

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 718 046**

51 Int. Cl.:

B29C 55/00	(2006.01) C08G 63/183	(2006.01)
B29C 55/14	(2006.01) B29K 67/00	(2006.01)
B29C 61/06	(2006.01) B29K 105/02	(2006.01)
B29C 55/12	(2006.01) B29L 7/00	(2006.01)
B32B 27/36	(2006.01) C08L 67/02	(2006.01)
B65D 23/08	(2006.01)	
B65D 75/00	(2006.01)	
C08J 5/08	(2006.01)	
C08J 5/18	(2006.01)	
G09F 3/04	(2006.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **03.03.2015 PCT/JP2015/056204**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **08.10.2015 WO15151695**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.03.2015 E 15772193 (7)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.02.2019 EP 3127682**

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

30 Prioridad:

01.04.2014 JP 2014075842
15.01.2015 JP 2015005593

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
27.06.2019

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
ISHIMARU, SHINTARO

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 718 046 T3

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

DESCRIPCIÓN

Película y embalaje de poliéster termorretráctil

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a una película de poliéster termorretráctil que es adecuada para una aplicación de etiqueta y un embalaje utilizando la etiqueta.

10 Técnica anterior

Recientemente, en aplicaciones tales como un embalaje de etiqueta que actúa también como una protección de una botella de vidrio y una botella PET, etc. y la visualización de artículos, sellado de tapas y el embalaje de acumulación, se han utilizado ampliamente, como una etiqueta retráctil, una película termorretráctil a base de poliéster que es alta en resistencia al calor, fácil de incinerar, y excelente en resistencia a solventes. La cantidad de uso de la película termorretráctil a base de poliéster tiende a aumentar y se acompaña de un aumento en el volumen de los contenedores de PET.

Hasta ahora, ha sido ampliamente utilizada una película de poliéster termorretráctil que se encoge en gran medida en la dirección de la anchura. También se sabe que la contracción en la dirección longitudinal, que es una dirección en que no se contrae, se hace por debajo de cero (la llamada extensión debida al calentamiento) para lograr propiedades de acabado de la contracción satisfactorias (Documento de Patente 1). Aunque la película de poliéster termorretráctil en la que la dirección de la anchura es la dirección principal de la contracción, se somete a un trazado en una relación alta en el sentido de la anchura para exhibir las propiedades de contracción en el sentido de la anchura, con respecto a la dirección longitudinal ortogonal a la dirección de contracción principal, ha habido muchos casos en los que la película solo está sometida a estirado en una proporción baja y también hay un caso en el que la película no está sometida a estirado. La película sometida a estirado en una relación baja en la dirección longitudinal y la película sometida a estirado solo en la dirección de anchura tienen el inconveniente de que la resistencia mecánica en la dirección longitudinal es pobre. Además, cuando la película se somete a estirado en la dirección longitudinal para mejorar la resistencia mecánica en la dirección longitudinal, la resistencia mecánica en la dirección longitudinal aumenta, pero la contracción en la dirección longitudinal también aumenta, lo que a su vez deteriora las propiedades del acabado de la contracción.

Las películas termorretráctiles convencionales se han producido mediante el ajuste de la composición de poliéster y las condiciones de estirado de manera que la contracción por calor por agua caliente a 90 °C es de 40 a 60 % (Documento de Patente 2). Con respecto a las películas termorretráctiles que tienen una contracción aún mayor, la contracción térmica por agua caliente a 90 °C es de 40 a 80 % (Documento de Patente 3), y una película termorretráctil que tiene una contracción térmica por agua caliente a 90 °C superior al 80 % no se ha producido.

En los últimos años, con el propósito de protección de contenidos o mejora en el diseño, hay una necesidad de cubrir una porción mayor de un recipiente con una etiqueta. Luego, se han deseado películas altamente retráctiles que tengan una contracción en la dirección de la anchura que exceda el 80 %. Por otro lado, cuando la contracción en la dirección longitudinal es alta, la longitud de la etiqueta en la dirección longitudinal se acorta, lo que es contrario a la necesidad de cubrir una porción importante de un recipiente con una etiqueta. Por lo tanto, ha aumentado la necesidad de hacer que la contracción en la dirección longitudinal sea 0 o inferior a cero (extensión). Sin embargo, con respecto a las películas con alta resistencia mecánica en la dirección longitudinal como en los Documentos de Patente 2 y 3, la contracción en la dirección longitudinal no es inferior a cero.

Es contradictorio que mientras que la resistencia mecánica en la dirección longitudinal se mantiene alta, la contracción en la dirección longitudinal se reduce por debajo de cero, y esto es difícil. Además, cuando la contracción en la dirección de la anchura se hace más alta, la contracción en la dirección longitudinal también se vuelve más alta, de modo que la película se vuelve inferior en las propiedades de acabado de la contracción.

Documentos de la técnica anterior

55

Documentos de patente

Documento de patente 1: Publicación de solicitud de patente examinada japonesa n.º Hei05-33895
Documento de patente 2: Patente Japonesa n.º 5420387
Documento de patente 3: Patente Japonesa n.º 5339061

60

Sumario de la invención**Problemas a resolver por la invención.**

65

La presente invención tiene como objetivo proporcionar una película de poliéster termorretráctil que tiene la

contracción alta de calor en la dirección de la anchura, presenta una pequeña contracción por calor en la dirección longitudinal, y tiene una alta resistencia mecánica en la dirección longitudinal, propiedad de apertura de perforación favorable, y excelentes propiedades de acabado por contracción.

5 Medios para resolver el problema

La presente invención es resolver los problemas anteriores es una película de poliéster termorretráctil que satisface los siguientes requisitos (1) a (4).

- 10 (1) la película tiene una contracción por calor por agua caliente de no menos del 55 % y no más del 90 % en la dirección principal de la película cuando se sumerge en agua caliente a 98 °C durante 10 segundos;
- (2) la película tiene una contracción por calor por agua caliente de no menos del -5 % y no más del 12 % en una dirección ortogonal a la dirección principal de la película cuando se sumerge en agua caliente a 98 °C durante 10 segundos;
- 15 (3) la película tiene una diferencia en la capacidad de calor específica ΔC_p entre una temperatura más baja y más alta que la Tg de no menos de 0,1 J/(g · °C) y no más de 0,7 J/(g · °C) cuando un flujo de calor inverso se mide con un DSC modulado por temperatura; y
- (4) la película tiene una resistencia a la rotura por tracción de no menos de 70 MPa y no más de 150 MPa en la dirección ortogonal a la dirección de contracción principal de la película.

20 La diferencia en la capacidad de calor específico entre a una más baja y una temperatura superior a la Tg en el requisito (3) mencionado anteriormente es equivalente a la cantidad de amorfo convencional (amorfo móvil; amorfo completo convencional) en el que las cadenas moleculares empiezan a moverse alrededor de la Tg, aunque se describe más adelante en detalle. El amorfo móvil se puede distinguir del amorfo rígido en el que las cadenas moleculares no se mueven hasta que la temperatura se hace más alta que Tg. Los presentes inventores han encontrado que la cantidad de amorfo móvil influye en la contracción por calor, y que es importante que el amorfo móvil no se convierta en amorfo rígido tanto como sea posible o que la mayoría de los amorfos rígidos se convierta en amorfo móvil para obtener una película teniendo una alta contracción térmica y difícil de contraer en la dirección longitudinal. La presente invención se ha completado basándose en este hallazgo.

30 Es preferible que la película de poliéster termorretráctil de la presente invención tenga una tensión de contracción máxima de no menos de 2 MPa y no más de 14 MPa en la dirección de contracción principal de la película medida con aire caliente a 90 °C y una tensión de contracción de no menos del 60 % y no más del 100 % de la tensión de contracción máxima 30 segundos después del inicio de la medición. Es preferible que la película de poliéster termorretráctil de la presente invención tenga una resistencia al desgarro en ángulo recto por unidad de espesor de no menos de 180 N/mm y no más de 350 N/mm en la dirección ortogonal a la dirección de contracción principal de la película se contrajo un 10 % en la dirección de contracción principal en agua caliente a 80 °C. La película de poliéster termorretráctil de la presente invención se estira biaxialmente en la dirección de contracción principal y en la dirección ortogonal a la dirección de contracción principal.

40 La presente invención también contiene un embalaje formado por cobre al menos una parte de una periferia exterior de un objeto a ser empacotado con una etiqueta obtenida a partir de la película de poliéster termorretráctil por encima y luego la reducción de la etiqueta en el objeto cubierto por el calor.

45 Efectos de la invención

Puesto que la película de poliéster termorretráctil de la presente invención se produce bajo las condiciones de que la cantidad de amorfo móvil que contribuye a la reducción es grande y el amorfo móvil no se convierte en amorfo rígido en el proceso de tratamiento térmico, puede proporcionarse una película termorretráctil que tenga una contracción térmica mayor que las películas convencionales.

50 Además, puesto que la película termorretráctil se somete a estiramiento biaxial longitudinal-transversal, la resistencia mecánica en la dirección longitudinal ortogonal a la dirección de la anchura es alta. Por lo tanto, la película se puede montar de manera muy eficiente en un contenedor como una botella dentro de un período de tiempo corto cuando se usa como etiqueta para una botella de PET o similar, y el acabado satisfactorio con arrugas extremadamente reducidas y una contracción insuficiente se puede exhibir cuando la película es encogida por el calor. Además, como la resistencia de la película es grande, las propiedades de procesamiento en el momento del proceso de impresión y procesamiento de tubos son buenas.

60 Además, puesto que la tensión de contracción de la película no atenúa mucho y se mantiene alta después de 30 segundos desde el inicio de la contracción, la película presenta una excelente capacidad de seguimiento a pesar de que un recipiente se expande térmicamente en el momento del calentamiento en el proceso de montaje de la etiqueta, y la etiqueta es difícil de aflojar para lograr así una buena apariencia. Además, la propiedad de apertura de la perforación cuando una etiqueta es satisfactoria, la etiqueta puede cortarse limpiamente a lo largo de las perforaciones desde el comienzo del desgarro hasta el final del desgarro cuando se abre.

Por otra parte, puesto que la película de poliéster termorretráctil de la presente invención es una película producida para ser estirada biaxialmente longitudinal y transversalmente, la película se puede producir de manera muy eficiente. Además, con respecto a la película de poliéster termorretráctil de la presente invención, la fuerza adhesiva en el momento de unir las superficies delantera y trasera (o dos superficies delantera y trasera) juntas por un disolvente es extremadamente alta, y la película puede ser adecuada utilizado para varias etiquetas de tapa y similares, incluida una etiqueta para una botella de PET y similares.

Un embalaje empaquetado con una etiqueta obtenida a partir de la película de poliéster termorretráctil de la presente invención tiene un aspecto hermoso.

Breve descripción de los dibujos

La figura 1 muestra el diagrama de flujo de calor inverso de la película en el Ejemplo 1, medido por el DSC modulado por temperatura.

La figura 2 es una ilustración explicativa que muestra la forma de una muestra de prueba para medir la resistencia al desgarro en ángulo recto.

La figura 3 muestra las curvas de tensión de contracción de las películas en el Ejemplo 1 y el Ejemplo Comparativo 1.

