

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 615 306**

51 Int. Cl.:

C08J 5/18 (2006.01)

C08L 67/02 (2006.01)

C08L 67/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.05.2014 PCT/JP2014/062793**

87 Fecha y número de publicación internacional: **20.11.2014 WO2014185442**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.05.2014 E 14798436 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.12.2016 EP 2998341**

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

30 Prioridad:

16.05.2013 JP 2013104466

14.02.2014 JP 2014026788

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
06.06.2017

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:

**ISHIMARU, SHINTARO;
HARUTA, MASAYUKI y
MUKOYAMA, YUKINOBU**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 615 306 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Película de poliéster termorretráctil y embalaje

Campo técnico

5 La presente invención se refiere a una película de poliéster termorretráctil y aplicaciones de etiqueta adecuada para embalajes.

Técnica anterior

10 Recientemente, en aplicaciones tales como duplicación de embalajes de etiquetas como una protección de una botella de vidrio y una botella de PET, etc., y presentación de artículos, sellado de tapas y embalaje de acumulación, se han usado extensamente películas estiradas (denominadas películas termorretráctiles) constituidas por 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) presenta los problemas de que la resistencia al calor es baja y genera gas cloruro de hidrógeno en la incineración y produce dioxina. Una película de poliestireno presenta los problemas de que es inferior en resistencia química, así como requiere que se use una tinta con una composición especial en impresión, requiere incineración a alta temperatura y genera mucho humo negro acompañado por un olor anormal. Por lo tanto, como etiqueta retráctil, se ha usado extensamente una película termorretráctil a base de poliéster que presenta alta resistencia térmica, es fácil de incinerar y presenta una excelente resistencia a los disolventes y la cantidad de uso tiende a aumentar estando acompañada por un aumento a su vez del volumen de contenedores de PET.

20 Sin embargo, con respecto a la película de poliéster termorretráctil convencional, se ha deseado una mejora adicional en sus propiedades de retracción. En particular, cuando se compara con la película de poliestireno termorretráctil, en el momento de recubrimiento de un contenedor tal como una botella de PET, una botella de polietileno o una botella de vidrio con una película y retracción de la película, se puede generar irregularidad de retracción y arrugas y se pueden distorsionar los caracteres y motivos que estén impresos en la película, y ha habido demanda por parte del usuario para reducir la distorsión tanto como sea posible.

25 Adicionalmente, en el momento de usar una película termorretráctil en el procedimiento de recubrimiento de un contenedor, los motivos y similares se imprimen sobre la película como sea necesario, después de lo cual la película se conforma en forma de etiqueta, bolsa o similar, que se tiene que unir al contenedor, y se retrae la etiqueta o similar por calor con un aparato de calentamiento denominado un túnel de retracción para que se adhiera estrechamente al contenedor. Ejemplos de este túnel de retracción incluyen un túnel de vapor para insuflar vapor y retraer una película por calor y un túnel de aire caliente para insuflar aire caliente y retraer una película por calor.

30 El túnel de vapor es más satisfactorio en eficacia de transferencia de calor que el túnel de aire caliente, es capaz de retraer una película más uniformemente por calentamiento y también es capaz de conseguir un aspecto de acabado satisfactorio. Sin embargo, ha habido el problema de que incluso si se usa un túnel de vapor para una película de poliéster, las propiedades de acabado son ligeramente deficientes cuando se compara con el caso de una película de poli(cloruro de vinilo) o una película de poliestireno.

35 Además, también ha habido el problema de que cuando se usa un túnel de aire caliente que produce fácilmente desequilibrio de temperaturas en vez del túnel de vapor y se retrae una película de poliéster, se genera fácilmente blanqueamiento de la retracción, irregularidad de retracción, arrugas, distorsiones y similares y la película presenta propiedades de acabado más deficientes que una película de poli(cloruro de vinilo) o una película de poliestireno.

40 Por las razones ya mencionadas, se ha propuesto un método para incorporar un elastómero de poliéster en una resina de poliéster como el material bruto de la película para mejorar las propiedades de acabado de la retracción de una película de poliéster termorretráctil (Documento de patente 1).

45 Sin embargo, cuando se usa la película de poliéster termorretráctil descrita en el documento de patente 1 como una etiqueta para una botella, tal como una botella hecha de polietileno que se expande fácilmente por el calor, ha habido el problema de que se genera la holgura de la etiqueta puesto que la botella se enfría a temperatura ambiente o así y entonces el tamaño de la botella que se ha expandido en el calentamiento vuelve a su tamaño original, incluso si la etiqueta ha sido adherida cuidadosamente a la botella en el momento de retraerse por calentamiento y esto no se prefiere desde los puntos de vista de la realización y el aspecto. Por otra parte, puesto que la película de poliéster termorretráctil descrita en el documento de patente 1 casi no se estira en la dirección longitudinal que es una dirección ortogonal a la dirección de la anchura como la principal dirección de retracción, también ha habido el problema de que la resistencia mecánica en la dirección longitudinal es baja y por lo tanto la aptitud para abrir la perforación es deficiente.

50 Con respecto a la aptitud para abrir la perforación, después de la aplicación del documento de patente 1, ha sido realizada con posterioridad una investigación por el presente solicitante y demás, y se ha proporcionado con éxito una película de poliéster termorretráctil excelente en su aptitud para abrir la perforación, mostrada en el documento de patente 2.

Sin embargo, se han generado otros problemas. Esto es, en general, raramente se usa una película termorretráctil inmediatamente después de producirse y se usa con frecuencia después de envejecerse (almacenamiento a largo plazo) por razones tales como el almacenamiento y el procedimiento de transporte. Sin embargo, la película termorretráctil produce una retracción natural durante el envejecimiento incluso a una temperatura un poco mayor que la temperatura ordinaria puesto que la película termorretráctil es una película que se retrae por calor, tiene lugar reducción en la realización, y se deterioran las propiedades de acabado de la retracción.

Por ejemplo, el documento de patente 3 describe una técnica para mejorar las propiedades de acabado de la retracción al tiempo que se presta atención a la cantidad del pico endotérmico (cantidad de relajación entálpica) alrededor del punto de transición vítrea de la película. Sin embargo, la fecha de publicación de esta técnica es de hace más de 10 años y las propiedades de acabado de la retracción al nivel de la técnica descrita en el documento de patente 3 no pueden satisfacer las demandas actuales de los usuarios.

La patente europea EP 2 058 357 A1 describe en la tabla 2 películas de poliéster termorretráctiles que comprenden unidades de ácido tereftálico, etilenglicol y butanodiol. La película no comprende un poliéster con unidades épsilon-caprolactona.

15 Documento de la técnica anterior

Documento de patente

Documento de patente 1: Patente Japonesa JP-A N° 2005-335111

Documento de patente 2: Publicación Internacional N° 2010/137240

Documento de patente 3: Patente Japonesa JP-A N° 2001-192474

20 Sumario de la invención

Problemas que se tienen que resolver por la invención

Un objeto de la presente invención es resolver los problemas ya mencionados y proporcionar una película de poliéster termorretráctil en la que se suprima la degradación en las propiedades de acabado de retracción producida por la reducción en la realización durante el envejecimiento y no se produzca holgura incluso después de que se use la película como una etiqueta.

Medios para resolver el problema

Para resolver los problemas anteriores la presente invención, una película de poliéster termorretráctil, que tiene una unidad de tereftalato de etileno y que contiene una unidad constituyente derivada de butanodiol en un contenido de 1 a 25% en moles, una unidad constituyente derivada de ϵ -caprolactona en un contenido de 1 a 25% en moles y una unidad constituyente derivada de uno o más monómeros capaces de formar un componente amorfo distinto de las unidades constituyentes derivadas de butanodiol y ϵ -caprolactona en un contenido no menor que 18% en moles en 100% en moles del componente de resina de poliéster total, película de poliéster termorretráctil que satisface los siguientes requerimientos (1) a (3):

(1) la película presenta una relación A1/A2 (relación de absorbancia) de una absorbancia A1 a 1.340 cm^{-1} a una absorbancia A2 a 1.410 cm^{-1} medida por un método de ATR-FTIR polarizada no menor que 0,45 y no mayor que 0,75 en cualquiera de, la dirección de la anchura y la dirección longitudinal de la película;

(2) la película presenta una relación (tensión de retracción después de 30 segundos/tensión de retracción máxima) de una tensión de retracción después de 30 segundos cuando la película se termorretrae en aire caliente a 90°C durante 30 segundos (tensión de retracción después de 30 segundos) a la tensión de retracción máxima no menor que 75% y no mayor que 100% y

(3) la película presenta una termorretracción en agua caliente en la dirección de la anchura no menor que 30% y no mayor que 55% cuando la película se envejece durante 672 horas en una atmósfera de 30°C y 85% de HR y después se sumerge la película envejecida en agua caliente de 70°C durante 10 segundos.

La presente invención incluye una película de poliéster termorretráctil, que tiene una unidad de tereftalato de etileno y que contiene una unidad constituyente derivada de butanodiol en un contenido de 1 a 25% en moles, una unidad constituyente derivada de ϵ -caprolactona en un contenido de 1 a 25% en moles y una unidad constituyente derivada de uno o más monómeros capaces de formar un componente amorfo distinto de las unidades constituyentes derivadas de butanodiol y ϵ -caprolactona en un contenido no menor que 18% en moles en 100% en moles del componente de resina de poliéster total, satisfaciendo la película de poliéster termorretráctil los siguientes requerimientos (1'), (2) y (3):

(1') la película presenta una relación A1/A2 (relación de absorbancia) de una absorbancia A1 a 1.340 cm^{-1} a una absorbancia A2 a 1.410 cm^{-1} medida por un método ATR-FTIR polarizada no menor que 0,40 y menor que 0,45 en

cualquiera de, la dirección de la anchura y la dirección longitudinal de la película;

(2) la película presenta una relación (tensión de retracción después de 30 segundos/tensión de retracción máxima) de una tensión de retracción después de 30 segundos cuando la película se termorretrae en aire caliente a 90°C durante 30 segundos (tensión de retracción después de 30 segundos) a la tensión de retracción máxima no menor que 75% y no mayor que 100% y

(3) la película presenta una termorretracción en agua caliente en la dirección de la anchura no menor que 30% y no mayor que 55% cuando la película se envejece durante 672 horas en una atmósfera de 30°C y 85% de HR y después se sumerge la película envejecida en agua caliente de 70°C durante 10 segundos.

La película de poliéster termorretráctil preferiblemente presenta una retracción natural en la dirección de la anchura no menor que 0,3% y no mayor que 2% cuando la película se envejece durante 672 horas en una atmósfera de 40°C y 65% de HR.

La película de poliéster termorretráctil presenta preferiblemente la diferencia entre la relación de absorbancia en la dirección de la anchura de la película y la relación de absorbancia en la dirección longitudinal de la película menor que 0,15, una termorretracción en agua caliente en la dirección de la anchura no menor que 30% y no mayor que 55% cuando se sumerge la película en agua caliente a 70°C durante 10 segundos, una termorretracción en agua caliente en la dirección de la anchura no menor que 40% y no mayor que 75% y una termorretracción en agua caliente en la dirección longitudinal no menor que 0% y no mayor que 15% cuando se sumerge la película en agua caliente a 98°C durante 10 segundos, una resistencia a la rotura por tracción en la dirección longitudinal de la película no menor que 80 MPa y no mayor que 200 MPa y una resistencia al desgarro en ángulo recto por espesor unidad en la dirección longitudinal de la película no menor que 180 N/mm y no mayor que 330 N/mm después de que se retrae la película por 10% en la dirección de la anchura en agua caliente a 80°C como las realizaciones preferidas.

La presente invención comprende un embalaje, que comprende una etiqueta que se prepara a partir de la película de poliéster termorretráctil y que presenta una perforación o una hendidura, formándose la etiqueta permitiendo que se cubra al menos una parte de la periferia externa de un objeto que se tiene que embalar y después retraer por calor.

Efectos de la invención

La película de poliéster termorretráctil según la presente invención presenta la característica de que conformando un poliéster con una composición específica en una película por un método de producción específico, la tensión aplicada a las cadenas moleculares de poliéster que constituyen la película, en particular las cadenas moleculares amorfas (de ahora en adelante, pueden referirse simplemente como cadenas moleculares) que se considera que se relacionan con la retracción, apenas se relaja antes de la termorretracción o durante el envejecimiento y después de la tensión aplicada a las cadenas moleculares se relaja (la película se retrae) en una operación en el momento de la termorretracción, la relajación de la tensión por termorretracción generada en ese momento se hace suave. Como se describió anteriormente, puesto que la disminución en realización durante el envejecimiento es pequeña, se puede obtener un embalaje con propiedades de acabado de retracción excelentes incluso en el caso en el que se use la película envejecida.

Por otra parte, con respecto a la película de poliéster termorretráctil según la presente invención, puesto que la tensión de retracción es grande incluso después de 30 segundos desde la iniciación de la retracción, por unión de una etiqueta a un contenedor que se expande fácilmente con el calor, la velocidad de atenuación de la tensión de retracción de la etiqueta se hace pequeña. Esto significa que incluso si el contenedor se tiene que expandir con el calor en el momento del calentamiento en el procedimiento de unión de la etiqueta, la etiqueta se adhiere firmemente y estrechamente al contenedor hasta el punto que puede suprimirse esta expansión por el calor, y como resultado de ello, puesto que hay poca retracción del contenedor incluso cuando se enfría el contenedor, no se genera holgura de la etiqueta y puede lograrse un aspecto satisfactorio. Además, puesto que la película de poliéster termorretráctil según la presente invención es una película producida por estiramiento de manera biaxial longitudinalmente y transversalmente, puede producirse muy eficazmente la película y puede usarse convenientemente para aplicaciones tales como varias etiquetas de cubierta incluyendo una etiqueta para una botella tal como una botella hecha de polietileno que se expande fácilmente por el calor, un cierre de tapa y embalaje retráctil.

Breve descripción de los dibujos

La Fig. 1 es una ilustración explicativa que muestra una conformación de una muestra de ensayo para la medición de la resistencia al desgarro de 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 indica el radio).

La Fig. 2 muestra curvas de tensión de retracción de las películas en el Ejemplo 1 y Ejemplo Comparativo 1.

La Fig. 3 muestra gráficos de flujo de calor inverso y gráficos de flujo no inverso obtenidos a partir de la medición de

DSC de temperatura modulada para las películas en el Ejemplo 1 y Ejemplo Comparativo 3.

Modo para llevar a cabo la invención

1. Poliéster de materia prima para película de poliéster termorretráctil.

5 El poliéster usado en la película de poliéster termorretráctil de la presente invención es un poliéster que presenta una unidad de tereftalato de etileno. La unidad de tereftalato de etileno es preferiblemente 40% en moles o más, más preferiblemente 50% en moles o más, además preferiblemente 55% en moles o más en la unidad constituyente de 100% en moles.

10 Por otra parte, es importante que la película de poliéster termorretráctil según la presente invención contenga una unidad constituyente derivada de butanodiol (1,4-butanodiol) en un contenido de 1 a 25% en moles y una unidad constituyente derivada de ϵ -caprolactona en un contenido de 1 a 25% en moles en 100% en moles del componente de resina de poliéster total. Puesto que llega a ser difícil relajar la tensión aplicada a las cadenas moleculares de poliéster extendidas en cierta medida por estiramiento antes de termorretracción incluso durante el envejecimiento usando butanodiol y ϵ -caprolactona juntos y adoptando un método de estiramiento descrito más adelante, ha sido posible proporcionar una película en la que la velocidad de termorretracción apenas disminuye en una región de 15 temperatura baja y la retracción natural es pequeña.

Aunque hasta ahora ha habido el problema de que una película se retrae de manera natural durante el envejecimiento cuando se aumenta la cantidad del componente amorfo en el poliéster para asegurar la aptitud para ser retraído a baja temperatura, ha sido posible asegurar la velocidad de retracción a baja temperatura y suprimir la retracción natural puesto que la película termorretráctil de la presente invención presenta la característica de apenas 20 ocasionar que se relaje la tensión aplicada a las cadenas moleculares amorfas antes de la termorretracción. Además, esta película puede presentar una fuerza de termorretracción durante un cierto periodo de tiempo incluso después de termorretracción. Esto es, como se describe más adelante, se ha proporcionado con éxito una película termorretráctil sin precedente en la que la cantidad de atenuación de la tensión de retracción después de termorretracción es pequeña.

25 Se considera que se desarrollan varios efectos mencionados anteriormente permitiendo que los componentes que difieren en el número de átomos de carbono de la cadena principal molecular, tal como butanodiol y ϵ -caprolactona, coexistan mezclados como componentes de alcohol polihídrico distinto de etilenglicol y realizando estiramiento biaxial después de la formación de película. En la película de poliéster termorretráctil, hay un gran número de cadenas principales moleculares entre dos enlaces éster del poliéster, la cadena principal molecular puede ser extendida por estiramiento o se puede aplicar tensión a la cadena principal molecular y puede relajarse la tensión. 30 Se considera que puesto que la cadena principal molecular de cada uno de butanodiol y ϵ -caprolactona es más larga que la del etilenglicol, estas cadenas moleculares principales que difieren en longitud presentan diferentes comportamientos respectivamente en el momento del estiramiento y relajación de la tensión. Por otra parte, se considera que las cadenas moleculares principales que difieren en longitud se orientan en dos direcciones axiales en el plano de la película realizando estiramiento biaxial y se genera una distribución de energías requerida para relajar la tensión en las respectivas cadenas moleculares del poliéster. Incluso cuando se proporciona la misma cantidad de energía a la cara total de dicha película de poliéster termorretráctil según la presente invención, puesto que las tensiones aplicadas a un gran número de cadenas moleculares no se relajan de manera uniforme en la película total, se presume que se suaviza la relajación entálpica durante el envejecimiento y la atenuación de la tensión en el 35 momento de la retracción. Se considera que, con estos mecanismos, incluso cuando se retrae una película por calor después de envejecimiento, se ejerce el efecto de fabricar la película con propiedades de acabado de retracción excelentes.

