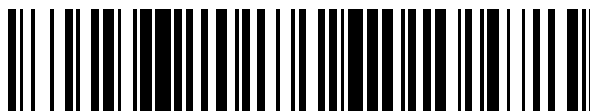


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 541 329**

51 Int. Cl.:

B29C 61/06 (2006.01)

B29C 55/14 (2006.01)

B65D 65/28 (2006.01)

B65D 65/30 (2006.01)

B65D 71/08 (2006.01)

C08J 5/18 (2006.01)

G09F 3/04 (2006.01)

B29K 67/00 (2006.01)

B29K 105/02 (2006.01)

B29L 7/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.09.2008** **E 13170654 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.05.2015** **EP 2636508**

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

30 Prioridad:

25.09.2007 JP 2007246701

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

17.07.2015

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;
HASHIMOTO, MASATOSHI;
IWASAKI, MASAKAZU y
NOSE, KATSUHIKO

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 541 329 T3

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

DESCRIPCIÓN

Película de poliéster termorretráctil y envases

Campo técnico

- 5 La presente invención se refiere a una película de poliéster termorretráctil y envases que comprenden dicha película de poliéster termorretráctil como una etiqueta, y al uso de dicha película de poliéster termorretráctil como una etiqueta.

Antecedentes de invención

- 10 Recientemente, en aplicaciones tales como duplicar envases con etiqueta como protección de una botella de vidrio y una botella de PET etc. y en la presentación de artículos, el sellado de tapas y envases por acumulación, se han usado ampliamente películas estiradas (denominadas películas termorretráctiles) compuestas de una resina de poli(cloruro de vinilo), una resina de poliestireno, una resina de polietileno, o similares. De estas películas termorretráctiles, una película de poli(cloruro de vinilo) tiene los problemas de tener baja resistencia al calor, y genera cloruro de hidrógeno gaseoso en su incineración y origina dioxina. Una película de poliestireno tiene el problema de tener una resistencia química inferior, necesitar también una tinta con una composición especial para poder ser usada en la impresión, requerir una alta temperatura de incineración y generar gran cantidad de humo negro acompañado de un olor anormal. Por lo tanto, como etiqueta retráctil, se ha usado ampliamente una película termorretráctil basada en poliéster, que tiene alta resistencia al calor, es fácil de incinerar, y tiene excelente resistencia química, y la cantidad usada tiende a aumentar, estando acompañada por un aumento, a su vez, del volumen de los recipientes de PET.
- 15 Además, como película termorretráctil, generalmente se utiliza una película que se contrae mucho en la dirección de la anchura, en términos de capacidad de manejar la producción de etiquetas. Por lo tanto, se ha producido la película termorretráctil estirando, en una alta relación, en la dirección de la anchura, con el fin de que exhiba al calentar una fuerza de contracción suficiente en la dirección de la anchura.

- 20 Sin embargo, en relación con la película convencional de poliéster termorretráctil, ya que casi no se lleva a cabo un estiramiento en la dirección longitudinal, ortogonal a la dirección de la contracción principal, la resistencia mecánica es baja en el caso en donde está contraída y aplicada sobre una botella de PET o similares a modo de etiqueta, está el defecto de que la etiqueta no se puede rasgar bien a lo largo de las perforaciones (concretamente, una pobre propiedad de rasgado por perforación). Existe el problema de que la resistencia a la rotura es insuficiente después del almacenamiento, cuando la película se usa como una etiqueta en recipientes de bebidas. Además, cuando en la producción se estira una película en la dirección longitudinal con el fin de mejorar la propiedad de rasgado por perforación de la película de poliéster termorretráctil, la resistencia mecánica llega a ser elevada, y se mejora en alguna medida la propiedad de rasgado por perforación, sin embargo, la fuerza de contracción se manifiesta en la dirección longitudinal, por eso cuando se aplica y se contrae sobre una botella de PET, o similar, a modo de etiqueta, se presenta un defecto en donde la calidad visual (propiedades finales de la contracción) se hace muy mala.

25 Por lo tanto, con el fin de mejorar la propiedad de rasgado por perforación de la película de poliéster termorretráctil, se propone un método en donde se mezcla una resina termoplástica incompatible con la materia prima principal de la película de poliéster termorretráctil (Documento 1 de Patente).

Documento 1 de Patente: publicación de Patente Japonesa no examinada N° 2002-363312

- 40 El documento JP 2007-152943 describe una película de poliéster termorretráctil que se caracteriza por tener una relación de contracción en una dirección (dirección y), después de sumergirla en agua caliente a $95^{\circ}\text{C} \pm 0,5^{\circ}\text{C}$ durante 10 segundos, de al menos el 20% y menos del 85%, la relación de contracción en la dirección ortogonal a ella (dirección x) es $\geq 0\%$ y $\leq 10\%$, y el índice de refracción en la dirección del espesor (dirección z) es inferior a 1,5400.
- 45 El documento EP 1614536 describe una película de poliéster multicapas, biaxialmente orientada, que comprende un poliéster cristalizable como componente principal de la capa base B, la cual exhibe un contenido incrementado de dietilenglicol, ácido isoftálico y/o polietilenglicol, comparado con los poliésteres estándar; al menos un pigmento reflectante del infrarrojo (IR); y al menos un estabilizador UV. También describe una diferencia de viscosidad de 0,026 dl/g para las resinas de las diferentes capas para obtener un módulo elástico alto y una alta resistencia a la tracción del material estratificado de poli(terftalato de etileno).

Descripción de la invención

Problema que va a ser resuelto por la invención

Según el método en donde se mezcla una resina termoplástica incompatible con la materia prima principal de la película de poliéster termorretráctil, como en el Documento 1 de Patente anteriormente descrito, aunque en alguna

medida se mejora la propiedad de rasgado por perforación de la película de poliéster termorretráctil, no se puede decir necesariamente que se obtiene una película de poliéster termorretráctil con suficiente propiedad de rasgado por perforación. Existe el problema de que la resistencia a la rotura es insuficiente después del almacenamiento, cuando la película se usa como una etiqueta de recipientes de bebidas. Además, incluso en el caso de adoptar un método como el del Documento 1 de Patente, ya que el estiramiento se puede llevar a cabo en la producción únicamente en la dirección de la anchura, no es posible producir de forma eficaz una película de poliéster termorretráctil.

Un objeto de la presente invención es resolver los problemas que tiene la película convencional de poliéster termorretráctil, y proporcionar una película de poliéster termorretráctil con una muy buena propiedad de rasgado por perforación, buena resistencia a la rotura después del almacenamiento cuando se usa como una etiqueta para recipientes de bebidas y también una muy alta productividad.

Los presentes inventores estudiaron profundamente la manera de resolver los problemas anteriormente descritos y, como resultado, completaron al fin la presente invención. O sea, la presente invención se configura como sigue.

Medios para resolver el problema

La presente invención se refiere a las siguientes realizaciones:

1. Una película de poliéster termorretráctil, hecha de resina de poliéster que comprende tereftalato de etileno como componente principal y que contiene al menos 13% en moles de al menos un monómero capaz de formar un componente amorfo en los componentes totales de la resina de poliéster, que satisface los siguientes requisitos (1) a (4):

(1) la contracción en agua caliente, en la dirección longitudinal, es de no menos el -2% y no más del 4%, cuando la película de poliéster termorretráctil se trata en agua caliente a 80°C durante 10 segundos;

(2) la contracción en agua caliente, en la dirección de la anchura, es de no menos el 50% y no más del 80%, cuando la película de poliéster termorretráctil se trata en agua caliente a 95°C durante 10 segundos;

(3) el número de roturas iniciales, que es el número de roturas antes de una extensión del 5%, es de no más de 7 cuando la película de poliéster termorretráctil es sometida repetidamente a un ensayo de tracción, 10 veces en la dirección longitudinal, usando un equipo de ensayo de tracción con una distancia entre mordazas de 100 mm después de envejecer en una atmósfera con el 85% de HR a 30°C, durante 672 horas; y

(4) la resistencia al rasgado perpendicular a la dirección longitudinal por espesor unidad es de no menos de 300 N/mm y no más de 410 N/mm después de que la película de poliéster termorretráctil se contrae un 10%, en la dirección de la anchura en agua caliente a 80°C,

en donde la película de poliéster termorretráctil es (i) una película de una única capa o (ii) una película estratificada que tiene una estructura en capas X/Y/X, en donde X es una capa de una resina de poliéster de alta viscosidad intrínseca (VI), e Y es una capa de una resina de poliéster de baja VI,

en donde la viscosidad intrínseca de la capa X y de la capa Y difieren una de otra entre 0,01 dl/g y 0,08 dl/g.

2. La película de poliéster termorretráctil de la realización 1, en donde proporción de componente amorfo de la capa Y es no inferior al 5% en moles y no superior al 30% en moles.

3. La película de poliéster termorretráctil de la realización 1 ó 2, en donde la fuerza adhesiva con un disolvente es de 2 N/15 mm de anchura o más, y de 10 N/15 mm de anchura o menos.

4. La película de poliéster termorretráctil de una cualquiera de las realizaciones 1 a 3, en donde la irregularidad del espesor en la dirección longitudinal es del 1% o más y el 18% o menos.

5. La película de poliéster termorretráctil de una cualquiera de las realizaciones 1 a 4, en donde la irregularidad del espesor en la dirección de la anchura es del 1% o más y el 18% o menos.

6. La película de poliéster termorretráctil de una cualquiera de las realizaciones 1 a 5, en donde el espesor es de 20 µm o más y 80 µm o menos.

7. La película de poliéster termorretráctil de una cualquiera de las realizaciones 1 a 6, en donde la turbidez es del 3% o más y del 13% o menos.

8. La película de poliéster termorretráctil de una cualquiera de las realizaciones 1 a 7, en donde el componente principal del al menos un monómero capaz de formar el componente amorfo en los componentes totales del componente de resina de poliéster, es uno cualquiera de neopentilglicol, 1,4-ciclohexanodimetanol y ácido isoftálico.

9. Una etiqueta consistente en una película de poliéster termorretráctil de una cualquiera de las realizaciones 1 a 8.

10. El uso de la película de poliéster termorretráctil de una cualquiera de las realizaciones 1 a 8 como material base de una etiqueta.

5 11. Un envase que comprende una etiqueta provista de perforaciones o un par de muescas sobre al menos una parte de la circunferencia exterior, en donde la etiqueta comprende como material base la película de poliéster contraída por calor de una cualquiera de las realizaciones 1 a 8.

Efectos de la invención

10 La película de poliéster termorretráctil de la presente invención tiene una alta capacidad de contracción en la dirección de la anchura, que es la dirección principal de contracción, y alta resistencia mecánica en la dirección longitudinal, ortogonal a la dirección de la anchura, y también la propiedad de rasgado por perforación cuando se usa como etiqueta es buena, de manera que es posible cortarla limpiamente a lo largo de las perforaciones al rasgar desde el principio hasta la conclusión del rasgado. Además, la rigidez (denominada resistencia al "doblado") es alta, y la capacidad de acoplamiento como etiqueta es excelente. Además, las capacidades de tratamiento en la impresión y la formación de tubos son excelentes. Por lo tanto, la película de poliéster termorretráctil de la presente invención se puede usar adecuadamente como etiquetas para recipientes tales como botellas, y cuando se usa como etiquetas, se puede acoplar muy eficazmente sobre recipientes tales como botellas en un corto periodo de tiempo, y cuando está contraída por calor después de acoplarse, puede exhibir una buena propiedad de acabado, casi exenta de arrugas o de carencias de contracción, y la etiqueta acoplada exhibe una muy buena propiedad de rasgado por perforación. El envase de la presente invención muestra una buena propiedad de rasgado de la etiqueta aplicada, de manera que es posible rasgar limpiamente la etiqueta aplicada a lo largo de las perforaciones mediante una fuerza adecuada.

25 La película de poliéster termorretráctil de la presente invención tiene una fuerza adhesiva muy alta cuando la superficie frontal y posterior (o las mismas superficies de las superficies frontal y posterior) están unidas con un disolvente. Por lo tanto, se pueden usar adecuadamente diversas clases de etiquetas envolventes, como etiquetas para botellas de plástico, y similares.

Mejor modo de llevar a cabo la invención

30 El poliéster usado en la presente invención es un poliéster cuyo componente principal es el tereftalato de etileno. Concretamente, contiene 50% en moles o más, preferiblemente 60% en moles o más, de tereftalato de etileno. Los componentes de ácidos dicarboxílicos integrantes del poliéster de la presente invención pueden incluir ácidos dicarboxílicos aromáticos tales como el ácido isoftálico, ácido naftalenodicarboxílico, y ácido orto-ftálico; ácidos dicarboxílicos alifáticos tales como el ácido adípico, ácido azelaico, ácido sebácico y ácido decanodicarboxílico; y ácido dicarboxílico alicíclico.

35 En el caso de que contenga los ácidos dicarboxílicos alifáticos (por ejemplo, ácido adípico, ácido sebácico y ácido decanodicarboxílico, etc.), el contenido es, preferiblemente, inferior al 3% en moles. Una película de poliéster termorretráctil, obtenida usando un poliéster que contiene 3% en moles, o más, de estos ácidos dicarboxílicos alifáticos es insuficiente en cuanto a la rigidez de la película en acoplamientos a alta velocidad.