Modo de llevar a cabo la invención

Como se describe en los documentos de patente 2 y 3, los presentes inventores han encontrado que, con el fin de obtener una película de poliéster termorretráctil que tiene alta resistencia mecánica en la dirección longitudinal y favorable propiedad de perforación de orificios, es necesario que "moléculas no contribuyeron a la fuerza de contracción mientras se orientaba en la dirección longitudinal» están presentes en una película. Como resultado, se adopta un método para estirar en la dirección de la anchura después de estirar en la dirección longitudinal de la película (dirección longitudinal), el llamado método de estirado transversal longitudinal. En el método de estirado transversal longitudinal, se realiza un tratamiento térmico intermedio antes del estirado en la dirección de la anchura para relajar la fuerza de contracción en la dirección longitudinal después del estirado en la dirección longitudinal.

Una de las técnicas para la obtención de películas más altamente retráctiles es un medio de aumentar la cantidad de un componente monómero (en adelante referido simplemente como componente amorfo) que constituye una unidad capaz de formar amorfo en una película. Con respecto a la película obtenida por un método de estirado uniaxial transversal convencional, se ha encontrado que cuando se incrementa la cantidad del componente amorfo, la contracción aumenta en función de la cantidad aumentada. Sin embargo, se ha descubierto que, con respecto a la película obtenida por el método de estirado transversal longitudinal encontrado por los presentes inventores, aunque la cantidad del componente amorfo aumenta, la contracción no aumenta en correspondencia con la cantidad aumentada. Una mayor cantidad adicional del componente amorfo conduce a una gran irregularidad en el espesor, causando un deterioro en la productividad.

Los presentes inventores han estudiado adicionalmente y luego descubierto que hay poca correlación entre la cristalinidad y la contracción por calor, o entre el calor de fusión y el calor de contracción. A partir de estos hallazgos, los presentes inventores han considerado que el poliéster no se separa en dos fases de una fase cristalina y una fase amorfa, sino que se separa en tres fases de una fase cristalina, una fase amorfa móvil y una fase amorfa rígida.

El amorfo rígido es en un estado intermedio entre el cristal y el amorfo móvil (convencional completo amorfo), en la que el movimiento molecular se congela incluso a una temperatura de transición vítrea (T_g) o superior, y está en un estado fluido a una temperatura superior a la T_g (por ejemplo, Minoru Todoki, "DSC (3) -Transición vítrea de polímeros-", Sociedad de Ciencia y Tecnología de Fibra de Japón (Sen'i To Kogyo), Vol. 65, n.º10 (2009)). La cantidad de amorfo rígido (relación) se expresa mediante la expresión, 100 % de cantidad de amorfo de cristalinidad móvil.

Cuando se estudió la relación entre la cantidad de amorfo móvil y la contracción por calor, los presentes inventores han descubierto que estas dos se correlacionan entre sí. Además, cuando se miden las cantidades de amorfos móviles en una hoja no estirada, una película después del estirado longitudinal, una película después del tratamiento térmico final y similares, los presentes inventores han considerado que, de las películas después del estirado longitudinal y el tratamiento térmico intermedio, una película en la que la cantidad de amorfo móvil se reduce en gran medida en comparación con la película no estirada no presenta una alta contracción térmica y el amorfo móvil se convierte en amorfo rígido.

Por lo tanto, teniendo en cuenta las condiciones de estiramiento longitudinal o tratamiento térmico intermedio, y las condiciones de relajación en la dirección longitudinal, los presentes inventores han continuado el estudio para encontrar un componente amorfo en el que la relación de conversión de amorfo móvil al amorfo rígido bajo un proceso de estirado o tratamiento térmico es pequeña, y la cantidad de conversión de amorfo rígido a amorfo móvil bajo tratamiento de relajación en el proceso de estiramiento o similar es grande. La presente invención se ha completado basándose en este hallazgo. La cantidad de amorfo móvil se puede obtener a partir de la diferencia en

la capacidad de calor específica ΔC_p entre una temperatura más baja y más alta que la T_g cuando se mide un flujo de calor inverso con un DSC modulado en temperatura. El método de medición detallado se describirá más adelante.

5 El poliéster utilizado en la presente invención es un poliéster cuyo componente principal es la unidad de tereftalato de etileno. A saber, contiene 50 % en moles o más, preferiblemente 60 % en moles o más, y además preferiblemente 70 % en moles o más de unidad de tereftalato de etileno, siendo las unidades constitutivas totales del poliéster el 100 % en moles.

10 Otros componentes ácidos dicarboxílicos constituyentes del poliéster de la presente invención pueden incluir ácidos dicarboxílicos aromáticos tales como ácido isoftálico, ácido orto-ftálico, y ácido 2,6-naftalenodicarboxílico; ácidos dicarboxílicos alifáticos tales como ácido adípico, ácido azelaico, ácido sebácico y ácido decanodicarboxílico; y ácido dicarboxílico alicíclico tal como ácido 1,4 - ciclohexanodicarboxílico. De estos, los ejemplos del monómero amorfo que puede ser un componente amorfo que tiene una pequeña proporción de conversión de amorfo móvil a amorfo rígido o un componente amorfo que tiene una gran proporción de conversión de amorfo rígido a amorfo móvil incluyen ácido isoftálico, ácido orto-ftálico, y similares.

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

Los componentes de diol que constituyen el poliéster incluyen dioles alifáticos tales como etilenglicol, 1,3-propanodiol, 2,2-dietil-1,3-propanodiol, 2-n-butil-2-etil-1,3-propanodiol, 2,2-isopropil-1,3-propanodiol, 2,2-di-n-butil-1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, neopentilglicol y hexanodiol; dioles alicíclicos tales como 1,4-ciclohexanodimetanol; y dioles aromáticos como el bisfenol A.

De estos, como un componente amorfo que tiene una pequeña relación de conversión de amorfo móvil al amorfo rígido o un componente amorfo que tiene una gran proporción de conversión de amorfo rígido a amorfos móviles, dioles cíclicos tales como 1,4-ciclohexanodimetanol y dioles se usan preferiblemente de 3 a 6 átomos de carbono (por ejemplo, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, neopentilglicol, hexanodiol, etc.). En particular, cuando se usa 1,4-butanodiol o neopentilglicol, se puede obtener fácilmente un poliéster que satisface los requisitos de la presente invención.

Además, el poliéster utilizado para la película de poliéster termorretráctil de la presente invención tiene preferiblemente 17 % en moles o más de la suma de un componente amorfo en 100 % en moles del componente de alcohol polihidroxiológico y en 100 % en moles de la componente de ácido carboxílico polibásico (es decir, en 200 % en moles del total) en la resina de poliéster total, más preferiblemente 18 % en moles o más, aún más preferiblemente 19 % en moles o más, y particularmente preferiblemente 20 % en moles o más. El límite superior del total de componentes amorfos no está particularmente limitado, pero es preferible 30 % en moles o más. Cuando la cantidad de componentes amorfos se ajusta dentro del rango mencionado anteriormente, se obtiene un poliéster que tiene un punto de transición vítrea (T_g) que se ajusta a 60 a 80 °C.

En un poliéster utilizado en la película de poliéster termorretráctil de la presente invención, es preferible que no contenga dioles que tienen 8 o más átomos de carbono (por ejemplo, octanodiol etc.) o alcoholes polivalentes de trifuncionales o más (por ejemplo, trimetilolpropano, trimetiloletano, glicerina, diglicerina, etc.). Una película de poliéster termorretráctil obtenida usando un poliéster que contiene estos dioles o estos alcoholes polihidricos es difícil de lograr una alta contracción necesaria. Además, en un poliéster usado en la película de poliéster termorretráctil de la presente invención, también es preferible no contener dietilenglicol, trietilenglicol o polietilenglicol.

A una resina para formar la película de poliéster termorretráctil de la presente invención, de acuerdo con las necesidades, se pueden añadir diversos aditivos, tales como ceras, un antioxidante, un agente antiestático, un agente de cristal-nucleación, un agente reductor de la viscosidad, un estabilizador térmico, un pigmento para colorear, un agente de protección del color y un absorbente de rayos ultravioleta.

Mediante la adición de partículas finas como lubricante a una resina para formar la película de poliéster termorretráctil de la presente invención, es preferible hacer mejor la trabajabilidad (deslizamiento) de la película. Las partículas finas pueden seleccionarse arbitrariamente, por ejemplo, como partículas finas inorgánicas, sílice, alúmina, dióxido de titanio, carbonato de calcio, caolín, sulfato de bario y similares. Como partículas finas orgánicas, por ejemplo, pueden enumerarse una partícula de resina acrílica, una partícula de resina de melamina, una partícula de resina de silicona, una partícula de poliestireno reticulado y similares. El diámetro promedio de partícula de las partículas finas está en un rango de 0,05 a 3,0 μm (cuando se mide con un contador de cuchillas), y puede seleccionarse adecuadamente según las necesidades.

Como método para componer las partículas descritas anteriormente en una resina para formar la película de poliéster termorretráctil, por ejemplo, pueden ser añadidos en una etapa arbitraria en la producción de la resina de

poliéster, pero se añaden preferiblemente en una etapa de la esterificación, o en una etapa antes del inicio de la reacción de policondensación y después de completar la reacción de intercambio de éster en forma de suspensión dispersada en etilenglicol, etc., seguido de la reacción de policondensación. Además, también se lleva a cabo preferiblemente mediante un método en el que la mezcla de partículas dispersadas en etilenglicol, agua o similares y las materias primas de resina de poliéster se mezclan utilizando un extrusor amasado con un orificio de ventilación, o un método en el que las partículas secas y las partículas crudas se mezclan. Los materiales de resina de poliéster se mezclan utilizando una extrusora amasadora.

También es posible llevar a cabo tratamiento de corona, tratamiento de revestimiento, el tratamiento de cuadros, etc. en la película de poliéster termorretráctil de la presente invención con el fin de mejorar la adhesividad de superficie de la película.

A continuación, se describirán las propiedades de la película de poliéster termorretráctil de la presente invención. Con respecto a la película de poliéster termorretráctil de la presente invención, la contracción térmica en la dirección de la anchura (la dirección de contracción principal) de la película se calcula a partir de las longitudes antes y después de la contracción obtenida sumergiendo la película en un estado sin carga en agua caliente de 98 °C durante 10 segundos e inmediatamente sumergir la película en agua de 25 °C ± 0,5 °C durante 10 segundos de acuerdo con la Ecuación 1 no es inferior al 55 % ni superior al 90 %.

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

Cuando la contracción de calor por agua caliente en la dirección de la anchura a 98 °C es menor que 55%, la demanda de la película encogible alta que cubre todo el contenedor (la llamada etiqueta completa) no puede ser satisfecho, así como la cantidad de contracción es pequeña. Por lo tanto, las deformaciones, la contracción insuficiente, las arrugas, la holgura y similares se generan en una etiqueta después de la contracción térmica en el caso de que se utilicen como etiquetas. La contracción por calor del agua caliente a 98 °C es preferiblemente del 65 % o más, y más preferiblemente del 75 % o más. Dado que el grado de demanda de la película que tiene una contracción térmica de agua caliente en la dirección de la anchura a 98 °C es superior al 90 % es bajo, el límite superior de la contracción térmica de agua caliente se establece en el 90 %.

Además, con respecto a la película de poliéster termorretráctil de la presente invención, la contracción por calor por agua caliente a 98 °C en la dirección longitudinal (la dirección ortogonal a la dirección de contracción principal) de la película cuando se mide en la misma manera que la anterior es preferiblemente no menos de -5 % y no más de 12 %. Si la contracción térmica por agua caliente en la dirección longitudinal a 98 °C es menor que -5%, la película se extiende excesivamente por calentamiento, de modo que no se prefiere porque en el momento de ser usada como etiqueta para una botella, no se puede lograr una apariencia de contracción satisfactoria. Por el contrario, si la contracción térmica por agua caliente en la dirección longitudinal a 98 °C es superior al 12 %, la etiqueta después de la contracción térmica se acorta (la altura de la etiqueta se reduce), por lo que no se prefiere como una etiqueta completa porque el área de la etiqueta se vuelve más pequeña y no se prefiere porque las deformaciones se generan fácilmente en la etiqueta después de la contracción por calor. El límite superior de la contracción por calor del agua caliente en la dirección longitudinal a 98 °C es preferiblemente del 10 % o menos, más preferiblemente del 7 % o menos, más preferiblemente del 3 % o menos, particularmente preferiblemente del 0 % o menos, y lo más preferiblemente menos de 0 %.

