



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 334 114**

51 Int. Cl.:

**C08J 5/18** (2006.01)

**B29C 55/02** (2006.01)

**B29C 61/06** (2006.01)

**C08G 63/199** (2006.01)

**C08L 67/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **02745881 .9**

96 Fecha de presentación : **09.07.2002**

97 Número de publicación de la solicitud: **1439201**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **21.07.2004**

54 Título: **Película de poliéster termocontráctil.**

30 Prioridad: **26.09.2001 JP 2001-293731**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**05.03.2010**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**05.03.2010**

73 Titular/es: **Toyo Boseki Kabushiki Kaisha**  
**2-8, Dojimahama 2-chome**  
**Kita-ku, Osaka-shi, Osaka 530-8230, JP**

72 Inventor/es: **Hayakawa, Satoshi;**  
**Tabota, Norimi;**  
**Takegawa, Yoshinori;**  
**Ito, Katsuya;**  
**Komeda, Shigeru y**  
**Nose, Katsuhiko**

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 334 114 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 termocontráctil.

**5 Campo técnico**

La presente invención se refiere a películas de poliéster termocontráctiles, y más particularmente a películas de poliéster termocontráctiles con poca o ninguna generación de defectos tales como blanqueamiento, gradación de la contracción, arrugamiento, distorsión o contracción irregular en una dirección ortogonal a la dirección de contracción máxima.

**Antecedentes de la técnica**

Las películas plásticas termocontráctiles se usan ampliamente para la producción de envases termocontráctiles, etiquetas termocontráctiles y similares utilizando la propiedad termocontráctil de las mismas. Entre dichas películas, se usan películas estiradas tales como película de poli(cloruro de vinilo), película de poliestireno y película de poliéster para la producción de etiquetas, juntas de tapón o envases de desperdicios (basura) en diversas clases de recipientes tales como recipientes de poli(tereftalato de etileno) (PET en inglés), recipientes de polietileno y recipientes de vidrio.

Sin embargo, las películas de poli(cloruro de vinilo) tienen una baja resistencia térmica y es probable que emitan gas cloruro de hidrógeno en el momento de la incineración, emitiendo así dioxina. Además, en el uso de película resinosa de cloruro de vinilo termocontráctil como etiquetas contráctiles en recipientes de PET o similares, es necesario separar las etiquetas y recipientes entre sí en el reciclado de los recipientes.

Las películas de poliestireno son preferibles en el aspecto de una buena apariencia de acabado después de la contracción. Sin embargo, puesto que tienen una baja resistencia a disolventes, es necesario usar una tinta que tenga una composición especial en la impresión. Además, es necesario incinerar la resina de poliestireno a alta temperatura, y es probable que se genere una gran cantidad de humo negro y olor desagradable en el momento de la incineración.

Hay una gran expectación por películas de poliéster exentas de dichos problemas como sustitutas de etiquetas contráctiles de películas de poli(cloruro de vinilo) y películas de poliestireno. Al aumentar el consumo de recipientes de PET, hay una tendencia a aumentar el consumo de películas de poliéster.

A pesar de las calidades anteriores, hay demanda de una mejora adicional de las películas de poliéster termocontráctiles convencionales en el aspecto de la propiedad de contracción. Particularmente, los caracteres o patrones que se han imprimido sobre películas antes de la contracción es probable que se distorsionen en el momento de adherir las películas a recipientes tales como botellas de PET, botellas de polietileno y botellas de vidrio mediante termocontracción debido a la generación de gradación de la contracción o arrugamiento. En consecuencia, hay demanda por los usuarios de reducir dicha distorsión.

Comparadas con las películas de poliestireno termocontráctiles, las películas de poliéster tienen una mala contracción a baja temperatura. En vista de esto, se requiere contraer las películas de poliéster a alta temperatura para obtener la contracción necesaria, lo que puede causar probablemente deformación de los cuerpos de las botellas y blanqueamiento de las botellas.

