinal predeterminado preferente, se hace posible que las "moléculas que no contribuyeron a la fuerza de contracción mientras están orientadas en la dirección longitudinal" pueden estar presentes en una película por primera vez después del tratamiento térmico intermedio. A continuación, efectuando el siguiente enfriamiento natural, enfriamiento forzado y estirado transversal, se hace posible orientar moléculas en la dirección transversal y exhibir fuerza de contracción en la dirección transversal mientras se mantienen las "moléculas que no contribuyeron a la fuerza de contracción mientras están orientadas en la dirección longitudinal".

La temperatura del tratamiento térmico intermedio es más preferentemente no menos de $T_g + 53^\circ\text{C}$, más preferentemente no menos de $T_g + 56^\circ\text{C}$, más preferentemente no más de $T_g + 87^\circ\text{C}$, y adicional y preferentemente no más de $T_g + 84^\circ\text{C}$. Es necesario que el tiempo de tratamiento para el tratamiento térmico intermedio esté ajustado apropiadamente dentro de un intervalo de no menos a 3,0 segundos y no más de 12,0 segundos dependiendo de la composición de las materias primas. En el tratamiento térmico intermedio, la cantidad de calor dado a la película es de importancia, y cuando la temperatura del tratamiento térmico intermedio es baja, se requiere un período prolongado de tratamiento térmico intermedio. Sin embargo, dado que las instalaciones se hacen más grandes cuando el tiempo de tratamiento para el tratamiento térmico intermedio es demasiado largo, se prefiere ajustar adecuadamente el procedimiento por la modificación de la temperatura y el tiempo de tratamiento.

Manteniendo la temperatura del tratamiento térmico intermedio a no menos de $T_g + 50^\circ\text{C}$, es posible aumentar el grado de orientación molecular en la dirección longitudinal, y es posible mantener alta la resistencia a la rotura por tracción en la dirección longitudinal mientras se mantiene baja la resistencia al desgarro en ángulo recto. Por el contrario, controlando la temperatura del tratamiento térmico intermedio dentro de un intervalo no superior a $T_g + 90^\circ\text{C}$, es posible suprimir la cristalización de la película para mantener la estirabilidad en la dirección longitudinal y para suprimir los problemas causados por la rotura. Además, es posible suprimir la cristalización de la capa de la superficie de la película para mantener alta la resistencia adhesiva del disolvente, y además, también es posible reducir la irregularidad del grosor en la dirección longitudinal.

(3) Enfriamiento natural (apagado del calentamiento) entre el tratamiento térmico intermedio y el estirado transversal

En la producción de una película por el método de estirado longitudinal-transversal en la presente invención, es necesario efectuar el tratamiento térmico intermedio después del estirado longitudinal, sin embargo, después del

estirado longitudinal y el tratamiento térmico intermedio, es necesario pasar la película a través de una zona intermedia en la que no se lleva a cabo ninguna operación de calentamiento activamente durante 0,5 segundos o más y 3,0 segundos o menos. A saber, es preferible que se proporcione una zona intermedia en la parte frontal de una zona de estirado transversal de una rama tensora para el estirado transversal, una película después del estirado longitudinal y el tratamiento térmico intermedio se introduce en la rama tensora y se pasa a través de la zona intermedia durante un tiempo predeterminado, y a continuación se lleva a cabo estirado transversal. Además, en la zona intermedia, cuando una tira de papel se cuelga hacia abajo sin pasar una película, una corriente asociada acompañada del movimiento de la película y aire caliente de la zona de enfriamiento se interrumpen preferentemente de tal manera que la tira de papel cuelga hacia abajo casi completamente en dirección vertical. Cuando el tiempo para pasar a través de la zona intermedia es inferior a 0,5 segundos, no es preferible debido a que el estirado transversal se vuelve un estirado de alta temperatura, y la contracción en la dirección transversal no se puede aumentar suficientemente. A la inversa, 3,0 segundos son tiempo suficiente para pasar a través de la zona intermedia, y aunque establecer un tiempo más largo que ese, conducirá a la inutilidad del equipo, lo que no es preferible. El límite inferior del tiempo para pasar a través de la zona intermedia es preferentemente de 0,7 segundos o más, y más preferentemente de 0,9 segundos o más. Además, el límite superior del tiempo para pasar a través de la zona intermedia es preferentemente 2,8 segundos o menos, y más preferentemente 2,6 segundos o menos.

(4) Enfriamiento forzado de la película después del enfriamiento natural

En la producción de una película por el método de estirado longitudinal-transversal en la presente invención, la película naturalmente enfriada no se estira transversalmente tal como está, sino que es necesario que la temperatura de la película se enfríe a la fuerza para que sea T_g o más y $T_g + 40^\circ\text{C}$ o menos. Efectuando tal tratamiento de enfriamiento forzado, es posible obtener una película con una buena propiedad de perforación-abertura como una etiqueta. El límite inferior de la temperatura de la película después del enfriamiento forzado es preferentemente $T_g + 2^\circ\text{C}$ o más, más preferentemente $T_g + 4^\circ\text{C}$ o más, preferentemente $T_g + 35^\circ\text{C}$ o menos, y más preferentemente de $T_g + 30^\circ\text{C}$ o menos.

En el enfriamiento forzado de una película, cuando la temperatura de la película después del enfriamiento forzado sigue estando por encima de $T_g + 40^\circ\text{C}$, la contracción en la dirección transversal de la película se vuelve baja y la propiedad de contracción se vuelve insuficiente como una etiqueta, pero controlando la temperatura de la película después del enfriamiento forzado a $T_g + 40^\circ\text{C}$ o menos, se hace posible mantener alta la contracción en la dirección transversal de la película. Además, cuando la temperatura de la película después del enfriamiento forzado sigue siendo superior a la $T_g + 40^\circ\text{C}$, la tensión del estirado transversal llevado a cabo después del enfriamiento se reduce, la tensión de contracción en la dirección transversal se reduce, y la seguibilidad de la etiqueta a una botella ese vuelve pobre. Sometiendo la película a enfriamiento forzado tal que se permite que la temperatura de la película después del enfriamiento sea no más de $T_g + 40^\circ\text{C}$, es posible mantener alta la tensión de contracción en la dirección transversal.

Además, en el enfriamiento forzado de una película, cuando la temperatura de la película después se continúa manteniendo por encima de $T_g + 40^\circ\text{C}$, la tensión de estirado transversal llevado a cabo después del enfriamiento se vuelve pequeña, y la irregularidad del grosor en la dirección transversal tiende a convertirse en grande, pero por enfriamiento forzado a una temperatura de la película después del enfriamiento que es $T_g + 40^\circ\text{C}$ o menos, se hace posible incrementar la tensión del estirado transversal llevado a cabo después del enfriamiento y reducir la irregularidad de grosor en la dirección transversal.

(5) Control de la condición de estirado transversal

El estirado transversal se lleva a cabo necesariamente de tal modo que la relación se vuelva 2 veces o más y 6 veces o menos a $T_g + 10^\circ\text{C}$ o más y $T_g + 40^\circ\text{C}$ o menos, en un estado en el que ambos bordes en la dirección transversal se mantienen por medio de clips en una rama tensora. Efectuando el estirado transversal en tal condición predeterminada, se hace posible orientar moléculas en la dirección transversal y exhibir fuerza de contracción en la dirección transversal manteniendo "moléculas que no contribuyeron a la fuerza de contracción mientras están orientadas en la dirección longitudinal" formadas por estirado longitudinal y tratamiento térmico intermedio, de lo que se hace posible obtener una película en la que la propiedad de perforación-abertura es buena como etiqueta. La temperatura de estirado transversal es preferentemente $T_g + 13^\circ\text{C}$ o más, más preferentemente $T_g + 16^\circ\text{C}$ o más, preferentemente $T_g + 37^\circ\text{C}$ o menos, y más preferentemente $T_g + 34^\circ\text{C}$ o menos. Por otra parte, la relación de estirado transversal es preferentemente 2,5 veces o más, más preferentemente 3 veces o más, preferentemente 5,5 veces o menos, y más preferentemente de 5 veces o menos.