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

Los componentes diólicos integrantes del poliéster usado en la presente invención incluyen dioles alifáticos tales como etilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, neopentilglicol y hexanodiol; dioles alicíclicos tales como el 1,4-ciclohexanodimetanol; y dioles aromáticos tales como el bisfenol A.

45 El poliéster usado en la película de poliéster termorretráctil de la presente invención es, preferiblemente, un poliéster que contiene una clase o más de dioles cíclicos tales como 1,4-ciclohexanodimetanol y dioles que tienen 3 a 6 átomos de carbono (por ejemplo, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, neopentilglicol y hexanodiol) y que ajusta un punto de transición vítrea (Tg) entre 60 y 80°C.

50 Además, el poliéster usado para la película de poliéster termorretráctil de la presente invención tiene, preferiblemente, el 13% en moles o más, de la cantidad del al menos un monómero capaz de formar un componente amorfo en el 100% en moles del componente de alcohol polihidroxílico o en el 100% en moles del componente de ácido carboxílico polibásico en la totalidad de la resina de poliéster, más preferiblemente el 15% en moles o más, más preferiblemente el 17% en moles o más, y en particular preferiblemente el 20% en moles o más. Aquí, como monómero capaz de formar un componente amorfo se pueden enumerar, por ejemplo, el neopentilglicol, 1,4-ciclohexanodimetanol, ácido isoftálico, ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico, ácido 2,6-naftalenodicarboxílico, 2,2-dietil-1,3-propanodiol, 2-n-butil-2-etil-1,3-propanodiol, 2,2-isopropil-1,3-propanodiol, 2,2-di-n-butil-1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol y hexanodiol, y entre estos se usa preferiblemente neopentilglicol, 1,4-ciclohexanodimetanol, o el ácido

isofáltico. Sin embargo, cuando es demasiada la cantidad del monómero que forma un componente amorfo, la propiedad de contracción por calor puede llegar a ser superior a la necesaria, y la propiedad mecánica puede llegar a ser insuficiente. Por lo tanto, la película tiene, preferiblemente el 40% en moles, o menos, de la cantidad de monómero capaz de formar un componente amorfo, más preferiblemente el 30% en moles, o menos.

5 En un poliéster usado en la película de poliéster termorretráctil de la presente invención, es preferible que no contenga dioles que tengan 8 o más átomos de carbono (por ejemplo, octanodiol) o alcoholes polihidroxílicos, trihidroxílicos o más (por ejemplo, trimetilolpropano, trimetiletano, glicerina, diglicerina). En una película de poliéster termorretráctil, obtenida usando poliéster que contenga estos dioles o alcoholes polihidroxílicos, es difícil de conseguir la alta relación de contracción necesaria.

10 Además, en el poliéster usado en la película de poliéster termorretráctil de la presente invención, es preferible que, en lo que sea posible, no contenga dietilenglicol, trietilenglicol y polietilenglicol.

A una resina para formar la película de poliéster termorretráctil de la presente invención se pueden añadir, según las necesidades, diversos aditivos, tales como ceras, un antioxidante, un agente antiestático, un agente de nucleación de cristales, un agente reductor de la viscosidad, un estabilizador frente al calor, un pigmento para dar color, un agente de protección del color, y un agente absorbente de la luz ultravioleta. Añadiendo partículas finas como lubricante a una resina para formar la película de poliéster termorretráctil de la presente invención, es preferible mejorar la aptitud de la película de resina basada en poli(tereftalato de etileno) para ser trabajada (capacidad de poder deslizarse). Las partículas finas se pueden seleccionar arbitrariamente, por ejemplo como partículas finas inorgánicas se pueden enumerar, sílice, alúmina, dióxido de titanio, carbonato de calcio, caolín, sulfato de bario y similares. Como partículas finas orgánicas se pueden enumerar, por ejemplo, partículas de resinas acrílicas, partículas de resinas de melamina, partículas de resinas de silicona, partículas de poliestireno reticulado y similares. El diámetro medio de partícula de las partículas finas está en el intervalo de 0,05 a 3,0 μm (cuando se mide mediante un contador Coulter), y se puede seleccionar adecuadamente según se necesite.

25 Como método para combinar las partículas anteriormente descritas en una resina para formar la película de poliéster termorretráctil, por ejemplo, se pueden añadir, en un paso arbitrario, en la producción de la resina de poliéster, pero preferiblemente se añaden en un paso de esterificación o en un paso antes de comenzar la reacción de policondensación después de la conclusión de la reacción de intercambio de éster como una suspensión dispersa en etilenglicol, etc. Además, también se lleva a cabo preferiblemente mediante un método en donde la suspensión de partículas dispersas en etilenglicol, agua o similares, y las materias primas de la resina de poliéster, se mezclan usando un extrusor de amasado con purga, o un método en donde se mezclan partículas secas y materias primas de la resina de poliéster usando un extrusor de amasado.

Además, es posible realizar un tratamiento corona, un tratamiento de revestimiento, un tratamiento en bastidor, etc. sobre la película de poliéster termorretráctil de la presente invención con el fin de potenciar la adherencia de la superficie de la película.

35 En la película de poliéster termorretráctil de la presente invención, cuando se trata durante 10 segundos, sin carga alguna, en agua caliente a 80°C, la contracción por calor en la dirección longitudinal de la película calculada a partir de la siguiente ecuación 1 (concretamente, contracción por calor en agua caliente a 80°C) es preferible que sea de un -2% o más y de un 4% o menos a partir de las longitudes antes y después de la contracción.

Contracción por calor = {(longitud antes de la contracción – longitud después de la contracción)

40 **/ longitud antes de la contracción} x 100 (%)** **-- Ecuación 1**

No es preferible que se produzca una contracción por calor en agua caliente a 80°C, en la dirección longitudinal, cuando sea inferior a un -2% (concretamente, la película se estira más del 2% de la relación de contracción por tratamiento térmico) porque no se puede obtener un buen aspecto de la contracción cuando se usa como etiqueta de una botella, por el contrario, no es preferible que la contracción por calor en agua caliente a 80°C, en la dirección longitudinal, sea superior al 4% porque, en la contracción, tiende a producirse una deformación en la contracción por calor cuando se usa como etiqueta. Además, la contracción por calor en agua caliente a 80°C, en la dirección longitudinal, es preferiblemente del -2% o más y del 4% o menos, más preferiblemente del -1% o más y el 3% o menos, y en particular, preferiblemente, el 0% o más y el 2% o menos. Respecto a la razón para adoptar una medida de temperatura de 80°C, es una temperatura comparable a la temperatura real de una etiqueta al pasar a través de un túnel de contracción por vapor, por ejemplo, durante el paso de montaje de la etiqueta sobre un recipiente, y se adopta la temperatura de 80°C con el fin de asegurar que apenas se produzcan defectos en el paso de montaje de la etiqueta.

Además, en la película de poliéster termorretráctil de la presente invención, cuando se trata durante 10 segundos, sin carga alguna, en agua caliente a 95°C, considerando las longitudes antes y después de la contracción, la contracción por calor en la dirección de la anchura de la película calculada a partir de la anteriormente mencionada Ecuación 1 (concretamente, contracción por calor en agua caliente a 95°C) es preferiblemente del 50% o más y del 80% o menos.

No es preferible que se produzca la contracción por calor en agua caliente a 95°C, en la dirección de la anchura, cuando sea inferior al 50%, ya que la cantidad de contracción es pequeña, porque genera arrugas o hundimientos por reblandecimiento sobre la etiqueta después de la contracción. Por el contrario, cuando la contracción por calor en agua caliente a 95°C, en la dirección de la anchura, es superior al 80%, tiende a producirse una deformación por contracción en la contracción por calor cuando se usa como una etiqueta, o se pueden generar las denominadas “recalcaduras” y, por lo tanto, es un caso que no se prefiere. Además, la contracción por calor en agua caliente a 50°C, en la dirección de la anchura es, preferiblemente, del 50% o más y del 80% o menos, más preferiblemente del 52% o más y del 78% o menos, y en particular preferiblemente el 55% o más y el 75% o menos. Aquí, en lo que se refiere a la razón para adoptar una medida de temperatura de 95°C, el potencial de contracción en la dirección de la anchura, que es la dirección principal de contracción y donde se consigue la mayor contracción por parte de la película, es de gran interés para los clientes, y se adopta la temperatura de 95°C que es una temperatura próxima a la temperatura de ebullición del agua, con el fin de poner de manifiesto el potencial de contracción en la dirección de la anchura.

En la película de poliéster termorretráctil de la presente invención, el número de roturas iniciales en la dirección longitudinal de la película es, preferiblemente, de no más de 7 después de que se almacena la película de poliéster termorretráctil bajo una atmósfera de 30°C y una humedad relativa del 85% durante 672 horas (cuatro semanas). El número de roturas iniciales es como sigue: cuando una pluralidad de piezas de ensayo de la película después de ser almacenadas bajo las condiciones anteriormente descritas, son sometidas a un ensayo de tracción en la dirección perpendicular a la dirección principal de contracción, bajo las condiciones de una longitud de la pieza de ensayo de 140 mm, una distancia entre mordazas de 100 mm, una anchura de la pieza de ensayo de 15 mm, una temperatura de 23°C y una velocidad de tracción de 200 mm/minuto, es el número de ensayos en donde se produce una rotura, a una elongación a rotura del 5% o menos, de cada 10 veces que se repiten los ensayos. Cuando el número de roturas iniciales es de más de 7, en el caso de que una película se trate después de un largo periodo de tiempo, surgen problemas y defectos tales como roturas debidas al deterioro de la resistencia de la película a la rotura. El número de roturas iniciales es, más preferiblemente, no superior a 6, aún más preferiblemente no superior a 5. Obviamente, es más preferible cuanto más pequeño es el número de roturas iniciales, y en particular es más preferible no más de 1, y muy preferible cero.

En la película de poliéster termorretráctil de la presente invención, al medir la resistencia al rasgado en ángulo recto, por espesor unidad, en la dirección longitudinal después de contraerse en un 10% en la dirección de la anchura, en agua caliente a 80°C, la resistencia al rasgado en ángulo recto por espesor unidad en la dirección longitudinal es preferiblemente de 300 N/mm o más, y de 410 N/mm o menos.

Método de medida de la resistencia al rasgado en ángulo recto

Después de que la película se contrae en un 10% en la dirección de la anchura, en agua caliente ajustada a 80°C, se toma una muestra con un tamaño predeterminado según el documento JIS-K-7128. Por lo tanto, ambos bordes de la muestra se sujetan en una máquina de ensayo de tracción universal y se mide la resistencia a la rotura por tracción en la dirección longitudinal de la película a una velocidad de tracción de 200 mm/minuto. Luego, se calcula la resistencia al rasgado en ángulo recto por espesor unidad usando la siguiente Ecuación 2.

Resistencia al rasgado en ángulo recto = resistencia a la rotura por tracción/espesor

-- Ecuación 2

Cuando la resistencia al rasgado en ángulo recto, después de contraerse en un 10% en la dirección de la anchura, en agua caliente a 80°C, es inferior a 300 N/mm, es posible una situación en donde la película se rasgue fácilmente mediante un impacto tal como la caída durante el transporte, que se origina cuando la película se usa como una etiqueta, por lo que es una situación no preferible. Por el contrario, tampoco es preferible la resistencia al rasgado en ángulo recto cuando sea superior a 410 N/mm porque la propiedad de corte (facilidad de rasgado) llega a ser mala en una prematura etapa de rasgado de la etiqueta. El valor del límite inferior de la resistencia al rasgado en ángulo recto, es preferiblemente de 310 N/mm o más. Además, el valor del límite superior de la resistencia al rasgado en ángulo recto es, preferiblemente, de 400 N/mm o menos, más preferiblemente 390 N/mm o menos. La resistencia al rasgado en ángulo recto se puede ajustar para que sea aún más baja por la producción de espacios vacíos en la película aumentando la cantidad de aditivos en la resina.

Además, la película de poliéster termorretráctil de la presente invención tiene, preferiblemente, una fuerza adhesiva con un disolvente de 2 (N/15 mm) o más. No es preferible que la fuerza adhesiva con disolvente sea inferior a 2 (N/15 mm), debido a que tiende a desprenderse de la parte unida con disolvente después de la contracción de la etiqueta por calor. La fuerza adhesiva con disolvente es más preferiblemente de 3 (N/15 mm) o más, y más concretamente de 4 (N/15 mm) o más. Además, cuanto más alta es la fuerza adhesiva con disolvente, mejor, pero se considera que el límite superior de la fuerza adhesiva con disolvente es de aproximadamente 10 (N/15 mm) desde el punto de vista del rendimiento del equipo que conforma las películas. Cuando la fuerza adhesiva con disolvente es demasiado alta, al unir dos películas con disolvente para formar una etiqueta, tiende a producirse una situación en donde la película se une a una película innecesaria, y la productividad de la etiqueta disminuye algunas

veces. Por eso, a la vista del uso práctico, la fuerza adhesiva con disolvente no puede ser de no más de 8,5 (N/15 mm), o de no más de 7 (N/15 mm).