40 Cuando cada una de las cantidades de butanodiol y ϵ -caprolactona es menor que 1% en moles en 100% en moles del componente alcohol polihídrico, no se desarrolla el efecto ya mencionado de suprimir la relajación y se ocasiona una retracción insuficiente y propiedades de acabado de retracción deficientes. Por otra parte, cuando cada una de las cantidades de los mismos es mayor que 25% en moles, no se prefiere debido a que la resistencia a la rotura, la resistencia de la película, la resistencia térmica y similares son insuficientes puesto que se reduce relativamente la unidad de tereftalato de etileno que tiene una función de impartir resistencia física. Se prefiere que cada una de las cantidades de butanodiol y ϵ -caprolactona no sea menor que 5% en moles. Se prefiere que la cantidad de ϵ -caprolactona no sea mayor que 20% en moles. Por otra parte, se prefiere que la suma de ambas cantidades no sea mayor que 45% en moles. Esto es debido a que puede evitarse la reducción en resistencia térmica y fuerza debido a una cantidad demasiado pequeña de la unidad de tereftalato de etileno. 45

50 Con respecto al poliéster de la presente invención, además, también es necesario que el contenido (cantidad total) de una unidad derivada de uno o más monómeros capaces de formar un componente amorfo distinto de las unidades derivadas de butanodiol y ϵ -caprolactona no sea menor que 18% en moles en 100% en moles del componente de resina de poliéster total. Cuando la cantidad del componente amorfo es menor que 18% en moles, las propiedades de termorretracción son deficientes. La cantidad del monómero capaz de formar un componente amorfo es preferiblemente no menor que 20% en moles y no mayor que 25% en moles en 100% en moles del componente alcohol polihídrico o en 100% en moles del componente poli(ácido carboxílico) en la resina de poliéster 55

total.

Como un monómero capaz de formar un componente amorfo, por ejemplo, se pueden enumerar: neopentilglicol, 1,4-ciclohexanodimetanol, ácido isoftálico, ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico, ácido 2,6-naftalenodicarboxílico, 2,2-dietil-1,3-propanodiol, 2-n-butil-2-etil-1,3-propanodiol, 2,2-isopropil-1,3-propanodiol, 2,2-di-n-butil-1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol y hexanodiol y entre éstos, es preferible neopentilglicol, 1,4-ciclohexanodimetanol o ácido isoftálico.

En el caso en el que el monómero capaz de formar un componente amorfo sea ácido isoftálico, se usan combinados ácido tereftálico y ácido isoftálico como el componente ácido dicarboxílico y se usan combinados etilenglicol, butanodiol y ϵ -caprolactona como el componente diol, una unidad constituyente constituida por ácido tereftálico y butanodiol, una unidad constituyente constituida por ácido isoftálico y butanodiol, una unidad constituyente constituida por ácido isoftálico y etilenglicol y similares, coexisten mezclados en la resina de poliéster que constituye la película.

En este contexto, la unidad constituyente constituida por ácido isoftálico y butanodiol es una unidad constituyente derivada de butanodiol y es también una unidad constituyente derivada de uno o más monómeros capaces de formar un componente amorfo. De acuerdo con eso, en la presente invención, la relación de contenido de una unidad constituyente constituida por ácido isoftálico y butanodiol se debería contar como la de una unidad constituyente derivada de butanodiol y también se debería contar como la de una unidad constituyente derivada de uno o más monómeros capaces de formar un componente amorfo. Así, la relación de contenido de una unidad constituyente derivada de butanodiol se refiere a la relación de contenido total de la relación de contenido de una unidad constituyente constituida por ácido isoftálico y butanodiol y la relación de contenido de una unidad constituyente constituida por ácido tereftálico y butanodiol. Y después, la relación de contenido de una unidad constituyente derivada de uno o más monómeros capaces de formar un componente amorfo se refiere a la relación de contenido total de la relación de contenido global de una unidad constituyente derivada de uno o más monómeros capaces de formar un componente amorfo incluyendo la relación de contenido de una unidad constituyente constituida por ácido isoftálico y butanodiol y la relación de contenido de una unidad constituyente constituida por ácido isoftálico y etilenglicol. Esto mismo es cierto para la relación entre la relación de contenido de una unidad constituyente derivada de ϵ -caprolactona y la relación de contenido de una unidad constituyente derivada de uno o más monómeros capaces de formar un componente amorfo.

Aparte de lo anterior, los componentes de ácido dicarboxílico constituyentes del poliéster de la presente invención pueden incluir ácidos dicarboxílicos aromáticos tales como ácido ortoftálico; ácidos dicarboxílicos alifáticos tales como ácido adípico, ácido azelaico, ácido sebácico y ácido decanodicarboxílico y ácido dicarboxílico alicíclico.

En el caso de que contenga los ácidos dicarboxílicos alifáticos (por ejemplo, ácido adípico, ácido sebácico y ácido decanodicarboxílico, etc.), el contenido es preferiblemente menor que 3% en moles. Una película de poliéster termorretráctil obtenida usando un poliéster que contenga 3% en moles o más de estos ácidos dicarboxílicos alifáticos presenta una rigidez de película insuficiente en fijación de alta velocidad.

Además, es preferible no contener ácidos carboxílicos polibásicos de tribásicos o más (por ejemplo, ácido trimelítico, ácido piromelítico y anhídrido de los mismos, etc.). Es difícil que una película de poliéster termorretráctil obtenida usando un poliéster que contenga estos ácidos carboxílicos polibásicos consiga una retracción alta necesaria.

Los ejemplos del componente alcohol polihídrico que constituye el poliéster distinto de los mencionados anteriormente incluyen un diol aromático tal como bisfenol A.

El poliéster usado en la presente invención es preferiblemente un poliéster preparado seleccionando de manera apropiada las cantidades de butanodiol y ϵ -caprolactona y la cantidad de un monómero capaz de formar un componente amorfo y ajustando el punto de transición vítrea (T_g) dentro de 50 a 80°C.

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

El poliéster más preferido es un poliéster que contiene una unidad de tereftalato de butileno en un contenido de 1 a 25% en moles, una unidad constituida por ϵ -caprolactona y ácido tereftálico en un contenido de 1 a 25% en moles, siendo la suma de éstos 2 a 50% en moles, una unidad constituida por un monómero capaz de formar un componente amorfo y ácido tereftálico en un contenido de 18 a 25% en moles y siendo el resto una unidad de tereftalato de etileno en 100% en moles de las unidades constituyentes de poliéster totales. Con respecto a esto, puede estar contenida una unidad amorfa en la que una parte de ácido tereftálico está sustituida con ácido isoftálico.

A una resina para conformar la película de poliéster termorretráctil de la presente invención, según las necesidades, se le pueden añadir varios aditivos, tales como ceras, un antioxidante, un agente antiestático, un agente de nucleación de cristal, un agente reductor de la viscosidad, un estabilizante al calor, un pigmento para coloración, un

agente de protección del color y un absorbedor de ultravioleta.

Por adición de partículas finas como lubricante a una resina para conformar la película de poliéster termorretráctil de la presente invención, es preferible hacer mejor la trabajabilidad (carácter deslizante) de la película. Las partículas finas pueden seleccionarse de manera arbitraria, por ejemplo, como partículas finas inorgánicas se pueden enumerar, sílice, alúmina, dióxido de titanio, carbonato de calcio, caolín, sulfato de bario y similares. Como partículas finas orgánicas se pueden enumerar, por ejemplo, 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 está en un intervalo de 0,05 a 3,0 μm (cuando se mide mediante contador coulter) y puede seleccionarse convenientemente según se requiera.

Como método para mezclar las partículas ya descritas en una resina para conformar 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 preferiblemente en una etapa de esterificación o en una etapa antes del comienzo de la reacción de policondensación después de la terminación de la reacción de intercambio de éster como suspensión dispersada en etilenglicol, etc., seguido por llevar a cabo reacción de policondensación. Además, se lleva a cabo también preferiblemente por un método en el que se mezcla suspensión de partículas dispersadas en etilenglicol, agua o similares y materias primas de resina de poliéster usando una amasadora extrusora con una abertura o un método en el que se mezclan partículas secas y materias primas de resina de poliéster usando una amasadora extrusora.

También es posible llevar a cabo tratamiento corona, tratamiento de recubrimiento, tratamiento de armazón, etc., sobre la película de poliéster termorretráctil de la presente invención para mejorar la adhesividad de la superficie de la película.

2. Propiedades de la película de poliéster termorretráctil de la presente invención.

2.1 Relación de la tensión de retracción.

Con respecto a la película de poliéster termorretráctil (una que no haya sido sometida a una atmósfera de envejecimiento) según la presente invención, la tensión de retracción en la dirección principal de retracción (de ahora en adelante, la dirección de la anchura) medida en aire caliente a 90°C es preferiblemente no menor que 75% y no mayor que 100% relativo a la tensión de retracción máxima incluso después de 30 segundos desde la iniciación de la medición. Esto es, la película de poliéster termorretráctil según la presente invención presenta propiedades de termorretracción específicas de manera que se desarrolle la tensión de retracción casi comparable a la tensión de termorretracción máxima incluso al cabo de 30 segundos después de que la película empieza a retraerse por calor (Ejemplo 1 en la Fig. 2). Con respecto a esto, la tensión de termorretracción máxima se observa normalmente en 10 segundos después de la iniciación de la medición. En una película termorretráctil convencional, inmediatamente después de que se observa la tensión de termorretracción máxima, la tensión de retracción empieza a atenuarse (Ejemplo Comparativo 1 en la Fig. 2). Para evitar la situación tal en que en el momento de recubrir una botella con una etiqueta y retraer la etiqueta por calentamiento, la aptitud para ser seguida la etiqueta llega ser deficiente en el caso en que se permite que la botella se expanda por calentamiento y la etiqueta se afloja cuando disminuye la temperatura de la botella después de retracción y se elimina después la expansión por calor, la tensión de retracción después de 30 segundos/tensión de retracción máxima (de ahora en adelante, la relación de tensión) de la película de poliéster termorretráctil es preferiblemente no menor que 75%. La relación de tensión es más preferiblemente no menor que 77%, más preferiblemente no menor que 80% y en particular preferiblemente no menor que 85%. Aunque se prefiere una relación de tensión mayor debido a que se mejora más la aptitud para ser seguida, es improbable que la tensión de retracción al cabo de 30 segundos exceda de la tensión de retracción máxima y, por lo tanto, el límite superior de la misma es 100%. Con respecto a esto, el valor absoluto de la tensión de retracción máxima es preferiblemente no menor que 5,5 MPa y no mayor que 15 MPa y más preferiblemente no menor que 7 MPa y no mayor que 12 MPa. En el momento de la termorretracción, permitiendo que la etiqueta se enrolle firmemente alrededor de una botella para restringir la expansión por calor de la botella, se puede suprimir que la etiqueta se afloje después de que se enfríe la botella. Sin embargo, hay un caso en el que el efecto ya mencionado es insuficiente cuando la tensión de retracción máxima a 90°C en la dirección de la anchura de la película es menor que 5,5 MPa. La tensión de retracción máxima a 90°C es más preferiblemente no menor que 7 MPa y más preferiblemente además no menor que 8 MPa. En cambio, cuando la tensión de retracción máxima a 90°C es mayor que 15 MPa, no es preferido debido a que ya no se permite que la película se retraiga suavemente y pueden llegar a generarse fácilmente deformaciones en la etiqueta después de la termorretracción. La tensión de retracción máxima a 90°C es más preferiblemente no mayor que 12 MPa.

2.2 Relación de absorbancia

Con respecto a la película de poliéster termorretráctil según la presente invención, se requiere que la relación A1/A2 de una absorbancia A1 a 1.340 cm^{-1} a A2 a 1.410 cm^{-1} obtenida cuando se mide por el método de ATR-FTIR polarizada (de ahora en adelante, la relación de absorbancia) no sea menor que 0,45 y no mayor que 0,75 en la dirección principal de retracción (la dirección de la anchura) y ortogonal a la dirección principal de retracción (de ahora en adelante, la dirección longitudinal).

La relación de absorbancia representa la relación de conformación trans de la orientación molecular. Se ha considerado hasta ahora que la orientación amorfa relativa a la retracción se ve afectada por la relación de conformación de gauche. Sin embargo, en un artículo por Kiyomi UENOMACHI, ("Shrinkage property control of heat-shrinkable polyester film", Seikeikakou, Vol. 6, N° 10, (1.994), pág. 679-682), casi no hay cambio en la relación de conformación de gauche incluso cuando se modifican las condiciones de formación de película para cambiar la retracción y una relación que se cambia por la modificación de las condiciones de formación de película es la relación de conformación trans. La película termorretráctil descrita en este artículo es una película estirada de manera uniaxial estirada sólo en la dirección de la anchura que es la dirección principal de retracción y no es una película que satisfaga diversas propiedades requeridas para la película de poliéster termorretráctil. Como tal, los presentes autores 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 DM) y la dirección de la anchura (dirección DT) y han realizado estudios sobre la relación de conformación trans de la dirección longitudinal y la dirección de la anchura para determinar qué tipo de orientación molecular es la orientación molecular que presenta propiedades de termorretracción adecuadas. Así, se ha completado la presente invención.

Esto es, los presentes autores han obtenido los resultados experimentales de que el cambio en relación de conformación trans está relacionado con la retracción permitiendo que se modifique la temperatura de estiramiento y similares. De acuerdo con esto, se considera que una relación que represente la orientación molecular relativa a la termorretracción es la relación de conformación trans. Se considera que la conformación trans representa el estado de cadenas moleculares orientadas y cuando la relación de conformación trans es alta, el grado de orientación de las cadenas moleculares también es alto. En el artículo anterior, se considera que la facilidad de retracción varía con la diferencia de la estructura de la cadena molecular (la longitud del isómero rotacional) en el caso en el que se use poliéster preparado con monómeros amorfos como materia prima. Por lo tanto, cuando la orientación de las cadenas moleculares fáciles de retraer es alta en un procedimiento de producción de película, aplicando suficiente calor para relajar la tensión aplicada a las cadenas moleculares (= retraer las cadenas moleculares), la tensión aplicada a las cadenas moleculares se relaja y se reduce (el cambio en las cadenas moleculares llega a ser grande) y se considera que la retracción también aumenta.

Por otra parte, en el artículo anterior, 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, hay también otras varias absorbancias que pueden emplearse para medir la relación de conformación trans. En la presente invención, como resultado de determinar un índice de conformación trans de una pluralidad de relaciones de absorbancia con referencia al documento {Atlas of polymer and plastic analysis: Vch verlagsgesellschaft mbh, 370 (1.991)}, puesto que la relación de absorbancia de 1.340 cm^{-1} y 1.410 cm^{-1} presenta la mayor diferencia entre valores, la relación de conformación trans se determina a partir de esta relación de absorbancia. Esto es, en la presente invención, esta relación de absorbancia se define como la relación de conformación trans.

En la presente invención, la relación de absorbancia se encuentra preferiblemente en el intervalo de 0,45 a 0,75 en cualquiera de la dirección de la anchura y la dirección longitudinal de la película. Cuando la relación de absorbancia en la dirección de la anchura de la película es menor que 0,45, la termorretracción en agua caliente a 70°C antes de envejecimiento es pequeña puesto que la orientación molecular es baja y la termorretracción en agua caliente a 70°C después de envejecimiento es demasiado pequeña puesto que la termorretracción en agua caliente a 70°C es más pequeña además después de envejecimiento en vez de antes de envejecimiento. La relación de absorbancia en la dirección de la anchura de la película es preferiblemente no menor que 0,48 y más preferiblemente no menor que 0,5. Por otra parte, en el caso en el que la relación de absorbancia en la dirección de la anchura de la película sea mayor que 0,75, no es preferido debido a que la orientación de la película progresa excesivamente (cristalización orientada) y tiene lugar blanqueamiento de la película y disminución de la retracción. La relación de absorbancia en la dirección de la anchura es preferiblemente no mayor que 0,72 y más preferiblemente no mayor que 0,7.

Por otra parte, cuando la relación de absorbancia en la dirección longitudinal de la película es menor que 0,45, la resistencia a la rotura por tracción en la dirección longitudinal es pequeña puesto que la orientación molecular es baja y la resistencia en la dirección longitudinal puede llegar a ser insuficiente. Además, cuando la relación de absorbancia en la dirección longitudinal es menor que 0,45, no es preferido debido a que la resistencia al desgarro en ángulo recto es grande y la relación de abertura de perforación disminuye. Además, no es preferido debido a que la relación de tensión de retracción ya mencionada también disminuye. Puesto que la retracción de las moléculas en la dirección de la anchura se hace suave en el momento de retraer la película por calentamiento permitiendo que se orienten las moléculas también en la dirección longitudinal, se considera que la disminución en tensión de retracción se reduce y la relación de tensión de retracción puede mantenerse alta (en no menor que 75%). La relación de absorbancia en la dirección longitudinal de la película es preferiblemente no menor que 0,48 y más preferiblemente no menor que 0,5. Por otra parte, puesto que la orientación molecular es alta cuando la relación de absorbancia en la dirección longitudinal de la película es mayor que 0,75, se prefiere en el momento que la resistencia a la rotura por tracción en la dirección longitudinal aumente también, pero cuando la relación de absorbancia es demasiado alta, no es preferido debido a que tiene lugar fácilmente blanqueamiento de la película. La relación de absorbancia en la dirección longitudinal es preferiblemente no mayor que 0,73 y más preferiblemente no mayor que 0,71.