Cuando la temperatura de estirado es más alta de $T_g + 40^\circ\text{C}$ en el momento de estirar una película en la dirección transversal, la contracción en la dirección transversal se reduce; sin embargo, controlando la temperatura de estirado dentro de un intervalo no superior a $T_g + 40^\circ\text{C}$, es posible aumentar la contracción en la dirección transversal. Además, cuando la temperatura de estirado es superior a $T_g + 40^\circ\text{C}$, la tensión de estirado transversal se reduce, la tensión de contracción en la dirección transversal se reduce, y la seguibilidad de la etiqueta a una botella se vuelve pobre. Sometiendo la película a control de modo que se permite que la temperatura de estirado transversal sea no más alta de $T_g + 40^\circ\text{C}$, es posible aumentar la tensión de contracción en la dirección transversal. Además, cuando la temperatura de la película es más alta de $T_g + 40^\circ\text{C}$, la tensión de estirado del estirado

transversal se reduce, y hay una tendencia a que la irregularidad de grosor en la dirección transversal se incremente fácilmente. Sometiendo la película a control de modo que se permite que la temperatura de estirado transversal sea no más alta de $T_g + 40^\circ\text{C}$, es posible mejorar la tensión del estirado transversal y reducir la irregularidad del grosor en la dirección transversal.

- 5 Por el contrario, cuando la temperatura de estirado es inferior a $T_g + 10^\circ\text{C}$, la película se vuelve fácil de romper en el momento de ser estirada transversalmente dado que el grado de orientación molecular en la dirección transversal se incrementa extremadamente, y además, no es preferida debido a que los huecos presentes dentro de la película se incrementan y a continuación se incrementa la turbidez en la película.

(6) Tratamiento térmico después del estirado transversal

- 10 Es necesario que la película después del estirado transversal se someta finalmente a un tratamiento térmico durante un periodo no más corto de 1 segundo y no más largo de 9 segundos a una temperatura de no menos de $T_g^\circ\text{C}$ y no más de $T_g + 50^\circ\text{C}$ en un estado en el que ambos bordes en la dirección transversal se mantienen por clips en una rama tensora. Cuando la temperatura de tratamiento térmico es más alta de $T_g + 50^\circ\text{C}$, no es preferida porque la contracción en la dirección transversal se rebaja y la contracción térmica a 90°C se vuelve menor de 40%. Además, cuando la temperatura de tratamiento térmico es menor de $T_g^\circ\text{C}$, no es preferida porque no se permite relajar suficientemente la película en la dirección transversal y el grado de contracción en la dirección transversal (la así llamada contracción natural) se incrementa en condiciones de temperatura ordinaria. Además, aunque se prefiere que el tiempo de tratamiento térmico se establezca tan largo como sea posible, las instalaciones se hacen más grandes cuando el tiempo de tratamiento es demasiado prolongado, y por lo tanto se prefiere que el tiempo de tratamiento se establezca en no más de 9 segundos.

(7) Procedimiento de relajación en la dirección longitudinal.

- Como se describe anteriormente, para permitir que las "moléculas que no contribuyeron a la fuerza de contracción mientras están orientadas en la dirección longitudinal" estén presentes en la película, se prefiere permitir que las moléculas orientadas en la dirección longitudinal estén térmicamente relajadas. Cuando la tensión de contracción residual en la dirección longitudinal de la película después del estirado longitudinal se incrementa, la película tiene un inconveniente de que las propiedades de acabado de contracción se vuelven pobres dado que la contracción en agua caliente en la dirección longitudinal de la película después del estirado transversal se incrementa. Aunque realizar un tratamiento térmico en el procedimiento de estirado transversal es efectivo para reducir la contracción en agua caliente en la dirección longitudinal de la película, no se puede decir que la contracción en agua caliente en la dirección longitudinal de la película está suficientemente reducida solo por relajación por calor, y se requiere una gran cantidad de calor. Sin embargo, cuando se da una gran cantidad de calor a la película en el momento de relajación por calor, la película se cristaliza, se incrementa la tensión de estirado en el momento de estirar la película en la dirección transversal, las contracciones obtenidas finalmente a 70°C y 80°C se incrementan, el valor de Δ_{90-80} en la anteriormente mencionada diferencia entre contracciones $|\Delta_{90-80} - \Delta_{80-70}|$ se vuelve pequeño, y se hace difícil controlar la $|\Delta_{90-80} - \Delta_{80-70}|$ dentro de un intervalo de no más de 5%.

- Como tal, los presentes inventores han realizado estudios sobre el procedimiento para reducir la orientación molecular en la dirección longitudinal de la película, tanto que la película satisface la resistencia al desgarro en ángulo recto y la resistencia de rotura por tracción, y controlar la diferencia entre contracciones y tensión de contracción en la dirección transversal, y la resistencia al desgarro en ángulo recto y la resistencia a la rotura por tracción en la dirección longitudinal. Entonces, han encontrado que el control se puede realizar permitiendo que la película se relaje en la dirección longitudinal con el procedimiento mostrado a continuación. Es deseable que entre los siguientes de (i) a (iii), se realicen cualquiera de dos procedimientos o los tres procedimientos.

- (i) Un procedimiento de calentar una película después del estirado longitudinal a una temperatura de no menos de T_g y no más de $T_g + 90^\circ\text{C}$ y someter la película a relajación de no menos del 10% y no más del 50% en la dirección longitudinal durante un periodo de no menos de 0,05 segundos y no más de 5 segundos usando rodillos que tienen una diferencia de velocidad entre ellos. Como medio de calentamiento, se puede usar cualquiera de un rodillo de acondicionamiento de temperatura, rayos de infrarrojo cercano, rayos de infrarrojo lejano, un calefactor de aire caliente y similares.

- (ii) Un procedimiento de someter una película a relajación de no menos del 5% y no más del 20% en la dirección longitudinal durante un periodo de no menos de 0,1 segundos y no más de 12 segundos reduciendo la distancia entre clips para sujetarla opuestos entre sí en una rama tensora en el procedimiento de tratamiento térmico intermedio.

- (iii) Un procedimiento de someter una película a relajación de no menos del 5% y no más del 20% en la dirección longitudinal durante un periodo de no menos de 0,1 segundos y no más de 9 segundos reduciendo la distancia entre clips para sujetarla opuestos entre sí en una rama tensora en el procedimiento de tratamiento térmico final.

De aquí en adelante, se describirá cada uno de los procedimientos.

(i) Relajación después del estirado longitudinal

Es deseable calentar una película después del estirado longitudinal a una temperatura de no menos de T_g y no más de $T_g + 90^\circ\text{C}$ y someter la película a relajación de no menos del 10% y no más del 50% en la dirección longitudinal durante un periodo de no menos de 0,05 segundos y no más de 5,0 segundos usando rodillos que tienen una diferencia de velocidad entre ellos. Cuando la temperatura es menor de T_g , no es preferida porque no se permite contraer la película después del estirado longitudinal y no se puede realizar la relajación. Por el contrario, cuando la temperatura es más alta de $T_g + 90^\circ\text{C}$, no es preferida porque la película se cristaliza y la transparencia y similares se vuelven pobres. La temperatura de la película en el momento de la relajación es más preferentemente no menos de $T_g + 10^\circ\text{C}$ y no más de $T_g + 80^\circ\text{C}$, y más preferentemente no menos de $T_g + 20^\circ\text{C}$ y no más de $T_g + 70^\circ\text{C}$.

Además, el tiempo para realizar la relajación en la dirección longitudinal de la película después del estirado longitudinal es preferentemente no menos de 0,05 segundos y no más de 5 segundos. Cuando el tiempo es menos de 0,05 segundos, no se prefiere porque se genera irregularidad en la relajación a menos que se permita que la temperatura sea más alta de $T_g + 90^\circ\text{C}$ dado que el tiempo de relajación se vuelve corto. Además, aunque la película no tiene problemas como película cuando el tiempo de relajación es mayor de 5 segundos dado que la relajación se puede realizar a bajas temperaturas, se prefiere ajustar apropiadamente el procedimiento por la modificación de la temperatura y el tiempo dado que las instalaciones se hacen más grandes. El tiempo de relajación es más preferentemente no menos de 0,1 segundos y no más de 4,5 segundos, y más preferentemente no menos de 0,5 segundos y no más de 4 segundos.