Además, respecto a la película de poliéster termorretráctil de la presente invención, cuando después de eso se añade 1,3-dioxolano, gota a gota, sobre piezas predeterminadas de películas apiladas, las piezas predeterminadas de películas se apilan sobre la parte donde se añade el 1,3-dioxolano gota a gota, y se mide la fuerza adhesiva entre la película sobre la que se añade 1,3-dioxolano, gota a gota, y la película situada debajo, y se mide la fuerza adhesiva entre la película apilada y la película a la que se añade 1,3-dioxolano, gota a gota, situada debajo, después de someter a compresión un sistema estratificado de estas películas con una presión predeterminada, durante un tiempo predeterminado, es preferible que estas dos fuerzas adhesivas (concretamente, el índice de resistencia a la penetración con disolvente) sean, cada una, no superiores a 0,2 N/15 mm (el método de medida detallado se describirá más adelante). Cuando el índice de resistencia a la penetración con disolvente es superior a 0,2 N/15 mm, al unir dos películas con un disolvente para formar una etiqueta, tiende a producirse una situación en donde la película se une a una película innecesaria, y esto no es preferible porque algunas veces disminuye la eficacia de la producción de etiquetas. Además, es más preferible cuanto más bajo es el índice de resistencia a la penetración con disolvente, y es muy preferible que sea 0 (N/15 mm), es decir que no sea detectado numéricamente por una máquina de ensayo de tracción.

Para que el índice de resistencia a la penetración con disolvente sea no superior a 0,2 N/15 mm, se puede aumentar la relación de componente amorfo del polímero de poliéster que compone la película, aunque en alguna medida hay influencia de otras condiciones. En el caso de una película con una sola capa, la proporción de materia prima amorfa es, preferiblemente, de no más del 80% en masa, y más preferiblemente de no más del 74% en masa, en los ejemplos que se describirán más adelante. Sin embargo, ya que las propiedades de contracción por calor llegan a ser insuficientes cuando la proporción de materia prima amorfa es demasiado pequeña, ésta es preferiblemente no inferior al 20% en masa. En general, la cantidad total del al menos un componente monómero capaz de formar un componente amorfo en 100% en moles de un componente del alcohol polivalente en la totalidad de la resina de poliéster que compone una película es, preferiblemente, no superior al 40% en moles, y más preferiblemente no superior al 30% en moles. Sin embargo, cuando la cantidad es demasiado pequeña, se da el caso de que las propiedades de contracción por calor se empobrecen, por eso es preferiblemente que no sea inferior al 13% en moles.

En la presente invención, como se describirá más adelante, con el fin de mejorar la capacidad de rasgado, al rasgar y abrir la película a lo largo de las perforaciones, una resina X de poliéster con alta VI (viscosidad intrínseca) y una resina Y de poliéster con baja VI forman una capa X y una capa Y, respectivamente, y se laminan en una estructura X/Y/X. En este caso, es preferible hacer grande la proporción de componente amorfo de la capa Y respecto a la capa X, desde el punto de vista de satisfacer tanto la fuerza adhesiva con disolvente como la resistencia a la penetración con disolvente. Cuando la proporción preferible de componente amorfo de la capa Y se escribe en % en moles, de la misma manera que antes, no será superior al 30% en moles, y más preferiblemente no superior al 20% en moles. Sin embargo, cuando la proporción de componente amorfo es demasiado pequeña, se da el caso de que las propiedades de contracción por calor llegan a empobrecerse dependiendo de la proporción de componente amorfo de la capa X, por eso es preferible que sea no inferior al 5% en moles, y más preferiblemente no inferior al 8% en moles.

En la película de poliéster termorretráctil de la presente invención, es preferible que la irregularidad del espesor en la dirección longitudinal (irregularidad del espesor al medir una longitud de 10 m) sea del 18% o menos. No es preferible que la irregularidad del espesor en la dirección longitudinal sea superior al 18%, porque tienden a producirse irregularidades de impresión en la producción de etiquetas y tienden a producirse irregularidades en la contracción después de llevar a cabo la contracción por calor. Es más preferible que la irregularidad del espesor en la dirección longitudinal sea del 16% o menos, y en particular preferiblemente del 14% o menos. Cuanto más pequeña sea la irregularidad del espesor en la dirección longitudinal, mejor, pero se considera que el límite inferior de la irregularidad del espesor sea de aproximadamente el 5% desde el punto de vista del rendimiento del equipo que conforma las películas. La irregularidad del espesor en la dirección longitudinal es muy preferiblemente de aproximadamente el 0%, pero se considera que el límite inferior de la irregularidad del espesor es del 1% desde el punto de vista del rendimiento del equipo que conforma las películas.

En la película de poliéster termorretráctil de la presente invención, es preferible que la irregularidad del espesor en la dirección de la anchura (irregularidad del espesor al medir una longitud de 1 m) sea del 18% o menos. No es preferible que la irregularidad del espesor en la dirección de la anchura sea superior al 18%, porque tienden a producirse irregularidades de impresión en la producción de etiquetas y tienden a producirse irregularidades en la contracción después de llevar a cabo la contracción por calor. Es más preferible que la irregularidad del espesor en la dirección de la anchura sea del 16% o menos, y en particular preferiblemente del 14% o menos. Cuanto más pequeña sea la irregularidad del espesor en la dirección de la anchura, mejor, pero se considera que el límite inferior de la irregularidad del espesor es de aproximadamente el 4% desde el punto de vista del rendimiento del equipo que conforma las películas. La irregularidad del espesor en la dirección de la anchura es muy preferiblemente de aproximadamente el 0%, pero se considera que el límite inferior de la irregularidad del espesor es del 1% desde el punto de vista del rendimiento del equipo que conforma las películas.

El espesor de la película de poliéster termorretráctil de la presente invención no está particularmente limitado, pero es preferible de 20 μm o más, y 80 μm o menos como espesor de una película termorretráctil para etiquetas, y es más preferible de 30 μm o más y 70 μm o menos. Además, cuando la película de poliéster termorretráctil de la presente invención tiene una estructura estratificada, el espesor de cada capa no está particularmente limitado pero, preferiblemente es de 5 μm o más cada una.

La película de poliéster termorretráctil de la presente invención tiene preferiblemente un valor de la turbidez de 3 o más y 13 o menos. Cuando el valor de la turbidez excede 13, no es preferible porque la transparencia se hace mala, de manera que hay una probabilidad de que el aspecto llegue a ser malo en la producción de etiquetas. Además el valor de la turbidez es más preferiblemente de 12 o menos, y en particular preferiblemente 11 o menos. Además, cuanto más pequeño es el valor de la turbidez, mejor, pero el límite inferior es de aproximadamente 3 teniendo en cuenta que se puede añadir a la película una cantidad predeterminada de un lubricante con el fin de proporcionar, para su uso práctico, la necesaria capacidad de poder deslizarse, o similares.

Como se indicó anteriormente, en la película de poliéster termorretráctil de la presente invención, una resina X de poliéster de alta VI y una resina Y de poliéster de alta VI, que tengan diferentes viscosidades intrínsecas (VI) una de otra, formen una capa X y una capa Y, respectivamente, están estratificadas en una estructura X/Y/X (sin embargo, no se pretende que quede excluida una película de una sola capa). Con el fin de mejorar la capacidad de rasgado al rasgar y abrir la película de poliéster termorretráctil, hecha de poli(tereftalato de etileno) como materia prima principal, a lo largo de las perforaciones en el caso de que la película que se va a convertir en etiqueta, los presentes inventores han hecho investigaciones y, como resultado, hallaron que al producir una película termorretráctil a partir de una resina de poliéster, se puede mejorar la capacidad de rasgado añadiendo una gran cantidad de una materia prima de poliéster de baja viscosidad intrínseca (VI). Sin embargo, se halló que cuando se añade una gran cantidad de materia prima de poliéster de baja VI, se producen fenómenos desfavorables tales como el deterioro de la adherencia con disolvente y el aspecto de la contracción y el grado de rotura inicial aumenta.

Basado en el conocimiento sobre la película termorretráctil, obtenida añadiendo una materia prima de poliéster de baja VI como se describió anteriormente, los presentes inventores estudiaron si era posible o no, obtener una película termorretráctil excelente en la capacidad de rasgado, la adherencia con disolvente y el aspecto de la contracción ajustando la clase y la cantidad de los componentes amorfos añadidos a una materia prima de poliéster de baja VI. Sin embargo, resultó algo difícil proporcionar de una manera bien equilibrada, una película termorretráctil de un sola capa con buena capacidad de rasgado, buena adherencia con disolvente, buen aspecto de la contracción y un pequeño número de roturas iniciales. Por lo tanto, los solicitantes consideraron la siguiente posibilidad y la estudiaron en profundidad: aparte de una película termorretráctil de una sola capa, puede ser posible mejorar la adherencia con disolvente de la película estratificada obtenida poniendo, en forma de estratos, una capa hecha de materia prima de poliéster de baja VI (de ahora en adelante denominada simplemente capa de baja VI) y una capa hecha de materia prima de poliéster de alta VI (de ahora en adelante denominada simplemente capa de alta VI), el aspecto de la contracción y el grado de rotura inicial de la película termorretráctil que contiene una materia prima de poliéster de baja VI.

En una primera etapa del estudio, hubo el temor de que no se pudieran obtener suficientemente las propiedades de contracción por calor en la dirección de la anchura cuando se pusieran en forma de estratos una capa de baja VI y una capa de alta VI. Sin embargo, como resultado de investigar con detalle la relación entre el método de estratificación y el modo de estratificación de la capa de baja VI y capa de alta VI, y la capacidad de rasgado, la adherencia con disolvente, el aspecto de la contracción y la propiedad de rotura inicial de la película en forma de estratos se aclaró que, en contra de la expectativa original, cuando se ponen en forma de estratos una capa de baja VI y una capa de alta VI, se mantiene una buena suma de las propiedades de la contracción. Se halló que, poniendo como estratos una capa de baja VI y una capa de alta VI mediante un método específico (coextrusión) mostrado más adelante, se hace posible que las propiedades de la capa de baja VI sean compensadas por la capa de alta VI, y, junto con una buena capacidad de rasgado, se satisfacen, a la vez, propiedades contradictorias tales como una buena adherencia con disolvente, el aspecto de la contracción y un pequeño número de roturas iniciales. Además de eso, se halló que poniendo en forma de estratos una capa de materia prima de poliéster de baja VI y una capa hecha de una materia prima de poliéster de alta VI, mediante un método específico como se describió anteriormente, la propiedad de penetración con disolvente y la fuerza adhesiva mejoran notablemente después de un corto periodo de tiempo.

En la presente invención, la viscosidad intrínseca (VI) de la película es preferiblemente de 0,62 dl/g. Cuando la viscosidad intrínseca (VI) de la película es de 0,62 dl/g, es posible asegurar la resistencia a la rotura de la película, y disminuir la generación de problemas y defectos tales como roturas en el proceso de impresión y la adherencia con disolvente. En la producción de la película de poliéster termorretráctil de la presente invención, se puede mezclar una materia prima reciclada (tal como una botella de PET) con una materia prima ordinaria de poliéster. Hay un caso en donde la viscosidad intrínseca (VI) de la materia prima reciclada es inferior a 0,62, y para que la viscosidad intrínseca de la película sea de 0,62 dl/g o más, es preferible controlar la viscosidad intrínseca de otras materias primas de poliéster distintas a la materia prima reciclada en un valor más alto del usual. Específicamente, en consideración a la disminución de la viscosidad intrínseca por extrusión de la masa fundida, es preferible establecer la viscosidad intrínseca de otras materias primas en no menos de 0,68 dl/g, más preferiblemente no menos de 0,70

dl/g, y más preferiblemente aún, no menos de 0,72 dl/g. Además, el límite inferior de la viscosidad intrínseca como una película es, preferiblemente, 0,63 dl/g, y más preferiblemente 0,64 dl/g.

Como se describió anteriormente, en la película de poliéster termorretráctil de la presente invención, una resina X de poliéster de alta VI y una resina Y de poliéster de baja VI, tienen diferentes viscosidades intrínsecas (VI) una de otra, forman una capa X y una capa Y, respectivamente, que están dispuestas en estratos en una estructura X/Y/X (sin embargo, no se pretende excluir películas de una única capa). Las viscosidades intrínsecas, VI, de la capa X y de la capa Y son diferentes en al menos 0,01 dl/g. Cuando la diferencia es inferior a 0,01 dl/g, la película es casi la misma que la película de una única capa. Sin embargo, cuando la diferencia de VI es demasiado grande, aparecen puntos desfavorables tales como propiedades mecánicas insuficientes, por eso es suficiente que la diferencia de VI entre la capa X y la capa Y sea de 0,08 dl/g o menos.

El método de producción de la película de poliéster termorretráctil de la presente invención no está particularmente limitado, y se describe mediante ejemplos. La película de poliéster termorretráctil de la presente invención se puede obtener a partir de una materia prima de poliéster que tiene tereftalato de etileno como componente principal y tiene un 13% en moles, o más, de la suma de al menos un monómero capaz de formar un componente amorfo en la totalidad de la resina de poliéster, y la materia prima de poliéster es extruida como masa fundida por un extrusor para formar una película no estirada, y la película no estirada se estira biaxialmente mediante un método predeterminado mostrado más adelante, y se trata con calor.

