(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 644 460**

(51) Int. CI.:

B29C 61/06	(2006.01)	*B29K 67/00*	(2006.01)
B29C 55/14	(2006.01)	*B29C 61/00*	(2006.01)
C08G 63/137	(2006.01)		
C08G 63/199	(2006.01)		
C08J 5/18	(2006.01)		
G09F 3/04	(2006.01)		
B65D 23/08	(2006.01)		
C08L 67/02	(2006.01)		
G09F 3/02	(2006.01)		
B29K 105/02	(2006.01)		

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.05.2014 PCT/JP2014/063276**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **18.12.2014 WO14199787**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.05.2014 E 14810446 (6)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.07.2017 EP 3009253**

(54) Título: **Película de poliéster susceptible de encogerse por calor y producto de envasado**

(30) Prioridad:

11.06.2013 JP 2013123027

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
29.11.2017

(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:

HARUTA, MASAYUKI y
INOUE, MASAFUMI

(74) Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

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 susceptible de encogerse por calor y producto de envasado

CAMPO TÉCNICO

La presente invención se refiere a una película de poliéster susceptible de encogerse por calor, y a aplicaciones de etiqueta adecuada para envases.

TÉCNICA ANTERIOR

Recientemente, en aplicaciones tales como la duplicación de envases con etiqueta como protección para una botella de vidrio y una botella de PET, etc., y en artículos de presentación visual, obturación de tapas y envases de acumulación, se han venido utilizando de forma generalizada películas estiradas (denominadas películas susceptibles de encogerse por calor), compuestas de una resina de poli(cloruro de vinilo), una resina de poliestireno, una resina de polietileno o sustancia similar. De entre estas películas susceptibles de encogerse por calor, una película de poli(cloruro de vinilo) presenta problemas por cuento su resistencia al calor es baja y genera gas cloruro de hidrógeno en la incineración y causa dioxina. Una película de poliestireno tiene problemas por cuanto su resistencia química es inferior, así como es necesario utilizar una tinta con una composición especial a la hora de su impresión, requiere una incineración a una temperatura elevada y genera una gran cantidad de humo negro acompañado de un olor anormal. Por lo tanto, como etiqueta de encogimiento, se ha venido utilizando de forma generalizada una película de poliéster susceptible de encogerse por calor y que tiene una elevada resistencia térmica, es fácil de incinerar y excelente en cuanto a su resistencia al disolvente, y su magnitud de desgaste tiende a incrementarse al verse acompañada de un incremento en el volumen correspondiente de los recipientes de PET.

Hasta el momento presente, se ha venido utilizando de forma generalizada, como película de poliéster susceptible de encogerse por calor, una a la que se permite encogerse en gran medida en la dirección de la anchura. Si bien la película de poliéster susceptible de encogerse por calor, en la que la dirección de la anchura es la dirección de encogimiento principal, es sometida a estiramiento en una proporción elevada según la dirección de la anchura con el fin de permitir que se desarrollen las propiedades de encogimiento según la dirección de la anchura, por lo que respecta a la dirección longitudinal ortogonal a la dirección de encogimiento principal, se han dado numerosos casos en los que la película tan solo es sometida a estiramiento en una proporción baja, y existe también un caso en el que la película no se somete a estiramiento. La película sometida a estiramiento en una proporción baja según la dirección longitudinal, y la película sometida a estiramiento únicamente en la dirección de la anchura presentan la desventaja de que la resistencia mecánica en la dirección longitudinal es deficiente.

Además, en el caso de la preparación de una etiqueta para una botella para bebida a partir de una película susceptible de encogerse por calor, es necesario que la película se conforme con la forma de un tubo al objeto de ser montada en una botella y, a continuación, que se le permita encogerse por calor según la dirección periférica de la botella. Habida cuenta de esto, en el caso de formar una película susceptible de encogerse por calor que pueda encogerse por calor según la dirección de la anchura hasta formar una etiqueta, al tiempo que se forma un cuerpo de tubo al objeto de permitir que la dirección de la anchura de la película se convierta en la dirección periférica, este cuerpo de tubo ha de ser cortado con la forma de una etiqueta con una longitud prescrita para ser montado en una botella. De acuerdo con ello, ha venido existiendo una restricción en la velocidad de montaje de una etiqueta constituida de una película susceptible de encogerse por calor, que se encoge por calor según la dirección de la anchura para una botella, y se ha hecho deseable una mejora de la misma.

Habida cuenta de ello, recientemente se ha hecho deseable una película que sea susceptible de ser arrollada en torno a una botella directamente desde un rollo de película para ser conformada en forma de etiqueta (la denominada envolvente) y que sea susceptible de encogerse por calor según la dirección longitudinal. Por otra parte, en los últimos años, se ha desarrollado un método de envolvimiento para cubrir la circunferencia de un recipiente hecho de resina sintética para una caja de almuerzo o artículo similar, con una película conformada en forma de cinta para sujetar el recipiente en un estado cerrado, y la película que es susceptible de encogerse en la dirección longitudinal resulta adecuada para tal aplicación de envasado. De acuerdo con ello, se espera que la demanda de la película que es susceptible de encogerse en la dirección longitudinal se incremente drásticamente en el futuro.

Se conoce desde hace mucho tiempo que, a la hora de fabricar una etiqueta a partir de una película que es susceptible de encogerse en la dirección de la anchura, la adherencia se lleva a cabo utilizando un disolvente orgánico (Documento de Patente 1 y otros similares). En contraste con esto, en lo que se refiere a una película que es susceptible de encogerse en la dirección longitudinal, se ha venido empleando un método consistente en permitir que una parte de extremo de la película se adhiera formando un cierre hermético por calor, mediante un adhesivo de fusión por calor o con un elemento similar, al tiempo que se permite que la película sea arrollada en torno a una botella. Sin embargo, cuando la velocidad de una línea de montaje de etiquetas es altamente acelerada para mejorar la productividad, no se alcanza la suficiente resistencia del adhesivo y se produce el problema de que una parte adherida se voltea y da la vuelta o se exfolia y desprende en el momento en que se genera el encogimiento por calor.

Por otra parte, por lo que respecta a películas que son susceptibles de encogerse en la dirección longitudinal (Documentos

de Patente 2 a 4), cuando trata de incrementarse el encogimiento por calor en la dirección longitudinal, también se ve incrementada la tensión de encogimiento máxima, y se produce el volteo o la exfoliación y desprendimiento en una parte adherida de una etiqueta, en el momento del encogimiento. Es decir, estos problemas se han generado como consecuencia de que el encogimiento por calor en la dirección longitudinal y la tensión de encogimiento máxima están correlacionados el uno con la otra.

Por otra parte, el presente Solicitante ha proseguido persistentemente con el desarrollo de una película de poliéster susceptible de encogerse por calor y ha publicado un cierto número de técnicas. Sin embargo, como la magnitud del consumo de botellas de PET ha venido creciendo en los últimos años, se ha hecho deseable la producción a un ritmo más rápido, y se ha hecho deseable una película de poliéster susceptible de encogerse por calor con mayor excelencia en sus propiedades de acabado con encogimiento.

DOCUMENTOS DE LA TÉCNICA ANTERIOR

DOCUMENTOS DE PATENTE

Documento de Patente 1: JP-B Nº 3075019
Documento de Patente 2; JP-B Nº 4411556
Documento de Patente 3: JP-B Nº 4752360
Documento de Patente 4: JP-B Nº 5151015

COMPENDIO DE LA INVENCIÓN

PROBLEMAS QUE HAN DE SER SOLUCIONADOS POR LA INVENCIÓN

Es un propósito de la presente invención, como problema que se ha de resolver, proporcionar una película de poliéster susceptible de encogerse por calor, que pueda encogerse por calor en la dirección longitudinal, esté libre de los diversos problemas anteriores, particularmente el problema de darse la vuelta o de exfoliarse y desprenderse que se produce en una parte adherida, y, por tanto, exhiba excelentes propiedades de acabado con encogimiento.

MEDIOS PARA RESOLVER LOS PROBLEMAS

La esencia de la presente invención que resuelve los problemas antes mencionados radica en una película de poliéster susceptible de encogerse por calor y en la que la dirección de encogimiento principal es la dirección longitudinal, de tal manera que la relación A1 / A2 (relación de absorbencias) de la absorbencia A1 de la película a 1.340 cm^{-1}, obtenida al medirse por el método de ATR-FTIR polarizado, con respecto a la absorbencia A2 de la misma a 1.410 cm^{-1}, obtenida al medirse por medio del método de ATR-FTIR polarizado, no es menor que 0,55 y no es mayor que 1 en la dirección longitudinal, que es la dirección de encogimiento principal de la película, en tanto que la relación A1 / A2 no es menor que 0,5 y no es mayor que 0,9 en la dirección de la anchura, ortogonal a la dirección de encogimiento principal, y el encogimiento en agua caliente obtenido por inmersión en agua caliente a 90º C durante 10 segundos no es menor que el 35% y no es mayor que el 60% en la dirección longitudinal de la película, mientras que el encogimiento en agua caliente no es menor que el -3% y no es mayor que el 12% en la dirección de la anchura de la misma, así como en una película de poliéster susceptible de encogerse por calor, en la que la dirección de encogimiento principal es la dirección longitudinal,

en la que la relación A1 / A2 (relación de absorbencias) de la absorbencia A1 de la película a 1.340 cm^{-1}, obtenida al medirse mediante el método de ATR-FTIR polarizado, con respecto a la absorbencia A2 de la misma a 1.410 cm^{-1}, obtenida al medirse por medio de un método de ATR-FTIR polarizado, no es menor que 0,55 y no es mayor que 1 en la dirección longitudinal, que es la dirección de encogimiento principal de la película, en tanto que la relación A1 / A2 no es menor que 0,5 y no es mayor que 0,9 en la dirección de la anchura, ortogonal a la dirección de encogimiento principal,

el encogimiento en agua caliente obtenido por inmersión en agua caliente a 90º C durante 10 segundos no es menor que el 35% y no es mayor que el 60% en la dirección longitudinal de la película, mientras que el encogimiento en agua caliente no es menor que el -3% y no es mayor que el 12% en la dirección de la anchura de la misma, y

en ella el poliéster comprende unidades derivadas de un monómero seleccionado de entre neopentil glicol, 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, y hexanodiol.

La película de poliéster susceptible de encogerse por calor, en la que la tensión de encogimiento máxima en la dirección de encogimiento principal de la película, determinada cuando se mide con aire caliente a 90º C, preferiblemente no es menor que 3 MPa y es menor que 7 MPa, y la tensión de encogimiento una vez transcurridos 30 segundos tras el inicio de la medición preferiblemente no es menor que el 70% y no es mayor que el 100% de la tensión de encogimiento máxima.

En la película de poliéster susceptible de encogerse por calor, el valor absoluto $|\Delta_{90\text{-}80} - \Delta_{80\text{-}70}|$ de la diferencia entre la diferencia $\Delta_{90\text{-}80}$ entre el encogimiento en agua caliente a 90º C y el encogimiento en agua caliente a 80º C, y la diferencia $\Delta_{80\text{-}70}$ entre el encogimiento en agua caliente a 80º C y el encogimiento en agua caliente a 70º C, es, preferiblemente, no mayor que el 5% cuando la película es sumergida en agua caliente a cada una de las temperaturas de 90º C, 80º C y 70º

C durante 10 segundos, y se mide el encogimiento en agua caliente según la dirección longitudinal.

La película de poliéster susceptible de encogerse por calor tiene, preferiblemente, una resistencia de rotura a la tracción según la dirección de la anchura de la película de no menos de 90 MPa y no más de 220 MPa, y una resistencia al desgarro en ángulo recto por unidad de espesor en la dirección de la anchura, determinada tras haberse encogido en al menos el 10% en la dirección longitudinal en agua caliente a 80º C, de no menos de 150 N/mm y no más de 300 N/mm, como realizaciones preferidas.

La película de poliéster susceptible de encogerse por calor es tal, que en ella el componente principal del monómero que es capaz de formar un componente amorfo, en el conjunto del componente de resina de poliéster, está compuesto de neopentil glicol, 1,4-ciclohexanodimetanol o ácido isoftálico.

La presente invención comprende un envase, el cual comprende: una etiqueta preparada a partir de la película de poliéster susceptible de encogerse por calor y provista de una perforación o una muesca, de tal manera que la etiqueta se conforma al permitírsele cubrir al menos una parte de la periferia exterior de un objeto destinado al envasado, y, a continuación, ser encogida por calor.

EFECTOS DE LA INVENCIÓN

Puesto que la película de poliéster susceptible de encogerse por calor de la presente invención tiene la característica de que el encogimiento aumenta suavemente en la dirección longitudinal, que es la dirección de encogimiento principal, con un aumento de la temperatura (la velocidad de encogimiento es baja), y la resistencia mecánica en la dirección de la anchura, ortogonal a la dirección longitudinal, es elevada, se tiene que la película puede ser montada muy eficientemente y en un corto lapso de tiempo en un recipiente, tal como una botella, cuando se utiliza como etiqueta para una botella de PET o elemento similar, y es posible desarrollar un acabado satisfactorio con arrugas extremadamente reducidas y un encogimiento insuficiente, cuando se le permite encogerse por calor. Es más, puesto que la tensión de encogimiento es pequeña, es posible evitar que una parte adherida se dé la vuelta o se exfolie y desprenda cuando un cuerpo en forma de tubo de la misma se monta en una botella y, a continuación, se le permite encogerse por calor.