Además, cuando el porcentaje de relajación en la dirección longitudinal de la película después del estirado longitudinal es menos del 10%, la relajación de la orientación molecular en la dirección longitudinal no se puede efectuar suficientemente, y hay una posibilidad de que el valor de la anteriormente mencionada diferencia entre contracciones $|\Delta_{90-80} - \Delta_{80-70}|$ no se pueda controlar dentro de un intervalo de no más del 5%. Además, cuando el porcentaje de relajación en la dirección longitudinal de la película después del estirado longitudinal es más del 50%, no es preferido porque la resistencia al desgarro en ángulo recto en la dirección longitudinal se incrementa y se reduce la resistencia a la rotura por tracción. El porcentaje de relajación de la película después del estirado longitudinal es más preferentemente no menos del 15% y no más del 45%, y aún más preferentemente no menos del 20% y no más del 40%.

Los ejemplos de un método para permitir que una película se relaje después del estirado longitudinal incluyen un método de calentar una película después del estirado longitudinal con un aparato de calentamiento (horno de calentamiento) dispuesto entre los rodillos y realizando la relajación aprovechando la diferencia de velocidad entre los rodillos; un método de calentar una película después del estirado longitudinal con un aparato de calentamiento (horno de calentamiento) dispuesto entre un rodillo y una máquina de estirado transversal y permitiendo que la velocidad de la máquina de estirado transversal sea más baja que la del rodillo, y similares. Como aparato de calentamiento (horno de calentamiento) se puede usar cualquiera de un rodillo de acondicionamiento de la temperatura, un calentador de rayos infrarrojos cercanos, un calentador de rayos infrarrojos lejanos, un calentador de aire caliente y similares.

(ii) Relajación en el procedimiento de tratamiento térmico intermedio

En el procedimiento de tratamiento térmico intermedio, es deseable someter una película a relajación de no menos del 5% y no más del 20% en la dirección longitudinal durante un periodo de no menos de 0,1 segundos y no más de 12 segundos reduciendo la distancia entre clips para sujetarla opuestos entre sí en una rama tensora. Cuando el porcentaje de relajación es menos del 5%, la relajación de la orientación molecular en la dirección longitudinal no se puede realizar suficientemente, y hay una posibilidad de que el valor de la anteriormente mencionada diferencia entre contracciones $|\Delta_{90-80} - \Delta_{80-70}|$ no se pueda controlar dentro de un intervalo de no más del 5%. Además, aunque el ajuste de propiedades físicas de la película es posible cuando el porcentaje de relajación es mayor del 20%, el límite superior se establece en 20% dado que el límite es 20% en vista de la restricción de las instalaciones. El porcentaje de relajación es más preferentemente no menos del 8% y más preferentemente no menos del 11%.

Además, el tiempo para realizar la relajación en la dirección longitudinal en el procedimiento de tratamiento térmico intermedio es preferentemente no menos de 0,1 segundos y no más de 12 segundos. Cuando el tiempo es menos de 0,1 segundos, no es preferido porque se genera irregularidad en la relajación a menos que se deje que la temperatura sea más alta de $T_g + 90^\circ\text{C}$ dado que el tiempo para la relajación se vuelve corto. Además, aunque la película no tiene problemas como película cuando el tiempo de relajación es más de 12 segundos, se prefiere ajustar aproximadamente el procedimiento por la modificación de la temperatura y el tiempo dado que las instalaciones se hacen más grandes. El tiempo de relajación es más preferentemente no menos de 0,3 segundos y no más de 11 segundos, y más preferentemente no menos de 0,5 segundos y no más de 10 segundos.

(iii) Relajación en el procedimiento de tratamiento térmico final

En el procedimiento de tratamiento térmico final, es deseable someter una película a relajación de no menos del 5% y no más del 20% en la dirección longitudinal durante un periodo de no menos de 0,1 segundos y no más de 9

segundos reduciendo la distancia entre clips para sujetarla opuestos entre sí en una rama tensora. Cuando el porcentaje de relajación es menos del 5%, la relajación de la orientación molecular en la dirección longitudinal no se puede realizar suficientemente, y hay una posibilidad de que el valor de la anteriormente mencionada diferencia entre contracciones $|\Delta_{90-80}-\Delta_{80-70}|$ no se pueda controlar dentro de un intervalo de no más del 5%. Además, aunque el ajuste de las propiedades físicas de la película es posible cuando el porcentaje de relajación es más del 20%, el límite superior se establece en 20% dado que el límite es 20% en vista de la restricción de las instalaciones. El porcentaje de relajación es más preferentemente no menos del 8%, y aún más preferentemente no menos del 11%.

Además, el tiempo para realizar la relajación en la dirección longitudinal en el procedimiento de tratamiento térmico final es preferentemente no menos de 0,1 segundos y no más de 9 segundos. Cuando el tiempo es menos de 0,1 segundos, no es preferido porque se genera irregularidad en la relajación a menos que se permita que la temperatura sea más alta de $T_g + 50^\circ\text{C}$ dado que el tiempo para la relajación se vuelve corto. Además, aunque la película no tiene problemas como película cuando el tiempo de relajación es más de 9 segundos, se prefiere ajustar aproximadamente el procedimiento por la modificación de la temperatura y el tiempo dado que las instalaciones se hacen más grandes. El tiempo de relajación es más preferentemente no menos de 0,3 segundos y no más de 8 segundos y más preferentemente no menos de 0,5 segundos y no más de 7 segundos.

El envase de la presente invención es un envase en el que una etiqueta provista de una perforación o una muesca que usa la anterior película de poliéster termorretráctil de la presente invención está cubriendo por lo menos una parte de la periferia exterior de un objeto a envasar y a continuación a contraer por el calor, y como objetivo del envase, para empezar, se pueden listar botellas de PET para bebidas, varios tipos de botellas y latas, recipientes de plástico para dulces o bolsas de comida etc., cajas de papel y similares. En general, en el caso en el que una etiqueta que usa una película de poliéster termorretráctil cubre el objeto de envase y se contrae, la etiqueta se contrae térmicamente a alrededor del 5 al 30% y se une de cerca al envase. Adicionalmente, una etiqueta que cubre un objeto de envase puede estar impresa o puede no estar impresa.

Un método para producir una etiqueta es como sigue: se aplica un disolvente orgánico sobre el interior ligeramente desde la parte del extremo de una superficie de una película rectangular, la película se contornea inmediatamente para apilar las partes del extremo y se une en forma de etiqueta, o se aplica un disolvente orgánico sobre el interior ligeramente desde la parte del extremo de una superficie de una película enrollada en forma de rodillo, la película se contornea inmediatamente para apilar las partes del extremo y se une en forma de un tubo, que se corta en forma de etiqueta. Como disolvente orgánico para la unión, son preferibles ésteres cíclicos tales como 1,3-dioxolano y tetrahidrofurano. Además, se pueden usar hidrocarburos aromáticos tales como benceno, tolueno, xileno y trimetilbenceno; hidrocarburos halogenados tales como cloruro de metileno y cloroformo; fenoles tales como fenol, o una de sus mezclas.

La presente solicitud reivindica el beneficio de prioridad para la solicitud de patente japonesa número 2012-166345 presentada el 26 de julio de 2012. Todos los contenidos de la memoria descriptiva de la solicitud de patente japonesa número 2012-166345 presentada el 26 de julio de 2012 se incorporan aquí como referencia.

Ejemplos

De aquí en adelante, la presente invención se describirá con más detalle por los Ejemplos, pero la presente invención no está limitada de ningún modo a aspectos de los Ejemplos, y se puede modificar apropiadamente en el intervalo que no se aparta del alcance de la presente invención. Los métodos de evaluación de películas que se usan en la presente invención son los siguientes.

[Relación de absorbancia (relación de conformación trans)]

Usando un espectrofotómetro FT-IR "FTS 60A/896 (fabricado por Varian Inc.), se midió el espectro de absorción de infrarrojos por el método ATR utilizando luz polarizada en las condiciones de una región de número de onda de medida de 650 a 4000 cm^{-1} y un número acumulativo de 128 veces. Se define una relación $A1/A2$ de la absorbancia $A1$ a 1340 cm^{-1} a una absorbancia $A2$ a 1410 cm^{-1} como relación de absorbancia.