Cuando una materia prima es extruida como masa fundida, es preferible secar la materia prima de poliéster usando una secadora tal como una tolva secadora de paletas, o una secadora de vacío. Después de secar la materia prima de poliéster de esta manera, utilizando un extrusor, se funde a una temperatura de 200 a 300°C, y se extruye en forma de película. En semejante extrusión, se puede adoptar un método convencional arbitrario tal como una matriz en forma de T y un método tubular.

Luego, la resina fundida en forma de lámina después de la extrusión, se enfría para que sea posible obtener una película no estirada. Como método para enfriar la resina fundida, se puede adoptar adecuadamente un método en donde la resina fundida se cuele desde la matriz sobre un tambor rotativo y se solidifica por enfriamiento para obtener una lámina de resina sin sustancialmente orientación alguna.

En el caso en que se adopte una película en forma de estratos, con una construcción multicapas como película de poliéster termorretráctil de la presente invención, se puede usar preferiblemente un método para co-extruir materias primas de resinas fundidas mediante una pluralidad de extrusores (denominado coextrusión). Además, en el caso de usar una materia prima reciclada en la producción de la película de poliéster termorretráctil de la presente invención, es necesario ajustar adecuadamente las cantidades de la materia prima reciclada y de las otras materias primas de poliéster en la materia prima de resina que compone cada capa. Además, como materia prima reciclada tal como una botella de PET, es preferible usar una en forma de virutas lavadas y aplastadas mediante un método conocido. Es preferible elegir una materia prima de poliéster con el fin de hacer que la VI de la capa interior sea baja y la VI de la capa exterior sea alta, en una estructura estratificada. En general, se puede decir que una mezcla que incorpora una gran cantidad de materia prima de poliéster de VI alta tiene una VI alta.

La película no estirada obtenida, se estira en la dirección longitudinal bajo unas condiciones predeterminadas, como se describe más adelante, y tras estirar longitudinalmente la película se enfría y luego se trata una vez con calor, y después del tratamiento térmico de la película, se enfría en unas condiciones predeterminadas, y luego se estira en la dirección de la anchura bajo unas condiciones predeterminadas, y de nuevo es tratada otra vez con calor, obteniendo por ello una película de poliéster termorretráctil de la presente invención. De aquí en adelante, se describe con detalle un método preferible de formación de película para obtener una película de poliéster termorretráctil de la presente invención considerando la diferencia con el método convencional de formación de una película de poliéster termorretráctil.

Como se describió anteriormente, se puede producir convencionalmente una película de poliéster termorretráctil estirando una película no estirada únicamente en la dirección que se va a contraer (concretamente, la dirección principal de contracción, habitualmente la dirección de la anchura). Los presentes inventores han estudiado el método convencional de producción, y como resultado, se ha hallado que existen los siguientes problemas en la producción convencional de la película de poliéster termorretráctil.

En el caso de estirar simplemente en la dirección de la anchura, como se describió anteriormente, la resistencia mecánica en la dirección longitudinal se hace pequeña, y la propiedad de rasgado por perforación, cuando se usa como una etiqueta, llega a ser mala. Además, es difícil aumentar la velocidad de línea del equipo formador de películas.

En el caso de adoptar un método de estirado en la dirección longitudinal después de estirar en la dirección de la anchura, el hacer uso de cualquier condición de estiramiento no puede hacer que exhiba suficientemente una fuerza de contracción en la dirección de la anchura. Además, al mismo tiempo, exhibe una fuerza de contracción en la dirección longitudinal, de manera que el acabado después de ser contraída y acoplada como una etiqueta llega a ser malo.

En el caso de adoptar un método de estirado en la dirección de la anchura después de estirar en la dirección longitudinal, aunque puede exhibir una fuerza de contracción en la dirección de la anchura, al mismo tiempo exhibe una fuerza de contracción en la dirección longitudinal, de manera que el acabado después de ser contraída y acoplada como una etiqueta llega a ser malo.

5 Además, basándose en los problemas de la producción de la película de poliéster convencional termorretráctil, anteriormente mencionados, los presentes inventores han estudiado más en lo referente a obtener una película de poliéster termorretráctil con buenas propiedades de rasgado por perforación y alta productividad y, como resultado, consideran la siguiente conjetura en el momento actual.

- 10 - Para que la propiedad de rasgado por perforación cuando se usa como una etiqueta sea buena, se considera que se necesita que en alguna medida las moléculas permanezcan orientadas en la dirección longitudinal.
- Para que el acabado, después del acoplamiento con contracción cuando se usa como una etiqueta, sea bueno, es esencial que no exhiba fuerza de contracción en la dirección longitudinal, por lo tanto se considera que se necesita que sea cancelado el estado de la tensión de las moléculas orientadas en la dirección longitudinal.

15 Entonces, a partir de los conocimientos anteriormente descritos, los presentes inventores han llegado a la conclusión de que para satisfacer las buenas propiedades de rasgado por perforación y de acabado, después de la contracción simultánea, se necesita que estén presentes en la película "las moléculas que no contribuyen a la fuerza de contracción mientras que están orientadas en la dirección longitudinal". Luego, han puesto atención en cómo llevar a cabo el estiramiento para que sea posible que las "las moléculas que no contribuyen a la contracción mientras que estén orientadas en la dirección longitudinal" estén presentes en la película y se sometan a un proceso realización de pruebas y comprobación de errores. Como resultado, han llegado a la presente invención basándose en lo siguiente: el estiramiento se lleva a cabo en la dirección de la anchura después de realizar el estiramiento en la dirección longitudinal, lo que se denomina en la producción de películas, método de estiramiento longitudinal-transversal, y haciendo uso de los siguientes recursos se pueden desarrollar "moléculas que no contribuyen a la contracción mientras que estén orientadas en la dirección longitudinal" que van a estar presentes en la película, para obtener por ello una película de poliéster termorretráctil que satisfaga a la vez unas buenas propiedades de rasgado por perforación y acabado después de la contracción.

(1) Control de las condiciones de estiramiento longitudinal

(2) Tratamiento térmico intermedio después del estiramiento longitudinal

(3) Enfriamiento forzado después del tratamiento térmico intermedio

30 (4) Control de la condición del estiramiento transversal

De aquí en adelante se describe secuencialmente cada recurso anteriormente descrito.

(1) Control de las condiciones de estiramiento longitudinal

35 En la producción de una película mediante un método de estiramiento longitudinal-transversal, de la presente invención, con el fin de obtener un rollo de película de la presente invención, es preferible realizar el estiramiento longitudinal en una relación relativamente baja de no menos de 1,1 veces y no más de 1,8 veces en un paso de estiramiento sustancialmente sólo en dirección longitudinal, a una temperatura de no menos de 75°C, y no más de 100°C.

40 Mediante el estiramiento longitudinal a una baja relación, como se describió anteriormente, se hace posible controlar el grado de orientación y la tensión de las moléculas en la dirección longitudinal y a lo ancho de la película en el fraguado por calor, con estiramiento transversal y tratamiento térmico final que se va a describir más adelante y, en consecuencia, mejorar la propiedad de apertura por perforación de la película final. Cuando la relación de estiramiento, en el estiramiento longitudinal, es inferior a 1,1 veces, no se obtienen sustancialmente los beneficios de realizar el estiramiento longitudinal, y la resistencia a rasgado perpendicular en la dirección longitudinal llega a ser grande, lo que no es preferible porque la propiedad de apertura por perforación a veces se deteriora cuando la película se usa como una etiqueta. También hay una tendencia a que el número de roturas iniciales aumente y, además, es difícil aumentar la velocidad de línea del equipo que hace las películas. Cuando la relación de estiramiento, en el estiramiento longitudinal, excede las 1,8 veces, aunque se obtienen datos favorables como la resistencia al rasgado perpendicular y el número de roturas iniciales, la tasa de contracción en la dirección longitudinal tiende a agrandarse, lo que no es preferible.

50 La irregularidad del espesor en la dirección longitudinal aumenta a medida que aumenta la relación de estiramiento en la dirección longitudinal. Según los estudios de los presente inventores, la irregularidad del espesor se hace máxima con una relación de estiramiento de aproximadamente 2,5 veces y de ahí en adelante tiende a disminuir. Es decir, estableciendo una relación de estiramiento relativamente baja, de 1,1 a 1,8 veces, se puede obtener el efecto de disminuir la irregularidad del espesor en la dirección longitudinal.

(2) Tratamiento térmico intermedio después del estiramiento longitudinal

Como se describió anteriormente, con el fin de que haya presente en una película "moléculas que no contribuyan a la contracción mientras que están orientadas en la dirección longitudinal", es preferible que se relajen térmicamente las moléculas orientadas en la dirección longitudinal, pero tradicionalmente, en el estiramiento biaxial de una película, entre el primer estiramiento axial y el segundo estiramiento axial, cuando una película es sometida a un tratamiento térmico a alta temperatura la película se recristaliza después del tratamiento térmico, de manera que la película no se puede estirar más, y este hecho era de conocimiento común en la técnica. Sin embargo, los presentes inventores han realizado pruebas y comprobado errores y, como resultado, se ha hallado el sorprendente hecho que sigue; en un método de estiramiento longitudinal-transversal, el estiramiento longitudinal se realiza en unas ciertas condiciones constantes, se realiza un tratamiento térmico intermedio en unas condiciones predeterminadas ajustándose al estado de la película después del estiramiento longitudinal y, además, ajustándose al estado de la película después del fraguado intermedio con calor, se realiza un estiramiento transversal en unas condiciones predeterminadas, sin causar por ello la rotura en el estiramiento transversal, para posibilitar que estén presentes en la película las "moléculas que no contribuyen a la contracción mientras que están orientadas en la dirección longitudinal".

Concretamente, en la producción de la película de la presente invención mediante el método de estiramiento longitudinal-transversal, después de que se estire longitudinalmente la película no estirada, bajo un estado en que ambos bordes en la dirección de la anchura está sujetos con pinzas en un tendedor, es preferible realizar un tratamiento térmico (de aquí en adelante tratamiento térmico intermedio) a una temperatura de 110°C o más, y 150°C o menos, durante 5 segundos o más, y 30 segundos o menos. Realizando este tratamiento térmico intermedio, se hace posible que las "moléculas que no contribuyen a la contracción mientras que están orientadas en la dirección longitudinal" puedan estar presentes en la película, a partir de lo cual se hace posible obtener una película en donde las propiedades de apertura por perforación son buenas cuando se usa como una etiqueta y no se generan irregularidades debidas a la contracción. Incluso en el caso en donde se realice algún estiramiento longitudinal, las "moléculas que no contribuyen a la contracción mientras que están orientadas en la dirección longitudinal" pueden no estar necesariamente presentes en la película, pero realizando el anteriormente mencionado estiramiento longitudinal predeterminado, se hace posible que las "moléculas que no contribuyen a la contracción mientras que están orientadas en la dirección longitudinal" puedan estar presentes en la película por primera vez después del tratamiento térmico intermedio. Luego, realizando el siguiente enfriamiento forzado y estiramiento transversal, se hace posible orientar las moléculas en la dirección de la anchura y que exhiban una fuerza de contracción en la dirección de la anchura mientras que se mantengan las "moléculas que no contribuyen a la contracción mientras que están orientadas en la dirección longitudinal".

La temperatura del tratamiento térmico intermedio es, preferiblemente, no inferior a 110°C y no superior a 150°C. No es preferible que el límite inferior de la temperatura del tratamiento térmico intermedio sea inferior a 110°C, porque permanece la fuerza de contracción en la dirección longitudinal, y la tasa de contracción en la dirección longitudinal de la película después de ser estirada en la dirección transversal se hace alta. No es preferible que el límite superior de la temperatura del tratamiento térmico intermedio sea superior a 150°C, porque la capa superficial de la película se hace rugosa y la transparencia se hace elevada. Por eso, la temperatura preferible del tratamiento térmico intermedio es no inferior a 110°C y no superior a 150°C, más preferiblemente no inferior a 115°C y no superior a 145°C, y más preferiblemente no inferior a 120°C y no superior a 140°C. Es preferible considerar la temperatura del tratamiento térmico intermedio dependiendo, en alguna medida, de la composición de las materias primas y de la relación de estiramiento en la dirección longitudinal.

El tiempo del tratamiento térmico intermedio es, preferiblemente no inferior a 5 segundos y no superior a 30 segundos. Aunque el tratamiento térmico intermedio se puede realizar a una temperatura más baja en el caso de llevar a cabo el tratamiento durante un tiempo superior a 30 segundos, la productividad disminuye. No es preferible que el tiempo del tratamiento sea inferior a 5 segundos, porque la fuerza de contracción permanece en la dirección longitudinal de la película, y la tasa de contracción en la dirección longitudinal de la película después de ser estirada en la dirección transversal se hace elevada. Por eso, el tiempo del tratamiento térmico intermedio es, preferiblemente, no inferior a 5 segundos y no superior a 30 segundos, más preferiblemente no inferior a 7 segundos y no superior a 28 segundos, y aún más preferiblemente no inferior a 9 segundos y no superior a 26 segundos. Es preferible considerar la temperatura del tratamiento térmico intermedio dependiendo, en alguna medida, de la composición de las materias primas y de la relación de estiramiento en la dirección longitudinal.