Sin embargo, como resultado de investigaciones posteriores, se ha encontrado que incluso en una película con una relación de absorbancia no menor que 0,40 y menor que 0,45 en cualquiera de la dirección de la anchura y dirección

longitudinal, la película presenta un cierto nivel de orientación molecular y presenta una termorretracción en agua caliente prácticamente suficiente a 70°C antes de envejecimiento y después de envejecimiento. De acuerdo con esto, la película con una relación de absorbancia no menor que 0,40 y menor que 0,45 en cualquiera de la dirección de la anchura y dirección longitudinal también está incluida dentro del alcance de la presente invención. En la siguiente descripción, la "película de poliéster termorretráctil según la presente invención" se referirá a una película con una relación de absorbancia no menor que 0,40 y no mayor que 0,75.

En la presente invención, como se describe más adelante, se estira una película en la dirección longitudinal de la misma, después de lo cual se estira la película en la dirección de la anchura de la misma. En general, una película termorretráctil convencional es una película estirada de manera uniaxial estirada en la dirección de la anchura y en dicha película estirada de manera uniaxial, la resistencia en la dirección no estirada es insuficiente puesto que sólo la orientación en la dirección del estiramiento, es decir, la relación de conformación trans (relación de absorbancia) en la dirección de la anchura, es alta. En la presente invención, puesto que la película se estira en la dirección longitudinal y dirección de la anchura, los valores de las relaciones de conformación trans en ambas direcciones son próximos entre sí y se logra una película excelente en el equilibrio de la resistencia.

La diferencia entre la relación de absorbancia en la dirección de la anchura de la película y la relación de absorbancia en la dirección longitudinal de la película es preferiblemente menor que 0,15. Normalmente, con respecto a la película estirada en dos direcciones axiales, cuando las relaciones de estiramiento en el primer estiramiento y segundo estiramiento son próximas entre sí, es común que la orientación en la dirección de la anchura que es la dirección de estiramiento final sea alta. Sin embargo, en la presente invención, la película se caracteriza por que la diferencia en orientación entre la dirección de la anchura y la dirección longitudinal es pequeña. La razón por la que la orientación en la dirección de estiramiento final de una película estirada de manera biaxial común es alta es que la tensión de estiramiento en una dirección en el segundo estiramiento es mayor que la tensión de estiramiento en el primer estiramiento.

Por el contrario, en la presente invención, como se describió anteriormente, se incluyen esencialmente butanodiol y ϵ -caprolactona que tienen una cadena molecular más larga que la del etilenglicol y coexisten mezcladas unidades derivadas de estos componentes. Por lo tanto, la tensión de estiramiento en el segundo estiramiento es pequeña y se presume que la diferencia entre los grados de orientación (relaciones de absorbancia) en la dirección de la anchura y la dirección longitudinal llega a ser un valor pequeño menor que 0,15. Se considera que ser pequeña esta diferencia entre los grados de orientación (relaciones de absorbancia) en la dirección de la anchura y la dirección longitudinal es un índice que indica cómo se extienden las cadenas moleculares del poliéster de la presente invención, es decir, que se estiran las cadenas moleculares tanto en la dirección de la anchura como en la dirección longitudinal. La diferencia entre las relaciones de absorbancia en la dirección de la anchura y dirección longitudinal es más preferiblemente no mayor que 0,1 y más preferiblemente no mayor que 0,07.

2. 3 Termorretracción en agua caliente a 70°C en la dirección de la anchura de película después de envejecimiento.

Con respecto a la película de poliéster termorretráctil según la presente invención, puesto que la disminución en realización durante el envejecimiento es pequeña, la termorretracción en la dirección de la anchura (la dirección principal de retracción) de la película que se calcula a partir de las longitudes antes y después de la retracción obtenida por envejecimiento de la película durante 672 horas en una atmósfera de 30°C y 85% de HR, sumergiendo la película envejecida en un estado no cargado en agua caliente a 70°C durante 10 segundos y sumergiendo inmediatamente la película en agua a 25°C \pm 0,5°C durante 10 segundos según la siguiente Ecuación 1 (es decir, la termorretracción en agua caliente a 70°C) es preferiblemente no menor que 30% y no mayor que 55%.

Termorretracción en agua caliente = $\{(longitud\ antes\ de\ retracción - longitud\ después\ de\ retracción) / longitud\ antes\ de\ retracción\} \times 100$ (%) Ecuación 1

Cuando la termorretracción en agua caliente a 70°C en la dirección de la anchura de la película es pequeña, en el momento de recubrimiento de un contenedor o similar con una película y retracción de la película, hay una posibilidad de que la fuerza de retracción de la película sea insuficiente, la película no se adhiere perfectamente y estrechamente al contenedor y tiene lugar un aspecto deficiente. Por lo tanto, la termorretracción en agua caliente a 70°C es preferiblemente no menor que 30%. Por otra parte, cuando la termorretracción en agua caliente a 70°C en la dirección de la anchura de la película es demasiado grande, tiene lugar salto de la etiqueta en una fase temprana de la retracción y, por lo tanto, la termorretracción en agua caliente a 70°C es preferiblemente no mayor que 55%. La termorretracción es más preferiblemente no menor que 32%, más preferiblemente no menor que 34%, más preferiblemente no mayor que 53% y más preferiblemente no mayor que 50%.

La termorretracción en agua caliente a 70°C en la dirección de la anchura de la película de poliéster termorretráctil (una que no ha sido sometida a una atmósfera de envejecimiento) según la presente invención es preferiblemente no menor que 30% y no mayor que 55% por la misma razón que anteriormente.

2. 4 Diferencia entre cantidades de relajación entálpica después de envejecimiento.

Con respecto a la película de poliéster termorretráctil según la presente invención, la cantidad de relajación entálpica después de que se envejece la película durante 672 horas en una atmósfera de 30°C y 85% de HR es

preferiblemente no mayor que 4,0 J/g. Según el documento de patente 3 y un artículo por Minoru TODOKI ("DSC (3) -Glass transition behavior of polymer-," Journal of the Society of Fiber Science and Technology, Vol. 65, Nº 10, (2.009), pág. 385-393), el flujo de calor no inverso obtenido de la medición de DSC de temperatura modulada mostrada en la Fig. 3 revela que un pico endotérmico observado alrededor del punto de transición vítrea indica la relajación entálpica. La cantidad de relajación entálpica puede determinarse calculando la integral del área del pico. El método de medición detallada se describirá más adelante. La relajación de la entalpía viene de la reducción en volumen libre de la parte amorfa y aparece como el pico endotérmico durante el aumento de temperatura de DSC puesto que llega a ser difícil que se muevan las cadenas moleculares en proporción a la disminución de volumen. En la película de poliéster termorretráctil, se piensa que cuanto mayor sea la cantidad de relajación de la entalpía, más difícil será mover las cadenas moleculares amorfas que contribuyen a la retracción y la película tenderá a deteriorarse en propiedades de retracción. Por lo tanto, en la presente invención, la cantidad de relajación entálpica después de envejecimiento es preferiblemente no mayor que 4,0 J/g. La cantidad de relajación entálpica después de envejecimiento es más preferiblemente no mayor que 3,8 J/g y más preferiblemente no mayor que 3,5 J/g. Con respecto a esto, la cantidad de relajación entálpica de una película no sometida a envejecimiento en las condiciones ya mencionadas no es mayor que 0,1 J/g.

2. 5 Retracción natural de película después de envejecimiento.

Con respecto a la película de poliéster termorretráctil según la presente invención, la retracción natural en la dirección de la anchura de la película después de que se envejece la película durante 672 horas en una atmósfera de 40°C y 65% de HR es preferiblemente no menor que 0,3% y no mayor que 2,0%. Como se describió anteriormente, en la película de poliéster termorretráctil según la presente invención, puesto que los poliésteres que difieren en longitud de la cadena molecular se orientan en dos direcciones axiales, la relajación entálpica es apenas producida durante el envejecimiento. Por lo tanto, la disminución en realización durante el envejecimiento es pequeña y la cantidad de retracción de la película durante el envejecimiento es pequeña. De acuerdo con esto, en la presente invención, la retracción natural se encuentra dentro de un intervalo preferido no menor que 0,3% y no mayor que 2%. Con respecto a esto, como se describe más adelante, la retracción natural se determina a partir de la longitud en la dirección de la anchura de una muestra antes de envejecimiento y la longitud de la muestra después de dejarla reposar durante 672 horas en una atmósfera de 40°C y 65% de HR por la siguiente Ecuación 2.

Retracción natural = $\{(longitud \text{ antes de envejecimiento} - longitud \text{ después de envejecimiento})/longitud \text{ antes de envejecimiento}\} \times 100 (\%)$ Ecuación 2

En el caso en que la retracción natural sea mayor que 2%, no es preferido debido a que cuando se almacena una película de poliéster termorretráctil enrollada en un rollo, tiene lugar un firme enrollamiento y se generan fácilmente arrugas en el rollo de película. La retracción natural es más preferiblemente no mayor que 1,8% y más preferiblemente no mayor que 1,6%. Aunque se prefiere hacer más pequeña la retracción natural, prácticamente, el límite inferior de la misma es 0,3% o así.

2. 6 Termorretracción en agua caliente a 98°C en la dirección longitudinal de la película.

Con respecto a la película de poliéster termorretráctil según la presente invención, la termorretracción en la dirección longitudinal (la dirección ortogonal a la dirección principal de retracción) de la película que se calcula a partir de las longitudes antes y después de la retracción obtenida sumergiendo la película en un estado no cargado en agua caliente a 98°C durante 10 segundos y sumergiendo inmediatamente la película en agua a 25°C ± 0,5°C durante 10 segundos según la Ecuación 1 ya mencionada, es preferiblemente no menor que 0% y no mayor que 15%. En este contexto, permitir que la termorretracción en la dirección longitudinal sea menor que 0% (negativa) significa permitir que la película se extienda por la dirección circunferencial del contenedor y no es preferido debido a que se generan arrugas y tiene lugar fácilmente un aspecto deficiente. Por otra parte, cuando la termorretracción es mayor que 15%, no es preferido debido a que se generan fácilmente deformaciones en el momento de la retracción. Un intervalo más preferido de la termorretracción en agua caliente a 98°C en la dirección longitudinal de la película es no menor que 2% y no mayor que 14% y un intervalo más preferible de la misma es no menor que 3% y no mayor que 13%.

2. 7 Resistencia a la rotura por tracción en la dirección longitudinal de la película.

En la película de poliéster termorretráctil de la presente invención, cuando la resistencia a la rotura por tracción en la dirección longitudinal es preferiblemente 80 MPa o más y 200 MPa o menos. La medición para la resistencia a la rotura por tracción se realiza por un método descrito en los Ejemplos. Cuando la resistencia a la rotura por tracción en la dirección longitudinal es menor que 80 MPa, no es preferible debido a que la "rigidez" llega a debilitarse cuando se une a una botella, etc., como una etiqueta, en cambio, cuando la resistencia a la rotura por tracción es mayor que 200 MPa, no es preferible debido a que la propiedad de corte (facilidad de desgarro) llega a ser mala en una fase temprana del desgarro de una etiqueta. La resistencia a la rotura por tracción es preferiblemente 90 MPa o más, más preferiblemente 100 MPa o más. Se prefiere una etiqueta que tenga una alta resistencia a la rotura por tracción debido a que cuanto mayor sea la resistencia a la rotura por tracción, más fuerte llegará a ser la "rigidez" de la etiqueta. Sin embargo, el límite superior de la resistencia a la rotura por tracción se fija en 200 MPa puesto que es difícil permitir que la película con un diseño molecular de la presente invención presente una resistencia a la rotura por tracción mayor que 200 MPa.

2.8 Resistencia al desgarro en ángulo recto en la dirección longitudinal de la película.

En la película de poliéster termorretráctil de la presente invención, cuando la resistencia al desgarro en ángulo recto por espesor unidad en la dirección longitudinal después de que se haya retraído por 10% en la dirección de la anchura en agua caliente a 80°C, la resistencia al desgarro en ángulo recto por espesor unidad en la dirección longitudinal es preferible 180 N/mm o más y 330 N/mm o menos. La medición para la resistencia al desgarro en ángulo recto se realiza por un método descrito en los Ejemplos.

Cuando la resistencia al desgarro en ángulo recto es menor que 180 N/mm, una situación en la que la película se desgarra fácilmente por un impacto tal como caída durante el transporte, es ocasionada posiblemente cuando se usa la película como una etiqueta, por lo cual el caso no es preferido. Para evitar llegar a tener una propiedad de corte (facilidad de desgarro) deficiente en una fase temprana de desgarro de una etiqueta, la resistencia al desgarro en ángulo recto es preferiblemente 330 N/mm o menos. La resistencia al desgarro en ángulo recto es más preferiblemente 185 N/mm o más, más preferiblemente 190 N/mm o más. La resistencia al desgarro en ángulo recto es más preferiblemente 325 N/mm o menos y más preferiblemente 320 N/mm o menos.

2.9 Termorretracción en agua caliente a 98°C en la dirección de la anchura de la película.

Con respecto a la película de poliéster termorretráctil según la presente invención, la termorretracción (termorretracción en agua caliente) en la dirección de la anchura de la película que se calcula a partir de las longitudes antes y después de la retracción obtenida sumergiendo la película en un estado no cargado en agua caliente a 98°C durante 10 segundos y sumergiendo inmediatamente la película en agua a 25°C ± 0,5°C durante 10 segundos según la Ecuación 1 ya mencionada, es preferiblemente no menor que 40% y no mayor que 75%.

Cuando la termorretracción en agua caliente a 98°C en la dirección de la anchura es menor que 40%, en el caso en que se use la película como una etiqueta, hay una posibilidad de que se generen arrugas y holgura en la etiqueta después de la termorretracción, puesto que la cantidad de retracción es pequeña. La termorretracción en agua caliente a 98°C es preferiblemente no menor que 44% y más preferiblemente no menor que 45%. En cambio, cuando la termorretracción en agua caliente a 98°C en la dirección de la anchura es mayor que 75%, se pueden generar deformaciones en la etiqueta después de la retracción. La termorretracción en agua caliente a 98°C es preferiblemente no mayor que 73% y más preferiblemente no mayor que 71%.

2.10 Otras propiedades

El espesor de la película de poliéster termorretráctil de la presente invención no está limitado en particular, pero es preferible 10 µm o más y 200 µm o menos y es más preferible 20 µm o más y 100 µm o menos. La película de poliéster termorretráctil de la presente invención presenta preferiblemente un valor de la turbidez de 2% o más y 13% o menos. Cuando el valor de la turbidez excede el de 13%, no es preferible debido a que la transparencia llega a ser mala, de manera que hay una probabilidad de que el aspecto llegue a ser malo en una producción de etiquetas. Adicionalmente, el valor de la turbidez es más preferiblemente 11% o menos y en particular preferiblemente 9% o menos. Además, cuanto más pequeño el valor de la turbidez, mejor, pero el límite inferior es aproximadamente 2% a partir de consideraciones de que se puede añadir una cantidad predeterminada de un lubricante a la película para proporcionar carácter deslizante necesario para el uso práctico o similar.

3 Método para producir la película de poliéster termorretráctil.

En un método para producir la película de poliéster termorretráctil de la presente invención, la materia prima de poliéster anterior se excluye fundida mediante una extrusora para formar una película no estirada y se estira de manera biaxial la película no estirada por un método predeterminado mostrado a continuación y se trata por calor. Con respecto a esto, se puede obtener poliéster permitiendo que el componente de ácido dicarboxílico adecuado y el componente diol mencionados anteriormente experimenten una policondensación por un método conocido. Por otra parte, normalmente, se mezclan dos o más clases de poliésteres de tipo chip para usarse como materias primas. Aunque la viscosidad intrínseca del poliéster que constituye el chip no está limitada en particular, la viscosidad intrínseca es normalmente 0,50 a 1,30 dl/g.

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

Entonces, la resina fundida de tipo 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 convenientemente un método en el que se funde una resina fundida en un tambor rotatorio de una boquilla y se solidifica por enfriamiento rápido para obtener una lámina de resina sustancialmente no orientada.

La película no estirada obtenida es estirada en la dirección longitudinal bajo una condición predeterminada como se describe más adelante y la película es recocida y después de que se somete a un tratamiento térmico intermedio, la

película es enfriada después del tratamiento térmico y después es estirada en la dirección de la anchura bajo una condición predeterminada y se somete a un tratamiento térmico final una vez más, obteniéndose de ese modo una película de poliéster termorretráctil de la presente invención. De ahora en adelante, se describe con detalle un método preferible de formación de película para obtener una película de poliéster termorretráctil de la presente invención considerando la diferencia del método de formación de película de la película de poliéster termorretráctil convencional.