[Contracción térmica (contracción térmica en agua caliente)]

Se cortó una película en forma de un cuadrado de $10\text{ cm} \times 10\text{ cm}$, se trató y contrajo en un estado sin carga durante 10 segundos en agua caliente a una temperatura predeterminada $\pm 0,5^\circ\text{C}$, y a continuación se midieron las dimensiones de la película en las direcciones longitudinal y transversal, y se obtuvo la contracción térmica de cada una según la siguiente Ecuación 1. La dirección con la mayor contracción térmica se definió como una principal dirección de contracción.

$$\text{Contracción térmica} = \left\{ \frac{\text{longitud antes de la contracción} - \text{longitud después de la contracción}}{\text{longitud antes de la contracción}} \right\} \times 100 (\%) \quad \text{Ecuación 1}$$

[Tensión de contracción]

Se cortó una muestra de 200 mm de longitud en la principal dirección de contracción y 20 mm de anchura de una película termorretráctil, y se midió para ver la tensión de contracción usando una máquina de medida de la resistencia y elongación con un horno de calentamiento (TENSILON (una marca registrada de ORIENTEC Co., LTD)) fabricada por Toyo Baldwin Co. LTD (el presente nombre ORIENTEC). El horno de calentamiento se calentó previamente a 90°C, y la distancia entre los mandriles se estableció en 100 mm. La ráfaga de aire soplado dentro del horno de calentamiento se detuvo una vez, se abrió la puerta del horno de calentamiento, la muestra se ajustó a los mandriles, después de lo cual la puerta del horno de calentamiento se cerró rápidamente y se reestableció la ráfaga de aire. La tensión de contracción se midió durante un periodo de no menos de 30 segundos, se determinó una tensión de contracción (MPa) al final de 30 segundos, y el máximo valor obtenido durante la medida se definió como la máxima tensión de contracción (MPa). Además, la relación (porcentaje) de una tensión de contracción al final de 30 segundos con relación a la tensión de contracción máxima se definió como la relación de tensión (%).

[Diferencia entre contracciones]

De la misma manera que para determinar la contracción térmica, se midió una contracción en agua caliente en la principal dirección de contracción a cada una de las temperaturas de 90°C, 80°C y 70°C. Un valor absoluto $|\Delta_{90-80} - \Delta_{80-70}|$ de la diferencia entre una diferencia Δ_{90-80} entre una contracción en agua caliente a 90°C y una contracción en agua caliente a 80°C y una diferencia Δ_{80-70} entre una contracción en agua caliente a 80°C y una contracción en agua caliente a 70°C se definió como la diferencia entre contracciones.

[Resistencia al desgarro en ángulo recto]

Una película en un estado de estar previamente distendida se montó en un marco rectangular que tiene una longitud prescrita (esto es, se permitió que ambos extremos de la película estuvieran sujetos por el marco). A continuación, sumergiendo la película en agua caliente a 80°C durante alrededor de 5 segundos hasta que la película distendida se volviera de un estado tensionado dentro del marco (hasta que se eliminó la distensión), se dejó contraer la película el 10% en la dirección transversal. Según la JIS-K-7128-3, se cortó una muestra de ensayo con una forma mostrada en la Fig. 1 de esta película que se había dejado contraer el 10%. Con respecto a esto, en el momento de cortar la muestra de ensayo, la dirección longitudinal de la película se dirigió a lo largo de la dirección de desgarro. A continuación, ambos extremos (en la dirección transversal) de la muestra de ensayo se dejó que se sujetaran con una máquina de ensayo de tracción universal ("Autograph" fabricada por SHIMADZU CORPORATION), el ensayo de tracción se realizó en la condición de una velocidad de tracción de 200 mm/minuto, y se midió una máxima carga en el momento de ser desgarrada completamente en la dirección longitudinal de la película. Dividiendo la máxima carga entre el grosor de la película, se calculó una resistencia al desgarro en ángulo recto por unidad de grosor.

[Resistencia a la rotura por tracción]

Se preparó una muestra de ensayo con una forma de tira de 140 mm en la dirección de la medida (la dirección longitudinal de la película) y 20 mm en la dirección ortogonal a la dirección de medida (la dirección transversal de la película). Usando una máquina de ensayo de tracción universal "DSS-100" (fabricada por SHIMADZU CORPORATION), cada uno de los bordes de sujeción de 20 mm localizado en ambos extremos de la muestra de ensayo se fijó a un mandril (la distancia entre mandriles de 100 mm), el ensayo de tracción se realizó en las condiciones de una temperatura atmosférica de 23°C y una velocidad de tracción de 200 mm/minuto, y la resistencia (tensión) en el momento de ser desgarrada y rota se definió como la resistencia a la rotura por tracción.

[Deformación de contracción de la etiqueta]

Uniendo ambos extremos de una película termorretráctil con dioxolano, se produjo una etiqueta cilíndrica (una etiqueta que establece la principal dirección de contracción de una película termorretráctil a la dirección periférica). A continuación, usando un túnel de vapor (tipo: SH-1500-L) fabricado por Fuji Astec Inc., la etiqueta se unió sobre una botella de PET de 500 ml (diámetro de 62 mm, mínimo diámetro de la parte del cuello de 25 mm) por contracción térmica a una temperatura de zona de 80°C durante un tiempo de 2,5 segundos. Adicionalmente, al unir, se realizó el ajuste de modo que la parte que tiene un diámetro de 40 mm se colocó en un extremo de la etiqueta en la parte del cuello. Para evaluar las propiedades de acabado después de la contracción, la deformación en la dirección de 360 grados en la parte superior de la etiqueta montada se midió usando un calibre y se determinó el máximo valor de la deformación. Las propiedades de acabado se evaluaron según los siguientes criterios.

50 Excelente: máxima deformación menos de 1 mm

Buena: máxima deformación 1 mm o más, menos de 2 mm

Pobre: máxima deformación 2 mm o más.

[Adhesividad de la etiqueta]

En las mismas condiciones que las de la deformación de contracción de la etiqueta mencionada anteriormente, se

unió una etiqueta a una botella de PET. La adhesividad de la etiqueta se evaluó según los siguientes criterios.

Excelente: No hay distensión entre la etiqueta y la botella de PET y la etiqueta no se mueve incluso cuando se fija la porción de la tapa de la botella y se retuerce la etiqueta.

5 Buena: Aunque la etiqueta no se mueve incluso cuando se fija la porción de la tapa de la botella y se retuerce la etiqueta, hay una pequeña distensión entre la etiqueta y la botella de PET.

Pobre: La etiqueta se deja desplazar cuando se fija la porción de la tapa de la botella y se retuerce la etiqueta.

[Arrugas de la etiqueta]

En las mismas condiciones que las de la deformación de contracción de la etiqueta mencionada anteriormente, se uni6 una etiqueta a una botella de PET y se evalu6 la aparici6n de arrugas seg6n los siguientes criterios.

10 Excelente: El n6mero de arrugas con un tama6o de no menos de 2 mm de tama6o es cero.

Buena: El n6mero de arrugas con un tama6o de no menos de 2 mm es no menos de 1 y no m6s de 2.

Pobre: El n6mero de arrugas con un tama6o de no menos de 2 mm es no menos de 3.

[Propiedad de abertura por perforaci6n]

15 Una etiqueta a la que se le proporcionaron previamente perforaciones en direcci6n ortogonal a la principal direcci6n de contracci6n se uni6 a una botella de PET en la misma condici6n que en la condici6n de medida precedente de la deformaci6n de contracci6n. La perforaci6n se form6 proporcionando un agujero de 1 mm de largo en intervalos de 1 mm, y se proporcionaron dos l6neas de perforaciones en 22 mm de anchura y 120 mm de longitud en la direcci6n longitudinal de la etiqueta (direcci6n de altura). A continuaci6n, esta botella se llen6 con 500 ml de agua, se enfri6 a 5°C, y las perforaciones de la etiqueta de la botella inmediatamente despu6s de sacarla del refrigerador se desgarraron con las puntas de los dedos, y se cont6 el n6mero de botellas claramente no desgarradas a lo largo de las perforaciones en la direcci6n longitudinal por ello de las que no se pod6a retirar la etiqueta de la botella, las muestras totales de 50 menos el n6mero anterior de botellas, y un porcentaje (%) con relaci6n a las muestras totales de 50 se calcul6 como una relaci6n de defectos de abertura por perforaci6n. Es aceptable en la pr6ctica que la relaci6n de defectos de abertura por perforaci6n sea 20% o menos.