Además, al realizar el tratamiento térmico intermedio como el anteriormente descrito, es preferible ajustar las condiciones del tratamiento térmico de manera que el índice de refracción en la dirección longitudinal de la película, después del tratamiento térmico intermedio, esté en el intervalo de 1,56 a 1,595, y la tensión de contracción por calor en la dirección longitudinal de la película, después del tratamiento térmico intermedio, sea de 0,5 MPa o menos. Realizando el tratamiento térmico intermedio en semejantes condiciones predeterminadas, se hace posible controlar el grado de orientación en la dirección longitudinal y a lo ancho de la película, y el grado de tensión en las moléculas en el estiramiento transversal y en el tratamiento térmico final, a partir de las cuales se puede hacer buena la propiedad de apertura por perforación de la película final. Cuando el índice de refracción de la película en la dirección longitudinal, después del tratamiento térmico intermedio, es superior a 1,595, incluso ajustando las

condiciones del estiramiento transversal y del tratamiento térmico final, se hace difícil obtener una película con buena propiedad de apertura por perforación, lo cual no es preferible.

(3) Enfriamiento forzado después del tratamiento térmico intermedio

En la producción de una película mediante el método de estiramiento longitudinal-transversal de la presente invención, como se describió anteriormente, la película después del tratamiento térmico intermedio no es estirada transversalmente tal y como está, sino que es preferible que la temperatura de la película se enfríe hasta que sea de 70°C o más y 90°C o menos. Realizando este tratamiento de enfriamiento, se hace posible obtener una película con buena propiedad de apertura por perforación cuando se usa como una etiqueta. El límite inferior de la temperatura de la película después del enfriamiento es, preferiblemente de 72°C o más, y más preferiblemente de 74°C o más. Además, el límite superior de la temperatura de la película después del enfriamiento es, preferiblemente, de 85°C o menos, y más preferiblemente de 80°C o menos.

Como se describió anteriormente, al enfriar una película, cuando la temperatura de la película, después de que se mantiene el enfriamiento, continúa excediendo los 90°C, la relación de contracción en la dirección de la anchura de la película se hace baja y la contracción llega a ser insuficiente para una etiqueta, pero controlando la temperatura de la película después del enfriamiento a 90°C o menos, se hace posible mantener alta la relación de contracción en la dirección de la anchura de la película.

Además, al enfriar la película, cuando la temperatura de la película, después de que se mantiene el enfriamiento, continúa excediendo los 90°C, la tensión del estiramiento transversal llevado a cabo después del enfriamiento se hace pequeña, y la irregularidad del espesor en la dirección de la anchura tiende a agrandarse, pero bajando la temperatura de la película hasta que tras del enfriamiento sea de 90°C o menos, se hace posible aumentar la tensión del estiramiento transversal llevado a cabo después del enfriamiento y reducir la irregularidad del espesor en la dirección de la anchura.

Además, al enfriar la película, cuando la temperatura de la película, después de que se mantiene el enfriamiento, continúa siendo inferior a 70°C, la tensión del estiramiento se hace grande y tiende a producirse la rotura de la película. Por lo tanto, la temperatura de la película después del enfriamiento es, preferiblemente, no inferior a 70°C y no superior a 90°C, y más preferiblemente no inferior a 72°C y no superior a 85°C, y más preferiblemente aún, no inferior a 74°C y no superior a 80°C.

(4) Control de la condición del estiramiento transversal

En la producción de una película mediante el método de estiramiento longitudinal-transversal de la presente invención, es preferible estirar transversalmente la película en unas condiciones predeterminadas después del estiramiento longitudinal, el tratamiento térmico intermedio y el enfriamiento. Concretamente, el estiramiento transversal se lleva a cabo, preferiblemente, de manera que la relación sea 3,5 veces o más, y 5,0 veces o menos, a 65°C o más y 90°C o menos, en el estado en donde ambos bordes en la dirección de la anchura estén sujetos por pinzas en un tendedor. Realizando el estiramiento transversal en semejantes condiciones predeterminadas, se hace posible orientar las moléculas en la dirección de la anchura y exhibir una fuerza de contracción en la dirección de la anchura mientras que se mantienen las "moléculas que no contribuyen a la contracción mientras que están orientadas en la dirección longitudinal" formadas por estiramiento longitudinal y el tratamiento térmico intermedio, a partir de lo cual se hace posible obtener una película en donde son buenas las propiedades de apertura por perforación cuando se usa como una etiqueta. El límite inferior de la temperatura del estiramiento transversal es, preferiblemente, de 67°C o más, y más preferiblemente 70°C o más. El límite superior de la temperatura del estiramiento transversal es, preferiblemente, de 95°C o menos, y más preferiblemente 80°C o menos. Por otro lado, el límite inferior de la relación de estiramiento transversal es, preferiblemente, 3,6 veces o más, y más preferiblemente 3,7 veces o más. Además, el límite superior de la relación de estiramiento transversal es, preferiblemente, 4,9 veces o menos, y más preferiblemente 4,8 veces o menos.

Además, cuando la temperatura de estiramiento excede los 90°C, la relación de contracción en la dirección longitudinal, y también la relación de contracción en la dirección de la anchura se hacen bajas, pero controlando la temperatura de estiramiento a 90°C o menos, es posible contener la relación de contracción en la dirección longitudinal en un valor bajo y mantener alta la relación de contracción en la dirección de la anchura.

Además, cuando la temperatura de estiramiento en la dirección transversal llega a ser alta, a aproximadamente 90°C, la orientación en la dirección transversal llega a ser baja, la fuerza adhesiva con disolvente se hace alta y también llega a ser posible evitar el bloqueo por presión del lubricante y mantener un bajo coeficiente de fricción. Además, cuando la temperatura de estiramiento en la dirección transversal llega a ser alta, a aproximadamente 90°C, la turbidez de la película se hace baja debido a la disminución de espacios vacíos en el interior de la película.

Además, cuando la temperatura de estiramiento excede los 90°C, hay una tendencia a que la irregularidad del espesor en la dirección de la anchura se haga grande, pero controlando la temperatura del estiramiento a 90°C o menos, llega a ser posible reducir la irregularidad del espesor en la dirección de la anchura.

Por otro lado, cuando la temperatura del estiramiento es inferior a 65°C, la orientación en la dirección de la anchura llega a ser demasiado alta tiende a producirse la rotura en el estiramiento transversal, pero controlando la temperatura del estiramiento a 65°C o más, se hace posible reducir la rotura en el estiramiento transversal.

Influencia de la interacción en el proceso de producción sobre las propiedades de la película

- 5 En la producción de una película de poliéster termorretráctil de la presente invención, se considera que, realizando en su totalidad el paso del estiramiento longitudinal, el paso del tratamiento térmico intermedio, el paso del enfriamiento forzado y el paso del estiramiento transversal en unas condiciones predeterminadas, llega a ser posible hacer que las propiedades de la película sean muy eficazmente buenas. Además, entre las propiedades de la película, las propiedades importantes tales como la resistencia al rasgado en ángulo recto en la dirección longitudinal, la irregularidad del espesor en la dirección de la anchura, la irregularidad del espesor en la dirección longitudinal, y la resistencia a rotura por tracción, pueden variar mucho en los valores dependiendo de la interacciones de una pluralidad de cada uno de los otros pasos específicos.

- 15 Concretamente, en la película de poliéster termorretráctil de la presente invención, la resistencia al rasgado en ángulo recto en la dirección longitudinal se ajusta, preferiblemente, a 300 N/mm o más y 410 N/mm o menos, y más preferiblemente a 400 N/mm o menos, y aún más preferiblemente a 390 N/mm o menos. El control de las condiciones en el paso de estiramiento longitudinal y en el paso del tratamiento térmico intermedio es muy importante para la resistencia al desgarro en ángulo recto en la dirección longitudinal.

- 20 Por lo que se refiere a la película de poliéster termorretráctil de la presente invención, el número de roturas iniciales se ajusta, preferiblemente, a 7 o menos. Como un gran factor, se puede decir que la viscosidad intrínseca (VI) del polímero que compone la película es preferiblemente grande y, aparte de eso, hay una tendencia notable a que la relación de estiramiento en el paso de estiramiento longitudinal aumente preferiblemente tanto como sea posible hasta 1,8 veces.

- 25 Además, en la película de poliéster termorretráctil de la presente invención, la irregularidad del espesor en la dirección de la anchura se ajusta, preferiblemente, al 1% o más y el 18% o menos, y el control de las condiciones en el paso de estiramiento longitudinal, el paso del tratamiento térmico intermedio y el paso del estiramiento transversal es muy importante para la irregularidad del espesor en la dirección de la anchura.

- 30 Además, en la película de poliéster termorretráctil de la presente invención, la irregularidad del espesor en la dirección longitudinal se ajusta, preferiblemente, al 1% o más y el 18% o menos, y el control de las condiciones en el paso de estiramiento longitudinal, el paso del tratamiento térmico intermedio y el paso del estiramiento transversal es muy importante para la irregularidad del espesor en la dirección de la anchura.

- 35 Por lo que se refiere a la película de poliéster termorretráctil de la presente invención, es preferible ajustar la fuerza adhesiva con disolvente a no menos de 2 N/15 mm y no más de 10 N/15 mm. Un gran factor de la fuerza adhesiva con disolvente es la relación de materia prima amorfa de la superficie de la película. Cuando la relación de materia prima amorfa es grande, la fuerza adhesiva con disolvente tiende a ser grande. Por ejemplo, en los siguientes ejemplos, es preferible una relación de materia prima amorfa de la superficie de la película del 40% en masa, o más, porque facilita que la fuerza adhesiva con disolvente se establezca en no menos de 2 N/15 mm. Sin embargo, cuando la relación de materia prima amorfa es demasiado grande, hay un caso en donde las propiedades de contracción por calor se hacen demasiado grandes, por eso es preferible no más del 95% en masa. En general, la cantidad de monómero amorfo en términos de porcentaje en moles, que expresa el contenido total de al menos un componente monómero capaz de formar un componente amorfo en un 100% en moles de un componente alcohólico polivalente en una resina de poliéster de la superficie de la película, es preferiblemente no inferior al 10% en moles porque facilita que la fuerza adhesiva con disolvente se establezca en no menos de 2 N/15 mm. La cantidad de monómero amorfo es más preferiblemente no inferior al 13% en moles de la superficie de la película, e incluso más preferiblemente no inferior al 20% de la superficie de la película. Sin embargo, cuando es demasiado grande, hay un caso en donde las propiedades de contracción por calor se hacen demasiado grandes, por eso puede ser de no más del 50% en moles, preferiblemente no más del 40% en moles, y más preferiblemente no más del 30% en moles. En el caso de que una película esté compuesta de una estructura de resinas de poliéster en forma de estratos que tiene una diferencia de VI en una pluralidad de capas, la relación de componente amorfo de la capa superficial (capa X) es importante, y el intervalo preferible, anteriormente descrito, para la superficie de la película es también aplicable a la capa X. La fuerza adhesiva con disolvente está también relacionada con otras condiciones de la producción de la película y con el paso intermedio de fraguado por calor y con las condiciones del paso del enfriamiento forzado. La relación total de estiramiento en la dirección longitudinal y transversal (relación de área) también está relacionada con la fuerza adhesiva con disolvente, y habitualmente se puede decir que cuanto más pequeña es la relación de estiramiento total, mayor es la fuerza adhesiva con disolvente.

- 55 Por lo que se refiere a la película de poliéster termorretráctil de la presente invención, es preferible ajustar la turbidez a no menos de 3 y a no más de 13, la turbidez está relacionada con la proporción de componente amorfo en el polímero y con la clase y cantidad de aditivo, y también está relacionada con las condiciones del paso del estiramiento longitudinal, el paso del tratamiento térmico intermedio y el paso del estiramiento transversal

Por lo tanto, para ajustar la resistencia al rasgado en ángulo recto en la dirección longitudinal, la irregularidad del espesor en la dirección de la anchura, la fuerza adhesiva con disolvente y la turbidez de la película de poliéster termorretráctil en el intervalo de la presente invención mientras que se considera la interacción anteriormente descrita, de unos pasos con otros, se requiere el ajuste delicado de condiciones tales como las (1) a (4) anteriormente descritas.

El envase de la presente invención es un envase en donde se aplica una etiqueta provista de perforaciones, usando la película de poliéster anteriormente mencionada como material base, en al menos una parte de la circunferencia exterior y se contrae por calor y, como un objeto del envase, se puede comenzar a citar las botellas de PET para bebidas, diversas clases de botellas y botes, recipientes de plástico para dulces o bolsas de comida, etc., cajas de cartón y similares (de aquí en adelante, nos referiremos a ellos como el objeto a envasar). En general, en el caso en donde se aplica una etiqueta que usa una película de poliéster termorretráctil como material base sobre el objeto a envasar y se contrae por calor, la etiqueta se contrae por calor en aproximadamente del 2 al 15% y se acopla íntimamente al envase. Además, una etiqueta aplicada sobre un objeto a envasar puede estar impresa o puede no estarlo.