Además de ello, la propiedad de apertura por perforación que tiene la etiqueta resulta satisfactoria, y es posible cortar la etiqueta de manera estética a lo largo de la perforación desde el comienzo del desgarro hasta la completitud del rasgado, en el momento de abrir la etiqueta.

Además, puesto que la película de poliéster susceptible de encogerse por calor de acuerdo con la presente invención es una película que se produce al ser estirada biaxialmente en sentido longitudinal y transversal, la película puede producirse de manera muy eficiente. Es más, por lo que respecta a la película de poliéster susceptible de encogerse por calor de acuerdo con la presente invención, la fuerza adhesiva en el momento de permitir que las superficies delantera y trasera (o dos superficies delanteras o traseras) sean adheridas entre sí por un disolvente, es extremadamente elevada, y la película puede ser utilizada, de forma adecuada, para diversas etiquetas de cubierta y elementos similares, incluyendo una etiqueta para una botella de PET y elementos similares.

Y, por último, un envase envasado con una etiqueta obtenida a partir de la película de poliéster susceptible de encogerse por calor de la presente invención, tiene un aspecto estético.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

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

La Figura 2 muestra curvas de tensión de encogimiento de las películas del Ejemplo 1 y del Ejemplo comparativo 1.

MODO DE LLEVAR A CABO LA INVENCIÓN

El poliéster que se utiliza en la presente invención es un poliéster cuyo constituyente principal es el tereftalato de etileno. Este contiene, a saber, el 50% molar, o más, preferiblemente el 60% molar, o más, de tereftalato de etileno. Componentes de ácido dicarboxílico constitutivos del poliéster de la presente invención pueden incluir ácidos dicarboxílicos aromáticos tales como el ácido isoftálico, el ácido naftalenodicarboxílico y el ácido orto-ftálico; ácidos dicarboxílicos alifáticos tales como el ácido adípico, el ácido azelaico, ácido sebácico y ácido decanodicarboxílico; y ácido alicílico dicarboxílico.

En el caso de contener los ácidos alifáticos dicarboxílicos (por ejemplo, ácido adípico, ácido sabácico y ácido decanodicarboxílico, etc.), el contenido es, preferiblemente, menor que el 3% molar. Una película de poliéster susceptible de encogerse por calor que se obtenga utilizando un poliéster que contenga el 3% molar o más de estos ácidos alifáticos dicarboxílicos, es insuficiente en cuanto a su rigidez de película en una fijación a alta velocidad.

Por otra parte, es preferible que no contenga ácidos carboxílicos polibásicos del tipo tribásico o mayores (por ejemplo, ácido trimelítico, ácido piromelítico y anhídridos de los mismos, etc.). Es difícil que una película de poliéster susceptible de encogerse por calor que se obtenga utilizando un poliéster que contenga estos ácidos carboxílicos polibásicos, alcance el elevado encogimiento que se necesita.

Componentes diólicos que constituyen el poliéster incluyen dioles alifáticos tales como el etilenglicol, el 1,3-propanodiol, el 1,4-butanodiol, el neopentil glicol y el hexanodiol; dioles alicíclicos tales como el 1,4-ciclohexanodimetanol; y dioles aromáticos tales como el bisfenol A.

El poliéster utilizado en la presente invención es, preferiblemente, un poliéster que contiene una clase o más de dioles cíclicos tales como el 1,4-ciclohexanodimetanol, y dioles que tienen de 3 a 6 átomos de carbono (por ejemplo, el 1,3-propanodiol, el 1,4-butanodiol, el neopentil glicol y el hexanodiol, etc.) y que ajustan un punto de transición de estado vítreo (Tg) en entre 60º C y 80º C.

Por otra parte, el poliéster que se utiliza para la película de poliéster susceptible de encogerse por calor de la presente invención tiene, preferiblemente, el 15% molar, o más, de la suma de al menos un monómero capaz de formar un componente amorfo dentro del 100% molar del componente de alcohol polihídrico o dentro del 100% molar del componente de ácido carboxílico polibásico, en el conjunto de la resina de poliéster, más preferiblemente, del 16% molar o más, aún más preferiblemente, del 17% molar o más, y de forma particularmente preferida, del 18% molar o más. El límite superior de la suma del monómero capaz de formar un componente amorfo no está limitado, y es, preferiblemente, del 30% molar o menos.

El monómero capaz de formar un componente amorfo se selecciona de entre neopentil glicol, 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 y hexanodiol, y, entre estos, se utiliza, preferiblemente, neopentil glicol, 1,4-ciclohexanodimetanol o ácido isoftálico.

Es preferible el uso de ε-caprolactona. La ε-caprolactona (ε-CL) se cuenta como un alcohol polihídrico.

En un poliéster, es preferible que este no contenga dioles que tengan 8 átomos de carbono o más (por ejemplo, el octanodiol, etc.) o alcoholes polihídricos del tipo trihídrico o mayor (por ejemplo, trimetilolpropano, trimetiloletano, glicerina, diglicerina, etc.). Es difícil que una película de poliéster susceptible de encogerse por calor que se obtenga mediante el uso de poliéster que contenga estos dioles o alcoholes polihídricos, alcance el elevado encogimiento que se necesita. Por otra parte, en el poliéster utilizado en la película de poliéster susceptible de encogerse por calor de la presente invención, es preferible, en la medida de lo posible, que no se contenga dietilenglicol, trietilenglicol y polietilenglicol.

Para que una resina forme la película de poliéster susceptible de encogerse por calor de la presente invención, de acuerdo con las necesidades, pueden añadirse diversos aditivos, tales como ceras, un antioxidante, un agente antiestático, un agente de nucleación de cristales, un agente de reducción de la viscosidad, un estabilizador térmico, un pigmento para coloración, un agente de protección del color y un absorbente de ultravioleta.

Es preferible mejorar la maleabilidad (carácter deslizante) de la película añadiendo partículas finas como lubricante a una resina para formar la película de poliéster susceptible de encogerse por calor de la presente invención. Las partículas finas pueden ser arbitrariamente seleccionadas; por ejemplo, como partículas finas inorgánicas pueden referirse la sílice, la alúmina, el dióxido de titanio, el carbonato cálcico, el caolín, el sulfato de bario y sustancias similares. Como partículas finas orgánicas, pueden mencionarse, por ejemplo, una partícula de resina acrílica, una partícula de resina de melamina, una partícula de resina de silicona, una partícula de poliestireno de enlaces cruzados y otras similares. El diámetro de partícula promedio de las partículas finas está comprendido en el intervalo entre 0,05 μm y 3,0 μm (cuando se mide con un contador Coulter) y puede ser adecuadamente seleccionado de acuerdo con las necesidades.

Como método para incluir como componentes las partículas antes descritas en una resina con el fin de formar la película de poliéster susceptible de encogerse por calor, por ejemplo, estas pueden ser añadidas en un paso arbitrario en la fabricación de la resina de poliéster, si bien son, preferiblemente, añadidas en un paso de esterilización, o en un paso previo al inicio de la reacción de policondensación, una vez completada la reacción de intercambio estérico en forma de lodo dispersado en etilenglicol, etc., a la que sigue la realización de la reacción de policondensación. Por otra parte, esto también se lleva a cabo, preferiblemente, por un método en el que lodo de partículas dispersadas en etilenglicol, agua o sustancias similares y materiales en bruto de resina de poliéster son mezclados utilizando un extrusor de amasado con un orificio de venteo, o bien por un método en el que partículas secadas y materiales en bruto de resina de poliéster son mezclados utilizando un extrusor de amasado.

Es también posible llevar a efecto un tratamiento en corona, un tratamiento de revestimiento, un tratamiento en bastidor, etc., en la película de poliéster susceptible de encogerse por calor de la presente invención, a fin de mejorar la capacidad de adherencia de la superficie de la película.

A continuación, se describen las propiedades necesarias para la película susceptible de encogerse por calor de la presente invención. Por lo que respecta a la película de poliéster susceptible de encogerse por calor de acuerdo con la presente invención, es preciso que la relación A1 / A2 entre una absorbencia A1 a 1.340 cm^{-1} y una A2 a 1.410 cm^{-1}, obtenidas al medirse por medio de un método de ATR-FTIR polarizado (en lo que sigue de esta memoria, relación de absorbencias) no sea menor que 0,55 y no sea mayor que 1 en la dirección de encogimiento principal (en lo que sigue de

esta memoria, la dirección longitudinal) de la película, y no sea menor que 0,5 y no sea mayor que 0,9 en la dirección ortogonal a la dirección de encogimiento principal (en lo que sigue de esta memoria, la dirección de la anchura).

La relación de absorbencias representa la relación de conformación *trans* de la orientación molecular. Se ha venido considerando hasta ahora que la orientación amorfa relacionada con el encogimiento se ve afectada por la relación de conformación a grandes rasgos. Sin embargo, en un artículo de Kiyomi UENOMACHI ("*Shrinkage property control of heat-shrinkable polyester film*" [Control de la propiedad de encogimiento de película de poliéster susceptible de encogerse por calor], Seikeikakou, Vol. 6, Nº 10, (1994), págs. 679-682), casi no hay cambios en la relación de conformación a grandes rasgos, incluso cuando las condiciones de formación de la película se modifican para cambiar el encogimiento, y una relación que se altera por la modificación de las condiciones de formación de la película es la relación de conformación *trans*.

Por otra parte, los presentes inventores han obtenido resultados experimentales que indican que el cambio en la relación de conformación *trans* está relacionado con el encogimiento en tanto en cuanto se permite que la temperatura de estiramiento y elementos similares sean modificados. De acuerdo con ello, se considera que una relación que representa la orientación molecular relativa al encogimiento por calor 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 elevada, el grado de orientación de las cadenas moleculares es también elevado. En el artículo anterior, se considera que la facilidad de encogimiento varía con la diferencia de la estructura de la cadena molecular (la longitud del isómero rotacional) en el caso de que se utilice como material en bruto poliéster preparado con monómeros amorfos. Por lo tanto, cuando la orientación de las cadenas moleculares con facilidad de encogimiento es elevada en un procedimiento de producción de película, al aplicar suficiente calor para relajar la tensión aplicada a las cadenas moleculares (= encogimiento de las cadenas moleculares), la tensión que se aplica a las cadenas moleculares es relajada y se reduce (el cambio en las cadenas moleculares se hace grande), y se considera que el encogimiento se incrementa también.

La película susceptible de encogerse por calor que se describe en el artículo es una película estirada uniaxialmente, que es estirada únicamente en la dirección de la anchura, que es la dirección de encogimiento principal, y no es una película que satisfaga las diversas propiedades requeridas para la película de poliéster susceptible de encogerse por calor. Así, pues, los presentes inventores han concentrado su atención en la orientación molecular (la relación de conformación *trans*) en una película estirada en dos direcciones axiales de la dirección longitudinal (dirección MD [dirección de la máquina – "machine direction"–]) y de la dirección de la anchura (dirección TD [dirección transversal –"transverse direction"–]), y han llevado a cabo estudios acerca de la relación de conformación *trans* de la dirección longitudinal y de la dirección de la anchura, al objeto de averiguar qué clase de orientación molecular es la orientación molecular que exhibe propiedades de encogimiento por calor adecuadas. Se ha completado, de esta forma, la presente invención.

Es más, en el artículo anterior, la relación de absorbencias de la conformación *trans* se determina a partir de una relación de 795 cm^{-1} y 975 cm^{-1}. Sin embargo, existen también algunas otras absorbencias que pueden ser empleadas para medir la relación de conformación *trans*. En la presente invención, como resultado de determinar un índice de conformación *trans* a partir de una pluralidad de relaciones de absorbencia con referencia al documento {*Atlas of polymer and plastic analysis*: Vch verlagsgesellshaft mbh, 370 (1991)}, puesto que la relación de absorbencias de 1.340 cm^{-1} y 1.410 cm^{-1} tiene la diferencia más grande entre valores, la relación de conformación *trans* se determina a partir de esta relación de absorbencias. Es decir, en la presente invención, esta relación de absorbencias se define como la relación de conformación *trans*.

En la presente invención, es necesario que la relación de absorbencias caiga dentro del intervalo entre 0,55 y 1 según la dirección longitudinal de la película. Cuando la relación de absorbencias en la dirección de la anchura de la película es menor que 0,55, el encogimiento a 90º C es pequeño, puesto que la orientación molecular es baja. La relación de absorbencias es, preferiblemente, no menor que 0,57 y, más preferiblemente, no menor que 0,59. En contraste con esto, puesto que la orientación molecular se hace demasiado alta cuando la relación de absorbencias en la dirección longitudinal de la película es mayor que 1, la velocidad de encogimiento se hace rápida (no se encoge suavemente) y se generan fácilmente arrugas y deformaciones en la etiqueta tras el encogimiento. La relación de absorbencias en la dirección longitudinal es, preferiblemente, no mayor que 0,98 y, más preferiblemente, no mayor que 0,96.