En los Documentos de patente 2 y 3, la contracción en la dirección longitudinal se ha ajustado a 0 % o más (en el ejemplo, 4 % en el mínimo), 12 % o menos, o 15 % o menos mediante el control de la temperatura de tratamiento por calor intermedio y las condiciones de relajación en la dirección longitudinal. Es decir, dado que la película se estira en la dirección longitudinal de acuerdo con los métodos descritos en estos documentos, ha sido extremadamente difícil hacer que la fuerza de contracción térmica por agua caliente en la dirección longitudinal sea inferior a cero. Esto se debe a que cuando una película después del estirado longitudinal se somete a un estirado en la dirección de la anchura, también se aplica una fuerza de estrechamiento en la dirección longitudinal bajo una tensión de estirado transversal, de modo que la película también se contrae un poco en la dirección longitudinal. Luego, los presentes inventores han aumentado con éxito la cantidad de amorfo móvil ajustando más apropiadamente la temperatura de tratamiento térmico intermedio y la relación de relajación en la dirección longitudinal. Dado que el amorfo móvil es totalmente amorfo, cuanto más amorfo está presente, menor será la tensión del estrechamiento en el momento del estiramiento transversal, lo que permite que la contracción en la dirección longitudinal sea menor. De acuerdo con la presente invención, se considera que una película que tiene una contracción en la dirección longitudinal por debajo de cero puede proporcionarse aumentando la cantidad de amorfo móvil, incluso aunque la película esté estirada en la dirección longitudinal.

Con respecto a la película de poliéster termorretráctil de la presente invención, la diferencia en la capacidad específica de calor ΔC_p (equivalente a la cantidad de amorfo móvil) entre en una temperatura inferior y una superior a la Tg cuando se mide un flujo de calor inverso con una temperatura modulada, el DSC no debe ser inferior a 0,1 J/(g · °C) y no superior a 0,7 J/(g · °C). Como se muestra en la figura 1, con respecto a una muestra de película, cuando se mide un flujo de calor inverso con un DSC modulado por temperatura. La línea de base se desplaza a

una temperatura equivalente a la T_g . La diferencia de los valores entre antes y después del desplazamiento se conoce como una diferencia en la capacidad de calor específica ΔC_p , y es equivalente a la cantidad de amorfo móvil. Si el ΔC_p es menor que $0.1 \text{ J}/(\text{g} \cdot ^\circ\text{C})$, la cantidad de amorfo móvil es pequeña, lo que no logra una alta contracción por calor. El C_p es, por lo tanto, preferiblemente $0,15 \text{ J}/(\text{g} \cdot ^\circ\text{C})$ o más, y más preferiblemente $0,2 \text{ J}/(\text{g} \cdot ^\circ\text{C})$ o más. Aunque el ΔC_p puede exceder de $0,7 \text{ J}/(\text{g} \cdot ^\circ\text{C})$, alrededor de $0,7 \text{ J}/(\text{g} \cdot ^\circ\text{C})$ es el límite superior en el método de formación de película para estirar biaxialmente una película de forma amplia y transversal según la presente invención.

En la película de poliéster termorretráctil de la presente invención, resistencia a la rotura a la tracción en la dirección longitudinal es preferentemente 70 MPa o más y 150 MPa o menos. La medición de la resistencia a la rotura por tracción se realiza mediante un método descrito en los ejemplos. Cuando la resistencia a la rotura por tracción en la dirección longitudinal es inferior a 70 MPa , no es preferible porque la "rigidez" se debilita cuando se fija en una botella, etc., como una etiqueta. Además, de acuerdo con el método de estirado de la presente invención, es difícil que la resistencia a la rotura por tracción exceda de 150 MPa . La resistencia a la rotura por tracción es más preferiblemente de 90 MPa o más, y más preferiblemente de 110 MPa o más. La resistencia a la rotura por tracción en la dirección longitudinal no puede estar dentro del rango mencionado anteriormente a menos que se lleve a cabo el proceso de estirado longitudinal.

Con respecto a la película de poliéster termorretráctil de acuerdo con la presente invención, la tensión de contracción en la dirección longitudinal medida en el aire caliente de 90°C no es preferiblemente menor que 2 MPa y no más de 14 MPa , y la tensión de contracción después de 30 segundos desde el inicio de la medición es preferiblemente no menos del 60 % y no más del 100 % en relación con la tensión de contracción máxima. A este respecto, la medición de la tensión de contracción se realiza mediante un método descrito en los ejemplos.

Si la tensión máxima de contracción a 90°C en la dirección de la anchura de la película es inferior a 2 MPa , no es preferida porque en el momento de ser usada como una etiqueta para una botella, la etiqueta se afloja y no puede estar en contacto con la botella. La tensión de contracción máxima a 90°C es más preferiblemente no menor que 4 MPa y más preferiblemente no menor que 5 MPa . Por el contrario, cuando la tensión de contracción máxima a 90°C no es inferior a 14 MPa , no se prefiere porque las deformaciones se generan fácilmente en la etiqueta después de la contracción por calor. La tensión máxima de contracción a 90°C es más preferiblemente no mayor que $13,5 \text{ MPa}$ y más preferiblemente no mayor que 13 MPa .

La tensión de contracción a 90°C en la dirección longitudinal de la película después de 30 segundos desde el inicio de la medición es preferiblemente no menor que 60 % y no más del 100 % con respecto a la tensión de contracción máxima por encima. Es decir, la película de poliéster termorretráctil de la presente invención presenta propiedades específicas de contracción térmica, de manera que la tensión de contracción casi comparable a la tensión máxima de contracción térmica se desarrolla incluso después de 30 segundos desde el inicio de la contracción por calor. Para evitar una situación tal que al momento de cubrir una botella con una etiqueta y contraer la etiqueta por calentamiento, la capacidad de seguimiento de la etiqueta se torna deficiente en el caso de que se permita que la botella se expanda por calentamiento y la etiqueta se afloje cuando la temperatura de la botella se reduce después de la contracción y luego se elimina la expansión térmica, la tensión de contracción después de 30 segundos/tensión máxima de contracción (en adelante, la relación de tensión) de la película de poliéster contraíble es preferiblemente inferior al 60 %. La relación de tensión es más preferiblemente no menor que 75%, más preferiblemente no menor que 80%, y especialmente preferiblemente no menor que 90 %. Aunque se prefiere una relación de tensión más alta porque la capacidad de seguimiento se mejora más, es improbable que la tensión de contracción después de 30 segundos desde el inicio de la medición exceda la tensión de contracción máxima, y por lo tanto su límite superior sea del 100 %.

En la película de poliéster termorretráctil de la presente invención, cuando la resistencia al desgarro en ángulo recto por unidad de espesor en la dirección longitudinal después de haber sido reducido en un 10 % en la dirección transversal en agua caliente a 80°C , la resistencia al desgarro en ángulo recto por unidad de grosor en la dirección longitudinal es preferible 180 N/mm o más y 350 N/mm o menos. La medición de la resistencia al desgarro en ángulo recto se realiza mediante un método descrito en los ejemplos.

Cuando la resistencia al desgarro en ángulo recto es de menos de 180 N/mm , una situación en la que la película se rasga fácilmente por un impacto tal como una caída durante el transporte ha podido ser causada cuando la película se utiliza como una etiqueta, por lo que el caso no se prefiere. Para evitar que tenga una propiedad de corte deficiente (facilidad de desgarro) en una etapa temprana de desgarro de una etiqueta, la resistencia al desgarro en ángulo recto es preferiblemente de 350 N/mm o menos. La resistencia al desgarro en ángulo recto es más preferiblemente de 250 N/mm o más, más preferiblemente de 280 N/mm o más. La resistencia al desgarro en ángulo recto es más preferiblemente de 330 N/mm o menos.

El espesor de la película de poliéster termorretráctil de la presente invención no está particularmente limitado, pero $10 \mu\text{m}$ o más y $70 \mu\text{m}$ o menos es preferible. La película de poliéster termorretráctil de la presente invención tiene preferiblemente un valor de turbidez del 2 % o más y del 13 % o menos. Cuando el valor de turbidez supera el 13%, no es preferible porque la transparencia se vuelve mala, por lo que existe la posibilidad de que la apariencia se

vuelva mala en la producción de una etiqueta. Además, el valor de turbidez es más preferiblemente del 11 % o menos, y particularmente preferiblemente del 9 % o menos. Además, cuanto menor sea el valor de turbidez, mejor, pero el límite inferior es de aproximadamente el 2 % de las consideraciones de que se puede agregar una cantidad predeterminada de un lubricante a la película para proporcionar el deslizamiento necesario para el uso práctico o similar.

En un método para producir la película de poliéster termorretráctil de la presente invención, la materia prima de poliéster anterior en estado fundido es extruida por un extrusor para formar una película no estirada, y la película no estirada se estira biaxialmente por un método predeterminado que se muestra a continuación y es termotratada. A este respecto, el poliéster puede obtenerse permitiendo que el componente de ácido dicarboxílico adecuado y el componente de diol mencionados anteriormente se sometan a una policondensación por un método conocido. Además, por lo general, se mezclan dos o más tipos de poliésteres en forma de chip para utilizarlos como materias primas.

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

A continuación, la resina fundida en forma de hoja después de la extrusión se enfría rápidamente para ser capaz de obtener una película no estirada. Como método para apagar la resina fundida, se puede adoptar adecuadamente un método en el que una resina fundida se moldea en un tambor rotatorio a partir de una matriz y se solidifica para obtener una lámina de resina sustancialmente sin orientar.

La película no estirada obtenida se estira en la dirección longitudinal bajo una condición predeterminada como se describe a continuación, y la película estirada longitudinalmente después es recocida, y después se inactiva y se trata térmicamente a continuación una vez, la película después del tratamiento térmico se enfría en una condición predeterminada, y luego se estira en la dirección de la anchura bajo una condición predeterminada, y se trata térmicamente una vez más, obteniendo así una película de poliéster termorretráctil de la presente invención. A continuación, se describe en detalle un proceso de formación de película preferible para obtener una película de poliéster termorretráctil de la presente invención considerando la diferencia con el proceso de formación de película de la película de poliéster contraible convencional.

Método para producir la película de poliéster termorretráctil

La película de poliéster termorretráctil de la presente invención está formada por los siguientes procedimientos.

- (1) Control de la condición de estirado longitudinal
- (2) Tratamiento térmico intermedio después del estirado longitudinal.
- (3) Enfriamiento natural entre el tratamiento térmico intermedio y el estirado transversal (cierre de calentamiento)
- (4) Enfriamiento forzado de la película después del enfriamiento natural.
- (5) Control de condición de estirado transversal.
- (6) Tratamiento térmico después del estiramiento transversal.
- (7) Durante el curso del proceso de producción mencionado anteriormente, se proporcionan al menos dos procesos en los que se permite que la película se relaje en la dirección longitudinal.

En lo sucesivo, se describirá secuencialmente cada uno de los procedimientos mencionados anteriormente.