Un método para producir una etiqueta es como sigue: se aplica un disolvente orgánico sobre la parte interior a poca distancia del extremo de una superficie de una película rectangular, la película se dobla inmediatamente para apilar las partes extremas y unir las en forma de una etiqueta, o se aplica un disolvente orgánico sobre la parte interior a poca distancia del extremo de una superficie de una película bobinada como un rollo, la película se dobla inmediatamente para apilar las partes extremas y unir las en forma de un tubo, que se corta para formar una etiqueta. Como disolvente orgánico para formar la unión, son preferibles los éteres cíclicos tales como el 1,3-dioxolano y el tetrahidrofurano. Además, se pueden usar hidrocarburos aromáticos tales como benceno, tolueno, xileno y trimetilbenceno; hidrocarburos halogenados tales como cloruro de metileno y cloroformo; fenoles tales como fenol, o sus mezclas.

Ejemplos

De aquí en adelante, la presente invención se describe con más detalle mediante ejemplos.

Los métodos de evaluación que se usan en la presente invención son como sigue.

Viscosidad intrínseca (VI)

La viscosidad intrínseca se determinó mediante el uso de un viscosímetro de Ostwald a $30 \pm 0,1^\circ\text{C}$ en donde 0,1 g de una muestra (recorte o película), pesada con precisión, se disolvió en 25 ml de una mezcla disolvente de fenol:tetracloroetano en una relación de 3:2 (relación en masa). La viscosidad intrínseca (η) se calcula según la siguiente ecuación (ecuación de Huggins).

Fórmulas numéricas 1

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} (\eta_{sp}/c)$$

$$\eta_{sp}/c = [\eta] + k[\eta]^2 c$$

$$\eta_{sp} = \frac{t - t_0}{t_0}$$

En la presente memoria descriptiva, η_{sp} es la viscosidad específica; t_0 tiempo de caída del disolvente en el viscosímetro de Ostwald; y C es la concentración de la solución. En la medida real, se calculó la viscosidad intrínseca mediante la siguiente ecuación aproximada, es decir, la ecuación de Huggins, en donde k es 0,375.

Fórmulas numéricas 2

$$\eta = \eta_{sp} + 1 = t/t_0$$

$$\eta = 1 / [1,6\{(\eta_r - 1) + 3 \times 10^{-4} \eta_r\}]$$

En la presente memoria descriptiva, η_r es la viscosidad relativa

Contracción por calor (contracción por calor en agua caliente)

Se cortó una película en un cuadrado de 10 cm x 10 cm, se trató, y se contrajo con calor en un estado sin carga, durante 10 segundos en agua caliente a una temperatura predeterminada $\pm 0,5^\circ\text{C}$, y luego se midieron las

dimensiones de la película en la dirección longitudinal y en la transversal, y se obtuvo cada contracción por calor según la siguiente Ecuación 1. La dirección con la mayor contracción por calor se definió como la dirección principal de contracción.

Contracción por calor = $\{(longitud \text{ antes de la contracción} - longitud \text{ después de la contracción})$

5 **$/longitud \text{ antes de la contracción} \} \times 100(\%)$ -- Ecuación 1**

Resistencia al rasgado en ángulo recto

Después de que se hubiera contraído la película en un 10%, en la dirección principal de contracción en agua caliente ajustada a 80°C, según el documento JIS-K-7128, se produjo un ejemplar de muestra de la forma mostrada en la Figura 1 (además, al tomar la muestra, se definió la dirección longitudinal del ejemplar de muestra como la dirección principal de contracción (dirección a lo ancho)). Por lo tanto, ambos bordes del ejemplar de muestra se sostuvieron mediante un equipo de ensayo de tracción universal (fabricado por Shimadzu Corporation), se midió la resistencia del ejemplar de muestra a la rotura por tracción, en unas condiciones de velocidad de tracción de 200 mm/minuto, y se calculó la resistencia al rasgado en ángulo recto por espesor unidad, usando la siguiente Ecuación 2.

Resistencia al rasgado en ángulo recto = resistencia a la rotura por tracción/espesor

15 **-- Ecuación 2**

Número de roturas iniciales

Se tomó una muestra de una película en un rectángulo de 140 mm en la dirección longitudinal y 15 mm en la dirección de la anchura. La película tomada como muestra se dejó durante 4 semanas a una temperatura de 30°C y una humedad del 85%. La película se sujetó en ambos extremos de la pieza de ensayo en la dirección longitudinal usando un equipo de ensayo de tracción universal (posición de agarre de la mordaza de un lado: 20 mm, la distancia entre mordazas: 100 mm), y se llevó a cabo un ensayo de tracción bajo condiciones de una temperatura de 23°C y una velocidad de tracción de 200 mm/minuto (véase la Figura 2). Se repitió el ensayo de tracción con 10 muestras, y se obtuvo el número de veces que se rompieron las muestras con una elongación de no más del 5% en la dirección longitudinal de la película, que se denominó número de roturas iniciales.

25 Irregularidad del espesor en la dirección de la anchura

Se tomó muestra de una película, en forma de tira ancha de 40 mm de longitud x 1,2 m de ancho, y usando un indicador del espesor por contacto continuo, fabricado por Micron Measurement Device Co. Ltd., se midió de manera continua el espesor, a una velocidad de 5 m/minuto a lo largo de la dirección de la anchura de la película de la muestra de película (longitud de la medición de 500 mm). En la medida, el espesor máximo, el espesor mínimo y el espesor medio se definieron como $T_{\text{máx}}$, $T_{\text{mín}}$, T_{med} , respectivamente, y se calculó la irregularidad del espesor de la película en la dirección longitudinal a partir de la siguiente Ecuación 3.

Irregularidad del espesor = $\{(T_{\text{máx}} - T_{\text{mín}})/T_{\text{med}}\} \times 100(\%)$

-- Ecuación 3

Turbidez

35 Según el documento JIS-K-7136, se midió la turbidez usando un medidor de turbidez (300A, fabricado por Nippon Denshoku Industries Co. Ltd.). La medida se llevó a cabo dos veces y se obtuvo la media.

Irregularidad del espesor en la dirección longitudinal

Se tomó una muestra de una película en un rodillo largo de 12 m de longitud x 40 mm de anchura, y usando un indicador del espesor por contacto continuo, fabricado por Micron Measurement Device Co. Ltd., se midió de manera continua el espesor, a una velocidad de 5 m/minuto a lo largo de la dirección longitudinal de la película de la muestra de película (longitud de la medición de 10 m). En la medida, el espesor máximo, el espesor mínimo y el espesor medio se definieron como $T_{\text{máx}}$, $T_{\text{mín}}$, T_{med} , respectivamente, y se calculó la irregularidad del espesor de la película en la dirección longitudinal a partir de la Ecuación 3 anteriormente descrita.

Fuerza adhesiva con disolvente

45 Se aplicó 1,3-dioxolano sobre una película estirada, y se unieron dos piezas para sellarlas. Después de lo cual, la parte sellada se cortó a una anchura de 15 mm en la dirección ortogonal respecto a la dirección principal de contracción de la película (de ahora en adelante denominada dirección ortogonal), que se puso en un equipo de ensayo de tracción universal STM-50, fabricado por Baldwin Corporation, y se llevó a cabo un ensayo de despegue en unas condiciones de velocidad de tracción de 200 mm/minuto. Entonces, se definió la resistencia a la tracción en ese momento como la fuerza adhesiva con disolvente.

50

Se cortó una película en 10 piezas cuadradas de 5 cm, y cinco piezas de ellas se apilaron de manera que la superficie interior del rollo bobinado estuviera con la cara hacia arriba. Después de eso, sobre la parte central de la película superior de las películas apiladas, se añadió una gota de 1,3-dioxolano (aproximadamente 18 µl). Inmediatamente, se apilaron cinco piezas de películas sobre ella de manera que la superficie interior del rollo bobinado estuviera con la cara hacia arriba y la estructura en forma de estratos se envolvió con una hoja de aluminio para sellarla estrechamente. Se almacenó a 40°C durante 24 horas en una situación en donde se aplicó una carga de 2 kg y se abrió, y se contó el número de piezas a través de las cuales había penetrado el disolvente. Luego, se midió la fuerza adhesiva entre la primera pieza y la segunda pieza, en cada una de las caras, superior e inferior. Después de eso, se realizó la evaluación según los siguientes criterios.

10 Buena: la fuerza adhesiva es inferior a 0,2 N/15 mm

Razonable: la fuerza adhesiva es no inferior a 0,2 N/15 mm e inferior a 1,0 N/15 mm.

Pobre: la fuerza adhesiva es no inferior a 1,0 N/15 mm

Tg (punto de transición vítrea)

15 Usando un calorímetro de barrido diferencial fabricado por Seiko Instruments Inc. (modelo: DSC220), se calentaron 5 mg de una película sin estirar, a una velocidad de calentamiento de 10°C/minuto desde -40°C a 120°C, y se obtuvo la Tg a partir de la curva endotérmica así obtenida. Se trazaron las líneas tangentes delante y detrás del punto de inflexión de la curva endotérmica, y la intersección se definió como Tg (punto de transición vítrea).

Deformación por tracción de la etiqueta

20 Se proporcionó una película termorretráctil, con una impresión previa de tres colores de tinta, verde, dorado y blanco, de Toyo Ink Mfg Co., Ltd. Uniendo con dioxolano ambas partes extremas de la película impresa, se produjo una etiqueta con forma cilíndrica (etiqueta en donde la dirección principal de contracción de la película termorretráctil era la dirección de la circunferencia). Después de eso, la etiqueta se acopló mediante contracción por calor a una botella de PET de 500 ml (62 mm de diámetro del cuerpo, diámetro mínimo de la parte del cuello 25 mm), usando un túnel de vapor fabricado por Fuji Astec, Inc. (modelo: SH-1500-L), a una temperatura de zona de 80°C con un tiempo de paso de 2,5 segundos. Al acoplarse, la parte del cuello se ajustó de manera que la parte del diámetro de 40 mm se situó sobre un borde de la etiqueta. La deformación de la parte superior de la etiqueta acoplada se midió con una dirección de 360 grados usando un calibre, con el fin de evaluar el aspecto después de la contracción, y se obtuvo el valor de la deformación máxima. Los criterios fueron como sigue.

Buena: la deformación máxima es inferior a 2 mm.

30 Pobre: la deformación máxima es no inferior a 2 mm.

Adherencia de la etiqueta

35 Se acopló una etiqueta en las mismas condiciones que en las anteriormente mencionadas condiciones de medida del aspecto de la contracción. Luego, cuando la etiqueta acoplada y la botella de PET se retorcieron ligeramente, resultó "buena" en el caso de que no hubiera movimiento de la etiqueta, y "pobre" en el caso de deslizarse o salirse del alineamiento de la etiqueta y la botella.

Propiedad de apertura por perforación

40 Se acopló una etiqueta, a la que se le habían hecho previamente unas perforaciones en la dirección ortogonal a la dirección principal de contracción, sobre una botella de PET en las mismas condiciones que las de la medida de la propiedad de acabado de la contracción anteriormente mencionada. La perforación se formó proporcionando un orificio de 1 mm de largo a intervalos de 1 mm, se proporcionaron dos líneas de perforaciones con una anchura de 22 mm y una longitud de 120 mm en la dirección longitudinal de la etiqueta (dirección de la altura). Después de eso, se llenó esta botella con 500 ml de agua, se enfrió a 5°C, y las perforaciones de la etiqueta de la botella fueron rasgadas con la punta de los dedos inmediatamente después de sacarla del frigorífico, y se contó el número de botellas que se rasgaron limpiamente a lo largo de las perforaciones, en la dirección longitudinal, para ser capaz de quitar la etiqueta de la botella, y se calculó el total de 50 muestras menos el anterior número de botellas, y la proporción relativa (%) respecto a las 50 muestras totales.

50 Las propiedades y composiciones de las materias primas de poliéster A a F usadas en los Ejemplos y Ejemplos comparativos se muestran en la Tabla 1. En la Tabla 2 (2-1, 2-2) se muestran composiciones de mezclas adicionales de resinas de poliéster, composiciones de películas obtenidas en los Ejemplos y los Ejemplos comparativos. En las Tablas, "TPA", "EG", "BD", "NPG", y "CHDM" son ácido tereftálico, etilenglicol, 1,4-butanodiol, neopentil-glicol, 1,4-ciclohexanodimetanol, respectivamente. Además, en los Ejemplo y en los Ejemplos comparativos, se calculó la relación de materia prima amorfa en % en masa, considerando las materias primas de poliéster B y E como materia prima amorfa.