Por otra parte, se tratará el caso en que es necesario que la relación de absorbencias caiga dentro del intervalo de 0,5 a 0,9 en la dirección de la anchura. Cuando la relación de absorbencias en la dirección de la anchura de la película es menor que 0,5, la resistencia de rotura a la tracción en la dirección de la anchura es pequeña, y la resistencia al desgarro en ángulo recto es grande. Por otra parte, debido a que la velocidad de encogimiento se hace rápida, se generan fácilmente arrugas y deformaciones en la etiqueta tras el encogimiento. La relación de absorbencias en la dirección de la anchura es, preferiblemente, no menor que 0,53 y, más preferiblemente, no menor que 0,55. Es más, puesto que la orientación molecular llega a ser elevada cuando la relación de absorbencias en la dirección de la anchura de la película es más alta que 0,9, se prefiere, llegados a ese punto, que la resistencia de rotura a la tracción en la dirección de la anchura se incremente también, si bien el encogimiento en agua caliente a 90º C en la dirección de la anchura de la película se hace también demasiado elevado. Como resultado de ello, se generan fácilmente arrugas y deformaciones en la etiqueta tras el encogimiento. La relación de absorbencias según la dirección de la anchura es, preferiblemente, no menor que 0,87 y, más preferiblemente, no menor que 0,84.

En la presente invención, según se describe más adelante, se estira una película en la dirección de la anchura de la misma, tras lo cual la película es estirada en la dirección longitudinal de la misma. En general, una película susceptible de encogerse por calor convencional es una película estirada uniaxialmente, que se ha estirado según la dirección de la anchura, y, en tal película estirada uniaxialmente, la resistencia en la dirección no estirada es insuficiente puesto que únicamente la orientación en la dirección de estiramiento, a saber, la relación de conformación *trans* (relación de absorbencias) en la dirección de la anchura, es elevada. En la presente invención, puesto que la película es estirada en la dirección de la anchura y en la dirección longitudinal, los valores de las relaciones de conformación *trans* en ambas direcciones son cercanos entre sí, y se consigue una película excelente en cuanto al balance de la resistencia.

La diferencia entre la relación de absorbencias en la dirección longitudinal de la película y la relación de absorbencias en la dirección de la anchura de la película es, preferiblemente, no mayor que 0,13. Habitualmente, por lo que respecta a la película estirada en dos direcciones axiales, cuando las relaciones de estiramiento en el primer estiramiento y en el segundo estiramiento son cercanas entre sí, es común que la orientación en la dirección de la anchura, que es la dirección de estiramiento final, sea elevada. Sin embargo, en la presente invención, la película se caracteriza por que la diferencia de orientaciones entre la dirección longitudinal y la dirección de la anchura es pequeña. La razón por la que la orientación en la dirección de estiramiento final de una película estirada biaxialmente común es alta, es que la tensión de estiramiento en una dirección, en el segundo estiramiento, es más elevada que la tensión de estiramiento en el primer estiramiento.

En la presente invención, al controlar las condiciones de estiramiento como se describe más adelante, la tensión de estiramiento en una dirección de estiramiento, en el segundo estiramiento, no se hace significativamente más elevada que la tensión de estiramiento en el primer estiramiento. Como resultado de ello, la tensión de estiramiento en el segundo estiramiento se hace pequeña, y se presume que la diferencia entre los grados de orientación (relaciones de absorbencia) en la dirección de la anchura y en la dirección longitudinal se convierte en un valor pequeño de no más de 0,13. Y, entonces, se considera que el hecho de que sea pequeña esta diferencia entre los grados de orientación (relaciones de absorbencia) en la dirección de la anchura y en la dirección longitudinal sirve como indicador para indicar el modo como las cadenas moleculares de poliésteres de la presente invención son estiradas por completo, esto es, si las cadenas moleculares son estiradas tanto en la dirección de la anchura como en la dirección longitudinal. La diferencia entre las relaciones de absorbencia en la dirección de la anchura y en la dirección longitudinal es, más preferiblemente, no mayor que 0,12 y es, aún más preferiblemente, no mayor que 0,1.

Por lo que respecta a la película de poliéster susceptible de encogerse por calor de la presente invención, el encogimiento por calor en la dirección longitudinal (la dirección de encogimiento principal) de la película, que se calcula a partir de las longitudes antes y después del encogimiento que se obtiene sumergiendo la película, en un estado sin carga, en agua caliente a 90º C durante 10 segundos, y sumergiendo de inmediato la película en agua a 25º C ± 0,5º C durante 10 segundos, de acuerdo con la Ecuación 1, no es menor que el 35% y no es mayor que el 60%.

Encogimiento por calor = {(longitud antes del encogimiento - longitud después del encogimiento) / longitud antes del encogimiento} x 100 (%) Ecuación 1

A fin de evitar semejante situación en la que la magnitud de encogimiento es pequeña y se generan arrugas y aflojamientos en una etiqueta tras el encogimiento por calor, en el caso de ser utilizada como etiqueta, el encogimiento en agua caliente según la dirección longitudinal, a 90º C, es, preferiblemente, no menor que el 35%, más preferiblemente, no menor que el 38%, y, aún más preferiblemente, no menor que el 41%. En contraste con esto, a fin de evitar una situación tal, que la película no pueda encogerse suavemente y se generen deformaciones en una etiqueta tras el encogimiento, el encogimiento en agua caliente según la dirección longitudinal, a 90º C, es, preferiblemente, no mayor que el 60%, más preferiblemente, no mayor que el 57%, y aún más preferiblemente, no mayor que el 54%.

Es más, por lo que respecta a la película de poliéster susceptible de encogerse por calor de acuerdo con la presente invención, el encogimiento en agua caliente a 90º C en la dirección de la anchura (la dirección ortogonal a la dirección de encogimiento principal) de la película, obtenido cuando se mide de la misma manera que anteriormente, es, preferiblemente, no menor que el -3% y no mayor que el 12%. Cuando el encogimiento en agua caliente según la dirección de la anchura, a 90º C, es menor que el -3% (es decir, se permite su extensión en gran medida por calentamiento), ello no es preferible debido a que, a la hora de utilizarse como etiqueta para una botella, se permite a la etiqueta extenderse, se generan fácilmente arrugas y no es posible alcanzar un aspecto de encogimiento satisfactorio. Y a la inversa, cuando el encogimiento en agua caliente según la dirección de la anchura, a 90º C, es mayor que el 12%, ello no es preferible debido a que se generan fácilmente deformaciones en la etiqueta tras el encogimiento. Un encogimiento en agua caliente más preferible, a 90º C, según la dirección de la anchura, no es menor que el -2% y no es mayor que el 10%, y, de manera más preferible, no es menor que el -1% y no es mayor que el 8%.

Por lo que respecta a la película de poliéster susceptible de encogerse por calor de acuerdo con la presente invención, la tensión de encogimiento en la dirección longitudinal, medida en el seno de aire caliente a 90º C, no es, preferiblemente, menor que 3 MPa y es menor que 7 MPa, y la tensión de encogimiento, transcurridos 30 segundos desde el inicio de la medición, es, preferiblemente, no menor que el 70% y no mayor que el 100% con respecto a la tensión de encogimiento máxima. A este respecto, la medición de la tensión de encogimiento se lleva a cabo mediante un método que se describe

en los Ejemplos.

Cuando la tensión de encogimiento máxima a 90º C en la dirección longitudinal de la película es menor que 3 MPa, esto no es preferible debido a que, a la hora de ser utilizada como etiqueta para una botella, la etiqueta se afloja y puede no ser llevada a contacto íntimo con la botella. La tensión de encogimiento máxima a 90º C es, más preferiblemente, no menor que 3,3 MPa y, aún más preferiblemente, no menor que 3,6 MPa. Y a la inversa, cuando la tensión de encogimiento máxima a 90º C no es menor que 7 MPa, ello no es preferible debido a que se produce fácilmente un volteo o exfoliación y desprendimiento en una zona adherida de una etiqueta, en el momento del encogimiento. La tensión de encogimiento máxima a 90º C es, más preferiblemente, no mayor que 6,5 MPa y, aún más preferiblemente, no mayor que 6 MPa.

La tensión de encogimiento a 90º C según la dirección longitudinal de la película, transcurridos 30 segundos desde el inicio de la medición, es, preferiblemente, no menor que el 70% y no mayor que el 100% con respecto a la tensión de encogimiento máxima anterior. Es decir, la película de poliéster susceptible de encogerse por calor de la presente invención presenta propiedades de encogimiento por calor específicas, tales como que se desarrolla una tensión de encogimiento casi comparable con la tensión de encogimiento por calor máxima, incluso al término de 30 segundos después de que la película se haya empezado a encoger por calor. A fin de evitar una situación tal, que, a la hora de cubrir una botella con una etiqueta y encoger la etiqueta por calentamiento, la susceptibilidad de seguimiento de la etiqueta se haga defectuosa en el caso de que se permita a la botella expandirse por calentamiento y la etiqueta se afloje cuando la temperatura de la botella se haga descender tras el encogimiento y se suprima entonces la dilatación térmica, la tensión de encogimiento transcurridos 30 segundos / tensión de encogimiento máxima (en lo que sigue, la relación de tensiones) de la película de poliéster susceptible de encogerse por calor es, preferiblemente, no menor que el 70%. La relación de tensiones es, más preferiblemente, no menor que el 75% y, aún más preferiblemente, no menor que el 80%. Si bien se prefiere una relación de tensiones más alta debido a que la susceptibilidad de seguimiento se ve mejorada en mayor medida, es improbable que la tensión de encogimiento al término de 30 segundos exceda la tensión de encogimiento máxima y, por tanto, el límite superior de la misma es el 100%.

Cuando la película de poliéster susceptible de encogerse por calor de acuerdo con la presente invención es sumergida en agua caliente a cada una de las temperaturas de 90º C, 80º C y 70º C durante 10 segundos, y se mide el encogimiento en agua caliente según la dirección de encogimiento principal, se prefiere que el valor absoluto $|\Delta_{90\text{-}80} - \Delta_{80\text{-}70}|$ de la diferencia entre una diferencia $\Delta_{90\text{-}80}$ entre el encogimiento en agua caliente a 90º C y el encogimiento en agua caliente a 80º C, y una diferencia $\Delta_{80\text{-}70}$ entre el encogimiento en agua caliente a 80º C y el encogimiento en agua caliente a 70º C, no sea mayor que el 5%.

Cuanto más pequeño sea el valor de $|\Delta_{90\text{-}80} - \Delta_{80\text{-}70}|$, más se permite que se incremente suavemente el encogimiento con un aumento de la temperatura (más baja es la velocidad de encogimiento). El valor de $|\Delta_{90\text{-}80} - \Delta_{80\text{-}70}|$ es, más preferiblemente, no mayor que el 4% y, aún más preferiblemente, no mayor que el 3%. A este respecto, el límite inferior de la diferencia entre encogimientos es el 0%.

En la película de poliéster susceptible de encogerse por calor de la presente invención, en lo que respecta a la resistencia al desgarro en ángulo recto por unidad de espesor según la dirección de la anchura, tras ser encogida el 10% en la dirección longitudinal en agua caliente a 80º C, la resistencia al desgarro en ángulo recto por unidad de espesor en la dirección de la anchura es, preferiblemente, 150 N/mm o más y 300 N/mm o menos. La medición por lo que respecta a la resistencia al desgarro en ángulo recto se lleva a cabo mediante un método que se describe en los Ejemplos.

Cuando la resistencia al desgarro en ángulo recto es menor que 150 N/mm, cabe la posibilidad de que se ocasione una situación en la que la película resulta fácilmente rasgada por un impacto, tal como una caída durante el transporte, cuando la película se utiliza como etiqueta, por lo que no se prefiere el caso. A fin de evitar que se llegue a tener unas deficientes propiedades de corte (facilidad de rasgado) en una etapa temprana del rasgado de una etiqueta, la resistencia al rasgado en ángulo recto es, preferiblemente, 300 N/mm o menos. La resistencia al desgarro en ángulo recto es, más preferiblemente, 155 N/mm o más, aún más preferiblemente, 160 N/mm o más, de forma particularmente preferida, 165 N/mm o más, y de la forma más preferida, 170 N/mm o más. La resistencia al desgarro en ángulo recto es, más preferiblemente, 290 N/mm o menos, aún más preferiblemente, 280 N/mm o menos, y de manera particularmente preferida, 270 N/mm o menos.

Por lo que respecta a la película de poliéster susceptible de encogerse por calor de acuerdo con la presente invención, se prefiere que la resistencia de rotura a la tracción según la dirección de la anchura no sea menor que 90 MPa y no sea mayor que 220 MPa. A este respecto, el método de medición para la resistencia de rotura a la tracción se describirá en los Ejemplos. Cuando la resistencia de rotura a la tracción es menor que 90 MPa, ello no es preferible puesto que, a la hora de ser montada como etiqueta en una botella o elemento similar, la «rigidez» de la misma se hace débil. Y a la inversa, cuando la resistencia de rotura a la tracción es mayor que 220 MPa, ello no es preferible debido a que las propiedades de corte (facilidad de rasgado) se hacen deficientes en una etapa temprana del rasgado de un etiqueta. La resistencia de rotura a la tracción es, preferiblemente, 100 MPa o más, más preferiblemente, 110 MPa o más, y, de forma particularmente preferida, 120 MPa o más. La resistencia de rotura a la tracción es, preferiblemente, 210 MPa o menos, más preferiblemente, 200 MPa o menos, y, de forma particularmente preferida, 190 MPa o menos.