Como se describió anteriormente, en general, una película de poliéster termorretráctil puede ser producida estirando una película no estirada sólo en una dirección para retraer (es decir, dirección principal de retracción, normalmente dirección de la anchura). Los presentes autores 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 usar el poliéster de materia prima que está constituido de poliésteres en los que los componentes alcohol tienen una longitud relativamente corta y presentan a lo sumo tres átomos de carbono y las cadenas moleculares amorfas se hacen uniformes en longitud, puesto que la orientación molecular después de estiramiento tiene una estructura relativamente simple, llega a ser fácil para la tensión aplicada que las cadenas moleculares se relajen por envejecimiento.

- Por otra parte, cuando se usan esos poliésteres en los que las cadenas moleculares se hacen uniformes en longitud en cierta extensión, las energías requeridas para la retracción de las respectivas cadenas moleculares llegan a ser prácticamente equivalentes entre sí. Como resultado, la fuerza de retracción en la dirección de la anchura se presenta en una operación en una fase temprana de la retracción de la película, queda poca tensión de retracción inmediatamente antes del final de la retracción y como resultado, llega a ser imposible suprimir la expansión térmica del contenedor y se genera la holgura de la etiqueta después de que se esté retrayendo.

- En el caso de que se adopte un método de estiramiento en la dirección longitudinal después de estiramiento en la dirección de la anchura, usar cualquier condición de estiramiento puede no presentar suficiente fuerza de retracción en la dirección de la anchura. Por otra parte, presenta fuerza de retracción en la dirección longitudinal al mismo tiempo, de manera que la propiedad de acabado después de que esté siendo retraída y fijada como una etiqueta llega a ser mala.

- En el caso de que se adopte un método de estiramiento en la dirección de la anchura después de estiramiento en la dirección longitudinal, aunque puede presentar fuerza de retracción en la dirección de la anchura, presenta fuerza de retracción en la dirección longitudinal al mismo tiempo, de manera que la propiedad de acabado después de que esté siendo retraída y fijada como una etiqueta llega a ser mala.

- Sin embargo, en el caso de que se adopte un método de estiramiento en la dirección longitudinal, realizando un tratamiento térmico y después estirando en la dirección de la anchura, puesto que las cadenas moleculares que se han orientado por estiramiento inmovilizan las cadenas moleculares periféricas, se considera que se inhibe la relajación de las cadenas moleculares, que puede ser ocasionada por envejecimiento. En el caso de estiramiento simple en la dirección de la anchura, puesto que la orientación de las cadenas moleculares se genera sólo en la dirección de la anchura, el efecto de inmovilización ya mencionado es insuficiente y la relajación de las cadenas moleculares por envejecimiento es significativa.

Además, basándose en problemas en la producción de la película de poliéster termorretráctil convencional ya mencionada, los presentes autores han realizado estudios adicionales teniendo en cuenta obtener una película de poliéster termorretráctil con buena resistencia al envejecimiento y no permitiendo que se genere holgura en una etiqueta después de retracción, y como resultado, han llegado al siguiente hallazgo.

- Para mejorar la resistencia al envejecimiento, se considera que se requiere que las cadenas moleculares que difieren en longitud se orienten en cierta extensión en la dirección de la anchura y la dirección longitudinal.

- Para reducir la generación de holgura en una etiqueta con la que se recubre un contenedor después de retracción, si es posible suprimir la reducción en la tensión de retracción con el tiempo, que se genera cuando se retrae la película en la dirección de la anchura, permitiendo que las cadenas moleculares que difieren en longitud se orienten en la dirección de la anchura y la dirección longitudinal, se considera que la aptitud para ser seguida de la etiqueta puede mejorarse.

- Para mejorar la propiedad de acabado después de retracción-fijación como una etiqueta, es esencial no permitir que la etiqueta presente fuerza de retracción en la dirección longitudinal. Por lo tanto, se considera que la capacidad de retracción de las moléculas orientadas en la dirección longitudinal requiere ser reducida.

Basándose en los hallazgos ya mencionados, los presentes autores han encontrado que para mejorar la resistencia al envejecimiento y conseguir simultáneamente tanto propiedades de acabado de retracción como aptitud para ser seguida, es necesario permitir que las cadenas moleculares que difieren en longitud se orienten en la dirección de la anchura y la dirección longitudinal y permitir que las cadenas moleculares que no contribuyen a la fuerza de

retracción mientras se están orientando en la dirección longitudinal estén presentes en la película. Entonces, han prestado atención a cómo llevar a cabo el estiramiento en orden para que "las moléculas que no contribuían a la fuerza de retracción mientras están orientándose en la dirección longitudinal" puedan estar presentes en una película y presentaron una prueba y error para controlarlo. Como resultado, han conseguido la presente invención basándose en lo siguiente: el estiramiento se lleva a cabo en la dirección de la anchura después de que el estiramiento se lleva a cabo en la dirección longitudinal, lo que se denomina, en producción de una película por un método de estiramiento longitudinal-transversal, llevando a cabo lo siguiente significa, se puede realizar que las "moléculas que no contribuyen a la fuerza de retracción mientras se están orientando en la dirección longitudinal" estén presentes en una película, para obtener de ese modo una película de poliéster termorretráctil que satisfaga la resistencia al envejecimiento, buenas propiedades de acabado después de retracción, aptitud para ser seguida y propiedad de desgarro de perforación al mismo tiempo.

- (1) Control de la condición de estiramiento longitudinalmente
 - (2) Tratamiento térmico intermedio después de estiramiento longitudinalmente
 - (3) Enfriamiento natural entre tratamiento térmico intermedio y estiramiento transversal
 - (4) Enfriamiento forzado de la película después de enfriamiento natural
 - (5) Control de condición de estiramiento transversal
 - (6) Tratamiento térmico después de estiramiento transversal
 - (7) Durante el transcurso del procedimiento de producción ya mencionado, se proporciona un procedimiento en el que se permite que la película se relaje en la dirección longitudinal.
- De ahora en adelante, cada uno de los procedimientos ya mencionados se describirá secuencialmente.

- (1) Control de condición de estiramiento longitudinal.

En la producción de la película según la presente invención por un método de estiramiento longitudinal-transversal, es necesario fijar la temperatura de estiramiento a una temperatura no menor que T_g y no mayor que $T_g + 30^\circ\text{C}$ y para estiramiento longitudinal de la película de manera que se permita que la relación de estiramiento no sea menor que 3,0 veces y no mayor que 4,5 veces. Con respecto al estiramiento longitudinal, se puede usar cualquiera de estiramiento en una sola fase y estiramiento multifase que es estiramiento de dos o más fases.

Cuando la relación de estiramiento longitudinal total llega a ser grande en el momento de estiramiento de una película de no orientación sustancialmente en la dirección longitudinal, aunque hay una tendencia a que llegue a ser grande la retracción en la dirección longitudinal, es posible controlar la orientación molecular en la dirección longitudinal mediante un tratamiento térmico intermedio después de estiramiento longitudinal y la relajación en la dirección longitudinal. Sin embargo, cuando la relación de estiramiento longitudinal es demasiado grande, progresa la cristalización orientada de la película después de estiramiento longitudinal y no se prefiere debido a que se genera fácilmente rotura en un procedimiento de estiramiento transversal. El límite superior de la relación de estiramiento longitudinal es más preferiblemente no mayor que 4,5 veces y más preferiblemente no mayor que 4,4 veces. Por el contrario, cuando la relación de estiramiento longitudinal es demasiado pequeña, aunque la retracción en la dirección longitudinal se reduce, no se prefiere debido a que el grado de orientación molecular en la dirección longitudinal se reduce, la resistencia al desgarro de ángulo recto en la dirección longitudinal aumenta y la resistencia a la rotura por tracción se reduce. El límite superior de la relación de estiramiento longitudinal es preferiblemente 3,3 veces, más preferiblemente 3,4 veces. Mediante estiramiento de una película en la dirección longitudinal en una relación dentro del intervalo ya mencionado, la relación de absorbancia en la dirección longitudinal de la película después de estiramiento longitudinal llega a ser no menor que 0,40 y no mayor que 0,80.

Con respecto a esto, por ejemplo, el documento de patente 1 describe una película, que contiene ϵ -caprolactona en un contenido de 1 a 30% en moles y neopentilglicol en un contenido no menor que 1% en moles y opcionalmente contiene butanodiol, como una película de poliéster termorretráctil que apenas ocasiona blanqueamiento de la retracción. Sin embargo, en esta técnica, la importancia de la orientación molecular en la dirección longitudinal no se tiene en cuenta en absoluto, y la relación de estiramiento en la dirección longitudinal es 1,05 a 1,2 veces en lo más largo. Incluso si se emplea esta técnica, es imposible obtener una película de poliéster termorretráctil en la que las moléculas estén orientadas moderadamente en la dirección longitudinal, en cuyo punto se pone énfasis en la presente invención, y la disminución en realización durante el envejecimiento es pequeña.

- (2) Tratamiento térmico intermedio después de estiramiento longitudinal.

Para que estén presentes las "moléculas que no contribuyen a la fuerza de retracción mientras se están orientando en la dirección longitudinal" en una película, es preferible relajar térmicamente las moléculas orientadas en la dirección longitudinal, pero convencionalmente, en estiramiento biaxial de una película, entre el primer estiramiento axial y el segundo estiramiento axial, cuando se somete una película a tratamiento térmico a alta temperatura, la

película se cristaliza después de tratamiento térmico, de manera que la película no puede estirarse más, este hecho fue el conocimiento común técnico en la técnica. Sin embargo, los presentes autores han presentado una prueba y error y como resultado, se ha descubierto un sorprendente hecho como sigue: en un método de estiramiento longitudinal-transversal, se realiza estiramiento longitudinal en una cierta condición constante, se realiza un tratamiento térmico intermedio en una condición predeterminada con ajuste al estado de la película después del estiramiento longitudinal y además, con ajuste al estado de la película después del tratamiento térmico intermedio, se realiza estiramiento transversal en una condición predeterminada, sin causar de ese modo rotura en el estiramiento transversal, para poder hacer que las "moléculas que no contribuyen a la fuerza de retracción mientras se están orientando en la dirección longitudinal" estén presentes en la película.

En la producción de la película de la presente invención mediante un método de estiramiento longitudinal-transversal, después de que se estira longitudinalmente una película no estirada, en un estado en que se mantienen ambos bordes en la dirección de la anchura mediante abrazaderas en un bastidor, es necesario realizar tratamiento térmico (de ahora en adelante denominado tratamiento térmico intermedio) a una temperatura de $T_g + 40^\circ\text{C}$ o más y $T_g + 90^\circ\text{C}$ o menos. Cuando la temperatura del tratamiento térmico intermedio es menor que $T_g + 40^\circ\text{C}$, no es preferido debido a que se deja fuerza de retracción en la dirección longitudinal de la película y después de estiramiento transversal, la velocidad de retracción en la dirección longitudinal de la película se eleva. Por otra parte, cuando la temperatura del tratamiento térmico intermedio es mayor que $T_g + 90^\circ\text{C}$, no es preferido debido a que la capa superficial de la película es rugosa y se reduce la transparencia. La temperatura del tratamiento térmico intermedio es más preferiblemente no menor que $T_g + 45^\circ\text{C}$, más preferiblemente no menor que $T_g + 50^\circ\text{C}$, más preferiblemente no mayor que $T_g + 85^\circ\text{C}$ y más preferiblemente no mayor que $T_g + 80^\circ\text{C}$. Por otra parte, se prefiere que la temperatura del tratamiento térmico intermedio también se ajuste de manera apropiada dependiendo de la composición de materias primas y la relación de estiramiento en la dirección longitudinal.

Ajustando la temperatura del tratamiento térmico intermedio para que no sea menor que $T_g + 40^\circ\text{C}$, se puede mantener el grado de orientación molecular en la dirección longitudinal aumentado en cierta extensión y, por lo tanto, es posible mantener la resistencia a la rotura por tracción en la dirección longitudinal alta al tiempo que se mantiene la resistencia al desgarro en ángulo recto baja. Por el contrario, controlando la temperatura del tratamiento térmico intermedio en un intervalo no mayor que $T_g + 90^\circ\text{C}$, es posible suprimir la cristalización de la película para mantener la aptitud para ser estirada en la dirección longitudinal y suprimir los problemas ocasionados por la rotura. Por otra parte, es posible suprimir la cristalización de la capa superficial de la película para mantener alta la resistencia adhesiva del disolvente y, además, también es posible reducir la irregularidad de espesor en la dirección longitudinal. Con respecto a esto, sólo se requiere que se ajuste de manera apropiada el tiempo para el tratamiento térmico intermedio dentro de un intervalo no más corto que 3,0 segundos y no más largo que 12,0 segundos dependiendo de la composición de las materias primas. En el tratamiento térmico intermedio, la cantidad de calor proporcionada a la película es importante y cuando la temperatura del tratamiento térmico intermedio es baja, se requiere un periodo prolongado del tratamiento térmico intermedio. Sin embargo, puesto que las instalaciones se hacen más gigantescas cuando el tiempo del tratamiento para el tratamiento térmico intermedio es demasiado largo, se prefiere ajustar apropiadamente el procedimiento por la modificación de la temperatura y el tiempo del tratamiento.

Realizando dicho tratamiento térmico intermedio, es posible permitir que las "moléculas que no contribuían a la fuerza de retracción al tiempo que se orientaban en la dirección longitudinal" estén presentes en la película, y puesto que las cadenas moleculares que se han orientado en la dirección longitudinal presentan una acción de inmovilización de cadenas moleculares en la dirección de la anchura, la tensión aplicada a las cadenas moleculares estiradas en particular en la dirección de la anchura no se relaja durante el envejecimiento y es posible obtener una película que presente excelente resistencia al envejecimiento y presente también propiedades satisfactorias en acabado de retracción. Incluso en el caso en el que se realiza un estiramiento longitudinal, las "moléculas que no contribuían a la fuerza de retracción al tiempo que se orientaban en la dirección longitudinal" no pueden necesariamente estar presentes en una película pero realizando el estiramiento longitudinal predeterminado anterior, llega a ser posible que las "moléculas que no contribuían a la fuerza de retracción al tiempo que se orientaban en la dirección longitudinal" puedan estar presentes en una película por primera vez después de tratamiento térmico intermedio. Además, con el tratamiento térmico intermedio, en la dirección longitudinal de una película como la dirección de orientación, las cadenas moleculares orientadas son restringidas por calentamiento y la cristalización progresa y como resultado de ello, la relación de absorbancia en la dirección longitudinal de la película aumenta. Cuando la orientación en la dirección longitudinal de una película antes de ser sometida la película al tratamiento térmico intermedio es alta, la relación de absorbancia en la dirección longitudinal de la película después del tratamiento térmico intermedio aumenta también en gran medida. Por otra parte, cuanto mayor es la temperatura del tratamiento térmico intermedio, más considerablemente aumenta la relación de absorbancia en la dirección longitudinal de la película puesto que la cristalización progresa fácilmente. Por otra parte, cuando se realiza la relajación en la dirección longitudinal descrita más adelante, la relación de absorbancia disminuye puesto que la orientación en la dirección longitudinal disminuye. De esta manera, ajustando la temperatura del tratamiento térmico intermedio y la velocidad de relajación (descrito más adelante) en la dirección longitudinal, se puede ajustar la relación de absorbancia en la dirección longitudinal de una película después del tratamiento térmico intermedio. En una realización preferida, cuando se realiza relajación después de estiramiento en la dirección longitudinal y después de que se realiza un tratamiento térmico intermedio a una temperatura prescrita, la relación de absorbancia

en la dirección longitudinal de una película después del tratamiento térmico intermedio llega a ser no menor que 0,45 y no mayor que 0,80. Con respecto a esto, relativo a la dirección de la anchura de la película, puesto que la película no es estirada en la fase del tratamiento térmico intermedio y no está orientada molecularmente, el cambio en la relación de absorbancia en la dirección de la anchura de la película es pequeño en la fase del tratamiento térmico intermedio, y la película presenta una relación de absorbancia pequeña de no más de 0,3.

Y después, realizando el enfriamiento natural prescrito siguiente, enfriamiento forzado y estiramiento transversal, es posible orientar las moléculas a la dirección de la anchura y presentar fuerza de retracción en la dirección de la anchura al tiempo que se mantienen las "moléculas que no contribuían a la fuerza de retracción al tiempo que se orientaban en la dirección longitudinal" conformadas en la película.

10 (3) Enfriamiento natural (apagado de calentamiento) entre tratamiento térmico intermedio y estiramiento transversal.

En la producción de una película por el método de estiramiento longitudinal-transversal en la presente invención, es necesario realizar tratamiento térmico intermedio después de estiramiento longitudinal, sin embargo, después del estiramiento longitudinal y tratamiento térmico intermedio, es necesario hacer pasar la película por una zona intermedia donde no se lleva a cabo operación de calentamiento activamente durante 0,5 segundos o más y 3,0 segundos o menos. Es decir, es preferible que se proporcione una zona intermedia enfrente de una zona de estiramiento transversal de un bastidor para estiramiento transversal, se introduce una película después de estiramiento longitudinal y tratamiento térmico intermedio en el bastidor y se hace pasar por la zona intermedia durante un tiempo predeterminado y después se lleva a cabo estiramiento transversal. Además, en la zona intermedia, cuando se suspende una tira de papel sin que pase una película, preferiblemente se apaga una corriente asociada acompañada por movimiento de la película y aire caliente de la zona de enfriamiento de manera que la tira de papel se suspenda casi completamente en la dirección vertical. Si el tiempo para pasar por la zona intermedia es menor que 0,5 segundos, no es preferible debido a que el estiramiento transversal llega a ser un estiramiento a alta temperatura y la retracción en la dirección transversal no puede aumentar lo suficiente. En cambio, 3,0 segundos es un tiempo suficiente para pasar por la zona intermedia e incluso ajustar un tiempo más largo que ese, conducirá a falta de necesidad de equipo, que no es preferible. El límite inferior del tiempo para pasar por la zona intermedia es preferiblemente 0,7 segundos o más y más preferiblemente 0,9 segundos o más. Además, el límite superior del tiempo para pasar por la zona intermedia es preferiblemente 2,8 segundos o menos y más preferiblemente 2,6 segundos o menos.