25 <Preparaci6n de materia prima de poli6ster>

En un autoclave hecho de acero inoxidable equipado con un agitador, un term6metro y un condensador de reflujo parcial, se cargaron 100% mol de tereftalato de dimetilo (DMT) como componente 6cido dib6sico y 100% mol de etilenglicol (EG) como componente de glicol tal que el etilenglicol se convirti6 en 2,2 veces el tereftalato de dimetilo en relaci6n molar, y usando 0,05% mol (con relaci6n al componente 6cido) de acetato de cinc como un catalizador de intercambio de 6ster, se efectu6 la reacci6n de intercambio de 6ster, separando del sistema metanol por destilaci6n. A continuaci6n, se le a6adi6 0,025% mol (con relaci6n al componente 6cido) de tri6xido de antimonio como catalizador de policondensaci6n, se llev6 a cabo la reacci6n de policondensaci6n a 280°C a presi6n reducida de 26,6 Pa (0,2 torr). Se obtuvo un poli6ster (A) de 0,70 dl/g de viscosidad intr6nseca. Este poli6ster es poli(tereftalato de etileno). En la anteriormente descrita producci6n de poli6ster (A), se a6adi6 SiO₂ (Silysia 266 fabricado por Fuji Silysia Chemical, Ltd) como lubricante en una proporci6n de 8.000 ppm con relaci6n al poli6ster. Adem6s, del mismo modo que se describe anteriormente, se sintetizaron los poli6steres (A2, B, C, D) mostrados en la Tabla 1. En la Tabla, NPG es neopentilglicol, CHDM es 1,4-ciclohexanodimetanol, y BD es 1,4-butanodiol. Con respecto a la viscosidad intr6nseca de cada poli6ster, A2 era 0,70 dl/g, B era 0,72 dl/g, C era 0,80 dl/g, y D era 1,15 dl/g. Cada poli6ster se prepar6 en forma de virutas.

40 Las composiciones de materia prima de poli6ster usadas en los Ejemplos y Ejemplos comparativos y las composiciones de pel6cula y condiciones de producci6n de las pel6culas en los Ejemplos y Ejemplos comparativos se muestran en la Tabla 1 y Tabla 2, respectivamente.

ES 2 557 053 T3

Tabla 1

| | Composición de materia prima de poliéster (% mol) | | | | | Cantidad añadida de lubricante (ppm) |
|--------------|---|-----------------------------------|-----|------|-----|--------------------------------------|
| | Componente ácido dicarboxílico | Componente alcohol polihidroxiado | | | | |
| | DMT | EG | NPG | CHDM | BD | |
| Poliéster A | 100 | 100 | - | - | - | 8000 |
| Poliéster A2 | 100 | 100 | - | - | - | 0 |
| Poliéster B | 100 | 70 | 30 | - | - | 0 |
| Poliéster C | 100 | 70 | - | 30 | - | 0 |
| Poliéster D | 100 | - | - | - | 100 | 0 |

[Tabla 2-1]

| | Composición de resina | Cantidad de composición amorfa (% mol) | Tg de la materia prima (°C) | Estirado longitudinal | | | Procedimiento de relajación en la dirección longitudinal | | | | Procedimiento de tratamiento térmico intermedio | | |
|-----------------------|-----------------------|--|-----------------------------|-------------------------------------|----------|----------------------------|--|--|---|------------------|---|-----|---|
| | | | | Condición de estirado | | Temperatura del horno (°C) | Porcentaje de relajación (%) | Porcentaje de relajación del procedimiento de tratamiento térmico intermedio (%) | Porcentaje de relajación del procedimiento de tratamiento térmico final (%) | Temperatura (°C) | Tiempo (s) | | |
| | | | | Temperatura (°C) | Relación | | | | | | | | |
| Ejemplo 1 | A/A2/B/D=5:5:80:10 | 24 | 67 | 78 | 4 | 95 | 20 | 0 | 12,5 | 140 | 5 | | |
| Ejemplo 2 | A/A2/C/D=5:5:80:10 | 24 | 67 | 78 | 4 | 95 | 20 | 0 | 12,5 | 140 | 5 | | |
| Ejemplo 3 | A/A2/B/D=5:5:80:10 | 24 | 67 | 78 | 4 | 105 | 40 | 0 | 8 | 140 | 5 | | |
| Ejemplo 4 | A/A2/B/D=5:5:80:10 | 24 | 67 | 78 | 4 | 95 | 20 | 12,5 | 0 | 140 | 5 | | |
| Ejemplo 5 | A/A2/B/D=5:5:80:10 | 24 | 67 | 78 | 4 | 95 | 10 | 15 | 15 | 140 | 5 | | |
| Ejemplo 6 | A/A2/B/D=5:5:80:10 | 24 | 67 | 78 | 3,5 | 80 | 0 | 20 | 12,5 | 150 | 5 | | |
| Ejemplo 7 | A/A2/B/D=5:25:60:10 | 18 | 67 | 78 | 4 | 95 | 20 | 0 | 12,5 | 145 | 5 | | |
| Ejemplo 8 | A/A2/B/D=5:5:80:10 | 24 | 67 | 78 | 3,5 | 95 | 20 | 0 | 12,5 | 140 | 5 | | |
| Ejemplo comparativo 1 | A/A2/B/D=5:5:80:10 | 24 | 67 | No se efectúa estirado longitudinal | | | | | | | | 100 | 5 |
| Ejemplo comparativo 2 | A/A2/B/D=5:5:80:10 | 24 | 67 | 78 | 4 | 95 | 15 | 0 | 0 | 150 | 5 | | |
| Ejemplo comparativo 3 | A/A2/B/D=5:5:80:10 | 24 | 67 | 78 | 4 | 110 | 60 | 0 | 0 | 125 | 5 | | |
| Ejemplo comparativo 4 | A/A2/B/D=5:5:80:10 | 24 | 67 | 78/95 | 3,64 | 100 | 20 | 0 | 0 | 140 | 5 | | |
| Ejemplo comparativo 5 | A/A2/B/D=5:5:80:10 | 24 | 67 | 78 | 4 | 95 | 20 | 0 | 0 | 140 | 5 | | |

Tabla 2-2

| | Presencia o ausencia de zona intermedia | Temperatura del procedimiento de enfriamiento (°C) | Procedimiento de estirado transversal | | |
|-----------------------|---|--|---------------------------------------|----------|--|
| | | | Temperatura (°C) | Relación | Temperatura del tratamiento térmico final (°C) |
| Ejemplo1 | Presencia | 100 | 95 | 4 | 98 |
| Ejemplo 2 | Presencia | 100 | 95 | 4 | 98 |
| Ejemplo 3 | Presencia | 100 | 95 | 4 | 98 |
| Ejemplo 4 | Presencia | 100 | 95 | 4 | 98 |
| Ejemplo 5 | Presencia | 100 | 95 | 4 | 98 |
| Ejemplo 6 | Presencia | 100 | 95 | 4 | 98 |
| Ejemplo 7 | Presencia | 100 | 95 | 4 | 98 |
| Ejemplo 8 | Presencia | 100 | 95 | 4,5 | 98 |
| Ejemplo comparativo 1 | Presencia | 100 | 70 | 4 | 80 |
| Ejemplo comparativo 2 | Presencia | 100 | 95 | 4 | 98 |
| Ejemplo comparativo 3 | Presencia | 100 | 95 | 4 | 98 |
| Ejemplo comparativo 4 | Presencia | 100 | 95 | 4 | 85 |
| Ejemplo comparativo 5 | Presencia | 100 | 95 | 4 | 98 |

Ejemplo 1

5 Los anteriormente descritos poliéster A, poliéster A2, poliéster B y poliéster D se mezclaron con una relación en masa de 5:5:80:10, y se cargaron en un extrusor. A continuación, la resina mezclada se fundió a 280°C y se extruyó en una boquilla en forma de T, y se enfrió rápidamente enrollándola en un rodillo metálico giratorio dispuesto a una temperatura superficial de 30°C. Se obtuvo una película no estirada de 224 µm de grosor. La velocidad de recepción de la película no estirada (velocidad de giro del rodillo metálico) era de alrededor de 20 m/min. La Tg de la película no estirada era de 67°C.

10 A continuación, la película no estirada obtenida de este modo se introdujo en una máquina de estirado longitudinal en la que una pluralidad de rodillos estaban dispuestos continuamente, y se estiró 4 veces en la dirección longitudinal utilizando la diferencia de velocidad de rotación de los rodillos.