El espesor de la película de poliéster susceptible de encogerse por calor de la presente invención no está particularmente limitado, pero son preferibles 10 μm o más y 70 μm o menos, y tiene un valor de opacidad del 2% o más y del 13% o menos. Cuando el valor de opacidad excede el 13%, ello no es preferible debido a que la transparencia se hace pobre, de manera que existe una probabilidad de que el aspecto llegue a ser defectuoso en la fabricación de una etiqueta. Adicionalmente, el valor de opacidad es, más preferiblemente, el 11% o menos, y, en particular, de forma preferida, el 9% o menos. Por otra parte, cuanto más pequeño sea el valor de opacidad, mejor, pero el límite inferior se encuentra en aproximadamente el 2% por consideraciones referentes a la posibilidad de añadir una cantidad predeterminada de un lubricante a la película con el fin de proporcionar la capacidad de deslizamiento necesaria para un uso práctico, o una razón similar.

En un método para producir la película de poliéster susceptible de encogerse por calor de la presente invención, el anterior material en bruto de poliéster es extrudido en estado fundido por medio de un extrusor, a fin de formar una película sin estirar, y la película sin estirar es estirada biaxialmente por un método predeterminado que se muestra más adelante, y sometida a tratamiento térmico. A este respecto, el poliéster puede obtenerse permitiendo que el componente de ácido dicarboxílico y el componente de diol adecuados antes mencionados experimenten una policondensación por medio de un método conocido. Es más, habitualmente, se mezclan dos o más clases de poliésteres en forma de lascas para utilizarse como materiales en bruto.

Cuando un material en bruto es extrudido en estado fundido, es preferible secar el material en bruto de poliéster utilizando una secadora, tal como una secadora de tolva y una secadora de pala, o una secadora de vacío. Una vez que el material en bruto de poliéster es secado de esta manera, utilizando un extrusor, es fundido a una temperatura de entre 200º C y 300º y extrudido hasta obtener una forma de película. En tal extrusión, puede adoptarse un método convencional arbitrario, tal como un método de matriz en T y un método tubular.

A continuación, la resina fundida en forma de lámina tras la extrusión es enfriada súbitamente con el fin de poder obtener una película sin estirar. Como método para enfriar súbitamente la resina fundida, puede adoptarse, de forma adecuada, un método en el que una resina fundida es colada sobre un tambor rotativo desde una coquilla y solidificada por enfriamiento súbito, a fin de obtener una lámina de resina substancialmente sin orientar.

La película sin estirar que se obtiene es estirada en la dirección de la anchura bajo unas condiciones predeterminadas, según se describe más adelante, y la película, tras un estiramiento transversal, es sometida a tratamiento térmico y enfriamiento súbito, y, a continuación, estirada en la dirección longitudinal bajo unas condiciones predeterminadas, y se somete a tratamiento térmico una vez más, con lo que se obtiene una película de poliéster susceptible de encogerse por calor de la presente invención. En lo que sigue de esta memoria se describe en detalle un método de formación de película preferible para obtener una película de poliéster susceptible de encogerse por calor de la presente invención, al considerar la diferencia con respecto al método de formación de película de la película de poliéster susceptible de encogerse por calor convencional.

[Método para producir la película de poliéster susceptible de encogerse por calor]

Como se ha descrito anteriormente, por lo general, una película de poliéster susceptible de encogerse por calor puede ser producida estirando una película sin estirar únicamente en una dirección en la que se ha de encoger (a saber, la dirección de encogimiento principal, en la presente invención, la dirección longitudinal). Los presentes inventores han estudiado el método de producción convencional y, como resultado de ello, se ha encontrado que existen los siguientes problemas a la hora de producir la película de poliéster susceptible de encogerse por calor convencional.

- En el caso de un simple estiramiento en la dirección longitudinal, como se ha descrito anteriormente, la resistencia mecánica en la dirección de la anchura se hace pequeña, y las propiedades de desgarro en perforación, cuando se trata de una etiqueta, se hacen pobres. Además de ello, resulta difícil ensanchar la anchura de recogida de producto e incrementar la velocidad de línea o de cadena de un equipo de formación de película.
- Por otra parte, en el caso de un simple estiramiento en la dirección longitudinal, como se ha descrito anteriormente, se sigue de ello que la tensión de encogimiento en la dirección longitudinal y la velocidad de encogimiento se contraponen una con otra, y las propiedades de acabado a la hora de permitir que la película, como etiqueta para una botella de bebida o elemento similar, se encoja, así como el aflojamiento (susceptibilidad de seguimiento) de la etiqueta con la que se cubre la botella una vez se le ha permitido encogerse, resultan insuficientes.
- En el caso de adoptar un método consistente en estirar según la dirección de la anchura tras haber estirado en la dirección longitudinal, utilizando cualesquiera condiciones de estiramiento, no puede exhibir fuerza de encogimiento suficiente en la dirección longitudinal. Por otra parte, exhibe fuerza de encogimiento en la dirección de la anchura al mismo tiempo, de manera que el acabado tras ser encogida y fijada como una etiqueta se hace defectuoso.
- En el caso de adoptar un método consistente en estirar según la dirección longitudinal tras haber estirado en la dirección de la anchura, aunque puede exhibir una cierta fuerza de encogimiento en la dirección longitudinal, exhibe fuerza de encogimiento en la dirección de la anchura al mismo tiempo, de tal manera que el acabado una vez encogida y fijada como etiqueta, se hace defectuoso.

Por otra parte, basándose en los problemas de producción de la anterior película de poliéster susceptible de encogerse por

calor convencional, los presentes inventores han estudiado y considerado adicionalmente la posibilidad de obtener una película de poliéster susceptible de encogerse por calor que tenga buenas propiedades de perforación-rasgado y una elevada capacidad de producción, y, como resultado de ello, han llegado al siguiente hallazgo.

- A fin de que las propiedades de desgarro en perforación, como etiqueta, sean buenas, se considera que es necesario dejar, en cierta medida, las moléculas orientadas en la dirección longitudinal.
- Para que el acabado, tras el encogimiento-fijación como etiqueta, sea bueno, es esencial que no se exhiba ninguna fuerza de encogimiento en la dirección de la anchura, por lo que se considera que es necesario eliminar el estado de tensión de las moléculas orientadas en la dirección de la anchura.
- Se considera que la velocidad de encogimiento puede ser reducida dejando las moléculas orientadas en la dirección de la anchura, ya que un cambio en la orientación molecular según la dirección de la anchura, en el momento en que se permite el encogimiento en la dirección de la anchura, se hace lento.
- Se considera que la capacidad de seguimiento puede ser mejorada dejando las moléculas orientadas en la dirección de la anchura, puesto que se suprime la reducción de la tensión de encogimiento con el tiempo, que se genera en el momento en que se permite el encogimiento en la dirección longitudinal.

Basándose en los hallazgos antes mencionados, los presentes inventores han encontrado que, con el fin de satisfacer, simultáneamente, la consecución tanto de propiedades de acabado como de una capacidad de flujo satisfactorias, y conseguir la propiedad de apertura por perforación, es necesario permitir que “moléculas que no han contribuido a la fuerza de encogimiento mientras son orientadas en la dirección de la anchura” estén presentes en una película, así como permitir que la película tenga una orientación molecular apropiada. Han prestado, entonces, atención al modo como llevar a cabo el estiramiento al objeto de que “moléculas que no han contribuido a la fuerza de encogimiento mientras son orientadas en la dirección de la anchura” tengan la posibilidad de estar presentes en una película, y al modo como controlarla, y han llevado a cabo un proceso de ensayo y error. Como resultado de ello, han llegado a la presente invención, basada en lo siguiente: se lleva a cabo el estiramiento en la dirección longitudinal tras haber efectuado un estiramiento en la dirección de la anchura, puede realizarse lo que se denomina, en la producción de una película por un método de estiramiento transversal a la dirección de la longitud, al llevar a efecto los medios que siguen, que “moléculas que no han contribuido a la fuerza de encogimiento mientras son orientadas en la dirección de la anchura” estén presentes en una película, a fin de obtener con ello una película de poliéster susceptible de encogerse por calor que satisface propiedades de resistencia al envejecimiento y de buen acabado tras el encogimiento, capacidad de seguimiento y propiedades de desgarro en perforación, al mismo tiempo.

(1) Control de las condiciones de estiramiento transversal
(2) Tratamiento térmico intermedio tras el estiramiento transversal.
(3) Control de las condiciones de estiramiento longitudinal
(4) Tratamiento térmico tras el estiramiento longitudinal

En lo que sigue de esta memoria, se describirá, sucesivamente, cada uno de los procedimientos antes mencionados.

(1) Control de las condiciones de estiramiento transversal

En primer lugar, la película es estirada en la dirección transversal (estiramiento transversal). El estiramiento transversal se lleva a cabo de tal manera que la relación se hace de 3,5 veces o más y de 5 veces o menos a Tg o más, y a Tg + 20º C o menos, en un estado en el que ambos bordes en la dirección de la anchura se sujetan mediante sujetadores dispuestos dentro de una tienda. Cuando la relación de estiramientos es menor que 3,5 veces, esto no es preferible debido a que se hace fácil la generación de irregularidades en el espesor, y la capacidad de producción se hace pobre. Cuando la relación de estiramientos es más grande que cinco veces, la cristalización orientada de la película tras el estiramiento transversal progresa, y ello no es preferible porque se genera fácilmente la rotura en un procedimiento de estiramiento según la longitud. A este respecto, se prefiere, antes del estiramiento transversal, que se lleve a cabo previamente un precalentamiento, y es bueno que el precalentamiento se lleve a cabo hasta que la temperatura de la superficie de la película alcance un valor no menor que Tg y no mayor que Tg + 30º C.

Al secar una película en la dirección de la anchura a una cierta temperatura y una relación anteriormente mencionadas, la relación de absorbencias en la dirección de la anchura de la película se hace no menor que 0,45 y no mayor que 0,85.

Tras el estiramiento transversal, se prefiere que la película se haga pasar a través de una zona intermedia en la que no se lleva a cabo ninguna operación de calentamiento positiva. En el caso de que haya una diferencia de temperaturas entre una zona de estiramiento transversal y una zona de tratamiento térmico intermedio de la primera tienda, el calor (ya sea aire caliente en sí o calor radiante) de la zona de tratamiento térmico intermedio se traslada hasta la zona de estiramiento transversal, y la temperatura de la zona de estiramiento transversal no queda estabilizada. Puesto que esto provoca, en ocasiones, que la calidad de la película se haga inestable, se prefiere que una película, después del estiramiento transversal y antes de un tratamiento térmico intermedio, se haga pasar a través de una zona intermedia durante un periodo prescrito de tiempo y, a continuación, se lleve a cabo el tratamiento térmico intermedio. En esta zona intermedia, cuando una tira de papel se cuelga hacia abajo sin que pase por una película, si se interrumpe una corriente asociada, acompañada por el movimiento de la película y del aire caliente desde la zona de estiramiento transversal y la zona de tratamiento térmico intermedio, a fin de permitir que la película de papel cuelgue hacia abajo casi completamente en la

dirección vertical, se obtiene fácilmente una película con una calidad estable. Como periodo de tiempo requerido para el paso por la zona intermedia, es suficiente un periodo de entre 1 y 5 segundos, aproximadamente. Cuando el tiempo es más corto que 1 segundo, la longitud de la zona intermedia se hace insuficiente y se provoca la deficiencia del efecto de interrupción o corte del calor. Es más, si bien se prefiere hacer más largo el tiempo requerido para el paso por la zona intermedia, como las instalaciones se hacen grandes cuando el tiempo es demasiado largo, un periodo 5 segundos más o menos es suficiente.

(2) Tratamiento térmico intermedio tras el estiramiento longitudinal

Para que estén presentes en una película “moléculas que no han contribuido a la fuerza de encogimiento mientras son orientadas en la dirección de la anchura”, es preferible relajar térmicamente las moléculas orientadas en la dirección de la anchura, si bien, convencionalmente, en el estiramiento biaxial de una película, entre el estiramiento en el primer eje y el estiramiento en el segundo eje, cuando una película es sometida a tratamiento térmico a alta temperatura, la película se cristaliza tras el tratamiento térmico, de tal manera que la película no puede estirarse más; este hecho era el conocimiento técnico común en la técnica. Sin embargo, los presentes inventores han llevado a cabo un procedimiento de ensayo y error, y, como resultado de este, se ha descubierto un efecto sorprendente, como sigue: en un método de estiramiento transversal-longitudinal, el estiramiento transversal se lleva a efecto en unas ciertas condiciones constantes, se realiza un tratamiento térmico intermedio en unas condiciones predeterminadas, con el ajuste al estado de la película tras el tratamiento térmico intermedio, y se lleva a efecto el estiramiento longitudinal en unas condiciones predeterminadas, y, por tanto, sin provocar la rotura en el estiramiento longitudinal, a fin de ser capaces de hacer que estén presentes en la película “moléculas que no han contribuido a la fuerza de encogimiento mientras son orientadas en la dirección de la anchura”.