(1) Control de la condición de estirado longitudinal

En la producción de la película de acuerdo con la presente invención mediante un método de estiramiento longitudinal-transversal, es necesario ajustar la temperatura de estirado a una temperatura no inferior a la T_g y no superior a la $T_g + 30$ °C y estirar longitudinal la película para permitir que la relación de estirado no sea inferior a 3,3 veces y no más de 4,6 veces. Con respecto al estirado longitudinal, se puede utilizar tanto el estirado de una sola etapa como el estirado de varias etapas que sea de dos o más etapas.

Cuando la temperatura de estirado es demasiado alta o el largo total relación de estiramiento se hace grande en el momento de la elaboración de una película en la dirección longitudinal, la molécula amorfa se extrae, de modo que la contracción por calor en la dirección longitudinal tiende a convertirse en grande. Además, cuando la relación de estiramiento longitudinal es demasiado grande, no se prefiere porque la cristalización orientada de la película después de que el estiramiento longitudinal progresa, el amorfo móvil se convierte en amorfo rígido, el amorfo rígido se cristaliza aún más, la rotura se genera fácilmente en el proceso de estirado transversal, y la contracción en la dirección transversal después del estirado transversal también disminuye. Por lo tanto, el límite superior de la relación de estiramiento longitudinal no es más de 4,6 veces. El límite superior de la relación de estiramiento longitudinal es más preferiblemente no más de 4,5 veces, y más preferiblemente no más de 4,4 veces. En contraste,

cuando la relación de estiramiento longitudinal es demasiado pequeña, aunque la contracción en la dirección longitudinal se reduce, no se prefiere porque el grado de orientación molecular en la dirección longitudinal se reduce, la resistencia al desgarro en ángulo recto en la dirección longitudinal se aumenta, y se reduce la resistencia a la rotura por tracción. El límite inferior de la relación de estiramiento longitudinal es preferiblemente 3,3 veces, más preferiblemente 3,4 veces, más preferiblemente 3,5 veces.

(2) Tratamiento térmico intermedio después del estirado longitudinal

Con el fin de ser moléculas térmicamente relajadas orientadas en la dirección longitudinal, después del estirado longitudinalmente, se lleva a cabo el tratamiento térmico. Después de que una película no estirada se estira de forma prolongada, bajo un estado en el que ambos bordes en la dirección de la anchura se sujetan con pinzas en un bastidor, es necesario realizar un tratamiento térmico (en adelante denominado tratamiento térmico intermedio) durante un período no inferior a 6,0 segundos y no más de 12,0 segundos a una temperatura de la $T_g + 40\text{ °C}$ o más y $T_g + 60\text{ °C}$ o menos.

La temperatura del tratamiento térmico intermedio es más preferentemente no inferior a la $T_g + 41\text{ °C}$, más preferiblemente no inferior a la $T_g + 42\text{ °C}$, más preferiblemente no superior a la $T_g + 58\text{ °C}$, y aún más preferiblemente no mayor de la $T_g + 56\text{ °C}$. Cuando la temperatura del tratamiento térmico intermedio es excesivamente alta, las cadenas moleculares orientadas por el estirado longitudinal se convierten en un cristal, de modo que la película no logra obtener una contracción de alta temperatura después del estirado transversal. Por otro lado, es necesario que el tiempo para el tratamiento térmico intermedio se ajuste adecuadamente dentro de un rango de no menos de 6,0 segundos y no más de 12,0 segundos, dependiendo de la composición de las materias primas. En el tratamiento térmico intermedio, la cantidad de calor que se le da a la película es importante, y cuando la temperatura del tratamiento térmico intermedio es baja, se requiere un período prolongado del tratamiento térmico intermedio. Sin embargo, dado que las instalaciones se vuelven más gigantescas cuando el tiempo de tratamiento para el tratamiento térmico intermedio es demasiado largo, se prefiere ajustar adecuadamente el proceso mediante la modificación de la temperatura y el tiempo de tratamiento.

Mediante el establecimiento de la temperatura del tratamiento por calor intermedio a ser no inferior a la $T_g + 40\text{ °C}$, el grado de orientación molecular en la dirección longitudinal aumentado en cierta medida se puede mantener, y por lo tanto, es posible mantener la tracción resistencia a la rotura en la dirección longitudinal alta mientras se mantiene baja la resistencia al desgarro en ángulo recto. Por el contrario, al controlar la temperatura del tratamiento térmico intermedio dentro de un rango no superior a la $T_g + 60\text{ °C}$, es posible suprimir la cristalización de la película y disminuir la contracción en la dirección longitudinal, no por cristalización sino por conversión del amorfo móvil al amorfo rígido. El cristal se encuentra en un estado de orientación extremadamente fuertemente restringida en el que las cadenas moleculares se pliegan, de modo que una vez que la película se cristaliza, la cantidad de cristal no disminuye incluso si el método de estirado se cambia más adelante. Sin embargo, el amorfo rígido se encuentra en un estado de orientación ligeramente restringida en comparación con el cristal, de modo que el estado puede convertirse de amorfo rígido a amorfo móvil por relajación en el proceso de estirado subsiguiente y similares. Por este motivo, al ajustar la temperatura del tratamiento térmico intermedio dentro de un rango no superior a la $T_g + 60\text{ °C}$, es posible suprimir la cristalización de la película para aumentar la contracción en la dirección de la anchura. Además, al controlar la temperatura del tratamiento térmico intermedio dentro de un rango no superior a la $T_g + 60\text{ °C}$, es posible suprimir la cristalización de la capa superficial de la película para mantener alta la resistencia adhesiva del solvente y, además, también es posible reducir la irregularidad de espesor en la dirección longitudinal.

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

En la producción de una película por el método de estiramiento longitudinal-transversal en la presente invención, es necesario llevar a cabo el tratamiento de calor intermedio después de estiramiento longitudinal, sin embargo, después de que el estiramiento longitudinal y el tratamiento térmico intermedio, es necesario pasar la película a través de una zona intermedia donde no se realiza ninguna operación de calentamiento de forma activa durante 0,5 segundos o más y 3,0 segundos o menos. Es decir, es preferible que se proporcione una zona intermedia delante de una zona de estirado transversal de un bastidor para el estirado transversal, una película después del estirado longitudinal y el tratamiento térmico intermedio se introduce en el bastidor y se pasa a través de la zona intermedia durante un tiempo predeterminado, y luego se realiza el estirado transversal. Además, en la zona intermedia, cuando una tira de papel se cuelga hacia abajo sin pasar una película, una corriente asociada acompañada por el movimiento de la película y el aire caliente de la zona de enfriamiento se apagan de manera tal que la tira de papel cuelga casi por completo en la dirección vertical. Cuando el tiempo para pasar a través de la zona intermedia es inferior a 0,5 segundos, no es preferible porque el estirado transversal se convierte en un estirado de alta temperatura, y la contracción en la dirección transversal no se puede aumentar lo suficiente. A la inversa, 3,0 segundos es el tiempo suficiente para pasar por la zona intermedia, y aunque se establezca un tiempo más largo que eso, dará lugar a una innecesaria cantidad de equipo, lo que no es preferible. El límite inferior del tiempo para pasar a través de la zona intermedia es preferiblemente de 0,7 segundos o más, y más preferiblemente de 0,9 segundos o más. Además, el límite superior del tiempo para pasar a través de la zona intermedia es preferiblemente de 2,8 segundos o menos, y más preferiblemente de 2,6 segundos o menos.

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

En la producción de una película por el método de estiramiento longitudinal-transversal en la presente invención, la película de forma natural enfriado no está transversalmente estirado como es, pero es necesario que la temperatura de la película está enfriamiento forzado activamente para ser T_g o Más y $T_g + 40$ °C o menos. Al realizar dicho tratamiento de enfriamiento forzado, es posible obtener una película con propiedades de apertura de perforación favorables como una etiqueta. Además, la temperatura de la película después del enfriamiento forzado es más preferiblemente no menor que $T_g + 2$ °C, aún más preferiblemente no menor que $T_g + 4$ °C, más preferiblemente no mayor que $T_g + 35$ °C, y aún más preferiblemente no mayor que $T_g + 30$ °C.

En enfriar forzosamente una película, cuando la temperatura de la película después de enfriamiento forzado se mantiene superior a la $T_g + 40$ °C, la contracción en la dirección de la anchura de la película se vuelve baja y la propiedad de contracción se hace insuficiente como una etiqueta, pero mediante el control de la temperatura de la película después de enfriarse forzosamente a la $T_g + 40$ °C o menos, es posible mantener alta la contracción en la dirección de la anchura de la película. Además, si la temperatura de la película después del enfriamiento forzado continúa excediendo $T_g + 40$ °C, la tensión del estirado transversal realizada después del enfriamiento se hace pequeña, la tensión de contracción en la dirección de la anchura se vuelve pequeña, y la capacidad de seguimiento de la película a una botella se vuelve pobre. Al enfriar de manera forzada una temperatura de la película después de enfriamiento para que sea de la $T_g + 40$ °C o menos, es posible mantener la tensión de contracción en la dirección de la anchura.

Además, en el enfriamiento de manera forzada la película, si la temperatura de la película después de enfriamiento forzado mantiene superior a la $T_g + 40$ °C, la tensión de estiramiento transversal lleva a cabo después de enfriar se hace pequeña, y la irregularidad del espesor en la dirección de la anchura tiende para volverse grande, pero al enfriar forzosamente una temperatura de la película después de enfriarse para que sea de la $T_g + 40$ °C o menos, es posible aumentar la tensión del estirado transversal realizado después del enfriamiento y reducir la irregularidad del espesor en la dirección de la anchura.

(5) Control de Condición de Estirado Transversal

El estiramiento transversal se lleva a cabo tal que la relación se convierte en 3 veces o más y 7 veces o menos a la $T_g + 10$ °C o más y $T_g + 40$ °C o menos, en un estado que ambos bordes en la dirección de la anchura se sujetan por pinzas en un bastidor. Al realizar el estirado transversal en tal condición predeterminada, es posible orientar las moléculas en la dirección de la anchura para mostrar una gran fuerza de contracción en la dirección de la anchura, y es posible obtener una película con una buena propiedad de apertura de perforación como una etiqueta. La temperatura de estiramiento transversal es más preferiblemente $T_g + 13$ °C o más, más preferiblemente aún $T_g + 16$ °C o más, más preferiblemente $T_g + 37$ °C o menos, y más preferiblemente $T_g + 34$ °C o menos. Por otro lado, la relación de estirado transversal es preferiblemente 3,5 veces o más, más preferiblemente 4 veces o más, preferiblemente 6,5 veces o menos, y más preferiblemente 6 veces o menos.

La contracción en la dirección longitudinal se intensifica y la contracción en la dirección de la anchura se reduce fácilmente cuando la temperatura de estirado es superior a la $T_g + 40$ °C en el momento de la elaboración de una película en la dirección transversal. Sin embargo, es preferible que la temperatura de extracción se controle dentro de un rango no superior a la $T_g + 40$ °C porque es fácil suprimir la contracción en la dirección longitudinal baja y mantener la contracción en la dirección de la anchura alta. Además, la tensión del estirado transversal realizado después del enfriamiento se hace pequeño, y la irregularidad del grosor en la dirección de la anchura tiende a aumentar cuando la temperatura del estirado es superior a la $T_g + 40$ °C. Sin embargo, al controlar la temperatura de estirado dentro de un rango no superior a la $T_g + 40$ °C, es posible aumentar la tensión del estiramiento transversal realizado después del enfriamiento y reducir la irregularidad del espesor en la dirección de la anchura.