15 La película inmediatamente después del estirado longitudinal se hizo pasar a través de un horno de calentamiento. El interior del horno de calentamiento se calentó por medio de un calentador de aire caliente, y la temperatura preestablecida se estableció a 95°C. Aprovechando la diferencia de velocidad entre un rodillo en el lado de entrada y un rodillo en el lado de salida del horno de calentamiento, se dejó que la película se relajara al 20% en la dirección longitudinal y se sometió a un tratamiento de recocado. El tiempo de relajación se estableció en 0,6 segundos

20 La película después del recocado se introdujo en una máquina (rama tensora) de estirado transversal, y se hizo pasar continuamente a través de una zona de tratamiento térmico intermedio, una zona intermedia (zona de enfriamiento natural), una zona de enfriamiento (zona de enfriamiento forzado), una zona de estirado transversal y una zona de tratamiento térmico final. En la zona intermedia en el estirador, el viento caliente de la zona de tratamiento térmico intermedio y el viento de enfriamiento de la zona de enfriamiento se detuvieron de tal modo que cuando una tira rectangular de papel se cuelga hacia abajo en dirección vertical en un estado en el que no pasa una película a su través, la tira de papel cuelga hacia abajo casi completamente en dirección vertical. Además, cuando una película pasa a su través, la distancia entre la película y la placa de protección se ajustó de tal modo que la

25

mayor parte del aire asociado acompañado por el movimiento de la película se detuvo por la placa de protección proporcionada entre la zona de tratamiento térmico intermedio y la zona intermedia. Además, cuando una película pasa a través, en la frontera entre la zona intermedia y la zona de enfriamiento, la distancia entre la película y la placa de protección se ajusta de tal modo que la mayor parte del aire asociado acompañado por el movimiento de la película se detuvo por la placa de protección.

A continuación, la película después de la relajación introducida en la rama tensora se trató térmicamente en la zona de tratamiento térmico intermedio a una temperatura de 140°C durante 5 segundos. A continuación la película después del tratamiento térmico intermedio se introdujo en la zona intermedia, y se sometió a enfriamiento natural haciéndola pasar a través de la zona (tiempo de paso = alrededor de 1,0 segundos). A continuación, la película después del enfriamiento natural se introdujo en la zona de enfriamiento, y se enfrió activamente soplando aire a baja temperatura hasta que la temperatura de la superficie de la película fue de 100°C, la película después del enfriamiento se introdujo en la segunda zona intermedia, y se sometió a enfriamiento natural de nuevo pasándola a través de la zona (tiempo de paso = 1,0 segundos). Además, la película se estiró 4,0 veces en la dirección transversal (dirección transversal) a 95°C.

La película después del estirado transversal se introdujo en una zona de tratamiento térmico final, y se sometió a un tratamiento térmico a 98°C durante un periodo de 5 segundos en la zona de tratamiento final. Simultáneamente, la película se sometió a 15% de relajación en la dirección longitudinal. Después, la película se enfrió, se cortaron ambas partes del borde, y la película de 500 mm de ancho se enrolló en un rodillo para producir continuamente una película biaxialmente estirada con un grosor de 20 μm y una longitud prescrita. La película resultante se evaluó para ver varias propiedades de la manera anteriormente mencionada. Los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 3. La película era satisfactoria en propiedad de corte y propiedades de acabado de contracción. Además, la curva de tensión de contracción se mostró en la Fig. 2.

Ejemplo 2

Se produjo una película con un grosor de 20 μm de la misma manera que en el Ejemplo 1 excepto que el poliéster B se cambió por el poliéster C. La Tg de la película no estirada era de 67°C. Los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 3. La película era satisfactoria en propiedad de corte y propiedades de acabado de contracción.

Ejemplo 3

Se produjo una película con un grosor de 20 μm de la misma manera que en el Ejemplo 1 excepto que el grosor de la película no estirada se estableció en 176 μm , la temperatura del horno de calentamiento usado después del estirado longitudinal se cambió a 105°C, la película se sometió a 40% de relajación en la dirección longitudinal, y el porcentaje de relajación se cambió a 8% en la zona de tratamiento térmico final. Los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 3. La película era satisfactoria en propiedad de corte y propiedades de acabado de contracción.

Ejemplo 4

Se produjo una película con un grosor de 20 μm de la misma manera que en el Ejemplo 1 excepto que el grosor de la película no estirada se estableció en 224 μm , la película se sometió a 12,5% de relajación en la dirección longitudinal en la zona de tratamiento térmico intermedio, y la relajación no se realizó en la zona de tratamiento térmico final. Los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 3. La película era satisfactoria en propiedad de corte y propiedades de acabado de contracción.

Ejemplo 5

Se produjo una película con un grosor de 20 μm de la misma manera que en el Ejemplo 1 excepto que el grosor de la película no estirada se estableció en 208 μm , el porcentaje de relajación se cambió a 10% en el horno de calentamiento usado después del estirado longitudinal, la película se sometió a 15% de relajación en la zona de tratamiento térmico intermedio, y se sometió a 15% de relajación en la zona de tratamiento térmico final. Los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 3. La película era satisfactoria en propiedad de corte y propiedades de acabado de contracción.

Ejemplo 6

Se produjo una película con un grosor de 20 μm de la misma manera que en el Ejemplo 1 excepto que el grosor de la película no estirada se estableció en 224 μm , la relación de estirado del estirado longitudinal se cambió a 3,5 veces, la temperatura en el horno de calentamiento usado después del estirado longitudinal se cambió a 30°C, la película no fue sometida a relajación en el horno de calentamiento, la temperatura en la zona de tratamiento térmico intermedio se cambió a 150°C, y la película se sometió a 20% de relajación en la dirección longitudinal. Los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 3. La película era satisfactoria en la propiedad de corte y propiedades de acabado de contracción.

Ejemplo 7

Se produjo una película con un grosor de 20 μm de la misma manera que en el Ejemplo 1 excepto que la relación de masa del poliéster A, poliéster A2, poliéster B y poliéster D se cambió a 5:25:60:10, y la temperatura de la zona de tratamiento térmico intermedia se cambió a 145°C. Los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 3. La película era satisfactoria en propiedad de corte y propiedades de acabado de contracción.

Ejemplo 8

Se produjo una película con un grosor de 20 μm de la misma manera que en el Ejemplo 1 excepto que el grosor de la película no estirada se estableció en 221 μm , la relación de estirado del estirado longitudinal se cambió a 3,5 veces, y la relación de estirado del estirado transversal se cambió a 4,5 veces. Los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 3. La película era satisfactoria en propiedades de corte y propiedades de acabado de contracción.

Ejemplo Comparativo 1

Se produjo una película con un grosor de 20 μm de la misma manera que en el Ejemplo 1 excepto que el grosor de la película no estirada se estableció en 80 μm , el estirado longitudinal y la relajación en la dirección longitudinal no se llevaron a cabo, y la temperatura de la zona de tratamiento térmico intermedio, la temperatura de estirado transversal y la temperatura final de tratamiento térmico se cambiaron a 100°C, 70°C y 80°C, respectivamente. Los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 3. La película tenía una gran diferencia entre contracciones, y era una película en la que las propiedades de acabado de contracción eran inferiores a las de los Ejemplos. Además, la película tenía una pequeña relación de tensión, y era una película en la que la diferencia entre la tensión de contracción máxima y una tensión de contracción al final de 30 segundos era grande (véase la Fig. 2). Por esta razón, la adhesividad de la etiqueta era inferior a las de los Ejemplos. Por otra parte, dado que la resistencia al desgarro en ángulo recto en la dirección longitudinal era alta, la propiedad de corte por perforación también era inferior a las de los Ejemplos.

Ejemplo Comparativo 2

Se produjo una película con un grosor de 20 μm de la misma manera que en el Ejemplo 1 excepto que el grosor de la película no estirada se estableció en 231 μm , el porcentaje de relajación era de 15% en el horno de calentamiento usado después del estirado longitudinal, la temperatura en la zona de tratamiento térmico intermedio se cambió a 150°C, y no se realizó la relajación en la zona de tratamiento térmico final. Los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 3. La película tenía una gran diferencia entre contracciones y una gran deformación de contracción de la etiqueta, permitió que se generasen tres arrugas en la parte superior de la botella, y era una película en la que las propiedades de acabado de contracción eran inferiores a las de los Ejemplos.