Es decir, en la producción de la película de la presente invención por un método de estiramiento transversal-longitudinal, después de que una película sin estirar se haya estirado transversalmente, en un estado en que los dos bordes según la dirección de la anchura están sujetos por medio de sujetadores dispuestos dentro de una tienda, es necesario llevar a cabo un tratamiento térmico (en lo que sigue denominado tratamiento térmico intermedio) a una temperatura de Tg + 40º C o más, y Tg + 70º C o menos. Al llevar a cabo dicho tratamiento térmico intermedio, se hace posible permitir que “moléculas que no han contribuido a la fuerza de encogimiento mientras son orientadas en la dirección de la anchura” estén presentes en una película, por lo que se hace posible obtener una película en la que la propiedad de apertura por perforación sea satisfactoria y no se genere ninguna irregularidad de encogimiento cuando se le da la forma de un etiqueta. Incluso en el caso de que no se lleve a cabo ningún estiramiento transversal, no tiene porqué ser imprescindible que “moléculas que no han contribuido a la fuerza de encogimiento mientras son orientadas en la dirección de la anchura” estén presentes en una película, pero, mediante la realización del anterior estiramiento transversal predeterminado, se hace posible que “moléculas que no han contribuido a la fuerza de encogimiento mientras son orientadas en la dirección de la anchura” puedan estar presentes en una película por primera vez tras el tratamiento térmico intermedio. Y, a continuación, sometiendo a la película a un estiramiento longitudinal prescrito que se describe más adelante, se hace posible orientar las moléculas en la dirección longitudinal de manera que exhiban fuerza de encogimiento en la dirección longitudinal, al tiempo que se conservan “moléculas que no han contribuido a la fuerza de encogimiento mientras son orientadas en la dirección de la anchura”, formadas en la película.

La temperatura del tratamiento térmico intermedio es, más preferiblemente, no menor que Tg + 43º C, de manera más preferida, no menor que Tg + 46º C, más preferiblemente, no mayor que Tg + 67º C y, de manera más preferida, no mayor que Tg + 64º C. Por otra parte, es necesario que el tiempo de tratamiento para el tratamiento térmico intermedio sea apropiadamente ajustado dentro de un intervalo entre no más corto que 5 segundos y no más largo que 15 segundos, dependiendo de la composición de los materiales en bruto. 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 de tiempo prolongado para el tratamiento térmico intermedio. Sin embargo, puesto que las instalaciones se hacen más desproporcionadas cuando el tiempo de tratamiento para el tratamiento térmico intermedio es demasiado largo, se prefiere ajustar apropiadamente el procedimiento mediante la modificación de la temperatura y del tiempo de tratamiento.

Ajustando la temperatura del tratamiento térmico intermedio de manera que no sea más baja que Tg + 40º C, puede mantenerse el grado de orientación molecular en la dirección de la anchura, incrementado en cierta medida, y, por tanto, es posible mantener alta la resistencia de rotura a la tracción en la dirección de la anchura, al tiempo que se mantiene baja la resistencia al desgarro en ángulo recto. En contraste con esto, controlando la temperatura del tratamiento térmico intermedio dentro de un intervalo que no sea mayor que Tg + 70º C, es posible suprimir la cristalización de la película con el fin de conservar la susceptibilidad de estiramiento en la dirección de la anchura y eliminar los problemas causados por la rotura. Es más, es posible suprimir la cristalización de la capa superficial de la película al objeto de mantener la resistencia del adhesivo disolvente alta, y, por otra parte, es posible reducir la irregularidad del espesor en la dirección de la anchura. Se obtiene, de esta manera, una película estirada uniaxialmente.

Puede llevarse a cabo una relajación en el tratamiento térmico intermedio, pero, cuando la proporción de relación supera el 40%, el grado de orientación molecular se hace bajo y la resistencia de rotura a la tracción en la dirección de la anchura se hace baja, por lo cual la proporción de relajación es, preferiblemente, no mayor que el 40%.

Con el tratamiento térmico intermedio a la temperatura anteriormente descrita, en la dirección de la anchura de una película como dirección de orientación, las cadenas moleculares orientadas son restringidas mediante el calentamiento y progresa la cristalización, y, como resultado de ello, la relación de absorbencias en la dirección de la anchura de la película se hace no menor que 0,55 y no mayor que 1,05.

Cuando la orientación en la dirección de la anchura de una película antes de que la película se someta al tratamiento térmico intermedio es alta, la relación de absorbencias según la dirección de la anchura de la película, tras el tratamiento térmico intermedio, se incrementa también en gran medida. Es más, cuanto más alta sea la temperatura del tratamiento térmico intermedio, en mayor medida se ve incrementada la relación de absorbencias en la dirección de la anchura de la película, ya que la cristalización progresa fácilmente. Por otra parte, cuando se lleva a cabo la relajación en la dirección de la anchura que se describe más adelante, la relación de absorbencias se ve reducida puesto que la orientación en la dirección de la anchura se rebaja. De esta manera, ajustando la temperatura del tratamiento térmico intermedio y la proporción de relajación (que se describe más adelante) según la dirección de la anchura, puede ajustarse la relación de absorbencias en la dirección de la anchura de una película tras el tratamiento térmico intermedio. A este respecto, en lo que atañe a la dirección longitudinal de la película, puesto que la película está sin estirar en el estadio del tratamiento térmico intermedio y no está molecularmente orientada, el cambio en la relación de absorbencias en la dirección longitudinal de la película es pequeño en el estadio del tratamiento térmico intermedio, y la película tiene una relación de absorbencias pequeña, de no más de 0,4.

(3) Control de las condiciones del estiramiento longitudinal

Para el propósito de permitir que una película exhiba el encogimiento longitudinal, se ha utilizado un estiramiento longitudinal. En general, a medida que se aumenta el encogimiento longitudinal, la tensión de encogimiento en la dirección longitudinal se incrementa también. A fin de permitir que la tensión de encogimiento en la dirección longitudinal se rebaje, es necesario permitir que la tensión de estiramiento en el momento del estiramiento longitudinal se rebaje. Y, entonces, como medios para permitir que se rebaje la tensión de estiramiento longitudinal, si bien existe un método para rebajar la relación de estiramientos longitudinal, ello no es preferible debido a que, cuando la relación de estiramientos longitudinal es rebajada, el encogimiento que se va a exhibir es también rebajado como consecuencia de la relación de equilibro del material.

Así, pues, los presentes inventores han concentrado su atención en el estiramiento de múltiples etapas y en el estiramiento de alta temperatura como método para permitir que se rebaje únicamente la tensión de estiramiento longitudinal, al tiempo que se aumenta la relación de estiramientos longitudinal y se mantiene la altura de encogimiento longitudinal. Sin embargo, cuando la temperatura de un rodillo de precalentamiento es elevada con el fin de llevar a cabo un estiramiento a alta temperatura, la película se queda pegada al rodillo. En particular, puesto que se utiliza una gran cantidad de material en bruto amorfo en la película de la presente invención, ello no es preferible debido a que la película tiene una fuerza adhesiva y se pega con facilidad en el rodillo cuando es precalentada a una temperatura elevada. De esta forma, en la presente invención, se emplea para llevar a cabo el estiramiento a alta temperatura un método para permitir que una película sea precalentada en cierta medida por medio de un rodillo de precalentamiento y, a continuación, permitir que la película sea calentada en el aire mediante unos medios de calentamiento (un calentador de infrarrojos o aparato similar) que sean capaces de calentar una película que se ha de estirar, sin tocarla. Y, entonces, combinando el estiramiento a alta temperatura con el estiramiento de múltiples etapas, se ha llegado a rebajar de forma satisfactoria la tensión de estiramiento longitudinal y la tensión de encogimiento en la dirección longitudinal.

Por lo que respecta a las condiciones de estiramiento longitudinal específicas, se prefiere que una película, tras el tratamiento térmico intermedio, sea introducida en una máquina de estiramiento longitudinal en la que se han dispuesto de forma continua una pluralidad de rodillos, se precaliente sobre un rodillo de precalentamiento hasta que la temperatura de la película alcance un valor no inferior a Tg y no superior a Tg + 20º C, y, a continuación, se caliente por medio de un calentador de infrarrojos o aparato similar), de tal manera que la temperatura de la película alcance un valor no menor que Tg + 20º C y no mayor que Tg + 60º C, a fin de someter la película a un estiramiento longitudinal de tal modo que la relación de estiramientos total se haga de 2,2 a 4 veces. Puede utilizarse como rodillo de estiramiento longitudinal un rodillo de calentamiento. A este respecto, se prefiere que el estiramiento longitudinal se lleve a cabo como un estiramiento de múltiples etapas que consista en un estiramiento de dos o más etapas, y es preferible que el estiramiento en la segunda etapa se lleve a cabo a una temperatura más alta que la del estiramiento de la primera etapa.

Cuando la temperatura del estiramiento longitudinal es más baja que Tg + 20º C, ello no es preferible debido a que la tensión de estiramiento en el momento del estiramiento longitudinal se hace grande, la tensión de encogimiento en la dirección longitudinal se hace elevada, la relación de conformación *trans* se hace alta y la velocidad de encogimiento se hace alta. Es más, lo mismo se cumple para el caso en que se emplea el estiramiento de una sola etapa para el estiramiento longitudinal, en lugar de un estiramiento de múltiples etapas, que consiste en un estiramiento de dos o más etapas, y también para el caso de que se estire con una relación de estiramientos superior a 4 veces. La temperatura de estiramiento longitudinal es, preferiblemente, no menor que Tg + 23º C y, de manera más preferible, no menor que Tg + 26º C. Se considera que el límite superior de la temperatura de estiramiento longitudinal es Tg + 60º C, a fin de impedir que una película se adhiera a un rodillo o elemento similar. Es más, la relación de estiramientos longitudinal es, preferiblemente, no menor que 2,4 veces y no mayor que 3,8 veces, y es, de manera más preferida, no menor que 2,6 veces y no mayor que 3,6 veces, en total.

Es más, en el estiramiento de múltiples etapas, se prefiere llevar a cabo el estiramiento en la segunda etapa o en una etapa ulterior, a una temperatura más alta que la del estiramiento de la primera etapa, así como hacer que la relación de estiramientos en la segunda etapa o en una etapa ulterior sea más alta que la de la primera etapa, al objeto de permitir rebajar la tensión de estiramiento al tiempo que se hace el encogimiento elevado.

Al estirar una película en la dirección longitudinal a una temperatura y con una relación antes mencionadas, se permite que la relación de absorbencias en la dirección longitudinal de la película se haga no menor que 0,53 y no mayor que 0,98. Por otra parte, al estirar una película en la dirección longitudinal, puesto que algunas cadenas moleculares que se han orientado en la dirección de la anchura de la película se orientan en la dirección longitudinal, la orientación en la dirección de la anchura de la película se reduce ligeramente y la relación de absorbencias en la dirección de la anchura de la película se hace no menor que 0,5 y no mayor que 0,9.

(4) Tratamiento térmico tras el estiramiento longitudinal

Es necesario que la película, tras el estiramiento transversal, se someta finalmente a un tratamiento térmico a lo largo de un tiempo no más corto que 5 segundos y no más largo que 10 segundos, a una temperatura no menor que Tgº C y no mayor que Tg + 40º C, en un estado en el que los dos bordes según la dirección de la anchura son sujetados por sujetadores dispuestos dentro de una tienda. La relajación (aflojamiento) en la dirección de la anchura puede ser llevada a efecto arbitrariamente de forma simultánea con este tratamiento térmico. En el caso de llevar a cabo una relajación, la proporción de relajación es, preferiblemente, mayor que el 0% y no mayor que el 30%. Cuando la proporción de relajación en la dirección de la anchura es mayor que el 30%, ello no es preferible debido a que la relación de conformación *trans* en la dirección de la anchura de la película se hace demasiado baja, y la resistencia al desgarro en ángulo recto y la resistencia de rotura a la tracción en la dirección de la anchura se reducen. La proporción de relajación en la dirección de la anchura es, más preferiblemente, no mayor que el 27% y, de manera más preferida, no mayor que el 24%.

Cuando la temperatura del tratamiento térmico es más alta que Tg + 40º C, ello no es preferible porque el encogimiento en la dirección longitudinal se ve reducido y el encogimiento térmico en la dirección longitudinal a 90º se hace menor que el 35%. Es más, cuando la temperatura de tratamiento térmico es menor que Tg, ello no es preferible debido a que no se lleva a efecto suficientemente la relajación térmica de la orientación molecular en la dirección longitudinal, y el grado de encogimiento en la dirección longitudinal (el denominado encogimiento natural) se ve incrementado con el lapso de tiempo, a la hora de permitir que un producto final sea almacenado en condiciones de temperatura ordinarias. Es más, si bien se prefiere que el tiempo de tratamiento se establezca tan largo como sea posible, las instalaciones se hacen más desproporcionadas cuando el tiempo de tratamiento es demasiado largo, y, por tanto, se prefiere que el tiempo de tratamiento se ajuste de manera que no sea más largo que 10 segundos.

En la dirección longitudinal, en la que la orientación molecular es elevada, puesto que las cadenas moleculares se cristalizan ligeramente por el calentamiento del procedimiento de tratamiento térmico final antes mencionado, y la orientación molecular se ve restringida, la relación de absorbencias en la dirección longitudinal de la película se hace no menor que 0,55 y no mayor que 1.