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

30 En la producción de una película por el método de estiramiento longitudinal-transversal en la presente invención, la película enfriada naturalmente no es estirada de manera transversal como está, pero es necesario que se enfríe rápidamente una temperatura de la película para que sea $T_g + 5^\circ\text{C}$ o más y $T_g + 40^\circ\text{C}$ o menos. Llevando a cabo dicho tratamiento de enfriamiento rápido, es posible obtener una película con termorretracción en agua caliente alta a 70°C incluso después de ser envejecida. Cuanto menor límite de la temperatura de la película después de enfriamiento rápido preferiblemente $T_g + 10^\circ\text{C}$ o más, más preferiblemente $T_g + 15^\circ\text{C}$ o más, preferiblemente $T_g + 35^\circ\text{C}$ o menos y más preferiblemente $T_g + 30^\circ\text{C}$ o menos.

En el enfriamiento rápido de una película, cuando la temperatura de la película después de enfriamiento rápido se mantiene excediendo de $T_g + 40^\circ\text{C}$, la retracción en la dirección de la anchura de la película llega a ser baja y la propiedad de retracción llega a ser insuficiente como etiqueta, pero controlando la temperatura de la película después de enfriamiento rápido a $T_g + 40^\circ\text{C}$ o menos, llega a ser posible mantener retracción en la dirección de la anchura de la película alta. Por otra parte, cuando la temperatura de la película después de enfriamiento rápido es menor que $T_g + 5^\circ\text{C}$, no es preferido debido a que la tensión de estiramiento en el momento de estiramiento transversal es grande y la película se rompe fácilmente.

(5) Control de condiciones de estiramiento transversal.

45 En la producción de una película por el método de estiramiento longitudinal-transversal en la presente invención, es necesario someter una película obtenida después de ser sometida a estiramiento longitudinal, a un tratamiento térmico intermedio, enfriamiento natural y enfriamiento rápido para estiramiento transversal en unas condiciones prescritas. El estiramiento transversal se lleva a cabo de manera que la relación llegue a ser 3 veces o más y 6 veces o menos a $T_g + 10^\circ\text{C}$ o más y $T_g + 30^\circ\text{C}$ o menos, en un estado en que se mantengan ambos bordes en la dirección de la anchura mediante abrazaderas en un bastidor. Realizando el estiramiento transversal en tales condiciones predeterminadas, es posible orientar las moléculas a la dirección de la anchura y presentar fuerza de retracción en la dirección de la anchura al tiempo que se mantienen "moléculas que no contribuyen a la fuerza de retracción al tiempo que se orientan en la dirección longitudinal" conformadas por el estiramiento longitudinal y el tratamiento térmico intermedio, del que es posible obtener una película en la que la resistencia en la dirección longitudinal también es buena. La temperatura de estiramiento transversal es más preferiblemente $T_g + 12^\circ\text{C}$ o más, más preferiblemente $T_g + 14^\circ\text{C}$ o más, más preferiblemente $T_g + 28^\circ\text{C}$ o menos y más preferiblemente $T_g + 26^\circ\text{C}$ o menos. Por otra parte, la relación de estiramiento transversal es preferiblemente 3,5 veces o más, más preferiblemente 3,7 veces o más, preferiblemente 5,5 veces o menos y más preferiblemente 5 veces o menos.

La retracción en la dirección longitudinal se intensifica y la retracción en la dirección de la anchura se reduce fácilmente cuando la temperatura de estiramiento es mayor que $T_g + 30^\circ\text{C}$ en el momento del estiramiento de una película en la dirección transversal. Sin embargo, se prefiere que la temperatura de estiramiento se controle dentro de un intervalo no mayor que $T_g + 30^\circ\text{C}$ debido a que llega a ser fácil suprimir la retracción en la dirección longitudinal baja y mantener la retracción en la dirección de la anchura alta. Por otra parte, hay una tendencia de que la irregularidad del espesor en la dirección de la anchura aumente fácilmente cuando la temperatura de estiramiento es mayor que $T_g + 30^\circ\text{C}$. Sin embargo, controlando la temperatura de estiramiento en un intervalo no mayor que $T_g + 30^\circ\text{C}$, es posible reducir la irregularidad de espesor en la dirección de la anchura.

Por otra parte, la orientación en la dirección de la anchura llega a ser demasiado grande y la película llega a ser fácil de romper en el momento de estiramiento transversal cuando la temperatura de estiramiento es menor que $T_g + 10^\circ\text{C}$. Sin embargo, controlando la temperatura de estiramiento en un intervalo no menor que $T_g + 10^\circ\text{C}$, es posible reducir la rotura de una película en el momento de estiramiento transversal.

Por estiramiento en la dirección de la anchura a la temperatura y relación mencionadas anteriormente, la relación de absorbancia en la dirección de la anchura de la película llega a ser no menor que 0,40 y no mayor que 0,75. Por otra parte, por estiramiento de una película en la dirección de la anchura, puesto que algunas cadenas moleculares que se han orientado en la dirección longitudinal de la película se orientan en la dirección de la anchura, la orientación en la dirección longitudinal de la película se reduce ligeramente y la relación de absorbancia en la dirección longitudinal de la película llega a ser no menor que 0,40 y no mayor que 0,75.

(6) Tratamiento térmico después de estiramiento transversal.

Es necesario que la película después de estiramiento transversal se someta finalmente a un tratamiento térmico durante un periodo no menor que 1 segundo y no mayor que 9 segundos a una temperatura no menor que $T_g^\circ\text{C}$ y no mayor que $T_g + 50^\circ\text{C}$ en un estado en el que ambos bordes en la dirección de la anchura son soportados por abrazaderas en un bastidor. Si la temperatura del tratamiento térmico es mayor que $T_g + 50^\circ\text{C}$, no es preferido debido a que la retracción en la dirección de la anchura disminuye y la termorretracción a 70°C llega a ser menor que 30%. Por otra parte, si la temperatura del tratamiento térmico es menor que $T_g^\circ\text{C}$, no es preferido debido a que no se permite que la película se relaje lo suficiente en la dirección de la anchura y el grado de retracción en la dirección de la anchura (la denominada retracción natural) aumenta con el periodo de tiempo en el momento de permitir que se almacene un producto final en la condición de temperatura ordinaria. Por otra parte, aunque se prefiere que el tiempo del tratamiento térmico se fije tan largo como sea posible, las instalaciones se hacen más gigantescas cuando el tiempo del tratamiento es demasiado largo y, por lo tanto, se prefiere que el tiempo del tratamiento se fije no más largo que 9 segundos. En este procedimiento de tratamiento térmico, aunque tiene lugar ligeramente cristalización a una temperatura no mayor que $T_g + 50^\circ\text{C}$ y se restringe la orientación molecular en las direcciones tanto longitudinal como de la anchura de la película, las relaciones de absorbancia apenas cambian y las respectivas relaciones de absorbancia en las direcciones longitudinal y de la anchura de la película se mantienen no menores que 0,40 y no mayores que 0,75.

(7) Procedimiento de relajación en la dirección longitudinal.

Como se describió anteriormente, para permitir que las "moléculas que no contribuían a la fuerza de retracción al tiempo que se orientaban en la dirección longitudinal" estén presentes en la película, se prefiere permitir que se relajen térmicamente las moléculas orientadas en la dirección longitudinal. Cuando aumenta la tensión de retracción residual en la dirección longitudinal de la película después de estiramiento longitudinal, la película presenta la desventaja de que las propiedades de acabado de retracción llegan a ser deficientes puesto que aumenta la retracción en agua caliente en la dirección longitudinal de la película después de estiramiento transversal. Aunque la realización de un tratamiento térmico en el procedimiento de estiramiento transversal es eficaz para reducir la retracción en agua caliente en la dirección longitudinal de la película, no se puede decir que la retracción en agua caliente en la dirección longitudinal de la película sea suficientemente reducida sólo por relajación por calor y se requiere una gran cantidad de calor. Sin embargo, cuando se proporciona una gran cantidad de calor a una película en el momento de la relajación por calor, la película cristaliza, aumenta la tensión de estiramiento en el momento del estiramiento de la película en la dirección de la anchura y hay una posibilidad de que la película se rompa en el momento del estiramiento transversal.

Y es así, como los presentes autores han realizado estudios sobre el procedimiento para reducir la orientación molecular en la dirección longitudinal de la película tanto que la película satisfaga la resistencia al desgarramiento de ángulo recto y la resistencia a la rotura por tracción y controlar la diferencia entre retracciones y tensión de retracción en la dirección de la anchura y la resistencia al desgarramiento de ángulo recto y resistencia a la rotura por tracción en la dirección longitudinal. Y entonces, han encontrado que el control ya mencionado puede realizarse por realización de uno o más procedimientos mostrados a continuación y relajando la película en la dirección longitudinal.

(i) Un procedimiento de calentar una película después de estiramiento longitudinal a una temperatura no menor que T_g y no mayor que $T_g + 90^\circ\text{C}$ y someter la película a relajación de no menos de 10% y no más de 60% en la dirección longitudinal durante un periodo no menor que 0,05 segundos y no mayor que 5 segundos usando rodillos con una diferencia de velocidad entre ellos. Como medio de calentamiento, puede usarse cualquiera de: un rodillo

condicionante de la temperatura, rayos infrarrojos cercanos, rayos infrarrojos lejanos, un calentador de aire caliente y similares.

5 (ii) Un procedimiento para someter una película a relajación de no menos de 5% y no más de 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 las abrazaderas para sujetarse opuestas entre sí en un bastidor en el procedimiento de tratamiento térmico intermedio.

10 (iii) Un procedimiento para someter una película a relajación de no menos de 5% y no más de 20% en la dirección longitudinal durante un periodo no menor que 0,1 segundos y no mayor que 9 segundos, reduciendo la distancia entre las abrazaderas para sujetarse opuestas entre sí en un bastidor en el procedimiento de tratamiento térmico final.

De lo mencionado anteriormente (i) a (iii), es lo más preferido que la relajación después de estiramiento longitudinal de (i) se realice y (i) se pueda combinar con (ii) o (iii). De ahora en adelante, se describirá cada uno de los procedimientos.

(i) Relajación después de estiramiento longitudinal.

15 Es deseable calentar una película después de estiramiento longitudinal a una temperatura no menor que T_g y no mayor que $T_g + 90^\circ\text{C}$ y someter la película a relajación no menor que 10% y no mayor que 60% en la dirección longitudinal durante un periodo de no menos de 0,05 segundos y no más de 5,0 segundos usando rodillos con una diferencia de velocidad entre ellos. Si la temperatura es menor que T_g , no es preferido debido a que no se permite que la película después de estiramiento longitudinal se retraiga y no se puede realizar relajación. Por el contrario, si
20 la temperatura es mayor que $T_g + 90^\circ\text{C}$, no es preferido debido a que la película cristaliza y la transparencia y similares se hacen deficientes. La temperatura de la película en el momento de la relajación después del estiramiento longitudinal es más preferiblemente no menor que $T_g + 10^\circ\text{C}$ y no mayor que $T_g + 80^\circ\text{C}$ y más preferiblemente no menor que $T_g + 20^\circ\text{C}$ y no mayor que $T_g + 70^\circ\text{C}$.

25 Por otra parte, el tiempo para realizar la relajación en la dirección longitudinal de la película después de estiramiento longitudinal es preferiblemente no menor que 0,05 segundos y no mayor que 5 segundos. Si el tiempo es más corto que 0,05 segundos, no es preferido debido a que se genera la irregularidad en la relajación a menos que se permita que la temperatura sea mayor que $T_g + 90^\circ\text{C}$ puesto que el tiempo para la relajación se hace corto. Por otra parte, aunque la película no presenta problema como una película cuando el tiempo para la relajación es más largo que 5 segundos puesto que se puede realizar relajación a temperaturas bajas, es preferido ajustar de manera apropiada el
30 procedimiento por la modificación de la temperatura y el tiempo puesto que las instalaciones se hacen más gigantescas. El tiempo de relajación es más preferiblemente no menor que 0,1 segundos y no más largo que 4,5 segundos y preferiblemente además no más corto que 0,5 segundos y no más largo que 4 segundos.

35 Por otra parte, si la velocidad de relajación en la dirección longitudinal de la película después de estiramiento longitudinal es menor que 10%, no es preferido debido a que la relajación de la orientación molecular en la dirección longitudinal no puede realizarse lo suficiente, la retracción en la dirección longitudinal aumenta y la termorretracción a 98°C excede de 15%. Cuando la velocidad de relajación en la dirección longitudinal de la película después de estiramiento longitudinal excede de 60%, no es preferido debido a que la resistencia al desgarro en ángulo recto en la dirección longitudinal aumenta y la resistencia a la rotura por tracción en la dirección longitudinal disminuye. La
40 velocidad de relajación de la película después de estiramiento longitudinal es más preferiblemente no menor que 15% y no mayor que 55% y más preferiblemente no menor que 20% y no mayor que 50%.

Los ejemplos de un método para permitir que una película se relaje después de estiramiento longitudinal incluyen un método de calentamiento de una película después de estiramiento longitudinal con un aparato de calentamiento (horno calentador) dispuesto entre los rodillos y realizar relajación aprovechando la diferencia de velocidad entre los rodillos; un método de calentamiento de una película después de estiramiento longitudinal con un aparato de
45 calentamiento (horno calentador) dispuesto entre un rodillo y una máquina de estiramiento transversal y que permite que la velocidad de la máquina de estiramiento transversal sea menor que la del rodillo, y similar. Como el aparato de calentamiento (horno calentador), se puede usar cualquiera de: un rodillo que condicione la temperatura, un calentador de rayos infrarrojos cercanos, un calentador de rayos infrarrojos lejanos, un calentador de aire caliente y similares.

50 (ii) Relajación en el procedimiento de tratamiento térmico intermedio.

En el procedimiento de tratamiento térmico intermedio, es deseable someter una película a relajación no menor que 5% y no mayor que 20% en la dirección longitudinal durante un periodo de no más corto que 0,1 segundos y no más largo de 12 segundos por reducción de la distancia entre las abrazaderas para sujetarse opuestas entre sí en un bastidor. Si la velocidad de relajación es menor que 5%, no es preferido debido a que la relajación de la orientación
55 molecular en la dirección longitudinal no puede realizarse lo suficiente, la retracción en la dirección longitudinal aumenta y la termorretracción a 98°C excede de 15%. Por otra parte, aunque es posible el ajuste de las propiedades físicas de la película cuando la velocidad de relajación es mayor que 20%, el límite superior se fija a 20% puesto que el límite es 20% a la vista de la restricción de las instalaciones. La velocidad de relajación es más preferiblemente no

menor que 8% y más preferiblemente no menor que 11%.

Por otra parte, el tiempo para realizar la relajación en la dirección longitudinal en el procedimiento de tratamiento térmico intermedio es preferiblemente no más corto que 0,1 segundos y no más largo que 12 segundos. Si el tiempo es más corto que 0,1 segundos, no es preferido debido a que se genera la irregularidad en la relajación a menos que se permita que la temperatura sea mayor que $T_g + 90^\circ\text{C}$ puesto que el tiempo para la relajación llega a ser corto. Por otra parte, aunque la película no presenta problema como película cuando el tiempo de relajación es más largo que 12 segundos, se prefiere ajustar de manera apropiada el procedimiento por la modificación de la temperatura y el tiempo puesto que las instalaciones se hacen más gigantescas. El tiempo de relajación es más preferiblemente no más corto que 0,3 segundos y no más largo que 11 segundos y más preferiblemente no más corto que 0,5 segundos y no más largo que 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 no menor que 5% y no mayor que 20% en la dirección longitudinal durante un periodo no más corto que 0,1 segundos y no más largo que 9 segundos por reducción de la distancia entre las abrazaderas para sujetarse opuestas entre sí en un bastidor. Cuando la velocidad de relajación es menor que 5%, la relajación de la orientación molecular en la dirección longitudinal no puede realizarse lo suficiente, la retracción en la dirección longitudinal aumenta y la termorretracción a 98°C excede de 15%. Por otra parte, aunque es posible el ajuste de las propiedades físicas de la película cuando la velocidad de relajación es mayor que 20%, el límite superior se fija a 20% puesto que el límite es 20% a la vista de la restricción de las instalaciones. La velocidad de relajación es más preferiblemente no menor que 8% y más preferiblemente no menor que 11%.