Ejemplo comparativo 3

Se produjo una película con un grosor de 20 μm de la misma manera que en el Ejemplo 1 excepto que el grosor de la película no estirada se estableció en 128 μm , la temperatura del horno de calentamiento usado después del estirado longitudinal se cambió a 110°C, el porcentaje de relajación se cambió a 60% en la dirección longitudinal, no se actuó sobre la temperatura de la zona de tratamiento térmico intermedio, y la relajación en la zona de tratamiento térmico final. Los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 3. La resistencia a la rotura por tracción en la dirección longitudinal era baja, la resistencia al desgarro en ángulo recto era alta, y la propiedad de corte por perforación también era inferior a las de los Ejemplos. Además, la película tenía una pequeña relación de tensión, y era una película en la que la diferencia entre la tensión de contracción máxima y una tensión de contracción al final de 30 segundos era grande. Por esta razón, la adhesividad de la etiqueta era inferior a las de los Ejemplos.

Ejemplo Comparativo 4

Se obtuvo una película no estirada con un grosor de 233 μm , después de lo cual la película se estiró en dos etapas en la dirección longitudinal aprovechando la diferencia de velocidad de rotación de los rodillos. Es decir, la película no estirada se precalentó hasta que la temperatura de la película llegó a 78°C en un rodillo de precalentamiento, después de lo cual la película se estiró 2,6 veces aprovechando la diferencia de velocidad de rotación entre un rodillo giratorio de baja velocidad en el que la temperatura de la superficie se estableció en 78°C y un rodillo giratorio de velocidad media en el que la temperatura de la superficie se estableció en 78°C (la primera etapa de estirado longitudinal). Además, la película después del estirado longitudinal se estiró en la dirección longitudinal 1,4 veces aprovechando la diferencia de velocidad de rotación entre un rodillo giratorio de velocidad media en el que la temperatura de la superficie se estableció en 95°C y un rodillo giratorio de alta velocidad en el que la temperatura de la superficie se estableció en 30°C (la segunda etapa de estirado longitudinal) (de este modo, la relación de estirado longitudinal total es de 3,64 veces). La película inmediatamente después del estirado longitudinal se pasó a través de un horno de calentamiento y se sometió a 20% de relajación en la dirección longitudinal a 100°C. A continuación, se produjo una película con un grosor de 20 μm de la misma manera que en el Ejemplo 1 excepto que la temperatura en el procedimiento de tratamiento térmico final se cambió a 85°C y la relajación no se realizó. Los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 3. Aunque la película era satisfactoria en la propiedad de corte y

resistencia a la rotura por tracción, la película tenía una gran diferencia entre contracciones de 6%, permitió que se generaran tres arrugas en la parte superior de la botella, y era una película inferior a las de los Ejemplos.

Ejemplo comparativo 5

- 5 Se produjo una película con un grosor de 20 μm de la misma manera que en el Ejemplo 1 excepto que el grosor de la película no estirada se estableció en 256 μm , y no se realizó la relajación en la zona de tratamiento térmico final. Los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 3. La película tenía una gran deformación de contracción de la etiqueta, permitió que se generaran cinco arrugas en la parte superior de la botella, y era una película en la que las propiedades de acabado de contracción eran inferiores a las de los ejemplos.

Tabla 3-1

10

| | Grosor (µm) | Relación de absorbancia | | Contracción térmica en agua caliente (%) | | | | | | Diferencia entre contracciones (%) | Procedimiento de estrado transversal (MPa) | | Relación de tensión (%) | Resistencia al desgarro en ángulo recto (N/mm) |
|-----------------------|-------------|-------------------------|-----------------------|--|----|------|----|------|------|------------------------------------|--|--------------------------------|-------------------------|--|
| | | Dirección longitudinal | Dirección transversal | 90°C | | 70°C | | 80°C | | | Tensión máxima | Tensión después de 30 segundos | | |
| Ejemplo 1 | 20 | 0.58 | 0.81 | 6 | 50 | 17 | 33 | 10 | 9.8 | 98 | 250 | | | |
| Ejemplo 2 | 20 | 0.54 | 0.75 | 6 | 51 | 16 | 34 | 9.2 | 8.8 | 96 | 240 | | | |
| Ejemplo 3 | 20 | 0.45 | 0.71 | 4 | 54 | 17 | 36 | 8.1 | 6.9 | 86 | 300 | | | |
| Ejemplo 4 | 20 | 0.55 | 0.83 | 7.5 | 52 | 17 | 36 | 10.6 | 10 | 94 | 255 | | | |
| Ejemplo 5 | 20 | 0.52 | 0.75 | 6 | 53 | 16 | 35 | 9 | 8 | 89 | 275 | | | |
| Ejemplo 6 | 20 | 0.62 | 0.79 | 5 | 51 | 18 | 35 | 12 | 11.2 | 93 | 210 | | | |
| Ejemplo 7 | 20 | 0.68 | 0.90 | 8 | 47 | 19 | 35 | 12.5 | 11.8 | 94 | 200 | | | |
| Ejemplo 8 | 20 | 0.46 | 0.88 | 8 | 58 | 22 | 40 | 13.3 | 11.8 | 89 | 280 | | | |
| Ejemplo comparativo 1 | 20 | 0.80 | 1.05 | 4 | 60 | 25 | 50 | 7.7 | 4 | 52 | 430 | | | |
| Ejemplo comparativo 2 | 20 | 0.83 | 1.01 | 10 | 52 | 21 | 40 | 14.8 | 13.5 | 95 | 205 | | | |
| Ejemplo comparativo 3 | 20 | 0.43 | 0.93 | 5 | 58 | 17 | 41 | 7 | 4.6 | 66 | 330 | | | |
| Ejemplo comparativo 4 | 20 | 0.68 | 0.95 | 8 | 52 | 18 | 38 | 14.5 | 11 | 76 | 230 | | | |
| Ejemplo comparativo 5 | 20 | 0.77 | 0.95 | 13 | 50 | 20 | 40 | 14.2 | 12 | 85 | 213 | | | |

Ejemplo 3-2

| | Resistencia a la rotura por tracción (MPa) | Adhesividad de la etiqueta | Deformación de contracción de la etiqueta | Arrugas de la etiqueta | Relación de defectos de apertura por perforación (%) |
|--------------------------|---|----------------------------------|---|---------------------------|--|
| | Dirección longitudinal | | | | |
| Ejemplo 1 | 170 | Excelente | Excelente | Excelente | 10 |
| Ejemplo 2 | 165 | Excelente | Excelente | Excelente | 8 |
| Ejemplo 3 | 125 | Excelente | Excelente | Excelente | 14 |
| Ejemplo 4 | 160 | Excelente | Excelente | Bueno | 8 |
| Ejemplo 5 | 150 | Excelente | Excelente | Excelente | 12 |
| Ejemplo 6 | 190 | Excelente | Excelente | Excelente | 8 |
| Ejemplo 7 | 200 | Excelente | Excelente | Bueno | 6 |
| Ejemplo 8 | 130 | Excelente | Excelente | Excelente | 12 |
| Ejemplo comparativo 1 | 60 | Buena | Buena | Pobre | 44 |
| Ejemplo comparativo 2 | 210 | Excelente | Buena | Pobre | 8 |
| Ejemplo comparativo 3 | 210 | Buena | Buena | Pobre | 24 |
| Ejemplo comparativo 4 | 195 | Excelente | Buena | Pobre | 8 |
| Ejemplo comparativo 5 | 203 | Excelente | Pobre | Pobre | 8 |