El envase de la presente invención es un envase en el cual una etiqueta provista de una perforación o una muesca y que utiliza la anterior película de poliéster susceptible de encogerse por calor de la presente invención, se dispone cubriendo al menos una parte de la periferia exterior de un objeto destinado al envasado, y, a continuación, se encoge por calor. El objeto que se ha de empaquetar puede ejemplificarse por botellas de PET para bebidas, diversas clases de botellas, latas, recipientes de plástico para repostería, una caja de almuerzo y elementos similares, cajas hechas de papel y artículos similares. En general, en el caso de que una etiqueta que utiliza una película de poliéster susceptible de encogerse por calor se disponga cubriendo un objeto de envase y se encoja por calor, la etiqueta se encoge por calor en entre aproximadamente el 5% y el 30% y se fija íntimamente sobre el envase. De manera adicional, una etiqueta dispuesta cubriendo un objeto de envase puede ser impresa o puede no ser impresa.

Un método para producir una etiqueta es como sigue: se aplica un disolvente orgánico sobre el interior, ligeramente desde la parte de extremo de una superficie de una película rectangular, la película es inmediatamente redondeada para superponer las partes de extremo y adherida hasta obtener la forma de una etiqueta, o bien se aplica un disolvente orgánico sobre el interior, ligeramente desde la parte de extremo de la superficie de la película, arrollada como un rollo, se redondea de inmediato la película para superponer las partes de extremo y se adhiere hasta obtener la forma de un tubo, que se corta hasta formar una etiqueta. Como disolvente inorgánico para la adherencia, son preferibles éteres cíclicos tales como el 1,3-dioxolano y el tetrahidrofurano. Además, pueden utilizarse hidrocarburos aromáticos tales como el benceno, el tolueno, el xileno y el trimetilbenceno; hidrocarburos halogenados tales como el cloruro de metileno y el cloroformo; fenoles tales como el fenol, o una mezcla de estos.

EJEMPLOS

En lo que sigue, la presente invención se describe con mayor detalle mediante ejemplos. Los métodos de evaluación películas que se utilizan en la presente invención son como sigue.

[Relación de absorbencias]

Haciendo uso de un espectrómetro de FT-IR “FTS 60A/896” (fabricado por la Varian, Inc.), se mide el espectro de absorción infrarrojo de una película susceptible de encogerse por calor por medio de un método de ATR que utiliza luz polarizada en las condiciones de una región de número de onda de medición de entre 650 cm^{-1} y 4.000 cm^{-1} y número acumulativo de 128 veces. Se define como relación de absorbencias una relación A1 / A2 entre una absorbencia A1 a 1.340 cm^{-1} y una absorbencia A2 a 1.410 cm^{-1}.

[Encogimiento por calor (encogimiento en agua caliente)]
Se recortó una película susceptible de encogerse por calor hasta formar un cuadrado de 10 cm x 10 cm, se trató y se encogió por calor en un estado sin carga durante 10 segundos, en agua caliente a una temperatura predeterminada de ±0,5º C, y, a continuación, se midieron las dimensiones de la película en las direcciones longitudinal y transversal, y se obtuvo cada encogimiento por calor de acuerdo con la Ecuación 1 que sigue. La dirección con el encogimiento por calor más grande se definió como dirección de encogimiento principal.

Encogimiento por calor = {(longitud antes del encogimiento - longitud después del encogimiento) / longitud antes del encogimiento} x 100 (%) Ecuación 1

[Tensión de encogimiento]
Se recortó una muestra de 200 mm de longitud según la dirección de encogimiento principal y de 20 mm de anchura, a partir de una película susceptible de encogerse por calor, y se midió en lo que respecta a la tensión de encogimiento utilizando una máquina de medición de resistencia y elongación, con un horno de calentamiento (TENSILON (una marca registrada de la ORIENTEC Co., LTD)). El horno de calentamiento fue previamente calentado a 90º C, y la distancia entre elementos portadores se estableció en 100 mm. El aire soplado en chorro al interior del horno de calentamiento se detuvo en un momento dado, la puerta del horno de calentamiento se abrió y la muestra se ajustó a los elementos portadores, tras lo cual la puerta del horno de calentamiento se cerró rápidamente y se restableció el chorro de aire. Se midió la tensión de encogimiento a lo largo de un periodo no mayor que 30 segundos, se determinó una tensión de encogimiento (MPa) al término de los 30 segundos, y se definió el valor máximo obtenido durante la medición como tensión de encogimiento máxima (MPa). Además, se definió la relación (porcentaje) de una tensión de encogimiento al término de 30 segundos con respecto a la tensión de encogimiento máxima como la relación de tensiones (%).

[Diferencia entre encogimientos]
De la misma manera que para determinar el encogimiento por calor, se midió un encogimiento en agua caliente según la dirección de encogimiento principal, a cada una de las temperaturas de 90º C, 80º C y 70º C. Se definió como diferencia entre encogimientos el valor absoluto $|\Delta_{90\text{-}80} - \Delta_{80\text{-}70}|$ de la diferencia entre una diferencia $\Delta_{90\text{-}80}$ entre un encogimiento en agua caliente a 90º C y un encogimiento en agua caliente a 80º C, y una diferencia $\Delta_{80\text{-}70}$ entre un encogimiento en agua caliente a 80º C y un encogimiento en agua caliente a 70º C.

[Resistencia al desgarro en ángulo recto]
Se montó una película, en un estado en que había sido previamente aflojada, en un marco rectangular que tenía una longitud preestablecida (es decir, se permitió que los dos extremos de la película fueran asidos por el marco). A continuación, sumergiendo la película en agua caliente a 80º C durante aproximadamente 30 segundos, hasta que la película aflojada pasara a estar en un estado tenso dentro del marco (hasta que se suprimió el aflojamiento), la película se dejó encoger el 10% en la dirección longitudinal. De acuerdo con la norma JIS K128-3, se recortó una probeta de ensayo con una forma que se muestra en la Figura 1, de esta película, que se había dejado encoger el 10%. A este respecto, a la hora de recortar la probeta de ensayo, la dirección de la anchura de la película se orientó a lo largo de la dirección de desgarro. A continuación, se dejaron asir ambos extremos (según la dirección longitudinal) de la probeta de ensayo con una máquina de ensayo de tracción universal (la “Autograph”, fabricada por la SHIMADZU CORPORATION), se llevó a cabo el ensayo de tracción en las condiciones de una velocidad de tracción de 200 mm / minuto, y se midió la carga máxima en el momento de ser completamente desgarrada y separada en la dirección longitudinal de la película. Se calculó una resistencia al desgarro en ángulo recto por unidad de espesor (N/mm).

[Resistencia de rotura a la tracción]
Se preparó una probeta de ensayo con una forma a modo de tira de 140 mm en la dirección de medición (la dirección de la anchura de la película) y de 20 mm en la dirección ortogonal a la dirección de medición (la dirección longitudinal de la película). Utilizando una máquina de ensayo de tracción universal “DSS-100” (fabricada por la SHIMAZU CORPORATION), cada uno de los márgenes de agarre de 20 mm situado en ambos extremos de la probeta de ensayo se fijó a un elemento portador (siendo la distancia entre elementos portadores 100 mm), se llevó a cabo el ensayo de tracción bajo las condiciones de una temperatura de la atmósfera de 23º C y una velocidad de tracción de 200 mm / minuto, y se definió la resistencia de rotura a la tracción como la resistencia (tensión) en el momento de su desgarro y rotura.

[Tg (temperatura de transición de estado vítreo)]
Utilizando un calorímetro de barrido diferencial fabricado por la Seiko Instruments Inc. (modelo DSC220)), se calentaron 5 mg de una película sin estirar, a una velocidad de calentamiento de 10º C / min, de -40º C a 120º C, y se obtuvo Tg a partir de la curva endotérmica así obtenida. Se trazaron líneas tangentes por delante y por detrás del punto de inflexión de la curva endotérmica, y se definió la intersección como Tg (º C).

[Tensión de encogimiento de la etiqueta]
Se sometió previamente una película susceptible de encogerse por calor a una impresión en tres colores con tintas respectivas de color verde hierba, color oro y color blanco, disponible en la TOYO INK CO., LTD. Permitiendo que las dos partes de extremo de la película, tras su impresión, se solaparan y se unieran entre sí en unas condiciones de 120º C y 0,5 segundos, con una máquina de formación de cierre hermético por calor, se preparó una etiqueta en forma de tubo (una etiqueta en forma de tubo en la que la dirección periférica es la dirección de encogimiento principal de una película susceptible de encogerse por calor, y la longitud periférica exterior es 1,1 veces la longitud periférica exterior de una botella en la que se monta la etiqueta). Fijando la etiqueta en forma de tubo sobre una botella de PET de 500 ml (62 mm de diámetro del cuerpo, 25 mm de diámetro mínimo de la parte de cuello) y permitiendo que la etiqueta se encoja por calor en una zona a la temperatura de 80º C, con un tiempo de paso de 2,5 segundos, utilizando un túnel de vapor (modelo del tipo SH-1500-L) disponible en la Fuji Astec Inc,. se montó la etiqueta en la botella. A este respecto, en el momento de la fijación, en la parte de cuello, se ajustó una parte con un diámetro de 40 mm a fin de ser colocada en uno de los extremos de la etiqueta. A fin de evaluar las propiedades de acabado tras el encogimiento, se midió la deformación en la dirección de 360 grados en la parte superior de la etiqueta montada, utilizando una galga, y se determinó el valor máximo de la deformación. Se evaluaron las propiedades de acabado de acuerdo con los criterios que siguen.

Excelente: deformación máxima de menos de 1,0 mm.
Bueno: deformación máxima no menor que 1,0 mm y menor que 2,0 mm.
Pobre: deformación máxima no menor que 2,0 mm.

[Adhesividad de la etiqueta]
Bajo las mismas condiciones que las de la deformación de encogimiento de la etiqueta antes mencionadas, se montó una etiqueta en una botella de PET. La adhesividad de la etiqueta se evaluó de acuerdo con los siguientes criterios.

Excelente: No hay aflojamiento entre la etiqueta montada y la botella de PET, y la botella no se mueve ni siquiera cuando se fija la parte de tapón de la botella y la etiqueta se retuerce.
Buena: Aunque la etiqueta no se mueve ni siquiera cuando se fija la parte de tapón de la botella y la etiqueta es retorcida, existe un pequeño aflojamiento entre la etiqueta y la botella de PET.
Pobre: Se permite desplazarse a la etiqueta cuando se fija la porción de tapón de la botella y la etiqueta se retuerce.

[Arrugas de la etiqueta]
Bajo las mismas condiciones que las de la deformación de encogimiento de la etiqueta antes mencionadas, se montó una etiqueta en una botella de PET y se evaluó el estado de ocurrencia de las arrugas de acuerdo con los siguientes criterios.

Excelente: El número de arrugas con un tamaño menor que 2 mm es nulo.
Buena: El número de arrugas con un tamaño de no menos de 2 mm no es menor que 1 y no es mayor que 2.
Pobre: El número de arrugas con un tamaño de no menos de 2 mm no es menor que 3.

[Exfoliación en la parte adherida de la etiqueta]
Bajo las mismas condiciones que las de la deformación de encogimiento de la etiqueta antes mencionadas, se montó una etiqueta en una botella de PET. Se evaluó visualmente la ocurrencia de volteo o de exfoliación en una parte adherida de la etiqueta tras el encogimiento, de acuerdo con los siguientes criterios.

Buena: No hay ninguna parte que se haya dado la vuelta o que se haya exfoliado y que tenga un tamaño de no menos que 2 mm en una parte adherida.
Pobre: Hay una parte a la que se ha dado la vuelta o una parte que se haya exfoliado y que tiene un tamaño de no menos que 2 mm en una parte adherida.

[Propiedad de apertura por perforación]
Se fijó una etiqueta a la que se habían proporcionado previamente perforaciones en la dirección ortogonal a la dirección de encogimiento principal, sobre una botella de PET en las mismas condiciones que las condiciones anteriores de medición de la deformación de encogimiento. La perforación se formó proporcionando un orificio de 1 mm de largo a intervalos de 1 mm, y se proporcionaron dos líneas de perforaciones en una anchura de 2 mm y una longitud de 120 mm según la dirección longitudinal de la etiqueta (dirección de la altura). Tras ello, esta botella se llenó con 500 ml de agua, enfriada a 5º C, y se desgarraron con las puntas de los dedos perforaciones de la etiqueta de la botella inmediatamente después de extraerla del refrigerador, y se contó el número de botellas que claramente no se desgarraron a lo largo de las perforaciones según la dirección longitudinal, de manera que no era posible quitar la etiqueta de la botella, un total de muestras de 50 menos el número anterior de botellas, y se calculó una relación (%) con respecto al total de muestras de 50, como relación de defectos de apertura de perforación.

<Preparación de material en bruto de poliéster>

Ejemplo sintético 1
Dentro de un autoclave hecho de acero inoxidable y equipado con un agitador, se depositaron un termómetro y un condensador de reflujo parcial, 100 partes en porcentaje molar de dimetil tereftalato (DMT) como componente de ácido

dicarboxílico, y 100 partes en porcentaje molar de etilenglicol (EG) como componente de glicol, de tal manera que el etilenglicol se hizo 2,2 veces más con respecto al dimetil tereftalato en relación molar, y, utilizando 0,05 partes en porcentaje molar (con respecto al componente ácido) de acetato de zinc como catalizador de intercambio estérico, y 0,225 partes en porcentaje molar (con respecto al componente ácido) de trióxido de antimonio como catalizador de policondensación, se llevó a cabo una reacción de intercambio estérico mientras se destilaba el metanol generado y se extraía del sistema. Tras ello, se llevó a cabo una reacción de policondensación a 280º C bajo una presión reducida de 26,7 Pa. Se obtuvo un poliéster (A) de 0,75 dl/g de viscosidad intrínseca. Este poliéster (A) es un tereftalato de polietileno.