Por otra parte, el tiempo para realizar relajación en la dirección longitudinal en el procedimiento de tratamiento térmico final, es preferiblemente no más corto que 0,1 segundos y no más largo que 9 segundos. Si el tiempo es más corto que 0,1 segundos, no es preferido debido a que se genera la irregularidad en la relajación a menos que se permita que la temperatura sea mayor que $T_g + 50^\circ\text{C}$ puesto que el tiempo para la relajación llega a ser corto. Por otra parte, aunque la película no presenta problema como película cuando el tiempo de relajación es más largo que 9 segundos, se prefiere ajustar de manera apropiada el procedimiento por la modificación de la temperatura y el tiempo puesto que las instalaciones se hacen más gigantescas. El tiempo de relajación es más preferiblemente no más corto que 0,3 segundos y no más largo que 8 segundos y más preferiblemente no más corto que 0,5 segundos y no más largo que 7 segundos. Puesto que la orientación molecular en la dirección longitudinal se relaja por cualquier relajación entre lo ya mencionado (i) a (iii), se reduce la relación de absorbancia. En el caso en el que se realiza relajación después de que se estira una película en la dirección longitudinal como la realización más preferida, la relación de absorbancia en la dirección longitudinal de la película después de la relajación y antes de un tratamiento térmico intermedio es no menor que 0,30 y no mayor que 0,60.

4. Embalaje

El embalaje de la presente invención es un embalaje en el que una etiqueta proporcionada con una perforación o una hendidura usando la película de poliéster termorretráctil anterior de la presente invención se cubre al menos en una parte de la periferia exterior de un objeto que se tiene que embalar y después retraer por calor. El objeto que se tiene que embalar puede ser ejemplificado por botellas de PET para bebidas y contenedores hechos de polietileno usados para champús, acondicionadores y similares, varias clases de botellas, latas, contenedores de plástico para repostería, una fiambra y similares, cajas hechas de papel y similares. En general, en el caso en el que se cubre una etiqueta usando una película de poliéster termorretráctil sobre el objeto que se embala y termorretrae, la etiqueta se termorretrae por aproximadamente 2 a 15% y se unen estrechamente en el embalaje. Adicionalmente, una etiqueta cubierta sobre un objeto que se embala puede ser impresa o no impresa.

Un método para producir una etiqueta es como sigue: se aplica un disolvente orgánico en el interior ligeramente desde la parte del extremo de una superficie de una película rectangular, se rodea inmediatamente la película para apilar las partes del extremo y unir las en una forma de etiqueta o se aplica un disolvente orgánico en el interior ligeramente desde la parte del extremo de una superficie de una película enrollada como un rodillo, la película se dobla inmediatamente para apilar las partes del extremo y unir las en una forma de tubo, que se corta en una etiqueta. Como disolvente orgánico para unión, son preferibles los éteres 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 mezcla de los mismos.

La presente solicitud reivindica el beneficio de prioridad para la solicitud de patente japonesa número 2013-104466 presentada el 16 de mayo de 2.013 y la solicitud de patente japonesa número 2014-026788 presentada el 14 de febrero de 2.014. Los contenidos completos de las memorias descriptivas de la solicitud de patente japonesa número 2013-104466 presentada el 16 de mayo de 2.013 y la solicitud de patente japonesa número 2014-026788 presentada el 14 de febrero de 2.014, se incorporan por la presente como referencia.

Ejemplos

De ahora en adelante, la presente invención se describe con más detalle por los Ejemplos, pero la presente invención no se limita de ninguna manera a los aspectos de los Ejemplos y puede modificarse convenientemente en el intervalo que no se aparte del alcance de la presente invención. Los métodos de evaluación de los poliésteres y películas que se usan en la presente invención son como sigue.

[Tg]

Usando un calorímetro diferencial de barrido fabricado por Seiko Instruments Inc. (modelo: DSC220), se calientan 10 mg de una película no estirada a una velocidad de calentamiento de 10°C/min desde -40°C a 120°C, se obtuvo Tg de la curva endotérmica así obtenida. Se extrajeron líneas tangentes delante y detrás del punto de inflexión de la curva endotérmica y se definió la intersección como punto de transición vítrea (Tg; °C).

[Tensión de retracción]

Se cortó una muestra de 200 mm de longitud en la dirección principal de retracción y 20 mm de anchura de una película termorretráctil que no se pone en entorno de envejecimiento (de ahora en adelante, a menos que se indique de otro modo, simplemente el término película termorretráctil significa que se refiere a película termorretráctil no en un entorno de envejecimiento) y se mide la tensión de retracción usando una máquina para medir la resistencia y elongación con un horno de calentamiento (TENSILON (una marca registrada de ORIENTEC Co., LTD)). El horno de calentamiento se calentó previamente a 90°C y se fijó la distancia entre los mandriles a 100 mm. La corriente de aire insuflada al horno de calentamiento se detuvo una vez, se abrió la puerta del horno de calentamiento, se ajustó la muestra a los mandriles, después de lo cual se cerró rápidamente la puerta del horno de calentamiento y se reanudó la corriente de aire. La tensión de retracción se midió durante un periodo no más corto que 30 segundos, se determinó una tensión de retracción (MPa) al final de 30 segundos y se definió el valor máximo obtenido durante la medición como la tensión máxima de retracción (MPa). Por otra parte, la relación (porcentaje) de una tensión de retracción al final de 30 segundos respecto a la tensión máxima de retracción fue definida como la relación de tensión (%).

[Relación de absorbancia]

Usando un espectrómetro FT-IR "FTS 60A/896" (fabricado por Varian Inc.), se midió el espectro de absorción infrarrojo de una película termorretráctil por el método ATR utilizando luz polarizada en las condiciones de una región de número de ondas de medición de 650 a 4.000 cm⁻¹ y un número acumulativo de 128 veces. Se define una relación A1/A2 de una absorbancia A1 a 1.340 cm⁻¹ a una absorbancia A2 a 1.410 cm⁻¹, como la relación de absorbancia.

[Termorretracción (termorretracción en agua caliente)]

Se cortó una película termorretráctil o una película después de envejecida durante 672 horas en una atmósfera de 30°C y 85% de HR en un cuadrado de 10 cm x 10 cm, se trató y se retrajo térmicamente en un estado sin carga durante 10 segundos en agua caliente a una temperatura predeterminada ± 0,5°C y después se midieron las dimensiones de la película en las direcciones longitudinal y transversal y se obtuvo cada termorretracción de acuerdo con la siguiente Ecuación 1. La dirección con la mayor termorretracción fue definida como una dirección principal de retracción.

Termorretracción = {(longitud antes de la retracción – longitud después de la retracción)/longitud antes de la retracción} x 100 (%) Ecuación 1

[Cantidad de relajación entálpica]

Se pesó una porción de 4,0 mg de una muestra de película después de envejecida durante 672 horas en una atmósfera de 30°C y 85% de HR en un recipiente hermético de aluminio. El área del pico de la parte de relajación entálpica alrededor del punto de transición vítrea del flujo de calor no inverso obtenido midiendo la muestra de película en las condiciones de calor MDSC (marca registrada) sólo modo, una velocidad de calentamiento promedio de 2,0°C/min y un ciclo de modulación de 50 segundos usando un calorímetro diferencial de barrido de temperatura modulada (DSC) "Q100" (fabricado por TA Instruments Japan Inc.) fue definido como la cantidad de relajación entálpica (J/g).

Por otra parte, en el flujo de calor inverso obtenido midiendo la muestra de película de la misma manera que la del flujo de calor no inverso, puesto que el desplazamiento de referencia alrededor de Tg había aparecido sin turbulencia, se confirmó que la medición para el flujo de calor no inverso se realizaba también normalmente.

[Retracción Natural]

Se permitió que una muestra de película cortada en un cuadrado de 200 mm x 200 mm reposara durante 672 horas en una atmósfera de 40°C y 65% de HR para realizar envejecimiento. La retracción natural (en la dirección principal de retracción) se determinó por la siguiente Ecuación 2.

Retracción natural = $\{(longitud \text{ antes de envejecimiento} - longitud \text{ después de envejecimiento})/longitud \text{ antes de envejecimiento}\} \times 100 (\%)$ Ecuación 2

[Resistencia a la rotura por tracción]

5 Según JIS K7113, se preparó una muestra de ensayo con una forma similar a una tira de 140 mm en la dirección de la medición (la dirección longitudinal de la película) y 20 mm en la dirección ortogonal a la dirección de la medición (la dirección de la anchura de la película). Usando una máquina para ensayo de tracción universal "DSS-100" (fabricada por SHIMADZU CORPORATION), cada uno de los bordes de sujeción de 20 mm situados en los dos extremos de la muestra de ensayo se fijó a un mandril (la distancia entre mandriles de 100 mm), se realizó el ensayo de tracción en las condiciones de una temperatura atmosférica de 23°C y una velocidad de tracción de 200 mm/minuto y la resistencia (esfuerzo) en el momento de desgarrarse y romperse se definió como la resistencia a la rotura por tracción.

[Resistencia al desgarro de ángulo recto]

15 Se montó una película en un estado que estuviera previamente holgado en un armazón rectangular con una longitud prescrita (esto es, se permitió que ambos extremos de la película estuvieran sujetos por el armazón). Después, sumergiendo la película en agua caliente a 80°C durante aproximadamente 5 segundos hasta que la película holgada llegó a estar en un estado tensionado dentro del armazón (hasta que se eliminó la holgura), se permitió que la película se retrajera por un 10% en la dirección de la anchura. Según JIS K7128-3, se cortó una muestra de ensayo con una forma mostrada en la Fig. 1 de esta película que se había dejado retraer por un 10%. Con respecto a esto, en el momento de cortar la muestra de ensayo, la dirección longitudinal de la película fue dirigida a lo largo de la dirección de desgarramiento. A continuación, se permitió que ambos extremos (en la dirección de la anchura) de la muestra de ensayo se sujetaran con una máquina de ensayo de tracción universal ("Autograph" fabricada por SHIMADZU CORPORATION), se realizó el ensayo de tracción bajo la condición de una velocidad de tracción de 200 mm/minuto y se midió una carga máxima en el momento de ser completamente desgarrada en la dirección longitudinal de la película. Dividiendo la carga máxima por el espesor de la película, se calculó una resistencia al desgarro de ángulo recto por espesor unidad (N/mm).

[Holgura de la etiqueta después de retracción (antes de envejecimiento)]

30 Uniendo las dos partes de los extremos de la película termorretráctil con dioxolano, se preparó una etiqueta cilíndrica (una etiqueta en la que la dirección principal de retracción de una película termorretráctil fue fijada a la dirección circunferencial). Un contenedor hecho de polietileno (diámetro del tronco 160 mm, diámetro mínimo de la parte del cuello 70 mm) se cubrió con esta etiqueta y se insufló un aire caliente a 120°C (velocidad del viento 12 m/segundo) a la etiqueta durante 60 segundos para retraer la etiqueta por calor, por lo cual la etiqueta se unió al contenedor. Se enfrió el contenedor unido a la etiqueta a temperatura ambiente, después de lo cual, con respecto a la holgura generada entre el contenedor y la etiqueta, se evaluó en el contenedor unido a la etiqueta la sensación obtenida cuando se rotó la etiqueta a mano según el siguiente criterio.

35 3: No hay holgura entre la etiqueta unida y el contenedor y la etiqueta no se mueve cuando la porción de la tapa del contenedor se fija a mano y se hace rotar la etiqueta.

2: La etiqueta no se mueve cuando la porción de la tapa del contenedor se fija a mano y se hace rotar la etiqueta, pero hay una pequeña holgura entre la etiqueta y el contenedor.

1: La etiqueta se mueve cuando la porción de la tapa del contenedor se fija a mano y se rota la etiqueta.

40 [Propiedad de acabado de retracción después de envejecimiento]

45 En una película termorretráctil después de envejecimiento, se proporcionó una impresión a color con tinta de oro. Uniendo ambas partes de los extremos de la película impresa con dioxolano, se produjo una etiqueta de forma cilíndrica (una etiqueta en la que la dirección de retracción principal de una película termorretráctil se fijó a la dirección circunferencial). Se permitió que la etiqueta reposara durante 672 horas en una atmósfera de 30°C y 85% de HR para realizar envejecimiento. Después, la temperatura de un contenedor hecho de polietileno descrito anteriormente se ajustó a 60°C, se cubrió el contenedor con la etiqueta y se insufló un aire caliente a 120°C (velocidad del gas 12 m/segundo) a la etiqueta durante 60 segundos para retraer la etiqueta por calor. Las propiedades de acabado de la retracción de la etiqueta se evaluaron visualmente en 5 grados según los siguientes criterios.

50 5: Las propiedades de acabado son lo más satisfactorio. (No hay efecto).

4: Las propiedades de acabado son satisfactorias. (Hay un defecto en una posición).

3: Hay defectos en 2 posiciones.

2: Hay defectos en 3 a 5 posiciones.

1: Hay muchos defectos (en 6 o más posiciones).

Con respecto a esto, el defecto se refiere a salto, arrugas, retracción insuficiente, una parte del extremo de la etiqueta plegada, blanqueamiento de la retracción o similares.

[Propiedad de abertura de la perforación]

5 Se unió una etiqueta a la que se habían practicado previamente perforaciones en la dirección ortogonal a la dirección de retracción principal a un contenedor hecho de polietileno descrito anteriormente en las mismas condiciones que en la condición de medición anterior de la propiedad de acabado de la retracción. La perforación se conformó practicando un agujero de 1 mm de longitud en intervalos de 1 mm y se practicaron dos líneas de perforaciones en 22 mm de anchura y 120 mm de longitud en la dirección longitudinal de la etiqueta (dirección de la altura). Después, se llenó este frasco con 500 ml de agua, se enfrió a 5°C y se desgarraron con las yemas de los 10 dedos las perforaciones de la etiqueta del frasco inmediatamente después de sacarlo de un refrigerador y se contó el número de frascos en que no hubo desgarro de manera limpia a lo largo de las perforaciones en la dirección longitudinal no pudiendo de ese modo retirarse la etiqueta de los frascos, se calcularon las muestras totales de 50 menos el número anterior de frascos y una relación (%) relativa a las muestras totales de 50 como una relación defectuosa de abertura de perforaciones. 15

[Turbidez]

Según JIS K7136, se midió la turbidez usando un medidor de turbidez (500A, fabricado por Nippon Denshoku Industries Co., Ltd.). La medición se llevó a cabo dos veces y se obtuvo el promedio.

<Preparación de materia prima de poliéster>

20 Ejemplo sintético 1

En un autoclave hecho de acero inoxidable provisto de agitador, termómetro y un condensador de reflujo parcial, se cargaron 100 % en moles de tereftalato de dimetilo (DMT, por sus siglas en inglés) como un componente de ácido dicarboxílico y 100% en moles de etilenglicol (EG) como un componente de glicol de manera que el etilenglicol llegó a ser 2,2 veces a tereftalato de dimetilo en relación molar y usando 0,05% en moles (relativo a componente ácido) de acetato de cinc como un catalizador de intercambio de éster y 0,225% en moles (relativo a componente ácido) de trióxido de antimonio como catalizador de policondensación, se realizó reacción de intercambio de éster al tiempo que se destilaba el metanol generado del sistema. Después, se llevó a cabo reacción de policondensación a 280°C bajo una presión reducida de 26,7 Pa. Se obtuvo un poliéster (A) de 0,75 dl/g en viscosidad intrínseca. La composición se muestra en la Tabla 1. 25

30 Ejemplo sintético 2-7

De la misma forma que el Ejemplo sintético 1, se sintetizaron los poliésteres B a G mostrados en la Tabla 1. En la producción de poliéster F, SiO₂ (Silysia 266 fabricado por Fuji Silysia Chemical, Ltd.; diámetro medio de partícula 1,5 µm) se añadió como lubricante en una proporción de 7.000 ppm relativo al poliéster. En la Tabla, IPA es ácido isoftálico, NPG es neopentilglicol, CHDM es 1,4-ciclohexanodimetanol, BD es 1,4-butanodiol y ε-CL es ε-caprolactona. Respecto a la viscosidad intrínseca de cada poliéster, B fue 0,72 dl/g, C fue 0,80 dl/g, D fue 1,20 dl/g, E fue 0,77 dl/g, F fue 0,75 dl/g y G fue 0,78 dl/g. Cada poliéster se fabricó convenientemente en fragmentos pequeños. 35

[Tabla 1]

Materia prima de poliéster	Composición de materia prima de poliéster (% en moles)								Cantidad de lubricante añadida (ppm)
	Componente Ácido		Componente alcohol polihídrico					Componente éster	
	TPA	IPA	EG	BD	NPG	CHDM	DEG	ε-CL	
A	100	0	99	-	-	-	1	-	
B	100	0	68	-	30	-	2	-	
C	100	0	67	-	-	30	3	-	
D	100	0	-	100	-	-	-	-	
E	100	0	-	55	-	-	-	45	
F	100	0	99	-	-	-	1	-	7.000
G	80	20	85	0	14	0	1	-	

Ejemplo 1

Se mezclaron poliéster A, poliéster B, poliéster E y poliéster F ya descritos por 5:75:15:5 en relación en masa y se cargaron en una extrusora. Después, se fundió la resina mezclada a 280°C y se extruyó de una boquilla en T y se enfrió rápidamente enrollándola en un rodillo de metal rotatorio fijado a una temperatura de superficie de 30°C. Se obtuvo una película no estirada de 400 µm de espesor. La Tg de la película no estirada fue 60°C.

Se introdujo la película no estirada obtenida en una máquina de estiramiento longitudinal en la que se disponía de manera continua una pluralidad de rodillos y se calentó previamente hasta que la temperatura de la película alcanzó 80°C por un rodillo de precalentamiento. Después de eso, se estiró la película por 4,1 veces en la dirección longitudinal usando la diferencia de velocidad de rotación entre un rodillo de rotación de baja velocidad cuya temperatura superficial se fijó a 86°C y un rodillo de rotación de alta velocidad cuya temperatura superficial se fijó a 86°C.