Por otro lado, si la temperatura de estirado es inferior a la $T_g + 10$ °C, no se prefiere debido a que la orientación molecular a la dirección de la anchura se vuelve excesivamente alta, de modo que la rotura tiende a ocurrir en el estiramiento transversal, y además porque los huecos dentro de la película aumentan, de modo que la neblina de la película se hace grande.

(6) Tratamiento térmico después del estirado transversal (Tratamiento térmico final)

Es necesario que la película después de estiramiento transversal se somete finalmente a un tratamiento térmico durante un período de no menos de 1 segundo y no más de 9 segundos a una temperatura no inferior a la T_g y no superior a la $T_g + 50$ °C en un estado en el que ambos bordes en la dirección de la anchura se sujetan con pinzas en un bastidor. Si la temperatura del tratamiento térmico es superior a la $T_g + 50$ °C, no se prefiere porque el amorfo móvil se reduce, la contracción en la dirección de la anchura disminuye y la contracción térmica a 98 °C es inferior al 55 %. Además, cuando la temperatura del tratamiento térmico es inferior a la T_g , no se prefiere porque no se permite que la película se relaje lo suficiente en la dirección de la anchura y el grado de contracción en la dirección de la anchura (la llamada contracción natural) aumenta con el lapso de tiempo en el momento de permitir que un producto final se almacene en condiciones normales de temperatura. Además, aunque es preferible que el tiempo de

tratamiento térmico se establezca el mayor tiempo posible, las instalaciones se vuelven más gigantescas cuando el tiempo de tratamiento es demasiado largo y, por lo tanto, se prefiere que el tiempo de tratamiento se establezca en no más de 9 segundos.

5 (7) Proceso de Relajación en la Dirección Longitudinal

Con el fin de aumentar el amorfo móvil y bajar la contracción en la dirección longitudinal, es preferible para relajarse térmicamente moléculas orientadas en la dirección longitudinal por estiramiento longitudinal. Hay un inconveniente de que cuando la tensión de contracción residual en la dirección longitudinal de la película después del estiramiento longitudinal es grande, la contracción por calor del agua caliente en la dirección longitudinal de la película después del estiramiento transversal aumenta para deteriorar así las propiedades de acabado de la contracción. Si bien el tratamiento térmico en el proceso de estirado transversal es efectivo para reducir la contracción térmica por agua caliente en la dirección longitudinal de la película, la relajación por calor solo aumenta un cristal en la película, por lo que no es adecuado realizar la contracción en la dirección de la anchura superior.

15 Como resultado de los estudios, los presentes inventores han encontrado que un mayor amorfo que se convierte de amorfo móvil al amorfo rígido por estirado o tratamiento térmico se puede convertir de amorfo rígido a amorfo móvil por relajación. Por lo tanto, estirar en la dirección longitudinal y luego relajarse en la dirección longitudinal es uno de los medios efectivos para realizar la contracción en la dirección de la anchura más alta y bajar la contracción en la dirección longitudinal. Además, los presentes inventores han estudiado un medio para controlar la resistencia al desgarro en ángulo recto y la resistencia a la rotura por tracción, tanto en la dirección longitudinal, dando algo de amorfo rígido o cristal a las cadenas moleculares en la dirección longitudinal, aunque relajándose en la dirección longitudinal. Luego, los presentes inventores han encontrado que una película puede controlarse relajando la película en la dirección longitudinal de acuerdo con los medios que se muestran a continuación. Se desea que cualquiera de los dos procesos siguientes (i) a (iii), o todos los tres procesos se lleven a cabo.

(i) Un proceso de calentamiento de una película después de estirado longitudinalmente a una temperatura no inferior a la T_g y no superior a la $T_g + 60\text{ °C}$ y someter la película a una relajación de no menos del 10 % y no más del 50 % en la dirección longitudinal durante un período no inferior a 0,05 segundos y no superior a 5 segundos utilizando rodillos que tengan una diferencia de velocidad entre ellos. Como medio de calentamiento, se puede usar cualquiera de los rodillos de acondicionamiento de temperatura, rayos infrarrojos cercanos, rayos infrarrojos lejanos, calentadores de aire caliente y similares.

(ii) Un proceso de someter una película a una relajación de no menos del 21 % y no más del 40 % en la dirección longitudinal durante un período no menor a 0,1 segundos y no más de 12 segundos al reducir la distancia entre pinzas para agarrar opuestos entre sí en un bastidor en el proceso de tratamiento térmico intermedio.

(iii) Un proceso de someter una película a una relajación de no menos del 21 % y no más del 40 % en la dirección longitudinal durante un período no menor a 0,1 segundos y no más de 9 segundos al reducir la distancia entre pinzas para agarrar opuestos entre sí en un bastidor en el proceso de tratamiento térmico final.

40 En lo sucesivo, se describirá cada uno de los procesos.

(i) Relajación después de un estirado longitudinal

45 Es deseable calentar una película después del estiramiento longitudinal a una temperatura no inferior a la T_g y no superior a la $T_g + 60\text{ °C}$ y someter la película a una relajación de no menos del 10 % y no más del 50 % en la dirección longitudinal durante un período de no más de 0,05 segundos y no más de 5,0 segundos utilizando rodillos que tengan una diferencia de velocidad entre ellos. Cuando la temperatura es inferior a la T_g , no se prefiere porque la película después del estirado longitudinal no puede encogerse y no se puede realizar la relajación. En contraste, cuando la temperatura es más alta que $T_g + 60\text{ °C}$, no se prefiere porque la película se cristaliza y la transparencia y similares se vuelven pobres. La temperatura de la película en el momento de la relajación después del estiramiento longitudinal es más preferiblemente no más baja que $T_g + 10\text{ °C}$ y no más alta que $T_g + 55\text{ °C}$, y aún más preferiblemente no más baja que $T_g + 20\text{ °C}$ y no más alta que $T_g + 50\text{ °C}$.

55 Además, el tiempo para la realización de la relajación en la dirección longitudinal de la película después del estirado longitudinal es preferiblemente no más corto que 0,05 segundos y no más de 5 segundos. Cuando el tiempo es inferior a 0,05 segundos, no se prefiere porque la irregularidad en la relajación se genera a menos que se permita que la temperatura sea más alta que T_g , ya que el tiempo para la relajación se acorta. Además, aunque la película no tiene problemas como película cuando el tiempo de relajación es superior a 5 segundos, ya que la relajación se puede realizar a bajas temperaturas, se prefiere ajustar adecuadamente el proceso mediante la modificación de la temperatura y el tiempo desde la instalación se hacen más gigantescos. El tiempo de relajación es más preferiblemente no más corto que 0,1 segundos y no más largo que 4,5 segundos, y aún más preferiblemente no más corto que 0,5 segundos y no más largo que 4 segundos.

65 Si la relación de relajación en la dirección longitudinal de la película después del estirado longitudinal es menor que 10%, no es preferido debido a que la orientación molecular en la dirección longitudinal no es suficientemente relajada y la cantidad de conversión de amorfo rígido a amorfo móvil esta reducida. Cuando la velocidad de

relajación en la dirección longitudinal de la película después del estirado longitudinal supera el 50 %, no se prefiere porque aumenta la resistencia al desgarro en ángulo recto en la dirección longitudinal y disminuye la resistencia a la rotura por tracción en la dirección longitudinal. La tasa de relajación de la película después del estiramiento longitudinal es más preferiblemente no inferior al 15 % y no superior al 45 %, y además preferiblemente no inferior al 20 % ni superior al 40 %.

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

(ii) Relajación en el proceso de tratamiento térmico intermedio

En el proceso de tratamiento térmico intermedio, es deseable someter una película a la relajación de no menos de 21 % y no más de 40 % en la dirección longitudinal durante un período no más corto de 0,1 segundos y no más de 12 segundos reduciendo la distancia entre las pinzas para agarrar los opuestos entre sí en un bastidor. Cuando la velocidad de relajación es inferior al 21%, no se prefiere porque la orientación molecular en la dirección longitudinal no está suficientemente relajada y la cantidad de conversión de amorfo rígido a amorfo móvil se reduce. Cuando la velocidad de relajación en la dirección longitudinal de la película después del estirado longitudinal supera el 40%, no se prefiere porque aumenta la resistencia al desgarro en ángulo recto en la dirección longitudinal y disminuye la resistencia a la rotura por tracción en la dirección longitudinal. La tasa de relajación es más preferiblemente no menor que 22 %, más preferiblemente no mayor que 38 %, y más preferiblemente no mayor que 36 %.

Además, el tiempo para la realización de la relajación en la dirección longitudinal en el proceso de tratamiento térmico intermedia es preferiblemente no más corto de 0,1 segundos y no más de 12 segundos. Cuando el tiempo es inferior a 0,1 segundos, no se prefiere porque la irregularidad en la relajación se genera a menos que se permita que la temperatura sea más alta que $T_g + 40$ °C, ya que el tiempo para la relajación se acorta. Además, aunque la película no tiene problemas como película cuando el tiempo de relajación es superior a 12 segundos, se prefiere ajustar adecuadamente el proceso mediante la modificación de la temperatura y el tiempo desde que las instalaciones se hacen más gigantescas. El tiempo de relajación es más preferiblemente no más corto que 0,3 segundos y no más largo que 11 segundos, y aún más preferiblemente no más corto que 0,5 segundos y no más largo que 10 segundos.

(iii) Relajación en el proceso de tratamiento térmico final

En el proceso de tratamiento térmico final, es deseable someter una película a la relajación de no menos de 21 % y no más de 40 % en la dirección longitudinal durante un período de no más corto de 0,1 segundos y no más de 9 segundos reduciendo la distancia entre las pinzas para agarrar los opuestos entre sí en un bastidor. Cuando la velocidad de relajación es inferior al 21%, no se prefiere porque la orientación molecular en la dirección longitudinal no está suficientemente relajada y la cantidad de conversión de amorfo rígido a amorfo móvil se reduce. Cuando la velocidad de relajación en la dirección longitudinal de la película después del estirado longitudinal supera el 40%, no se prefiere porque aumenta la resistencia al desgarro en ángulo recto en la dirección longitudinal y disminuye la resistencia a la rotura por tracción en la dirección longitudinal. La tasa de relajación es más preferiblemente no menor que 22 %, más preferiblemente no mayor que 38 %, y más preferiblemente no mayor que 36 %.

Además, el tiempo para la realización de la relajación en la dirección longitudinal en el proceso de tratamiento térmico final es preferiblemente de no más corto de 0,1 segundos y no más de 9 segundos. Cuando el tiempo es inferior a 0,1 segundos, no se prefiere porque la irregularidad en la relajación se genera a menos que se permita que la temperatura sea más alta que T_g , ya que el tiempo para la relajación se acorta. Además, aunque la película no tiene problemas como película cuando el tiempo de relajación es superior a 9 segundos, se prefiere ajustar adecuadamente el proceso mediante la modificación de la temperatura y el tiempo desde que las instalaciones se hacen más gigantescas. El tiempo de relajación es más preferiblemente no más corto que 0,3 segundos y no más largo que 8 segundos, y aún más preferiblemente no más corto que 0,5 segundos y no más largo que 7 segundos.