Ejemplo sintético 2

De la misma manera que el Ejemplo sintético 1, se sintetizaron los poliésteres B a F que se muestran en la Tabla 1. En la Tabla, BD es 1,4-butanodiol, NPG son neopentil glicol, CHDM es 1,4-ciclohexanodimetanol, DEG es dietilenglicol, que constituye un producto secundario, y ε-CL es ε-caprolactona. En la producción del poliéster F, se añadió SiO_2 (Silysia 266, fabricado por la Fuji Silysia Chemical, Ltd.) como lubricante en la proporción de 7.000 ppm con respecto al poliéster. Por lo que respecta a la viscosidad intrínseca de cada poliéster, B era de 0,72 dl/g, C era de 0,80 dl/g, D era de 1,20 dl/g, E era de 0,77 dl/g, y F era de 0,75 dl/g. Cada poliéster se hizo, adecuadamente, lascas.

En las Tablas 1 y 2 se muestran composiciones de mezcla de resinas de poliéster que se utilizan en los Ejemplos y en los Ejemplos Comparativos, composiciones de películas obtenidas en los Ejemplos y en los Ejemplos Comparativos, y las condiciones de producción de películas en los Ejemplos y en los Ejemplos Comparativos.

Tabla 1

Material en bruto de poliéster	Composición de material en bruto de poliéster (% molar)							Cantidad de lubricante añadido (ppm)
	Ácido dicarboxílico						Componente estérico	
	DMT	EG	BD	NPG	CHDM	DEG	ε-CL	
A	100	99	–	–	–	1	–	–
B	100	68	–	30	–	2	–	–
C	100	67	–	–	30	3	–	–
D	100	–	100	–	–	–	–	–
E	100	–	55		–	–	45	–
F	100	100	–	–	–	1	–	7.000

Tabla 2

	Relación de material en bruto (% en masa)	Cantidad de monómero de componente amorfo (% molar)	Condiciones de estiramiento														Tratamiento térmico final	
			Estiramiento transversal					Estiramiento longitudinal										
			Estiramiento		Proporción de relajación (%)	Temperatura de la zona de tratamiento térmico intermedio (°C)	Temperatura de precalenta-miento (°C)	Primera etapa		Segunda etapa		Relación de estiramiento total	Temperatura (°C)	Proporción de relajación (%)
			Tempe-ratura (°C)	Relación				Temperatura (°C)	Relación	Temperatura (°C)	Relación			
Ejemplo 1	A/B/D/F = 25/60/10/5	18	70	4	0	115	80	90	1,5	95	2	3	95	10
Ejemplo 2	A/C/D/F = 25/60/10/5	18	70	4	0	115	80	90	1,5	95	2	3	95	10
Ejemplo 3	A/B/E/F = 25/60/10/5	18	70	4	0	115	80	90	1,5	95	2	3	98	10
Ejemplo 4	A/B/D/F = 25/60/10/5	18	70	4	10	115	80	90	1,5	95	2	3	98	0
Ejemplo 5	A/B/D/F = 10/75/10/5	22,5	70	4	10	115	80	90	1,5	95	2	3	98	0
Ejemplo 6	A/B/D/F = 10/60/25/5	18	70	4	10	115	80	90	1,5	95	2	3	100	0
Ejemplo comp. 1	B/F = 90/10	27	75	4	0	130	95	95	3	No hay segunda etapa	No hay segunda etapa	3	95	0
Ejemplo comp. 2	A/B/D/F = 25/60/10/5	18	70	4	0	115	80	80	3	No hay segunda etapa	No hay segunda etapa	3	95	10
Ejemplo comp. 3	A/B/D/F = 25/60/10/5	18	70	4	45	115	80	90	1,5	95	2	3	95	0
Ejemplo comp. 4	A/B/D/F = 25/60/10/5	18	Sin estiramiento transversal				80	80	1,5	95	2	3	95	0

Ejemplo 1

El poliéster A, el poliéster B, el poliéster D y el poliéster F antes descritos se mezclaron en una relación de masas de 25:60:10:5 y se depositaron dentro de un extrusor. Tras ello, la resina mezclada se fundió a 280º C y se extrudió desde

una matriz en T, tras lo cual se enfrió súbitamente mediante su arrollamiento sobre un rodillo rotatorio de metal dispuesto a una temperatura superficial de 30º C. Se obtuvo una película no estirada de 324 μm de espesor. En este instante, la velocidad de recogida de la película no estirada (velocidad de rotación del rodillo de metal) era aproximadamente 20 m/min. Además, la Tg de la película sin estirar era 67º C.

La película no estirada que se obtuvo se introdujo en una tienda (primera tienda) a la que se están proporcionando de forma continua una zona de estiramiento transversal, una zona intermedia y una zona de tratamiento térmico intermedio. A este respecto, la zona intermedia, cuando una tira de papel se colgó hacia abajo sin pasar por una película, el aire caliente procedente de la zona de estiramiento y el aire caliente procedente de la zona de tratamiento térmico se interrumpieron con el fin de permitir que la tira de papel colgase hacia abajo casi completamente en la dirección vertical.

Y, seguidamente, la película sin estirar que se introdujo en la tienda fue precalentada hasta que la temperatura de la película llegó a 80º C, tras lo cual la película fue estirada en 4 veces según la dirección transversal a 70º C en la zona de estiramiento transversal. La película se hizo pasar a través de la zona intermedia (tiempo de paso = aproximadamente 1,2 segundos) para ser introducida en la zona de tratamiento térmico intermedio, y la película fue tratada térmicamente a lo largo de un periodo de tiempo de 8 segundos a 115º C para obtener una película estirada uniaxialmente en sentido transversal, con un espesor de 81 μm.

Por otra parte, la película estirada transversalmente se introdujo en una máquina de estiramiento longitudinal en la que se dispusieron una pluralidad de rodillos de forma continua, y la película se precalentó en un rodillo de precalentamiento hasta que la temperatura de la película alcanzó 80º C. A continuación, la temperatura de la película se elevó por medio de un calentador de infrarrojos hasta que la temperatura de la película alcanzó 90º C, para ser estirada en 1,5 veces, tras lo cual la temperatura de la película fue elevada de nuevo por medio de un calentador de infrarrojos, hasta que la temperatura de la película alcanzó 95º C, para ser estirada longitudinalmente en 2 veces (3 veces en total). Tras ello, la película estirada longitudinalmente fue enfriada de manera forzada por medio de un rodillo de enfriamiento en el cual la temperatura superficial se estableció en 25º C.

La película, tras ser enfriada, se introdujo en una tienda (segunda tienda) y se trató térmicamente a lo largo de un periodo de 10 segundos en una atmósfera a 95º C, dentro de la segunda tienda. Simultáneamente, la película se sometió a una relajación del 10% en la dirección de la anchura. Tras ello, la película fue enfriada, se recortaron las dos partes de borde de la misma, y la película, de 500 mm de anchura, fue arrollada hasta formar un rollo para producir de forma continua una película estirada biaxialmente con un espesor de 30 μm y con una longitud preestablecida. La película obtenida fue evaluada en cuanto a diversas propiedades de la manera antes mencionada. Los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 3. La película resultó satisfactoria en cuanto a su propiedad de corte y a sus propiedades de acabado de encogimiento. Además, la curva de la tensión de encogimiento se ha mostrado en la Figura 2.

Ejemplo 2

Se obtuvo un rollo de una película estirada biaxialmente con un espesor de 30 μm de la misma manera que la del Ejemplo 1, a excepción de que el poliéster B se cambió por el poliéster C. La Tg de la película sin estirar fue de 67º C. Los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 3. La película era una excelente película como en el caso del Ejemplo 1.

Ejemplo 3

Se obtuvo un rollo de película estirada biaxialmente con un espesor de 30 μm de la misma manera que en el Ejemplo 1, a excepción de que el poliéster D se cambió por el poliéster C y la temperatura del tratamiento térmico final se cambió a 98º C. La película resultó ser una película excelente como en el caso de Ejemplo 1.

Ejemplo 4

Se obtuvo un rollo de película estirada biaxialmente con un espesor de 30 μm, de la misma manera que en el Ejemplo 1, a excepción de que la relajación en la dirección de la anchura que se había venido llevando a cabo en el procedimiento de tratamiento térmico final del Ejemplo 1, se llevó a cabo como un procedimiento de tratamiento térmico intermedio, y, además de ello, la temperatura del tratamiento térmico final se cambió a 98º C. Los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 3. La película resultó ser una excelente película como en el caso del Ejemplo 1.

Ejemplo 5

Se obtuvo un rollo de película estirada biaxialmente con un espesor de 30 μm, de la misma manera que en el Ejemplo 4, a excepción de que la relación entre el poliéster A y el poliéster B se modificó con el fin de modificar la cantidad del monómero para el componente amorfo. Los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 3. La película resultó ser una excelente película como en el caso del Ejemplo 4.

Ejemplo 6

Se obtuvo un rollo de película estirada biaxialmente con un espesor de 30 μm, de la misma manera que en el Ejemplo 4, excepto por que se modificó la cantidad del poliéster A y del poliéster D del Ejemplo 4, y se cambió la temperatura del tratamiento térmico final a 100º C. Los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 3. La película resultó ser una excelente película como en el caso del Ejemplo 4.7

Ejemplo comparativo 1

Se mezclaron el poliéster B y el poliéster F en una relación de masas de 90:10, y se depositaron dentro de un extrusor. Tras ello, la resina mezclada se fundió a 280º C y se extrudió desde una matriz en T, para enfriarse súbitamente mediante su arrollamiento sobre un rodillo rotatorio de metal dispuesto a una temperatura superficial de 30º C. Se obtuvo una película sin estirar de 360 μm de anchura. En este momento, la velocidad de recogida de la película sin estirar (velocidad de rotación del rodillo de metal) era de aproximadamente 20 m/min. Además, la Tg de la película sin estirar era 67º C.

La película sin estirar obtenida se introdujo en una tienda (primera tienda) a la que se proporcionaron de forma continua una zona de estiramiento transversal, una zona intermedia y una zona de tratamiento térmico intermedio. A este respecto, en esta primera tienda, la longitud de la zona intermedia situada entre la zona de estiramiento transversal y la zona de tratamiento térmico intermedio se estableció en aproximadamente 40 cm. En la zona intermedia, cuando se colgó hacia abajo una tira de papel sin pasar por una película, el aire caliente procedente de la zona de estiramiento y el aire caliente procedente de la zona de tratamiento térmico se interrumpieron con el fin de que la tira de papel colgase hacia abajo casi completamente en la dirección vertical.

Y, a continuación, la película sin estirar introducida en la tienda se precalentó hasta que la temperatura de la película alcanzó 90º C, tras lo cual la película fue estirada en 4 veces en la dirección transversal a 75º C, en la zona de estiramiento transversal. La película se hizo pasar a través de la zona intermedia (tiempo de paso = aproximadamente 1,2 segundos), para ser introducida en la zona de tratamiento térmico intermedio, y la película se trató térmicamente a lo largo de un periodo de 2 segundos a 130º C con el fin de obtener una película estirada uniaxialmente en sentido transversal con un espesor de 90 μm.

Por otra parte, la película estirada transversalmente se introdujo en una máquina de estiramiento longitudinal en la que se habían dispuesto una pluralidad de rodillos de forma continua, y la película se precalentó sobre un rodillo de precalentamiento hasta que la temperatura de la película alcanzó 95º C, tras lo cual la película se interpuso entre los rodillos de estiramiento longitudinal, en los cuales la temperatura superficial se ajustó en 95º C, a fin de ser estirados en 3 veces. Tras ello, la película, estirada longitudinalmente, fue enfriada de manera forzada por medio de un rodillo de enfriamiento en cual la temperatura superficial se ajustó en 25º C.

La película, tras su enfriamiento, se introdujo en una tienda (segunda tienda) y se trató térmicamente durante un periodo de 2 segundos en una atmósfera de 95º C, dentro de la segunda tienda. Tras ello, la película se enfrió, se recortaron las dos partes de borde de la misma, y la película, de 500 mm de anchura, se arrolló formando un rollo para producir de forma continua una película estirada biaxialmente con un espesor de 30 μm y de la longitud prescrita. La película obtenida fue evaluada en cuanto a diversas propiedades de la manera antes mencionada. Los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 3. La película presentaba una elevada relación de absorbencias en la dirección longitudinal, tenía también una elevada tensión de encogimiento por calor, y era una película en la que se producía fácilmente la exfoliación en partes adheridas de una etiqueta, en el momento del encogimiento.