Se hizo pasar la película inmediatamente después del estiramiento longitudinal por un horno de calentamiento. El interior del horno de calentamiento se calentó mediante un calentador de aire caliente y se fijó la temperatura prefijada a 95°C. Aprovechando la diferencia de velocidad entre un rodillo en el lado de la entrada y un rodillo en el lado de la salida del horno de calentamiento, se permitió que la película se relajara por 45% en la dirección longitudinal. El tiempo para la relajación se fijó en 0,6 segundos.

Se introdujo la película después del tratamiento de relajación en una máquina de estiramiento transversal (bastidor) y se sometió a un tratamiento térmico intermedio a 123°C. Se introdujo la película después del tratamiento térmico intermedio en la primera zona intermedia y se sometió a enfriamiento natural haciéndola pasar por la zona durante un periodo de 1,0 segundo. En la primera zona intermedia en el bastidor, se interrumpió el aire caliente de la zona de tratamiento térmico intermedio y el aire de enfriamiento de la zona de enfriamiento de manera que cuando se suspende una tira de papel rectangular en la dirección vertical en un estado en que una película no pasa a su través, la tira de papel se suspende casi completamente en la dirección vertical. Además, cuando una película pasa a su través, la distancia de la película y la placa de apantallamiento se ajustó de manera que la mayor parte del aire asociado acompañado por movimiento de la película fue interrumpido por la placa de apantallamiento proporcionada entre la primera zona de tratamiento térmico intermedia y la zona intermedia.

Después, se introdujo la película después del enfriamiento natural en la zona de enfriamiento, y se enfrió de manera activa insuflando aire de baja temperatura hasta que la temperatura de la superficie de la película llegó a ser 87°C. Se sometió esta película a enfriamiento natural de nuevo haciéndola pasar por la segunda zona intermedia durante un periodo de 1,0 segundo. Después, se precalentó la película en la zona de estiramiento transversal hasta que la temperatura de la superficie de la película alcanzó 86°C y después se estiró por 4,0 veces en la dirección de la anchura (dirección transversal) a 86°C.

Se introdujo la película después de estiramiento transversal en una zona de tratamiento térmico final y se sometió a un tratamiento térmico a 86°C en la zona de tratamiento térmico final. Después, se enfrió la película, se recortaron las dos partes de los bordes de la misma y se enrolló la película de 500 mm de anchura en un rodillo para producir de manera continua una película estirada de manera biaxial con un espesor de 40 µm de una longitud prescrita. Con respecto a esto, en este ejemplo, las velocidades de relajación en el momento del tratamiento térmico intermedio y el tratamiento térmico final se fijaron en 0%. Se evaluaron en la película resultante varias propiedades de la manera ya mencionada. Las condiciones de producción se muestran en la Tabla 2 y los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 3. La película fue satisfactoria en la propiedad de corte y en las propiedades de acabado de retracción. Por otra parte, la curva de tensión de retracción se muestra en la Fig. 2. Por otra parte, la curva de tensión de retracción se muestra en la Fig. 2 y los resultados de la medición DSC de temperatura modulada se muestran en la Fig. 3. En la Fig. 3, el diagrama sin marca muestra el resultado del flujo de calor no inverso en el Ejemplo 1 y el gráfico con un cuadrado subrayado muestra el resultado del flujo de calor inverso en el Ejemplo 1. Se observa un pico endotérmico claro en el flujo de calor no inverso y esto revela que se realiza relajación de entalpía. Con respecto a esto, puesto que la referencia se desplaza alrededor de la Tg en el flujo de calor inverso, se confirmó que la medición por DSC fue realizada normalmente.

Ejemplo 2

Se extrusionó fundida la misma materia prima de poliéster que la del Ejemplo 1 de la misma manera que la del Ejemplo 1 y se estiró en la dirección longitudinal de la misma manera que la del Ejemplo 1. Después, se sometió la película a un tratamiento de relajación del 15% en la dirección longitudinal de la película en un horno de calentamiento a 95°C. Después, el enfriamiento natural, el enfriamiento forzado, el estiramiento transversal y el tratamiento térmico final se realizaron de la misma manera que en el Ejemplo 1 excepto que el tratamiento térmico intermedio se realizó a 140°C y en el procedimiento de tratamiento térmico final, se sometió la película a un tratamiento de relajación del 5% en la dirección longitudinal de la película a 86°C. De acuerdo con eso, la suma de las velocidades de relajación en la dirección longitudinal de la película fue 20%. Se obtuvo una película estirada de manera biaxial con una anchura de 500 mm y un espesor de 40 µm. Las condiciones de producción se muestran en la Tabla 2 y los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 3.

Ejemplo 3

Se extrusionó fundida la misma materia prima de poliéster que la del Ejemplo 1 de la misma manera que la del Ejemplo 1 y se estiró en la dirección longitudinal de la misma manera que la del Ejemplo 1. Después, se sometió la película a un tratamiento de relajación del 50% en la dirección longitudinal de la película en un horno de calentamiento a 95°C. Después, el enfriamiento natural, el enfriamiento forzado, el estiramiento transversal y el tratamiento térmico final se realizaron de la misma manera que en el Ejemplo 1 excepto que se realizó un tratamiento de relajación al 20%. De acuerdo con eso, la suma de las velocidades de relajación en la dirección longitudinal de la película fue 60%. Se obtuvo una película estirada de manera biaxial con una anchura de 500 mm y un espesor de 40 µm. Las condiciones de producción se muestran en la Tabla 2 y los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 3.

Ejemplo 4

Se extrusionó fundida la misma materia prima de poliéster que la del Ejemplo 1 de la misma manera que la del Ejemplo 1 y se estiró en la dirección longitudinal de la misma manera que la del Ejemplo 1. Después, se produjo de manera continua una película estirada de manera biaxial con una anchura de 500 mm y un espesor de 40 µm de la misma manera que la del Ejemplo 1 excepto que se realizó el tratamiento térmico intermedio a 140°C y se realizó el tratamiento térmico final a 90°C. Las condiciones de producción se muestran en la Tabla 2 y los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 3.

Ejemplo 5

Se mezclaron poliéster B, poliéster E y poliéster F por 65:30:5 en relación en masa y se cargaron en una extrusora. Después, se extruyó fundida la resina mezclada en las mismas condiciones que en el Ejemplo 1. Se obtuvo una película no estirada. La Tg de la película no estirada fue 55°C. Se produjo de manera continua una película estirada de manera biaxial con una anchura de 500 mm y un espesor de 40 µm usando una película no estirada, de la misma manera que la del Ejemplo 1 excepto que la temperatura de la película en el estiramiento longitudinal se fijó a 80°C, se realizó el tratamiento térmico intermedio a 140°C y la temperatura de la película en la zona que se estira transversal se fijó en 83°C. Las condiciones de producción se muestran en la Tabla 2 y los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 3.

Ejemplo 6

Se mezclaron poliéster A, poliéster C, poliéster E y poliéster F por 18:62:15:5 en relación en masa y se cargaron en una extrusora. Después, se extruyó fundida la resina mezclada en las mismas condiciones que en el Ejemplo 1. Se obtuvo una película no estirada con un espesor de 40 µm. La Tg de la película no estirada fue 61°C. Se produjo de manera continua una película estirada de manera biaxial con una anchura de 500 mm y un espesor de 40 µm usando la película no estirada, de la misma manera que la del Ejemplo 1 excepto que el tratamiento térmico intermedio se realizó a 140°C. Las condiciones de producción se muestran en la Tabla 2 y los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 3.

Ejemplo 7

Se produjo de manera continua una película estirada de manera biaxial con una anchura de 500 mm y un espesor de 40 µm, de la misma manera que en el Ejemplo 1 excepto que se mezclaron poliéster A, poliéster C, poliéster E y poliéster F por 5:80:10:5 en relación en masa y el tratamiento térmico intermedio se realizó a 140°C. La Tg de la película no estirada fue 61°C. Las condiciones de la producción se muestran en la Tabla 2 y los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 3.

Ejemplo 8

Se produjo de manera continua una película estirada de manera biaxial con una anchura de 500 mm y un espesor de 40 µm, de la misma manera que en el Ejemplo 1 excepto que se mezclaron poliéster A, poliéster C, poliéster E y poliéster F por 5:15:5:75 en relación en masa. La Tg de la película no estirada fue 59°C. Las condiciones de producción se muestran en la Tabla 2 y los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 3.

Ejemplo 9

Se extrusionó fundida la misma materia prima de poliéster que en el Ejemplo 1 de la misma manera que en el Ejemplo 1, se estiró en la dirección longitudinal y se realizó tratamiento de relajación de la misma manera que en el Ejemplo 1. Después, se estiró la película después de tratamiento de relajación y estiramiento longitudinal en la dirección transversal de la misma manera que en el Ejemplo 1 excepto que la relación de estiramiento del estiramiento transversal se cambió a 3,0 veces, la temperatura del estiramiento transversal se cambió a 90 °C y la temperatura del tratamiento térmico final se cambió a 90°C. Se produjo de manera continua una película estirada de manera biaxial con una anchura de 500 mm y un espesor de 40 µm. Las condiciones de producción se muestran en la Tabla 2 y los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 3.

Ejemplo 10

Se extrusionó fundida la misma materia prima de poliéster que en el Ejemplo 1 de la misma manera que en el Ejemplo 1, se estiró en la dirección longitudinal y se realizó tratamiento de relajación de la misma manera que en el Ejemplo 1 excepto que la relación de estiramiento del estiramiento longitudinal se cambió a 3,5 veces. Después, se estiró la película después de tratamiento de relajación y estiramiento longitudinal en la dirección transversal de la misma manera excepto que la temperatura del estiramiento transversal y tratamiento térmico final se cambió a 83°C. Se produjo de manera continua una película estirada de manera biaxial con una anchura de 500 mm y un espesor de 40 µm. Las condiciones de producción se muestran en la Tabla 2 y los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 3.

10 Ejemplo Comparativo 1

Cuando se extruyó fundida la misma materia prima de poliéster que la del Ejemplo 6 de la misma manera que la del Ejemplo 6, se ajustó la cantidad de descarga de la extrusora a fin de que el espesor de una película no estirada llegará a ser 180 µm. Además de eso, de la misma manera que en el Ejemplo 6, se obtuvo una película no estirada. Después, la película no fue sometida a estiramiento longitudinal y se precalentó a 76°C en un bastidor, después de lo cual se estiró la película por 4,0 veces a 67°C, se sometió a un tratamiento térmico final a 76°C y después se enfrió. Se recortaron las dos partes de los bordes de la misma y se enrolló la película de 500 mm de anchura en un rodillo para producir de manera continua una película estirada de manera uniaxial con un espesor de 40 µm de una longitud prescrita. Las condiciones de producción se muestran en la Tabla 2 y los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 3. Por otra parte, la curva de tensión de retracción se muestra en la Fig. 2.

20 Ejemplo Comparativo 2

Se produjo una película no estirada de la misma manera que en el Ejemplo 1 excepto que se mezclaron poliéster A, poliéster B, poliéster D y poliéster F por 10:75:10:5 en relación en masa. Se produjo de manera continua una película estirada de manera biaxial con una anchura de 500 mm y un espesor de 40 µm, de la misma manera que en el Ejemplo 1 excepto que la temperatura del tratamiento de relajación después del estiramiento longitudinal se cambió a 105°C, la velocidad de relajación se cambió a 40%, la temperatura del tratamiento térmico intermedio se cambió a 130°C, la temperatura superficial de la película después de enfriamiento se cambió a 103°C, la temperatura del estiramiento transversal se cambió a 100°C y la temperatura del tratamiento térmico final se cambió a 95°C. La Tg de la película no estirada fue 70°C. Las condiciones de producción se muestran en la Tabla 2 y los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 3.

30 Ejemplo Comparativo 3

Se obtuvo una película no estirada usando la misma materia prima que la del Ejemplo Comparativo 2, de la misma manera que en el Ejemplo Comparativo 2. Se produjo de manera continua una película estirada de manera biaxial con una anchura de 500 mm y un espesor de 40 µm, de la misma manera que en el Ejemplo Comparativo 2 excepto que la temperatura superficial de la película después de enfriamiento se cambió a 95°C, la temperatura del estiramiento transversal se cambió a 90°C y la temperatura del tratamiento térmico final se cambió a 101°C. Las condiciones de producción se muestran en la Tabla 2, los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 3 y los resultados de la medición DSC de temperatura modulada se muestran en la Fig. 3. En la Fig. 3, el diagrama con un círculo delineado muestra el resultado del flujo térmico no inverso en el Ejemplo 1 y el diagrama con un triángulo delineado muestra el resultado del flujo térmico inverso. Se observa un pico endotérmico claro en el flujo térmico no inverso y esto revela que se realiza la relajación entálpica y que el área es mayor que la del pico endotérmico en el Ejemplo 1 (la cantidad de relajación entálpica es grande). En la medición para el Ejemplo comparativo 3, puesto que la referencia del flujo térmico inverso también se desplaza alrededor de la Tg, se confirmó que la medición para DSC se realizó normalmente.

Ejemplo Comparativo 4

Se obtuvo una película no estirada usando la misma materia prima que la del Ejemplo Comparativo 2, de la misma manera que en el Ejemplo Comparativo 2. Después, se produjo de manera continua una película estirada de manera biaxial con una anchura de 500 mm y un espesor de 40 µm, de la misma manera que en el Ejemplo Comparativo 2 excepto que la velocidad de relajación en la dirección longitudinal de la película se cambió 0%. Las condiciones de la producción se muestran en la Tabla 2, los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 3.

[Tabla 2]

	Ejem- plo 1	Ejem- plo 2	Ejem- plo 3	Ejem- plo 4	Ejem- plo 5	Ejem- plo 6	Ejem- plo 7	Ejem- plo 8	Ejem- plo 9	Ejem- plo 10	Ejemplo Compara- tivo1	Ejemplo Compara- tivo2	Ejemplo Compara- tivo3	Ejemplo Compara- tivo4
Poliéster A	5	5	5	5	-	-	5	5	5	5	-	10	10	10
Poliéster B	75	75	75	75	65	18	-	-	75	75	18	75	75	75
Poliéster C	-	-	-	-	-	62	80	-	-	-	62	-	-	-
Composición de materia prima de película (%)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10	10	10
Poliéster E	15	15	15	15	30	15	10	15	15	15	15	-	-	-
Poliéster F	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Poliéster G	0	0	0	0	0	0	0	75	0	0	0	0	0	0
Cantidad de componente amorfo (% moles)	22,0	22,0	22,0	22,0	18,6	23,3	23,5	26,7	22,0	22,0	23,2	22,7	22,7	22,7
Cantidad de butanodiol (% moles)	9,5	9,5	9,5	9,5	21,4	9,9	6,4	8,3	9,5	9,5	9,9	9,4	9,4	9,4
Cantidad de ε-caprolactona (% moles)	7,8	7,8	7,8	7,8	18,3	8,1	5,2	6,8	7,8	7,8	8,1	0,0	0,0	0,0
Cantidad de monómero de etilenglicol (% moles)	59,7	59,7	59,7	59,7	46,8	56,8	63,6	74,3	59,7	59,7	46,8	66,9	66,9	66,9
Temperatura de transición vítrea Tg (°C)	60	60	60	60	55	61	61	59	60	60	61	70	70	70
Lubricante	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Cantidad añadida (% masa)	0,042	0,042	0,042	0,042	0,042	0,042	0,042	0,042	0,042	0,042	0,042	0,042	0,042	0,042
Estiramiento	86	86	86	86	80	86	86	86	86	86	-	86	86	86

		Ejem- plo 1	Ejem- plo 2	Ejem- plo 3	Ejem- plo 4	Ejem- plo 5	Ejem- plo 6	Ejem- plo 7	Ejem- plo 8	Ejem- plo 9	Ejem- plo 10	Ejemplo Compara- tivo1	Ejemplo Compara- tivo2	Ejemplo Compara- tivo3	Ejemplo Compara- tivo4	
longitudinal	(°C)															
	Relación de estiramiento	4,1	4,1	4,1	4,1	4,1	4,1	4,1	4,1	4,1	3,5	-	4,1	4,1	4,1	
	Temperatura de horno (°C)	95	95	95	95	95	95	95	95	95	95	-	105	105	105	
	Relación de relajación (%)	45	15	50	45	45	45	45	45	45	45	-	40	40	0	
Estiramiento transversal	Tratamiento térmico intermedio (precalentamiento)	Temperatura (°C)	123	140	123	140	140	140	123	123	123	76	130	130	130	
		Relación de relajación (%)	0	0	20	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	Zona de enfriamiento	Temperatura (°C)	87	87	87	87	87	87	87	87	87	87	-	103	95	103
		Temperatura	86	86	86	86	86	86	86	86	86	83	67	100	90	100
	Zona de estiramiento	Relación	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	3,0	3,0	4,0	4,0	4,1	4,0
		Temperatura	86	86	86	90	86	86	86	86	90	83	76	95	101	95
	Tratamiento térmico final	Relación de relajación (%)	0	5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

[Tabla 3]

		Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6	Ejemplo 7	Ejemplo 8	Ejemplo 9	Ejemplo 10	Ejemplo Comparativo 1	Ejemplo Comparativo 2	Ejemplo Comparativo 3	Ejemplo Comparativo 4
90°C	Dirección de la anchura	10,1	13,9	8,9	8,2	6,5	9,3	9,3	9,9	7,9	7,1	5,2	9,6	15,3	14,3
	Máximo (MPa)														
Tensión de retracción	Después de 30 s. de la anchura	9,0	10,8	8,2	7,5	5,7	8,3	8,1	8,4	6,4	5,4	3,2	8,2	12,2	10,9
	(MPa)														
Relación de esfuerzo	Dirección de la anchura	89,1	77,7	92,1	91,5	87,7	89,2	87,1	84,8	81,0	76,1	61,5	85,4	79,7	76,2
Retracción en agua caliente a 70°C	Dirección de la anchura	43,0	44,5	42,9	35,2	51,2	44,0	41,3	39,3	34,6	33,4	44,0	13,8	28,3	18,7
Retracción en agua caliente a 98°C	Dirección de la anchura	68,2	69,0	68,5	67,9	63,7	70,2	69,6	69,1	57,4	55,1	74,0	56,4	64,2	57,5
Retracción en agua caliente a 98°C	Dirección longitudinal	9,8	13,2	8,3	8,3	5,3	9,9	9,8	10,5	8,9	6,2	7,6	9,6	10,3	46,4
Holgura de etiqueta después de retracción		3	3	2	3	2	3	3	3	3	3	1	1	2	2
Relación de absorbancia	Dirección longitudinal	0,59	0,70	0,55	0,59	0,51	0,58	0,64	0,57	0,52	0,41	0,15	0,58	0,63	0,78
	Dirección de la anchura	0,62	0,70	0,61	0,63	0,53	0,62	0,65	0,60	0,43	0,42	0,70	0,81	0,89	0,83

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6	Ejemplo 7	Ejemplo 8	Ejemplo 9	Ejemplo 10	Ejemplo Comparativo 1	Ejemplo Comparativo 2	Ejemplo Comparativo 3	Ejemplo Comparativo 4
Diferencia entre relación de absorbanza de dirección de la anchura y relación de absorbanza de dirección longitudinal	0,03	0,00	0,06	0,04	0,02	0,04	0,01	0,03	0,09	0,01	0,55	0,23	0,26	0,05
Retracción en Dirección caliente a de la 70°C después de envejecimiento	41,3	42,5	41,0	33,8	49,3	43,2	38,2	34,2	32,2	30,5	42,2	11,7	22,0	12,1
Cantidad relajación entálpica antes de envejecimiento (J/g)	0,1	0,1	0,1	0,0	0,1	0,0	0,1	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,1
Cantidad relajación entálpica después de envejecimiento (J/g)	2,6	2,3	2,2	1,8	2,3	1,1	3,5	3,8	2,8	3,1	1,8	2,0	4,3	3,6
Retracción natural después de envejecimiento (%)	1,1	1,3	1,1	1,0	1,1	0,5	1,7	0,7	0,9	0,8	0,6	0,4	2,4	1,2
Propiedad de acabado de la retracción después de la envejecimiento	5	4	5	4	4	5	4	5	4	4	4	1	1	1
Resistencia a la rotura por tracción (MPa)	107	170	91	110	85	110	122	92	95	82	53	134	142	246
Resistencia al desgarro en ángulo recto (N/mm)	280	210	300	275	315	270	270	290	280	320	440	230	230	180

	Ejem- plo 1	Ejem- plo 2	Ejem- plo 3	Ejem- plo 4	Ejem- plo 5	Ejem- plo 6	Ejem- plo 7	Ejem- plo 8	Ejem- plo 9	Ejem- plo 10	Ejemplo Comparativo 1	Ejemplo Comparativo 2	Ejemplo Comparativo 3	Ejemplo Comparativo 4
Relación de abertura de perforación defectuosa (%)	12	9	20	12	20	13	13	13	12	20	45	11	10	5
Turbidez (%)	4,6	5,3	4,4	5,3	5,3	5,7	5,2	5,5	4,2	4,0	5,6	5,1	5,4	6,9

5 Con respecto a la película termorretráctil en el ejemplo de la presente invención, se usan cantidades prescritas de butanodiol y ϵ -caprolactona, la película son películas estiradas de manera biaxial después de ser sometidas a un procedimiento de relajación prescrito, no hay holgura en una etiqueta, hay poco deterioro en las propiedades de termorretracción durante el envejecimiento y además, la película presenta excelentes propiedades en acabado de retracción de una etiqueta después de envejecimiento.

10 En el Ejemplo Comparativo 1, puesto que la película no fue sometida a estiramiento longitudinal, la tensión de retracción a 90°C disminuyó a 61,5% después de 30 segundos y se observó la holgura de una etiqueta. Por otra parte, puesto que las cadenas moleculares no se orientan en la dirección longitudinal, la relación de absorbancia y la resistencia a la rotura por tracción en la dirección longitudinal no permanecen en intervalos especificados de la presente invención. En los Ejemplos Comparativos 2 y 3, puesto que no se usó ϵ -caprolactona y no se sometió la película a relajación en la dirección longitudinal después de estiramiento longitudinal, la relación de absorbancia en la dirección de la anchura es demasiado alta. En particular, en el Ejemplo Comparativo 3, puesto que la temperatura de estiramiento en la dirección transversal fue baja ($T_g + 20^\circ\text{C}$), la orientación en la dirección transversal fue extremadamente alta y se presume que la tensión aplicada a las cadenas moleculares fue alta. Mientras se somete la película a envejecimiento, la película presenta una fuerte tendencia a relajar la tensión aplicada a las cadenas moleculares y se puede decir que esto ha conducido a un aumento en la cantidad de relajación de la entalpía y un aumento en la velocidad de retracción natural.

20 Por otra parte, el Ejemplo Comparativo 4 también es un ejemplo en el que no se usa ϵ -caprolactona, sino un ejemplo en el que se realizó estiramiento biaxial en las direcciones longitudinal y transversal. Sin embargo, puesto que la película no fue sometida a relajación en la dirección longitudinal, la disminución en realización fue ocasionada durante el envejecimiento y esto ha dado como resultado una termorretracción en agua caliente a 70°C disminuida después de envejecimiento y el deterioro en las propiedades de acabado.

Aplicabilidad industrial

25 La película de poliéster termorretráctil de la presente invención presenta excelentes propiedades como se describió anteriormente, así puede usarse convenientemente como una aplicación de etiqueta para frascos. El embalaje unido a la etiqueta usando la película de poliéster termorretráctil de la presente invención como una etiqueta, muestra un buen aspecto.

Explicación de referencia numérica.

F: Película

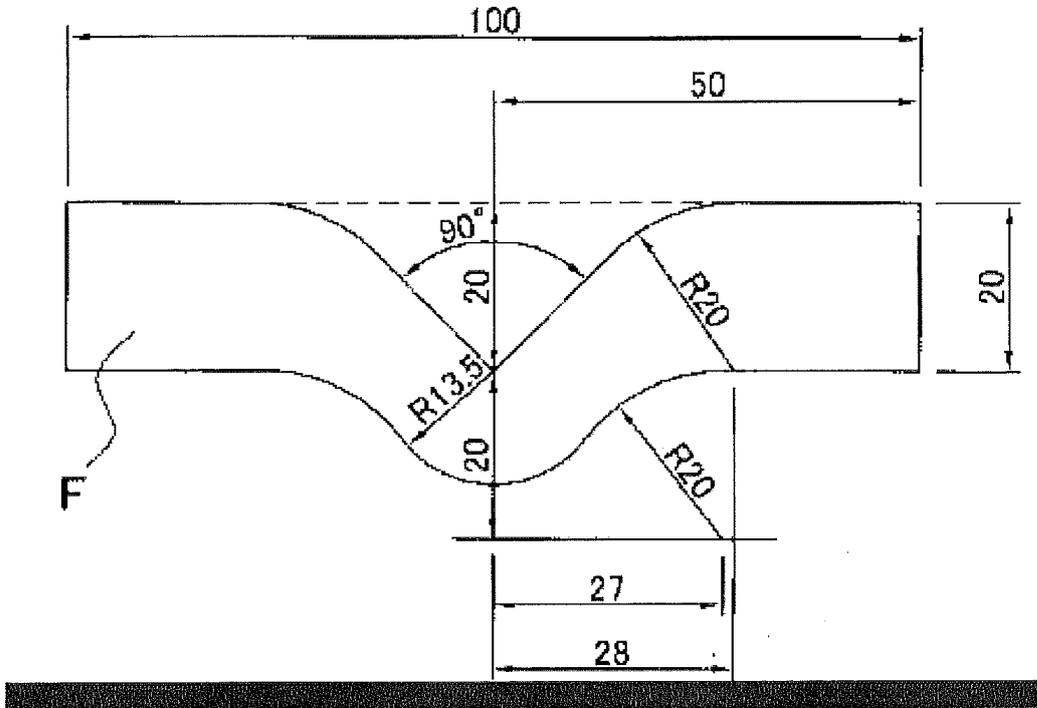
30

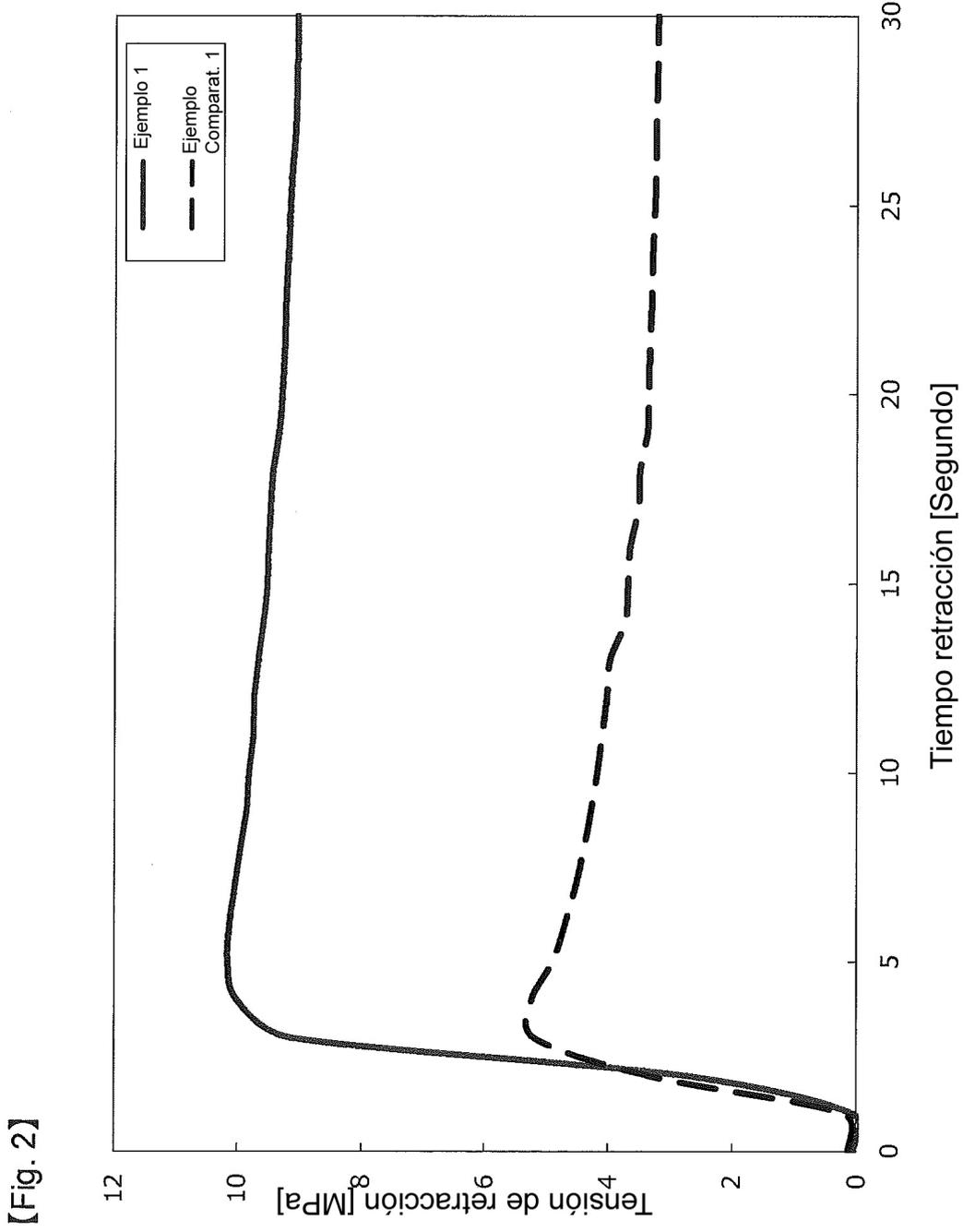
REIVINDICACIONES

1. Una película de poliéster termorretráctil, con una unidad de tereftalato de etileno y que contiene una unidad constituyente derivada de butanodiol en un contenido de 1 a 25% en moles, una unidad constituyente derivada de ϵ -caprolactona en un contenido de 1 a 25% en moles y una unidad constituyente derivada de uno o más monómeros capaces de formar un componente amorfo distinto de las unidades constituyentes derivadas de butanodiol y ϵ -caprolactona en un contenido no menor que 18% en moles en 100% en moles del componente de resina de poliéster total, satisfaciendo la película de poliéster termorretráctil los siguientes requerimientos (1) a (3):
- 5 (1) la película presenta una relación A1/A2 (relación de absorbancia) de una absorbancia A1 a 1.340 cm^{-1} a una absorbancia A2 a 1.410 cm^{-1} medida por un método ATR-FTIR polarizada no menor que 0,45 y no mayor que 0,75 en cualquiera de la dirección de la anchura y la dirección longitudinal de la película;
- 10 (2) la película presenta una relación (tensión de retracción después de 30 segundos/tensión de retracción máxima) de una tensión de retracción después de 30 segundos cuando la película se termorretrae en aire caliente a 90°C durante 30 segundos (tensión de retracción después de 30 segundos) a la tensión de retracción máxima no menor que 75% y no mayor que 100% y
- 15 (3) la película presenta una termorretracción en agua caliente en la dirección de la anchura no menor que 30% y no mayor que 55% cuando la película se envejece durante 672 horas en una atmósfera de 30°C y 85% de HR y después se sumerge la película envejecida en agua caliente a 70°C durante 10 segundos.
2. Una película de poliéster termorretráctil, con una unidad de tereftalato de etileno y que contiene una unidad constituyente derivada de butanodiol en un contenido de 1 a 25% en moles, una unidad constituyente derivada de ϵ -caprolactona en un contenido de 1 a 25% en moles y una unidad constituyente derivada de uno o más monómeros capaces de formar un componente amorfo distinto de las unidades constituyentes derivadas de butanodiol y ϵ -caprolactona en un contenido no menor que 18% en moles en 100% en moles del componente de resina de poliéster total, satisfaciendo la película de poliéster termorretráctil los siguientes requerimientos (1'), (2) y (3):
- 20 (1') la película presenta una relación A1/A2 (relación de absorbancia) de una absorbancia A1 a 1.340 cm^{-1} a una absorbancia A2 a 1.410 cm^{-1} medida por un método ATR-FTIR polarizada no menor que 0,40 y menor que 0,45 en cualquiera de la dirección de la anchura y la dirección longitudinal de la película;
- 25 (2) la película presenta una relación (tensión de retracción después de 30 segundos/tensión de retracción máxima) de una tensión de retracción después de 30 segundos cuando la película se termorretrae en aire caliente a 90°C durante 30 segundos (tensión de retracción después de 30 segundos) a la tensión de retracción máxima no menor que 75% y no mayor que 100% y
- 30 (3) la película presenta una termorretracción en agua caliente en la dirección de la anchura no menor que 30% y no mayor que 55% cuando la película se envejece durante 672 horas en una atmósfera de 30°C y 85% de HR y después se sumerge la película envejecida en agua caliente a 70°C durante 10 segundos.
3. La película de poliéster termorretráctil según la reivindicación 1 ó 2, con una retracción natural en la dirección de la anchura no menor que 0,3% y no mayor que 2% cuando la película se envejece durante 672 horas en una atmósfera de 40°C y 65% de HR.
- 35 4. La película de poliéster termorretráctil según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que la diferencia entre la relación de absorbancia en la dirección de la anchura de la película y la relación de absorbancia en la dirección longitudinal de la película es menor que 0,15.
- 40 5. La película de poliéster termorretráctil según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, con una termorretracción en agua caliente en la dirección de la anchura no menor que 30% y no mayor que 55% cuando se sumerge la película en agua caliente a 70°C durante 10 segundos.
6. La película de poliéster termorretráctil según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, con una termorretracción en agua caliente en la dirección de la anchura no menor que 40% y no mayor que 75% y una termorretracción en agua caliente en la dirección longitudinal no menor que 0% y no mayor que 15% cuando se sumerge la película en agua caliente a 98°C durante 10 segundos.
- 45 7. La película de poliéster termorretráctil según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, con una resistencia a la rotura por tracción en la dirección longitudinal de la película no menor que 80 MPa y no mayor que 200 MPa.
8. La película de poliéster termorretráctil según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, con una resistencia al desgarro en ángulo recto por espesor unidad en la dirección longitudinal de la película no menor que 180 N/mm y no mayor que 330 N/mm después de se retrae la película por 10% en la dirección de la anchura en agua caliente a 80°C .
- 50 9. Un embalaje que comprende una etiqueta que se prepara de la película de poliéster termorretráctil según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 y que presenta una perforación o una hendidura, formándose la etiqueta

permitiéndose que se cubra al menos una parte de la periferia externa de un objeto que se tiene que embalar y después retraer por calor.

【Fig. 1】





【Fig. 3】