El envase de la presente invención es un embalaje en el que una etiqueta provista de una perforación o una muesca utilizando la película de poliéster termorretráctil anterior de la presente invención está cubierta al menos en una parte de la periferia exterior de un objeto a envasar y luego se encoge por calor. El objeto que se va a empaquetar se puede ejemplificar con botellas de PET para bebidas y recipientes hechos de polietileno para champús, acondicionadores y similares, varios tipos de botellas, latas, recipientes de plástico para confitería, almuerzos y similares, cajas de papel, y similares. En general, en el caso de que una etiqueta que utiliza una película de poliéster termorretráctil se cubra en el objeto del empaque y se contraiga por calor, la etiqueta se contrae por calor en

aproximadamente un 5 a 70 % y se fija estrechamente en el embalaje. Además, una etiqueta cubierta en un objeto de empaquetado puede imprimirse o no imprimirse.

5 Un método para producir una etiqueta es la siguiente; se aplica un disolvente orgánico en el interior ligeramente desde la parte final de una superficie de una película rectangular, la película se redondea inmediatamente para apilar las partes finales y se adhiere en forma de etiqueta, o se aplica un disolvente orgánico en el interior ligeramente desde en la parte final de una superficie de una película enrollada como un rollo, la película se redondea inmediatamente para apilar las partes finales y se une en forma de tubo, que se corta en una etiqueta. Como disolvente orgánico para la unión, son preferibles los éteres cíclicos tales como 1,3-dioxolan y tetrahidrofurano.
10 Además, se pueden usar hidrocarburos aromáticos tales como benceno, tolueno, xileno y trimetilbenceno; hidrocarburos halogenados tales como cloruro de metileno y cloroformo; fenoles tales como fenol, o una mezcla de los mismos.

15 La presente solicitud reivindica el beneficio de prioridad a la solicitud de patente japonesa número 2014-75842 presentada el 1 de abril de 2014, y a la solicitud de patente japonesa número de 2015-005.593 presentada el 15 de enero de 2015.

Ejemplos

20 En lo sucesivo, la presente invención se describe con más detalle mediante ejemplos. Los métodos de evaluación de poliésteres y películas que se usan en la presente invención son los siguientes.

[Contracción por calor (contracción por calor por agua caliente)]

25 Una película se cortó en un cuadrado de 10 cm x 10 cm, tratada y contraída por calor en ningún estado de carga durante 10 segundos en agua caliente de $98\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 0,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ y luego la película se sumergió en agua a $25\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 0,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 10 segundos y se tomó del agua. Se midieron las dimensiones de la película en las direcciones longitudinal y transversal, y cada contracción por calor se obtuvo de acuerdo con la siguiente Ecuación 1. La dirección con la mayor contracción por calor se definió como una dirección de contracción principal.
30

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

[Diferencia en la capacidad de calor específica ΔC_p entre una temperatura más baja y más alta que T_g]

35 Se pesó una película 10 mg en un recipiente de aluminio hermético usando un calorímetro de barrido diferencial fr temperatura modulada (TM DSC) "Q100" (fabricado por TA Instruments), y la película pesada se sometió a un modo solo calor a una velocidad de calentamiento promedio máxima de $1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ en un ciclo de modulación de 40 segundos para obtener un flujo de calor inverso. La diferencia en la capacidad calorífica específica entre una temperatura más baja y una temperatura más alta que la T_g del flujo de calor inverso así obtenido se definió como una diferencia en la capacidad calorífica específica C_p .
40

[Tensión de contracción]

45 Se cortó una muestra de 200 mm de longitud en la dirección de contracción principal y 20 mm de anchura de una película termorretráctil y se midió la tensión de contracción utilizando una máquina de medición de resistencia y alargamiento con un horno de calentamiento (TENSILON (a marca registrada de ORIENTEC Co., LTD) fabricada por ORIENTEC Co., LTD (anteriormente Toyo Baldwin Corporation). El horno de calentamiento se calentó previamente a $90\text{ }^{\circ}\text{C}$, y la distancia entre los mandriles se estableció en 100 mm. El chorro de aire soplado en el horno de calentamiento se detuvo una vez, la puerta del horno de calentamiento se abrió, la muestra se ajustó a los mandriles, después de lo cual la puerta del horno de calentamiento se cerró rápidamente y se reinició el chorro de aire. La tensión de contracción se midió durante un período no inferior a 30 segundos, se determinó una tensión de contracción (MPa) después de 30 segundos desde el inicio de la medición, y el valor máximo obtenido durante la medición se definió como la tensión de contracción máxima (MPa). Además, la relación (porcentaje) de una tensión de contracción después de 30 segundos desde el inicio de la medición en relación con la tensión de contracción máxima se definió como la relación de tensión (%).
50
55

[Resistencia a la rotura por tracción]

60 Se preparó un espécimen de prueba con una forma de tira de 140 mm en la dirección de medición (la dirección de la anchura de la película) y 20 mm en la dirección ortogonal a la dirección de medición (la dirección longitudinal de la película). Utilizando una máquina de prueba de tracción universal "DSS-100" (fabricada por SHIMADZU CORPORATION), cada uno de los márgenes de agarre de 20 mm ubicados en ambos extremos de la muestra de prueba se fijó a un mandril (la distancia entre mandriles de 100 mm), la prueba de tracción se realizó bajo las condiciones de una temperatura atmosférica de $23\text{ }^{\circ}\text{C}$ y una velocidad de tracción de 200 mm/minuto, y la resistencia (tensión) en el momento de la rotura y la rotura se definió como la resistencia a la rotura por tracción.
65

[Fuerza de desgarro en ángulo recto]

Una película en un estado de ser previamente aflojada fue montada en un marco rectangular que tiene una longitud prescrita (es decir, se les permitió ambos extremos de la película ser agarrados por el marco). Luego, sumergiendo la película en agua caliente a 80 °C durante unos 5 segundos hasta que la película aflojada se convirtió en un estado tensado dentro del marco (hasta que se eliminó la holgura), se permitió que la película se encogiera un 10 % en la dirección de la anchura. De acuerdo con JIS K7128-3, una muestra de prueba con la forma mostrada en la figura 2 se cortó de esta película que se había permitido reducir en un 10 %. En la figura 2, una unidad de longitud es "mm" y R representa un radio. A este respecto, en el momento de cortar el espécimen de ensayo, la dirección longitudinal de la película se dirigió longitudinal de la dirección de desgarro. A continuación, se permitió que ambos extremos (en la dirección de la anchura) de la muestra de prueba se sujetaran con una máquina de prueba de tracción universal ("Autograph" fabricado por SHIMADZU CORPORATION), la prueba de tracción se realizó bajo la condición de una velocidad de tracción de 200 mm/minuto, y se midió una carga máxima en el momento de ser completamente desgarrada en la dirección longitudinal de la película. Al dividir la carga máxima por el espesor de la película, se calculó una resistencia al desgarro en ángulo recto por unidad de espesor (N/mm).

[Tensión de contracción de la etiqueta]

Por la unión de ambas partes extremas de una película termorretráctil con dioxolano, se preparó una etiqueta cilíndrica (una etiqueta en la que la dirección de contracción principal de una película termorretráctil se fijó a la dirección circunferencial). Una botella de PET de forma rectangular que tiene una capacidad de 500 ml (215 mm de circunferencia del tronco, 87 mm de longitud mínima de la parte del cuello) se cubrió con esta etiqueta, y permitió que la etiqueta se encogiera por calor a una temperatura de zona 90 °C con un tiempo de paso de 5 segundos utilizando un túnel de vapor (tipo modelo; SH-1500-L) disponible en Fuji Astec Inc., la etiqueta se montó en la botella. A este respecto, en el momento de cubrir, en la parte del cuello, se ajustó una parte con una circunferencia de 103 mm para colocarla en un extremo de la etiqueta. Para evaluar las propiedades de acabado después de la contracción, la tensión en la dirección de 360 grados en la parte superior de la etiqueta montada se midió utilizando un calibre y se determinó el valor máximo de la tensión. Los resultados fueron evaluados de acuerdo con los siguientes criterios. Cuando la parte superior de la etiqueta no fue suficiente para encogerse, se determinó la tensión en la parte inferior de la etiqueta. Excelente: deformación máxima inferior a 2,0 mm.

Bueno: deformación máxima no inferior a 2,0 mm e inferior a 3,0 mm
 Malo: deformación máxima no inferior a 3,0 mm

[Altura de la etiqueta]

En las mismas condiciones que las de la tensión de la contracción de la etiqueta se ha mencionado anteriormente, una etiqueta se montó a una botella de PET (con una altura de 170 mm). Se midió la altura de la etiqueta y se evaluaron los resultados de acuerdo con los siguientes criterios.

Excelente: La altura de la etiqueta no es inferior a 169 mm.
 Bueno: La altura de la etiqueta no es inferior a 167 mm e inferior a 169 mm.
 Pobre: La altura de la etiqueta es inferior a 167 mm.

[Encogimiento insuficiente de la etiqueta]

En las mismas condiciones que las de la tensión de la contracción de la etiqueta se ha mencionado anteriormente, una etiqueta se montó a una botella de PET. El estado de contracción de la etiqueta se evaluó de acuerdo con los siguientes criterios.

Excelente: No hay holgura entre la etiqueta montada y la botella de PET, y la etiqueta se reduce a la parte superior de la botella.
 Bueno: Hay una holgura (menos de 1 mm en la dirección de la altura de la etiqueta) entre la etiqueta y la parte del cuello de la botella de PET debido a una reducción insuficiente.
 Pobre: Hay una holgura (no menos de 1 mm en la dirección de la altura de la etiqueta) entre la etiqueta y la parte del cuello de la botella de PET debido a una reducción insuficiente.

[Arrugas de la etiqueta]

En las mismas condiciones que las de la tensión de la contracción de la etiqueta se ha mencionado anteriormente, una etiqueta se montó a una botella de PET y se evaluó el estado de aparición de arrugas de acuerdo con los siguientes criterios.

Excelente: El número de arrugas con un tamaño no inferior a 2 mm es cero.
 Bueno: El número de arrugas con un tamaño no inferior a 2 mm no es inferior a 1 ni superior a 2.
 Pobre: El número de arrugas con un tamaño no inferior a 2 mm no es inferior a 3.

[Propiedad de apertura por perforación]

5 En las mismas condiciones que las de la tensión de la contracción de la etiqueta se ha mencionado anteriormente, una etiqueta a la que las perforaciones se proporcionaron anteriormente en la dirección ortogonal a la dirección de
 10 contracción principal se montó a una botella de PET. La perforación se formó proporcionando un orificio de 1 mm de largo en intervalos de 1 mm, y se proporcionaron dos líneas de perforaciones en una anchura de 22 mm y una longitud de 185 mm en la dirección longitudinal de la etiqueta (dirección de la altura). Posteriormente, esta botella se llenó con 500 ml de agua, se enfrió a 5 °C, y las perforaciones de la etiqueta de la botella inmediatamente después de sacarla de un refrigerador se rasgaron con los dedos, y el número de botellas no se rasgó longitudinal de las
 15 perforaciones. en la dirección longitudinal o, por lo tanto, para no poder retirar la etiqueta de la botella, se contó, y se calculó una relación (%) con respecto al total de muestras de 50 como una relación defectuosa de abertura de perforación. Si la proporción de defectos de la abertura de perforación es del 20 % o menos, el resultado es aceptable para el uso práctico.