Ejemplo comparativo 2

Se obtuvo un rollo de película estirada biaxialmente con un espesor de 30 μm, de la misma manera que la del Ejemplo 1, a excepción de que no se utilizó el calentador de infrarrojos en el procedimiento de estiramiento longitudinal (la temperatura no se elevó a 90º C), y el estiramiento en dos etapas se cambió por un estiramiento en una única etapa. Los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 3. Comparada con la película del Ejemplo 1, la película presentaba una elevada relación de absorbencias en la dirección longitudinal, la diferencia entre encogimientos se hizo grande y la tensión de encogimiento se hizo elevada. Es más, por lo que respecta a la deformación de encogimiento de la etiqueta tras el encogimiento, arrugas, características de ser volteada o dada la vuelta y exfoliada y desprendida en partes adheridas, la película era una película inferior a la del Ejemplo 1.

Ejemplo comparativo 3

Se obtuvo un rollo de película estirada biaxialmente con un espesor de 30 μm, de la misma manera que en el Ejemplo 1, a excepción de que el espesor de la película sin estirar se estableció en 198 μm y se llevó a cabo una relajación en un procedimiento de tratamiento térmico intermedio tras un estiramiento transversal, en lugar del procedimiento de tratamiento térmico final. Los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 3. En comparación con la película del Ejemplo 1, la película tenía una baja relación de absorbencias en la dirección de la anchura, y la resistencia al desgarro en ángulo recto y la resistencia de rotura a la tracción en la dirección de la anchura eran inferiores a las del Ejemplo 1. Por lo que respecta a la relación de defectos de apertura por perforación tras el encogimiento, la película era una película inferior a la del Ejemplo 1.

Ejemplo comparativo 4

Se obtuvo un rollo de película estirada biaxialmente con un espesor de 30 μm, de la misma manera que en el Ejemplo 1, a excepción de que el espesor de la película sin estirar se estableció en 90 μm, no se llevó a cabo el estiramiento transversal, y la temperatura de la película en la primera etapa y en la segunda etapa del estiramiento longitudinal se cambió a 80º C. Los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 3. En comparación con la película del Ejemplo 1, la película presentaba una baja relación de absorbencias en la dirección de la anchura, y la resistencia al desgarro en

ángulo recto y la resistencia de rotura a la tracción en la dirección de la anchura eran inferiores a las del Ejemplo 1. Por lo que respecta a la relación de defectos de apertura por perforación tras el encogimiento, la película era una película inferior a la de los Ejemplos. Es más, al haberse hecho grande la diferencia entre encogimientos, y por lo que respecta a la deformación de encogimiento de una etiqueta tras el encogimiento y a las arrugas, la película era una película inferior a la del Ejemplo 1. La curva de tensión de encogimiento del Ejemplo comparativo 4 se ha mostrado en la Figura 2.

Tabla 3

Encogimiento en agua caliente (%)					Diferencia entre encogimientos (%)	Tensión de encogimiento en la dirección longitudinal (MPa)		Relación de tensiones (%)	Resistencia al desgarro en ángulo recto (N/mm)	Resistencia de rotura a la tracción (MPa)	Adhesividad de la etiqueta	Deformación de encogimiento de la etiqueta	Arrugas de la etiqueta	Ocurrencia de volteo y exfoliación en parte adherida de la etiqueta	Relación de defectos de apertura por perforación (%)
90°C		70°C	80°C			Tensión máxima	Tensión tras 30 segundos			Dirección de la anchura					
Dirección longitudinal	Dirección de la anchura	Dirección longitudinal	Dirección de la anchura												
50	5	16	33		1	6,5	6,3	97	250	170	Excelente	Excelente	Excelente	Buena	12
51	3	16	34		1	6,1	5,5	90	260	165	Excelente	Excelente	Excelente	Buena	12
45	1	18	33		3	4,8	4,6	96	280	150	Excelente	Excelente	Buena	Buena	14
43	3	12	28		1	5,5	5,1	93	270	155	Excelente	Excelente	Excelente	Buena	12
56	5	15	33		5	6,8	6	88	230	180	Excelente	Buena	Buena	Buena	8
40	1	10	26		2	4,8	4,7	98	300	140	Excelente	Excelente	Excelente	Buena	14
58	3	15	35		3	7,8	7,5	96	230	200	Excelente	Excelente	Buena	Pobre	6
48	6	19	38		9	12,5	11,5	92	260	165	Excelente	Pobre	Pobre	Pobre	12
55	-2	14	35		1	4,8	4	83	330	80	Excelente	Excelente	Excelente	Buena	26
55	-5	20	43		11	6,5	3,3	51	420	50	Buena	Pobre	Pobre	Buena	54

APLICABILIDAD INDUSTRIAL

La película de poliéster susceptible de encogerse por calor de acuerdo con la presente invención es excelente en cuanto a las propiedades de acabado de encogimiento y resistencia de la película. Por lo demás, puesto que la película tiene una baja tensión de encogimiento, es posible evitar que una parte adherida de una etiqueta tras el encogimiento se voltee o se exfolie y desprenda. De esta forma, la película puede ser utilizada adecuadamente en una aplicación de etiqueta para una botella o elemento similar. El producto de envasado tal como una botella que se obtiene utilizando la película de poliéster susceptible de encogerse por calor de acuerdo con la presente invención como etiqueta, tiene un aspecto estético.

EXPLICACIÓN DE LOS NÚMEROS DE REFERENCIA

F: película

REIVINDICACIONES

1.- Una película de poliéster susceptible de encogerse por calor, en la cual la dirección de encogimiento principal es la dirección longitudinal,
en la que la relación A1 / A2 (relación de absorbencias) entre la absorbencia A1 de la película a 1.340 cm^{-1}, obtenida cuando se mide por el método de ATR-FTIR polarizado, y la absorbencia A1 de la misma a 1.410 cm^{-1}, obtenida cuando se mide por el método de ATR-FTIR polarizado, no es menor que 0,55 y no es mayor que 1 en la dirección longitudinal, que es la dirección de encogimiento principal de la película, al tiempo que la relación A1 / A2 no es menor que 0,5 y no es mayor que 0,9 en la dirección de la anchura, ortogonal a la dirección de encogimiento principal,
el encogimiento en agua caliente obtenido por inmersión en agua caliente a 90º C durante 10 segundos no es menor que el 35% y no es mayor que el 60% en la dirección longitudinal de la película, al tiempo que el encogimiento en agua caliente no es menor que el -3% y no es mayor que el 12% en la dirección de la anchura de la misma, y
en la cual el poliéster comprende unidades derivadas de un monómero seleccionado de entre neopentil glicol, 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, y hexanodiol.

2.- La película de poliéster susceptible de encogerse por calor de acuerdo con la reivindicación 1, en la cual la tensión de encogimiento máxima en la dirección de encogimiento principal de la película, determinada al medirse con aire caliente a 90º C, no es menor que 3 MPa y es menor que 7 MPa, y la tensión de encogimiento al término de 30 segundos tras el inicio de la medición no es menor que el 70% y no es mayor que el 100% de la tensión de encogimiento máxima.

3.- La película de poliéster susceptible de encogerse por calor de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en la cual el valor absoluto $|\Delta_{90\text{-}80} - \Delta_{80\text{-}70}|$ de la diferencia entre la diferencia $\Delta_{90\text{-}80}$ entre el encogimiento en agua caliente a 90º C y el encogimiento en agua caliente a 80º C, y la diferencia $\Delta_{80\text{-}70}$ entre el encogimiento en agua caliente a 80º C y el encogimiento en agua caliente a 70º C, no es mayor que el 5% cuando la película es sumergida en agua caliente a cada una de las temperaturas de 90º C, 80º C y 70º C durante 10 segundos, y se mide el encogimiento en agua caliente según la dirección longitudinal.

4.- La película de poliéster susceptible de encogerse por calor de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la cual la resistencia de rotura a la tracción según la dirección de la anchura de la película no es menor que 90 MPa y no es mayor que 220 MPa.

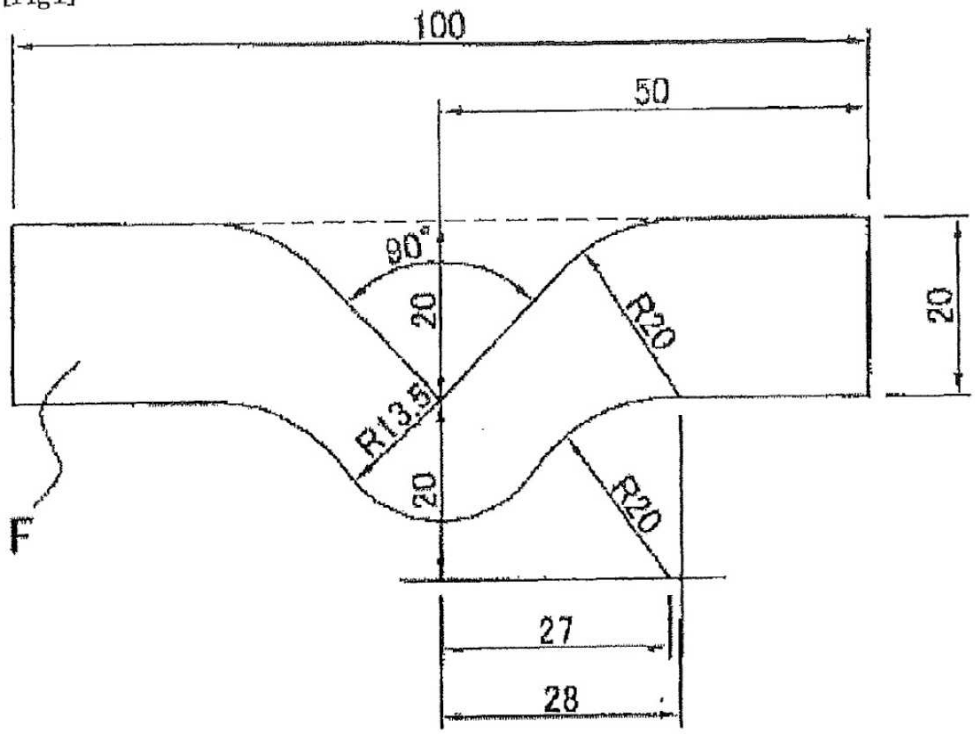
5.- La película de poliéster susceptible de encogerse por calor de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la cual la resistencia al desgarro en ángulo recto por unidad de espesor en la dirección de la anchura, determinada tras encogerse el 10% en la dirección longitudinal en agua caliente a 80º C, no es menor que 150 N/mm y no es mayor que 300 N/mm.

6.- La película de poliéster susceptible de encogerse por calor de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la cual el componente principal del monómero capaz de formar el componente amorfo del conjunto del componente de resina de poliéster, está compuesto de neopentil glicol, 1,4-ciclohexanodimetanol o ácido isoftálico.

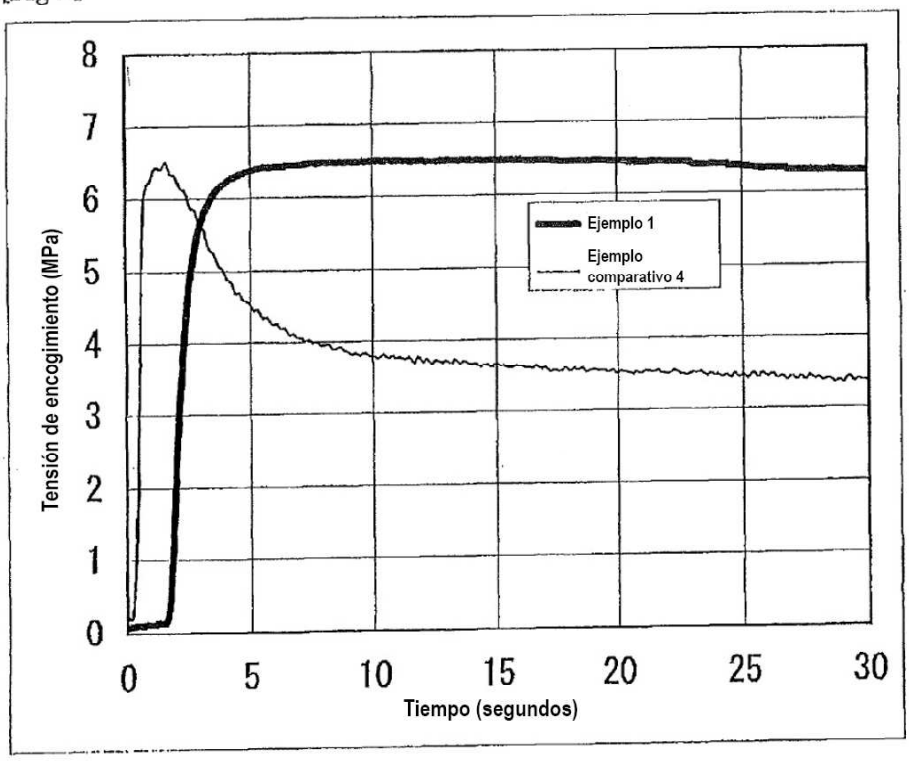
7.- Un envase que comprende:

una etiqueta preparada a partir de una película de poliéster susceptible de encogerse por calor de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, y provista de una perforación o una muesca, de tal manera que la etiqueta se forma al permitírsele disponerse cubriendo al menos una parte de la periferia exterior de un objeto destinado al envasado, y, a continuación, encogerse por calor.

[Fig1]


100
50
90°
20
R20
20
R13.5
20
R20
F
27
28

[Fig 2]


Tensión de encogimiento (MPa)
8
7
6
5
4
3
2
1
0
0
5
10
15
20
25
30
Tiempo (segundos)
Ejemplo 1
Ejemplo comparativo 4