Tabla 1

Materia prima de poliéster	Composición de la materia prima de poliéster (% en moles)					Cantidad de lubricante añadido (ppm)	Limitar viscosidad (VI) (dl/g)
	Ácido dicarboxílico	Componente de alcohol polihidroxílico					
		TPA	EG	BD	NPG		
A	100	100	-	-	-		0,7
B	100	70	-	30	-		0,7
C	100	-	100	-	-		1,2
D	100	100	-	-	-		0,65
E	100	70	-	-	30		0,7
F	100	100	-	-	-	7000	0,7

Tabla 2-1

	Composición de la resina		Relación de materia prima amorfa (% en masa)		Cantidad de componente monómero amorfo (% en moles)			Limitar viscosidad (VI) (dl/g)		
	Capa central	Capa exterior	Capa central	Capa exterior	Capa central	Capa exterior	Capa completa	Capa central	Capa exterior	Capa completa
Ejemplo 1	B/C/D/F = 31/10/53/6	A/B/C/F = 9/75/10/6	31	75	9,3	22,5	15,9	0,63	0,68	0,65
Ejemplo 2	B/C/D/F = 31/10/53/6	A/B/C/F = 9/75/10/6	31	75	9,3	22,5	15,9	0,63	0,68	0,65
Ejemplo 3	B/C/D/F = 31/10/53/6	A/B/C/F = 9/75/10/6	31	75	9,3	22,5	15,9	0,63	0,68	0,65
Ejemplo 4	B/C/D/F = 31/10/53/6	A/B/C/F = 9/75/10/6	31	75	9,3	22,5	15,9	0,63	0,68	0,65
Ejemplo 5	B/C/D/F = 31/10/53/6	A/B/C/F = 9/75/10/6	31	75	9,3	22,5	15,9	0,63	0,68	0,65
Ejemplo 6	B/C/D/F = 31/10/53/6	A/B/C/F = 9/75/10/6	31	75	9,3	22,5	15,9	0,63	0,68	0,65
Ejemplo 7	B/C/D/F = 22/10/53/15	B/C/F = 75/10/15	22	75	6,6	22,5	14,6	0,64	0,68	0,66
Ejemplo 8	B/C/D/F = 76/10/8/6	A/B/C/F = 54/30/10/6	76	30	22,8	9,0	15,9	0,67	0,68	0,67
Ejemplo 9	C/D/E/F = 10/53/31/6	A/C/E/F = 9/10/75/6	31	75	9,3	22,5	15,9	0,63	0,68	0,65
Ejemplo 10*)	A/C/E = 9/10/81	A/C/E = 9/10/81	81	81	24,3	24,3	24,3	0,68	0,68	0,68
Ejemplo 11	B/C/D/F = 31/10/53/6	A/B/C/F = 9/75/10/6	31	75	9,3	22,5	15,9	0,63	0,68	0,65
Ejemplo comparativo 1	B/C/D/F = 31/10/53/6	A/B/C/F = 9/75/10/6	31	75	9,3	22,5	15,9	0,63	0,68	0,65
Ejemplo comparativo 2	A/B/C/F = 31/53/10/6	A/B/C/F = 31/53/10/6	53	53	15,9	15,9	15,9	0,68	0,68	0,68
Ejemplo comparativo 3	B/C/D/F = 31/10/53/6	A/B/C/F = 9/75/10/6	31	75	9,3	22,5	15,9	0,63	0,68	0,65
Ejemplo comparativo 4	A/B/C/F = 64/20/10/6	A/B/C/F = 64/20/10/6	20	20	6,0	6,0	6,0	0,68	0,68	0,68

*) Ejemplo comparativo

Tabla 2-2

	Paso de estiramiento longitudinal		Paso de tratamiento térmico intermedio		Paso de enfriamiento forzado	Paso de estiramiento transversal		Paso de tratamiento térmico final	
	Temperatura de precalentamiento (°C)	Relación de estiramiento	Temperatura (°C)	Tiempo (segundos)		Temperatura de estiramiento (°C)	Relación de estiramiento	Temperatura (°C)	Tiempo (segundos)
Ejemplo 1	85	1,5	130	10	80	75	4	85	10
Ejemplo 2	85	1,1	125	10	80	75	4	85	10
Ejemplo 3	85	1,1	110	10	80	75	4	85	10
Ejemplo 4	85	1,7	140	10	80	75	4	85	10
Ejemplo 5	85	1,7	130	10	80	75	4	85	10
Ejemplo 6	85	1,5	130	10	90	75	4	85	10
Ejemplo 7	85	1,5	130	10	80	75	4	85	10
Ejemplo 8	85	1,5	130	10	80	75	4	85	10
Ejemplo 9	85	1,5	130	10	80	70	4	85	10
Ejemplo 10*)	85	1,5	130	10	80	70	4	85	10
Ejemplo 11	85	1,8	150	10	75	70	4	85	10
Ejemplo comparativo 1	Nada		Nada		Nada	80	3,9	78	10
Ejemplo comparativo 2	80	1,2	95	10	Nada	80	4	83	10
Ejemplo comparativo 3	85	1,5	100	10	80	75	4	85	10
Ejemplo comparativo 4	85	1,5	130	10	80	75	4	85	10

*) Ejemplo comparativo

Ejemplos 1 a 11, Ejemplos comparativos 1 a 4

En cada ejemplo y en cada ejemplo comparativo, para que el espesor de la película final fuese de 45 μm , se ajustó la cantidad de descarga de manera tal que el espesor de la película sin estirar se ajustase de antemano según la manera de organizar las relaciones de estiramiento longitudinal y transversal.

5 Ejemplo 1

Se fundió una resina en un extrusor de tornillo único (primer extrusor) para formar una capa central y también se fundió una resina en un extrusor de tornillo único (segundo extrusor) para formar una capa exterior. Estas resinas fundidas se dispusieron en forma de estratos con una matriz en forma de T de tres capas, y se extruyeron utilizando una coextrusión y luego se enfriaron rápidamente, obteniendo por ello una película sin estirar, de 270 μm de espesor, que tenía una estructura de tres capas, capa exterior/capa central/capa exterior. Como resina para formar la capa central se usó una resina de poliéster que contenía 31% en masa de un poliéster B (VI = 0,7 dl/g), 10% en masa de un poliéster C (VI = 1,20 dl/g), 53% en masa de un poliéster D (VI = 0,65 dl/g) y 10% en masa de un poliéster F (VI = 0,70 dl/g). Como resina para formar la capa exterior, tanto la superficie frontal como la posterior, se usó una resina de poliéster que contenía 9% en masa del poliéster A (VI = 0,70 dl/g), 75% en masa del poliéster B, 10% en masa del poliéster C, y 6% en masa del poliéster F.

Al producir la película sin estirar, se ajustó a 30 ppm el contenido de humedad de las virutas de poliéster antes de ser introducidas en las tolvas del primer extrusor para formar la capa central y del segundo extrusor para formar la capa exterior. Además, al producir la película no estirada, el tornillo de cada extrusor se enfrió con agua corriente. Además, al producir la película no estirada, la temperatura de precalentamiento de cada extrusor se ajustó a 265°C y la temperatura de la zona de compresión en cada extrusor se ajustó a 300°C. Además, al producir la película no estirada, la temperatura del primer extrusor para extruir la capa central se ajustó a 280°C, y la temperatura del segundo extrusor para extruir la capa central se ajustó a 275°C.

La película no estirada así obtenida, de 270 μm de espesor, se introdujo en una máquina de estirado longitudinal en donde se instalaron secuencialmente una pluralidad de rodillos, y se estiró en la dirección longitudinal usando la diferencia de velocidades de rotación entre los rodillos. Es decir, la película no estirada se precalentó sobre un rodillo de precalentamiento hasta que la temperatura de la película alcanzó 85°C, y luego se estiró longitudinalmente en 1,5 veces usando la diferencia de las velocidades de rotación entre un rodillo que rota a baja velocidad cuya temperatura superficial se fijó en 85°C y un rodillo que rota a alta velocidad cuya temperatura superficial se fijó en 30°C.

Después de eso, la película no estirada se fraguó por calor a 130°C y una velocidad de bobinado de 18 m/s, durante 10 s, en unas condiciones en las que ambos extremos en la dirección de la anchura, se sujetaron mediante pinzas en un tendedor, se introdujo en la zona de enfriamiento y se enfrió positivamente soplando aire a baja temperatura hasta que la temperatura de la superficie de la película alcanzó 80°C. La película después del enfriamiento se introdujo en una zona de estiramiento transversal, y se estiró a 75°C, 4,0 veces en la dirección de la anchura (dirección transversal).

Después de eso, la película estirada transversalmente se introdujo en una zona de tratamiento térmico final en el tendedor, en unas condiciones en las que ambos extremos en la dirección de la anchura se sujetan mediante pinzas, y se trató térmicamente a una temperatura de 85°C durante 10 segundos en la zona de tratamiento térmico final. La película se enfrió luego, se retiraron mediante corte ambos extremos, y se bobinó la película en un rollo de 400 mm de ancho, para producir por ello una película estirada biaxialmente de aproximadamente 45 μm (espesor de la capa exterior/capa central/capa exterior: 11,25 μm /22,5 μm /11,25 μm) en una longitud predeterminada. Las propiedades de la película obtenida se evaluaron mediante el método anteriormente mencionado. Los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 3. La película estirada biaxialmente obtenida se evaluó para ver si tenía las propiedades preferibles de contracción por calor, una preferible resistencia al rasgado perpendicular y un pequeño número de roturas iniciales, y resultaron completamente preferibles.

Ejemplo 2

Se obtuvo una película estirada biaxialmente de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que el espesor de la película no estirada se cambió a 198 μm , la relación de estiramiento en el paso de estiramiento longitudinal se cambió a 1,1 veces y la temperatura en el paso de tratamiento térmico intermedio se cambió a 125°C. En comparación con la película biaxialmente estirada del Ejemplo 1, la resistencia al rasgado perpendicular era algo grande, el número de roturas iniciales era algo grande y la tasa de rechazo de aperturas por perforación era algo alta, pero la película resultó completamente preferible.

Ejemplo 3

Se obtuvo una película estirada biaxialmente de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que el espesor de la película no estirada se cambió a 198 μm , la relación de estiramiento en el paso de estiramiento longitudinal se cambió a 1,1 veces y la temperatura en el paso de tratamiento térmico intermedio se cambió a 110°C. En comparación con la película biaxialmente estirada del Ejemplo 1, la contracción por calor en agua caliente, en la

dirección longitudinal era algo grande, la resistencia al rasgado perpendicular era algo grande, el número de roturas iniciales era algo grande y la tasa de rechazo de aperturas por perforación era algo alta, pero la película resultó completamente preferible.

Ejemplo 4

- 5 Se obtuvo una película estirada biaxialmente de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que el espesor de la película no estirada se cambió a 306 μm , la relación de estiramiento en el paso de estiramiento longitudinal se cambió a 1,7 veces y la temperatura en el paso de tratamiento térmico intermedio se cambió a 140°C. En comparación con la película biaxialmente estirada del Ejemplo 1, la resistencia al rasgado perpendicular era algo pequeña, el número de roturas iniciales era 0 y la propiedad de apertura por perforación era también buena, y la película resultó completamente preferible.

Ejemplo 5

- 15 Se obtuvo una película estirada biaxialmente de la misma manera que en el Ejemplo 4, excepto que la temperatura en el paso de tratamiento térmico intermedio se cambió a 130°C. En comparación con la película biaxialmente estirada del Ejemplo 4, la contracción por calor en agua caliente, en la dirección longitudinal era algo grande, pero no hubo problema en la deformación por contracción en la etiqueta, la resistencia al rasgado perpendicular era ligeramente pequeña, el número de roturas iniciales era 0 y la propiedad de apertura por perforación era también buena, y la película resultó completamente preferible.

Ejemplo 6

- 20 Se obtuvo una película estirada biaxialmente de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que la superficie de la película se enfrió únicamente a 90°C en el paso de enfriamiento forzado. La variación del espesor en la dirección de la anchura era algo grande, pero la película resultó completamente preferible.

Ejemplo 7

- 25 Se obtuvo una película estirada biaxialmente de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se usó una resina de poliéster que contenía 22% en masa del poliéster B, 10% en masa del poliéster C, 53% en masa del poliéster D y 15% en masa del poliéster F como la resina para formar la capa central, y una resina de poliéster que contenía 75% en masa del poliéster B, 10% en masa del poliéster C, y 15% en masa del poliéster F como la resina para formar las capas para la superficie frontal y la posterior. En comparación con la película biaxialmente estirada del Ejemplo 1, la película estirada biaxialmente tenía un valor de turbidez algo alto, pero resultó completamente preferible.

Ejemplo 8

- 35 Se obtuvo una película estirada biaxialmente de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se usó una resina de poliéster que contenía 76% en masa del poliéster B, 10% en masa del poliéster C, 8% en masa del poliéster D y 6% en masa del poliéster F como la resina para formar la capa central, y una resina de poliéster que contenía 54% en masa del poliéster A, 30% en masa del poliéster B, y 10% en masa del poliéster C y 6% en masa de poliéster F como la resina para formar las capas para la superficie frontal y la posterior. En comparación con la película biaxialmente estirada del Ejemplo 1, la película estirada biaxialmente tenía una baja relación de materia prima amorfa, como resultado la fuerza adhesiva con disolvente era algo pequeña, pero resultó completamente preferible.

Ejemplo 9

- 40 Se obtuvo una película estirada biaxialmente de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se cambió el poliéster B por el poliéster E ($VI = 0,70 \text{ dl/g}$) y la temperatura en el paso de estiramiento transversal se cambió a 70°C. Cuando se cambió el monómero amorfo, la película estirada biaxialmente era muy preferiblemente similar a la película estirada biaxialmente del ejemplo 1.