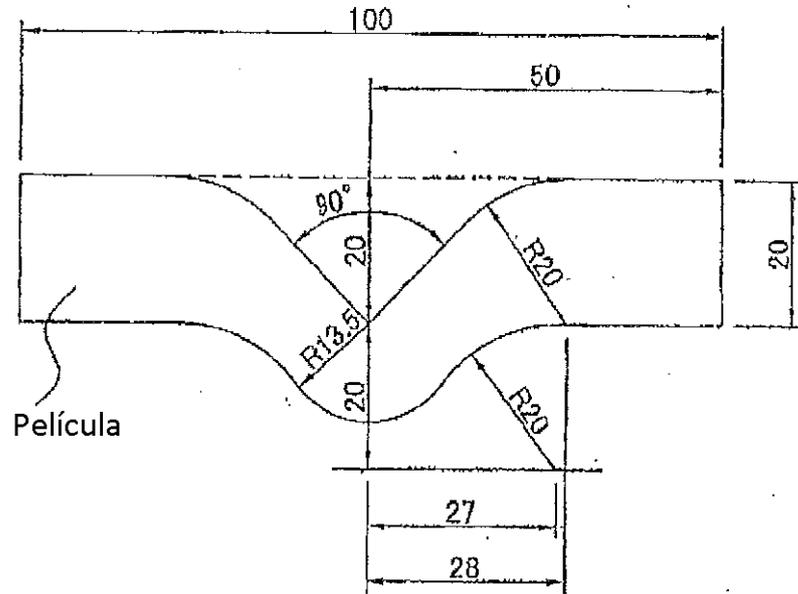
Aplicabilidad industrial

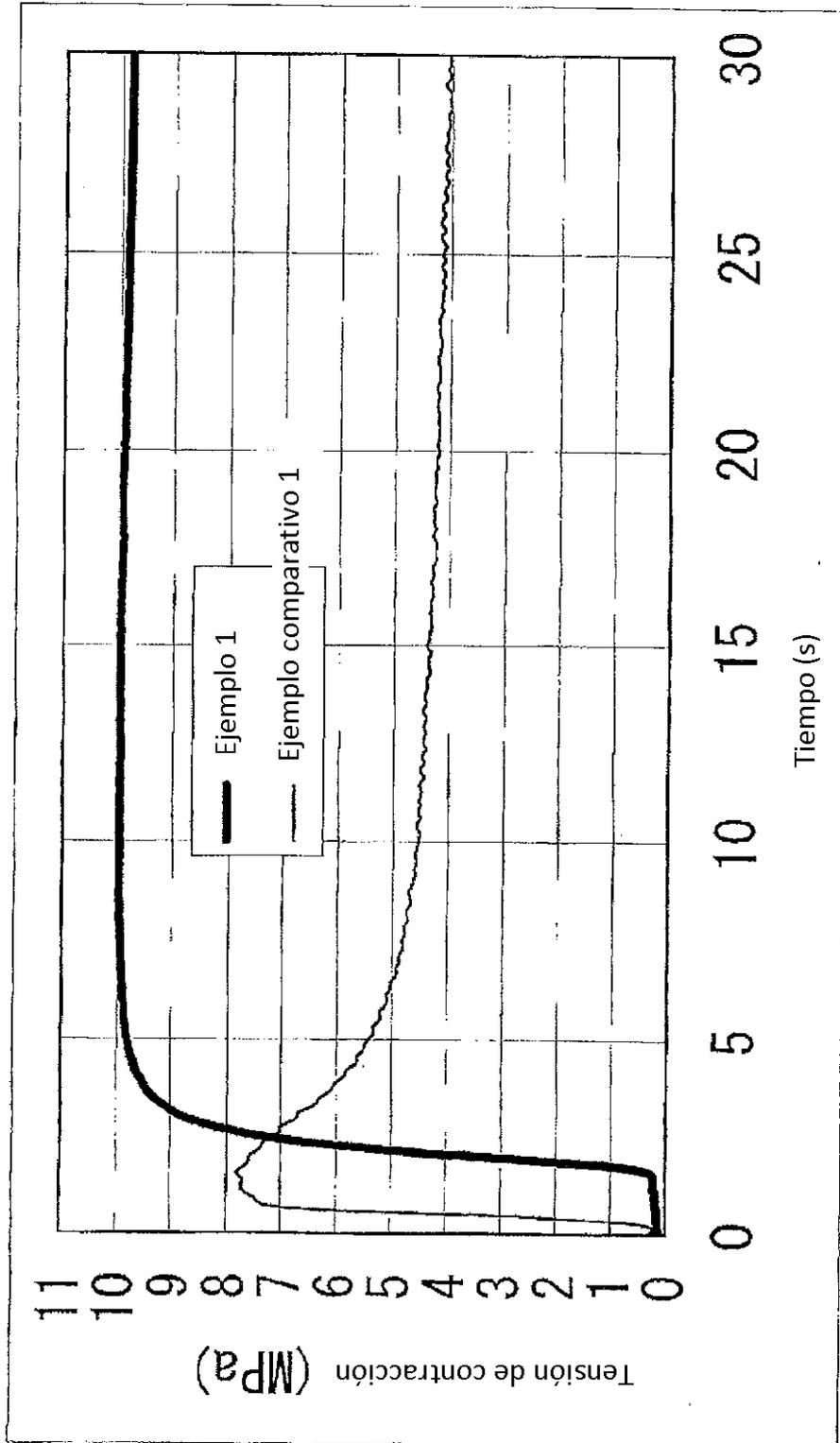
- 5 La película de poliéster termorretráctil de la presente invención tiene excelentes propiedades como se describe anteriormente, de este modo se puede usar apropiadamente como una aplicación de etiquetas para botellas. La etiqueta que se va a unir al envase usando la película de poliéster termorretráctil de la presente invención como etiqueta, muestra un buen aspecto.

REIVINDICACIONES

1. Una película de poliéster termorretráctil, que tiene una relación de conformación trans A1/A2 de una absorbancia A1 a 1340 cm^{-1} a una absorbancia A2 a 1410 cm^{-1} obtenida cuando se mide por un método de ATR-FTIR polarizada de no menos de 0,65 y no más de 0,9 en la dirección transversal que es la principal dirección de contracción de la película y de no menos de 0,45 y no más de 0,75 en la dirección longitudinal que es ortogonal a la principal dirección de contracción, y en la que la diferencia entre la relación de conformación trans en la dirección transversal de la película y la relación de conformación trans en la dirección longitudinal de la película es no menos de 0,15 y no más de 0,5, y una contracción térmica en agua caliente obtenida cuando se sumerge en agua caliente a 90°C durante 10 segundos de no menos de 40% y no más de 60% en la principal dirección de contracción de la película y de no menos de 0% y no más de 12% en la dirección ortogonal a la principal dirección de contracción, y en la que las unidades de tereftalato de etileno son 50% en moles o más en las unidades del constituyente de 100% en moles del poliéster usado en la película de poliéster termorretráctil, y 13% en moles o más de toda la resina de poliéster es la suma de por lo menos un monómero capaz de formar un componente amorfo en 100% en moles del componente alcohol polihidroxilado o en 100% en moles del componente ácido carboxílico polibásico.
2. La película de poliéster termorretráctil según la reivindicación 1, que tiene una máxima tensión de contracción en la principal dirección de contracción de la película obtenida cuando se mide con aire caliente a 90°C de no menos de 7 MPa y no más de 14 MPa, y una tensión de contracción al final de 30 segundos después del inicio de la medida de no menos del 60% y no más del 100% de la máxima tensión de contracción.
3. La película de poliéster termorretráctil según la reivindicación 1 o 2, que tiene un valor absoluto $|\Delta_{90-80}-\Delta_{80-70}|$ de la diferencia entre una diferencia Δ_{90-80} entre una contracción en agua caliente a 90°C y una contracción en agua caliente a 80°C y una diferencia Δ_{80-70} entre una contracción en agua caliente a 80°C y una contracción en agua caliente a 70°C obtenida cuando se sumerge en agua caliente a cada una de las temperaturas de 90°C , 80°C y 70°C durante 10 segundos y se mide en la principal dirección de contracción de no más de 5%.
4. La película de poliéster termorretráctil según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que tiene una resistencia al desgarro en ángulo recto por unidad de grosor en la dirección ortogonal a la principal dirección de contracción después de ser contraída el 10% en la principal dirección de contracción en agua caliente a 80°C de no menos de 180 N/mm y no más de 310 N/mm.
5. La película de poliéster termorretráctil según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, que tiene una resistencia a la rotura por tracción en la dirección ortogonal a la principal dirección de contracción de no menos de 90 MPa y no más de 220 MPa.
6. Un envase que comprende una etiqueta preparada de película de poliéster termorretráctil según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 y provista de una perforación o una muesca, estando formada la etiqueta permitiendo cubrir por lo menos una parte de la periferia exterior de un objeto a envasar y a continuación contraer por calor.

[Fig.1]





[Fig.2]