15 <Preparación de material en bruto de poliéster>

20 Se colocó el 100 % en moles de tereftalato de dimetilo (DMT) como componente de ácido dibásico y el 100 % en moles de etilenglicol (EG) como componente de glicol en un autoclave de acero inoxidable equipado con un agitador, un termómetro y un refrigerador de circulación parcial de modo que la cantidad de glicol fue 2,2 veces la cantidad de éster metílico en términos de la relación molar, y se llevó a cabo una reacción de intercambio de éster utilizando un 0,05 % en moles (basado en el componente ácido) de acetato de zinc como catalizador de intercambio de éster mientras se destila metanol generado fuera del sistema. Posteriormente, se agregó 0,025 % en moles (basado en el componente ácido) de trióxido de antimonio como un catalizador de policondensación, y se llevó a cabo una reacción de policondensación a 280 °C bajo una presión reducida de 26,6 Pa (0,2 torr) para obtener
 25 poliéster (A) teniendo una viscosidad intrínseca de 0,70 dl/g. Este poliéster es tereftalato de polietileno. En la producción del poliéster (A), se agregó SiO₂ (Silysia 266 fabricado por FUJI SILYSIA CHEMICAL LTD.) como lubricante en una proporción de 8000 ppm basada en el poliéster. Los poliésteres (A, B, C, D, E y F) mostrados en la Tabla 1 se sintetizaron mediante un proceso similar al descrito anteriormente. En la tabla, IPA es ácido isoftálico, NPG es neopentilglicol, CHDM es 1,4-ciclohexanodimetanol y BD es 1,4-butanodiol. Las viscosidades intrínsecas de los poliésteres A, B, C, D, E y F fueron de 0,70 dl/g, 0,70 dl/g, 0,73 dl/g, 0,73 dl/g, 0,70 dl/g y 0,80 dl/g, respectivamente. Cada poliéster se formó apropiadamente en un chip.

35 Las composiciones de la materia prima de poliéster utilizada en los ejemplos y los ejemplos comparativos, y las composiciones de resina y las condiciones de producción de las películas en los ejemplos y los ejemplos comparativos se muestran en las Tablas 1 y 2, respectivamente.

[Tabla 1]

Poliéster	Composición de la materia prima de poliéster (mol %)						Cantidad agregada de lubricante (ppm)
	Componente de ácido dicarboxílico		Componente alquílico polivalente				
	DMT	IPA	EG	NPG	CHDM	BD	
A	100	0	100	-	-	-	8000
B	100	0	100	-	-	-	0
C	100	0	70	30	-	-	0
D	100	0	70	-	30	-	0
E	80	20	100	-	-	-	0
F	100	0	-	-	-	100	0

[Tabla 2]

	Composici ón de resina	Cantidad de componente amino (mol %)	Tg de materia prima (°C)	Dibujo longitudinal		Proceso de relajación en sentido longitudinal		Proceso de tratamiento térmico intermedio		Presencia de zona intermedia	Temperatura de proceso de enfriamiento (°C)	Temperatura de estirado (°C)	Estrido transversal Proporción	Temperatura de tratamiento térmico final (°C)	
				Condición de estirado		Relación de relajación en el proceso de tratamiento térmico intermedio (%)		Relación de relajación en el proceso de tratamiento térmico final (%)	Temperatura (°C)						Tiempo (Seg--)
				Temperatura (°C)	Proporción	Temperatura del horno (°C)	Relación de relajación (%)								
Ejemplo 1	A/B/C/F=5; 5:80:10	24	67	78	4	95	30	28,6	0	123	8	95	5	98	
Ejemplo 2	A/B/D/F=5; 5:80:10	24	67	78	4	95	30	28,6	0	123	8	95	5	98	
Ejemplo 3	A/B/C/F/T=5; 5:5:60:20:10	22	67	78	4	105	30	28,6	0	123	8	95	5	98	
Ejemplo 4	A/B/C/F=5; 5:80:10	24	67	78	4	105	30	0	28,6	123	8	95	5	98	
Ejemplo 5	B/C/F=5; 5:90:5	27	71	78	4	105	40	0	33,3	118	8	95	5	98	
Ejemplo 6	B/C/F=5;9 0:5	27	71	78	4	105	40	0	33,3	118	8	95	6	98	
Ejemplo 7	A/B/C/F=5; 25:60:10	18	67	78	4	105	30	28,6	0	123	8	95	5	98	
Ejemplo 8	A/B/C/E=5; 5:60:30	24	75	80	4,5	100	15	24,7	21,9	120	10	95	7	98	
Ejemplo 9	A/B/C/F=5; 5:80:10	24	67	78	4	50	0	30	28,6	123	8	95	5	98	
Ejemplo comparativo 1	A/B/C/F=5; 5:80:10	24	67	Sin estirado transversal										80	
Ejemplo comparativo 2	A/B/C/F=5; 5:80:10	4	67	78	4	95	20	0	12,5	140	8	95	4	98	
Ejemplo comparativo 3	A/B/C=5:2 5:70	21	75	78	4	105	30	0	7,1	145	8	100	5	101	
Ejemplo comparativo 4	A/B/C/D=5 :25:60:10	18	67	78	4	105	0	0	0	123	8	95	5	98	

Ejemplo 1

El poliéster A, el poliéster B, el poliéster C y el poliéster F como se describió anteriormente se mezclaron en la relación en peso de 5: 5: 80: 10 y la resina mezclada se introdujo en un extrusor. La resina mezclada se fundió a 280 °C y se extruyó de una matriz en T y luego se templó enrollándola alrededor de un rodillo de metal giratorio fijado a una temperatura superficial de 30 °C. Se obtuvo una película no estirada con un espesor de 200 µm. La velocidad de despegue (velocidad de rotación del rodillo metálico) de la película no estirada en este momento fue de aproximadamente 20 m/min. La Tg de la película no estirada fue de 67 °C.

La película no estirada obtenida se introdujo en una máquina de estirado longitudinal en la que una pluralidad de rodillos se dispuso de forma continua, mediante el uso de la diferencia de velocidad de rotación entre los rodillos, la película fue estirada 4 veces en la dirección longitudinal a 78 °C.

La película inmediatamente después del estiramiento longitudinal se pasó a través de un horno de calentamiento. El interior del horno de calentamiento se calentó por medio de un calentador de aire caliente, y la temperatura preestablecida se ajustó a 95 °C. Al aprovechar la diferencia de velocidad entre un rodillo en el lado de entrada y un rodillo en el lado de salida del horno de calentamiento, se permitió que la película se relajara en un 30 % en la dirección longitudinal. El tiempo para la relajación se estableció en 0,6 segundos.

La película después de que el tratamiento de relajación se introdujo en una máquina de estirado transversal (bastidor) y hace pasar secuencialmente a través de una zona intermedia de tratamiento térmico, una zona intermedia (zona de enfriamiento natural), una zona de enfriamiento (zona de enfriamiento forzado), una zona de estirado transversal y una zona de tratamiento térmico final. En la zona intermedia en el bastidor, el viento caliente de la zona de tratamiento térmico intermedio y el viento de enfriamiento de la zona de enfriamiento se apagaron de manera que cuando una tira de papel rectangular se cuelga en dirección vertical en un estado en el que no se pasa una película a través, la tira de papel cuelga casi completamente en dirección vertical. Cuando una película pasa a través, la distancia de la película y una placa de protección se ajustaron de tal manera que la mayor parte del aire asociado acompañado por el movimiento de la película se cerró mediante la placa de protección provista entre la zona de tratamiento térmico intermedio y la zona intermedia. Además, cuando una película pasa a través, la distancia de la película y una placa de protección se ajustó de tal manera que la mayor parte del aire asociado acompañado por el movimiento de la película se cerró mediante la placa de protección provista entre la zona intermedia y la zona de enfriamiento.

La película que se sometió a la relajación después de estiramiento longitudinal se introdujo en el bastidor, y fue luego tratada térmicamente a 123 °C durante 8 segundos en la zona de tratamiento térmico intermedia. En este momento, la relación de relajación en la dirección longitudinal fue del 28,6 %. A continuación, la película después del tratamiento térmico intermedio se introdujo en la zona intermedia y se enfrió de forma natural al pasar a través de la zona intermedia (tiempo de paso = aproximadamente 1 segundo). Después de eso, la película después del enfriamiento natural se introdujo en la zona de enfriamiento, y se enfrió activamente soplando viento de baja temperatura hasta que la temperatura de la superficie de la película llegó a 100 °C. Luego, la película se estiró 5 veces en la dirección de la anchura (dirección transversal) a 95 °C.

La película después del estirado transversal se introdujo en una zona de tratamiento térmico final, y se sometió a un tratamiento térmico a 98 °C durante 5 segundos en la zona de tratamiento térmico final. Posteriormente, la película se enfrió, se cortaron ambas partes del borde y la película de 500 mm de anchura se enrolló en un rollo para producir continuamente una película biaxial estirada con un grosor de 20 µm de una longitud prescrita. La película resultante se evaluó para varias propiedades de la manera mencionada anteriormente. Los resultados de la evaluación se muestran en la figura 3. Además, en la figura 1 se muestra un diagrama de flujo de calor inverso obtenido de la medición del DSC modulada por temperatura, y la curva de tensión de contracción se muestra en la figura 3.

Ejemplo 2

Una película con un espesor de 20 µm se produjo de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto que el poliéster C se cambió al poliéster D. La Tg de la película no estirada fue de 67 °C. Los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 3.

Ejemplo 3

Una película con un espesor de 20 µm se produjo de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto que el poliéster A, poliéster B, poliéster C, poliéster E y poliéster F fueron mezclados por 5: 5: 60: 20: 10 en relación de masa, y la temperatura del horno de calentamiento después del estiramiento longitudinal se ajustó a 105 °C. La Tg de la película no estirada fue de 67 °C. Los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 3.

65

Ejemplo 4

5 Una película con un espesor de 20 μm se produjo de la misma manera que en el ejemplo 3, excepto que el poliéster A, poliéster B, poliéster C y poliéster F fueron mezclados por 5: 5: 80: 10 en relación en masa y que la relajación no se realizó en el proceso de tratamiento térmico intermedio, pero se realizó una relajación del 28,6 % en la zona de tratamiento térmico final. La Tg de la película no estirada fue de 67 °C. Los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 3.

Ejemplo 5

10 Una película con un espesor de 20 μm se produjo de la misma manera que en el ejemplo 4, excepto que el poliéster B, poliéster C y poliéster F fueron mezcladas por 5: 90: 5 en relación de masa, el espesor de la película no estirada fue ajustada a 160 μm , la relación de relajación después del estiramiento longitudinal se estableció en 40 %, la temperatura intermedia del tratamiento térmico se ajustó a 118 °C, y se realizó una relajación del 33,3 % en la zona de tratamiento térmico final. La Tg de la película no estirada fue de 71°C. Los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 3.

Ejemplo 6

20 Una película que tiene un espesor de 20 μm fue producido por el mismo proceso que en el ejemplo 5, excepto que el espesor de la película no estirada se fijó a 192 μm y la relación de estiramiento transversal se fijó a 6 veces. Los resultados de la evaluación se muestran en la figura 3.

Ejemplo 7

25 Una película con un espesor de 20 μm se produjo de la misma manera que en el ejemplo 3, excepto que el poliéster A, B de poliéster, poliéster C y poliéster F fueron mezclados por 5: 25: 60: 10 en relación en masa. La Tg de la película no estirada fue de 67 °C. Los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 3.

Ejemplo 8

30 Una película con un espesor de 20 μm se produjo de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que el poliéster A, poliéster B, poliéster C y poliéster E se mezclaron por 5: 5: 60: 30 en relación en masa, el espesor de la película no estirada se fijó a 315 μm , la temperatura se ajustó a 80 °C y la relación se ajustó a 4,5 veces en el momento del estirado longitudinal, la temperatura del horno de calentamiento después del estiramiento longitudinal se ajustó a 100 °C, la relación de relajación se estableció en 15 %, las condiciones del proceso de tratamiento térmico intermedio se ajustaron a una temperatura de 120 °C, una relajación de 24,7 % y un tiempo de 10 segundos, la relación de estiramiento transversal se ajustó a 7 veces, y la relación de relajación en el proceso de tratamiento térmico final se fijó en 21,9 %. La Tg de la película no estirada era de 75 °C. Los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 3.