Ejemplo 10; ejemplo comparativo

- 45 Se obtuvo una película estirada biaxialmente de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se usó una resina de poliéster que contenía 9% en masa del poliéster A, 10% en masa del poliéster C y 81% en masa del poliéster E como la resina para formar la capa central y la capa exterior, y la temperatura en el paso de estiramiento transversal se cambió a 70°C. En comparación con la película biaxialmente estirada del Ejemplo 1, la contracción por calor en agua caliente en la dirección de la anchura era algo grande, la resistencia al rasgado perpendicular era ligeramente grande, la fuerza adhesiva con disolvente era ligeramente grande debido a que la relación de materia prima amorfa de la película estirada biaxialmente era grande en comparación con la película estirada biaxialmente del Ejemplo 1, resultó preferible la película estirada biaxialmente. La película estirada biaxialmente tenía un ligero problema en la resistencia a la penetración del disolvente, pero resultó completamente preferible.

Ejemplo 11

Se obtuvo una película estirada biaxialmente de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que el espesor de la película no estirada se cambió a 324 μm , la relación de estiramiento en el paso de estiramiento longitudinal se cambió a 1,8 veces, y la temperatura en el paso de enfriamiento forzado se cambió a 75°C. En comparación con la película biaxialmente estirada del Ejemplo 1, la resistencia al rasgado perpendicular era pequeña, el número de roturas iniciales era 0 y la tasa de rechazo de aperturas por perforación era pequeña, y la película resultó preferible.

Ejemplo comparativo 1

Se ajustó el espesor de la película no estirada a 175 μm . Se realizó el estiramiento monoaxial transversal a una película no estirada sin el paso de estiramiento longitudinal, el paso de tratamiento térmico intermedio y el paso de enfriamiento forzado, y se obtuvo la película de 45 μm monoaxialmente estirada transversalmente. En comparación con la película biaxialmente estirada del Ejemplo 1, en la película monoaxialmente estirada, la resistencia al rasgado perpendicular era grande, el número de roturas iniciales era grande y la tasa de rechazo de aperturas por perforación era, y la película resultó no preferible.

Ejemplo comparativo 2

Se obtuvo una película estirada biaxialmente de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se usó una resina de poliéster que contenía 31% en masa del poliéster A, 53% en masa de poliéster B, 10% en masa del poliéster C y 6% en masa del poliéster E como la resina para formar la capa central y la capa exterior, el espesor de la capa no estirada se cambió a 216 μm , la temperatura de precalentamiento en el paso de estiramiento longitudinal se cambió a 80°C, la relación de estiramiento en el paso de estiramiento longitudinal se cambió a 1,2 veces, la temperatura en el paso de tratamiento térmico intermedio se cambió a 95°C, la temperatura en el paso de estiramiento transversal se cambió a 80°C, la relación de estiramiento en el paso de estiramiento transversal se cambió a 3,9 veces, la temperatura en el paso de tratamiento térmico intermedio se cambió a 78°C. En comparación con la película estirada biaxialmente del Ejemplo 1, la película obtenida estirada biaxialmente tenía una gran contracción por calor en la dirección longitudinal, la deformación por contracción de la etiqueta era notable, y resultó no preferible.

Ejemplo comparativo 3

Se obtuvo una película estirada biaxialmente de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que la temperatura del paso del tratamiento térmico intermedio se cambió a 100°C. En la película obtenida estirada biaxialmente, en comparación con la película estirada biaxialmente del Ejemplo 1, la contracción en agua caliente en la dirección longitudinal era grande, la deformación por contracción de la etiqueta era notable, y resultó no preferible.

Ejemplo comparativo 4

Se obtuvo una película estirada biaxialmente de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se usó una resina de poliéster que contenía 64% en masa del poliéster A, 20% en masa de poliéster B, 10% en masa del poliéster C y 6% en masa del poliéster E como la resina para formar la capa central y una capa exterior. En comparación con la película estirada biaxialmente del Ejemplo 1, la película obtenida estirada biaxialmente tenía una pequeña contracción en agua caliente en la dirección de la anchura, parece que la relación de materia prima amorfa de la película era pequeña, y resultó no preferible en lo que se refiere a la fuerza adhesiva con disolvente y la adherencia de la etiqueta.

Tabla 3-1

	Resultados de la evaluación						
	Contracción en agua caliente (%)			Resistencia al rasgado perpendicular	Número de roturas iniciales (número/número)	Irregularidad del espesor (%)	
	Dirección a lo ancho		Dirección longitudinal			Dirección transversal	Dirección longitudinal
	95°C	80°C					
Ejemplo 1	63		2	340	1/10	9,5	10,2
Ejemplo 2	61		-0,5	400	5/10	8,3	7,4
Ejemplo 3	60		4	405	5/10	8,1	7,1
Ejemplo 4	62		1,5	310	0/10	10,8	13,5
Ejemplo 5	62		4	320	0/10	10,4	13
Ejemplo 6	60		0,5	340	1/10	16,5	10,5
Ejemplo 7	63		1,5	345	1/10	9,5	10,2
Ejemplo 8	62		2	350	1/10	9,9	10,4
Ejemplo 9	64		3	340	1/10	10,1	10,6
Ejemplo 10 *)	70		2	315	2/10	11,8	11,5
Ejemplo 11	62		-1	310	0/10	10,4	12
Ejemplo comparativo 1	60		1	430	9/10	8	7
Ejemplo comparativo 2	58		7,5	395	2/10	8	8,9
Ejemplo comparativo 3	60		9	370	1/10	9,3	9,4
Ejemplo comparativo 4	30		3,5	380	0/10	7,5	6,5

*) Ejemplo comparativo

Tabla 3-2

	Resultados de la evaluación						
	Turbidez (%)	Fuerza adhesiva con disolvente (N/mm)	Espesor de la película (µm)	Resistencia a la penetración del disolvente	Adherencia de la etiqueta	Deformación por contracción de la etiqueta	Tasa de rechazo de las aperturas por perforación
Ejemplo 1	6,2	4,1	45	Buena	Buena	Buena	18
Ejemplo 2	6	4,2	45	Buena	Buena	Buena	30
Ejemplo 3	6	4,2	45	Buena	Buena	Buena	30
Ejemplo 4	6,9	3,9	45	Buena	Buena	Buena	14
Ejemplo 5	6,4	4	45	Buena	Buena	Buena	14
Ejemplo 6	6,2	4,1	45	Buena	Buena	Buena	18
Ejemplo 7	13,0	4,1	45	Buena	Buena	Buena	18
Ejemplo 8	6,4	1,8	45	Buena	Buena	Buena	18
Ejemplo 9	5,1	4,3	45	Buena	Buena	Buena	18
Ejemplo 10 *)	6,2	5,5	45	Razonable	Buena	Buena	18
Ejemplo 11	7,8	3,7	45	Buena	Buena	Buena	14
Ejemplo comparativo 1	6	4,2	45	Buena	Buena	Buena	40
Ejemplo comparativo 2	6,2	3,5	45	Buena	Buena	Pobre	28
Ejemplo comparativo 3	6	4,1	45	Buena	Buena	Pobre	22
Ejemplo comparativo 4	6	0,8	45	Buena	Pobre	Buena	26

*) Ejemplo comparativo

Aplicabilidad industrial

La película de poliéster termorretráctil de la presente invención tiene excelentes propiedades de tratamiento, como se describió anteriormente, y se puede usar por eso adecuadamente como una aplicación en etiquetas para botellas. El envase al que se va a estar acoplada la etiqueta muestra un buen aspecto.

5 Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 es un dibujo aclaratorio que representa la forma de un ejemplar de muestra en la medida de la resistencia al rasgado en ángulo recto (además, la unidad de longitud de cada parte de la muestra, en la figura, está en mm).

10 La Figura 2 es un dibujo esquemático que muestra un ejemplar de muestra en la evaluación del número de roturas iniciales.

Explicación de los símbolos de referencia

F --- Película

REIVINDICACIONES

1. Una película de poliéster termorretráctil hecha de una resina de poliéster que comprende poli(tereftalato de etileno) como componente principal y contiene al menos 13% en moles de al menos un componente monómero capaz de formar un componente amorfo en los componentes totales de la resina de poliéster, que satisface los siguientes requisitos (1) a (4):
 - (1) la contracción en agua caliente, en la dirección longitudinal, es de no menos el -2% y no más del 4%, cuando la película de poliéster termorretráctil se trata en agua caliente a 80°C durante 10 segundos;
 - (2) la contracción en agua caliente, en la dirección de la anchura es de no menos de 50% y no más del 80%, cuando la película de poliéster termorretráctil se trata en agua caliente a 95°C durante 10 segundos;
 - (3) el número de roturas iniciales, que es el número de roturas antes de una extensión del 5%, es de no más de 7 cuando la película de poliéster termorretráctil es sometida repetidamente a un ensayo de tracción 10 veces en la dirección longitudinal, usando un equipo de ensayo de tracción con una distancia entre mordazas de 100 mm después de envejecer en una atmósfera con el 85% de HR a 30°C, durante 672 horas; y
 - (4) la fuerza de rasgado perpendicular a la dirección longitudinal por espesor unidad es de no menos de 300 N/mm y no más de 410 N/mm después de que la película de poliéster termorretráctil se contraiga en un 10% en la dirección de la anchura en agua caliente a 80°C,

En donde la película de poliéster termorretráctil es (i) una película de una única capa o (ii) una película estratificada que tiene una estructura en capas X/Y/X, en donde X es una capa de una resina de poliéster de alta viscosidad intrínseca (VI), e Y es una capa de una resina de poliéster de baja VI, en donde la viscosidad intrínseca de la capa X y de la capa Y difieren, una de otra, entre 0,01 dl/g y 0,08 dl/g.
2. La película de poliéster termorretráctil de la reivindicación 1, en donde la proporción de componente amorfo de la capa Y es no inferior al 5% en moles y no superior al 30% en moles.
3. La película de poliéster termorretráctil de la reivindicación 1 ó 2, en donde la fuerza adhesiva con un disolvente es de 2 N/15 mm de anchura o más, y de 10 N/15 mm de anchura o menos.
4. La película de poliéster termorretráctil de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde la irregularidad del espesor en la dirección longitudinal es del 1% o más y del 18% o menos.
5. La película de poliéster termorretráctil de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde la irregularidad del espesor en la dirección de la anchura es del 1% o más y del 18% o menos.
6. La película de poliéster termorretráctil de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde es espesor es de 20 µm o más y 80 µm o menos.
7. La película de poliéster termorretráctil de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde la turbidez es del 3% o más y del 13% o menos.
8. La película de poliéster termorretráctil de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde el componente principal del al menos un monómero capaz de formar el componente amorfo en los componentes totales del componente de resina de poliéster es uno cualquiera de neopentilglicol, 1,4-ciclohexanodimetanol y ácido isoftálico.
9. Una etiqueta consistente en una película de poliéster termorretráctil de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8.
10. El uso de la película de poliéster termorretráctil de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 como material base de una etiqueta.
11. Un envase que comprende una etiqueta provista de perforaciones o un par de muescas sobre al menos una parte de la circunferencia exterior, en donde la etiqueta comprende, como material base, la película de poliéster contraída por calor de una cualquiera de las realizaciones 1 a 8.

Fig. 1

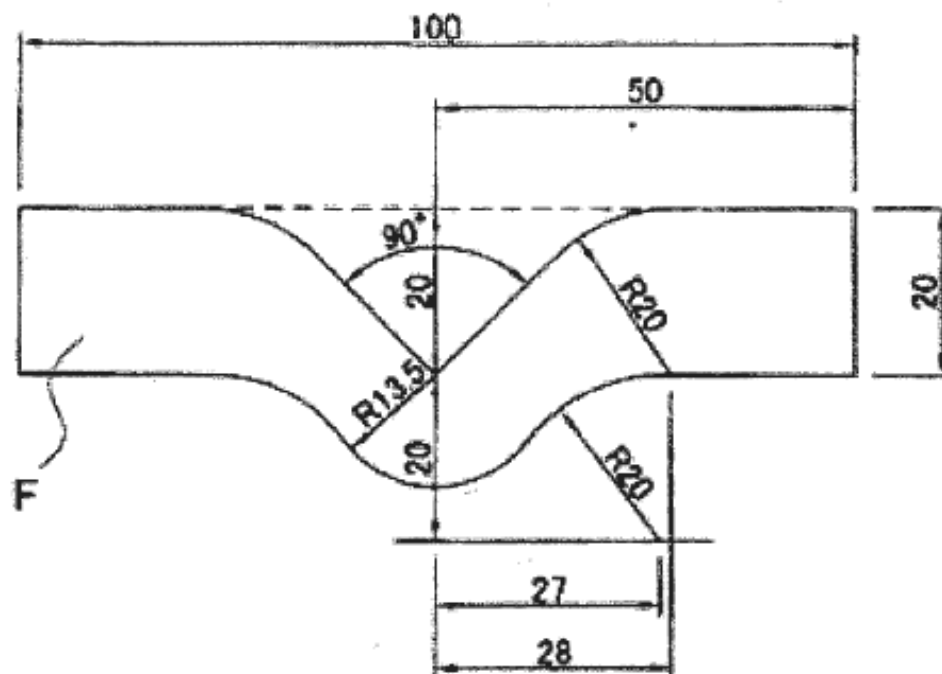


Fig. 2