Ejemplo 9

45 Se produjo una película con un espesor de 20 μm mediante el mismo proceso que en el ejemplo 1, excepto que la temperatura del horno de calentamiento después del estiramiento longitudinal se cambió de 95 °C a 50 °C, la relación de relajación en la longitud la dirección correcta en el horno de calentamiento se cambió de 30 % a 0 % (es decir, no se realizó la relajación), la relación de relajación en el proceso de tratamiento térmico intermedio se cambió de 28,6 % a 30 %, y la relación de relajación en el proceso de tratamiento térmico final se cambió de 0 % a 28,6 %. Los resultados de la evaluación se muestran en la figura 3.

Ejemplo comparativo 1

50 Una película con un espesor de 20 μm se produjo de la misma manera que en el Ejemplo 1 excepto que el espesor de la película no estirada se fijó a 100 μm , no se llevaron a cabo el estiramiento longitudinal y la relajación en la dirección longitudinal, la la temperatura de la zona de tratamiento térmico intermedio se ajustó a 100 °C, la temperatura en el momento del estiramiento transversal se ajustó a 70 °C y la temperatura del tratamiento térmico final se ajustó a 80 °C. Los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 3. La película tenía una pequeña relación de tensión, y una gran diferencia entre la tensión de contracción máxima y la tensión de contracción después de 30 segundos (ver figura 3).

Ejemplo comparativo 2

60 Se produjo una película con un espesor de 20 μm mediante el mismo proceso que en el Ejemplo 1, excepto que el espesor de la película sin estirar se ajustó a 224 μm , la relación de relajación en la dirección longitudinal en el horno de calentamiento después del estirado longitudinal se ajustó al 20 %, la relajación no se realizó en el proceso de tratamiento térmico intermedio, la temperatura de la zona de tratamiento térmico intermedio se ajustó a 140 °C, la

relación de estiramiento transversal se ajustó a 4 veces y la relación de relajación en la fase final. La zona de tratamiento térmico se fijó en 12,5 %. Los resultados de la evaluación se muestran en la figura 3.

Ejemplo comparativo 3

5 Una película con un espesor de 20 μm se produjo de la misma manera que en el Ejemplo 3, excepto que el poliéster A, B de poliéster y poliéster se mezclaron por 5:25:70 en relación de masa C, el espesor de la película no estirada fue ajustada a 260 μm , la temperatura de la zona de tratamiento térmico intermedio se ajustó a 145 °C y la relajación no se realizó en el proceso de tratamiento térmico intermedio, la temperatura en el estirado transversal se ajustó a 100 °C, la temperatura del final el tratamiento térmico se ajustó a 101 °C, y la relación de relajación en el proceso de tratamiento térmico final se estableció en 7,1 %. La Tg de la película no estirada era de 75 °C. Los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 3.

Ejemplo comparativo 4

15 Una película que tiene un espesor de 20 μm fue producido por el mismo proceso que en el Ejemplo 7, excepto que el espesor de la película no estirada se estableció a 100 μm , la relación de relajación en el horno de calentamiento después de que el estiramiento longitudinal fue cambiado de 30 % a 0 %, la relación de relajación en el proceso de tratamiento térmico intermedio se cambió de 28,6 % a 0 %. Los resultados de la evaluación se muestran en la figura 3.

[Tabla 3]

		Evaluación de resultados de características de películas y etiquetas												
Ejemplo comparativo	Espesor (µm)	Contracción con agua caliente (%) 98 °C		Diferencia en la capacidad calorífica específica cerca de la T _g (J/(g · °C))	Tensión de contracción en la dirección de la anchura (MPa)		Ratío de tensión (%)	Angulo recto (fuerza de cuidado (N/mm)	Resistencia a la rotura por tracción (MPa) Dirección longitudinal	Tensión de contracción de la etiqueta	Insuficiente contracción de la etiqueta	Arrugas de etiqueta	Altura de etiqueta	Perforación de la relación defectuosa (%)
		Dirección longitudinal	Dirección de la anchura		Tensión máxima	Después de 30 segundos de tensión.								
Ejemplo 1	20	3	70	0,31	7,3	7	96	290	145	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	14
Ejemplo 2	20	0	72	0,36	4,3	4	93	290	140	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	14
Ejemplo 3	20	0	75	0,41	5,5	5,3	96	290	140	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	14
Ejemplo 4	20	4	69	0,25	7,7	7,4	96	280	145	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	14
Ejemplo 5	20	-4	77	0,46	5,8	5,4	93	330	110	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	18
Ejemplo 6	20	-1	81	0,50	10,2	10	98	350	110	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	20
Ejemplo 7	20	8	65	0,11	13,5	13	97	280	130	Bueno	Bueno	Excelente	Bueno	18
Ejemplo 8	20	0	83	0,53	9,9	9,7	98	340	115	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	18
Ejemplo 9	20	4	66	0,26	7,5	7,2	96	280	148	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	14
Ejemplo comparativo 1	20	1	72	0,48	7,7	4	52	430	60	Pobre	Excelente	Pobre	Excelente	44
Ejemplo comparativo 2	20	8	54	0,09	10	9,8	98	250	170	Excelente	Pobre	Excelente	Bueno	10
Ejemplo comparativo 3	20	13	61	0,06	18,2	18	99	260	150	Pobre	Pobre	Excelente	Pobre	12
Ejemplo comparativo 4	20	25	54	0,09	17,5	17	97	205	197	Pobre	Pobre	Pobre	Pobre	6

Aplicabilidad industrial

5 La película de poliéster termorretráctil de la presente invención tiene una alta contracción por calor y excelentes propiedades como se describe anteriormente, por lo que se puede utilizar adecuadamente como una aplicación de etiqueta para las botellas. Un envase como una botella obtenida usando la película de poliéster termorretráctil de la presente invención como una etiqueta muestra un buen aspecto.

REIVINDICACIONES

1. Una película de poliéster termorretráctil que cumple los siguientes requisitos (1) a (4):

- 5 (1) la película tiene una contracción por calor por agua caliente de no menos del 55 % y no más del 90 % en la dirección de contracción principal de la película cuando se sumerge en agua caliente a 98 °C durante 10 segundos;
- 10 (2) la película tiene una contracción por calor por agua caliente de no menos del -5 % y no más del 12 % en una dirección ortogonal a la dirección de contracción principal de la película cuando se sumerge en agua caliente a 98 °C durante 10 segundos;
- (3) la película tiene una diferencia en la capacidad de calor específica ΔC_p a entre una temperatura más baja y una más alta que la Tg de no menos de 0,1 J/(g · °C) y no más de 0,7 J/(g · °C) cuando un flujo de calor inverso se mide con un DSC modulado por temperatura; y
- 15 (4) la película tiene una resistencia a la rotura por tracción de no menos de 70 MPa y no más de 150 MPa en la dirección ortogonal a la dirección de contracción principal de la película.

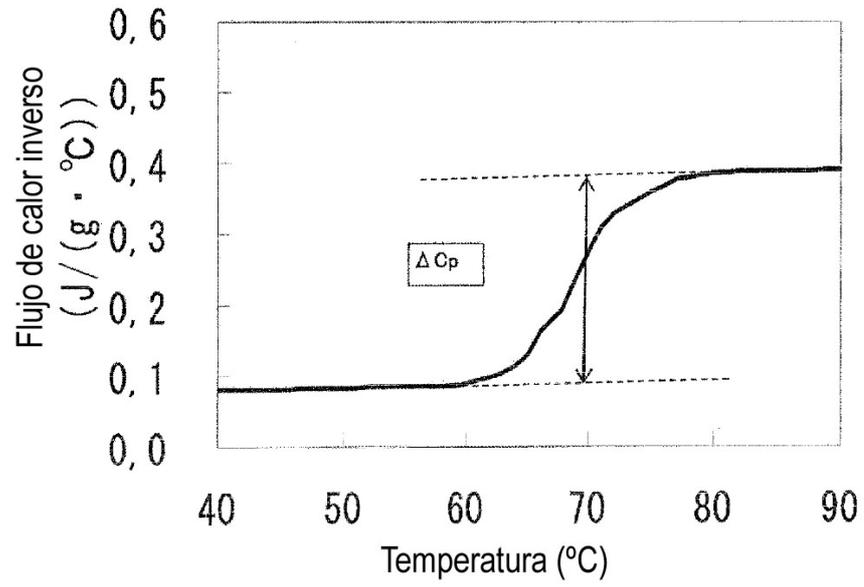
20 2. La película de poliéster termorretráctil según la reivindicación 1, en donde la película tiene una tensión de contracción máxima de no menos de 2 MPa y no más de 14 MPa en la dirección de contracción principal de la película medida con aire caliente a 90 °C, y tensión de contracción de no menos del 60 % y no más del 100 % de la tensión de contracción máxima 30 segundos después del inicio de la medición.

25 3. La película de poliéster termorretráctil según las reivindicaciones 1 o 2, en donde la película tiene una resistencia al desgarro en ángulo recto por unidad de espesor de no menos de 180 N/mm y no más de 350 N/mm en la dirección ortogonal a la dirección de contracción principal de la película después de haberse reducido en un 10 % en la dirección de contracción principal en agua caliente a 80 °C.

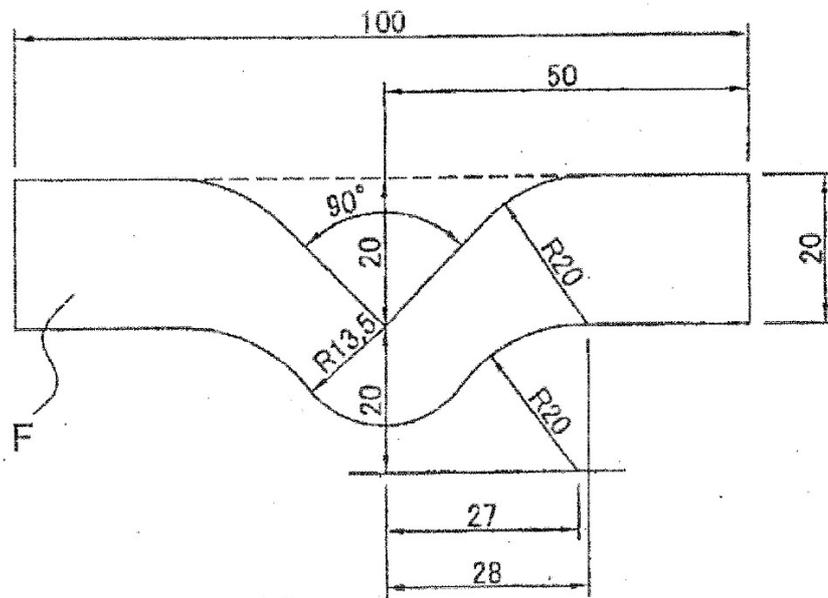
4. La película de poliéster termorretráctil según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que se estira biaxialmente en la dirección de contracción principal y en la dirección ortogonal a la dirección de contracción principal.

30 5. Un embalaje formado cubriendo al menos una parte de la periferia exterior de un objeto que se va a empaquetar con una etiqueta obtenida de la película de poliéster termorretráctil de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 y luego encogiéndolo mediante calor la etiqueta sobre el objeto cubierto.

[Fig.1]



[Fig.2]



[Fig.3]