Al adherir las películas termocontráctiles a recipientes mediante termocontracción, las películas se conforman en diversas formas tales como etiquetas y bolsas después de una etapa de impresión, si es necesaria. Después de disponer las películas de tipo etiqueta o las películas de tipo bolsa sobre los recipientes, se adhieren estrechamente las películas a los recipientes mediante termocontracción mientras los recipientes se transportan en una cinta transportadora o similar a través de un túnel de contracción (túnel de vapor), en el que se sopla vapor calentado para termocontracción, o un túnel de contracción (túnel de aire caliente), en el que se sopla aire caliente para termocontracción.

Un túnel de vapor proporciona una mayor eficacia de transferencia térmica que un túnel de aire caliente y posibilita efectuar una termocontracción más uniforme. Comparado con un túnel de aire caliente, el túnel de vapor proporciona una apariencia de acabado superior después de la termocontracción. Sin embargo, comparadas con las películas de poli(cloruro de vinilo) y películas de poliestireno, las películas de poliéster termocontráctiles convencionales tienen una mala apariencia de acabado de contracción después de transportarse a través del túnel de vapor.

Además, en el uso de un túnel de aire caliente en el que es probable que aparezcan puntos calientes durante la termocontracción, es probable que aparezcan blanqueamiento, gradación de la contracción, arrugamiento, distorsión o similar inconveniente en las películas de poliéster convencionales. Particularmente, el blanqueamiento causa un grave deterioro de la apariencia del producto. Las películas de poliéster convencionales son inferiores a las películas de poli(cloruro de vinilo) y películas de poliestireno en el acabado de contracción después de transportarse a través de un túnel de aire caliente.

Además, si se aumenta el estiramiento en un intento de asegurar un alto factor de contracción, es probable que la película se desgarre en una dirección ortogonal a la dirección de contracción. Así, pueden aparecer probablemente conflictos relacionados con el desgarro de la película durante la etapa de impresión, la etapa de producción de etiqueta o después de la contracción. Se ha solicitado una mejora para dichos conflictos.

En vista de lo anterior, es un objeto de la presente invención resolver los problemas que residen en las películas de poliéster termocontráctiles convencionales y proporcionar películas de poliéster termocontráctiles adecuadas para la producción de etiquetas que tengan una excelente propiedad de contracción en un amplio intervalo de temperaturas desde una temperatura baja a una temperatura alta, así como una excelente resistencia al desgarro y adhesividad con disolventes, y que tengan poco o ningún blanqueamiento, gradación de la contracción, arrugamiento, distorsión, contracción irregular en una dirección ortogonal a la dirección de contracción máxima o similar.

El documento JP-A-4-193526 da a conocer un componente dicarboxílico de resina de poliéster copolimerizada (a) que está compuesto por ácido tereftálico y un componente de diol de dicha resina está compuesto por etilenglicol y 1,4-ciclohexanodimetanol, y está contenido un 1-80% en moles de 1,4-ciclohexanodimetanol en el componente de diol. El componente de ácido dicarboxílico de la resina de poliéster copolimerizada (b) está compuesto por ácido tereftálico y ácido isoftálico, y su componente diol está compuesto por dioles de al menos dos clases o más seleccionadas de etilenglicol, dietilenglicol y neopentilglicol, y el ácido isoftálico en el ácido dicarboxílico es de 1-80% en moles. Se fabrica una película a partir de una composición de resina compuesta por 95-5% en peso de dicha resina de poliéster copolimerizada (a) y 5-95% en peso de resina de poliéster copolimerizada (b) y se extiende.

### Divulgación de la invención

La presente invención está dirigida a una película de poliéster termocontráctil compuesta de un poliéster que comprende como materiales brutos 1,4-ciclohexanodimetanol a no menos de 10% en moles, neopentilglicol a no menos de 2% en moles, basado en el componente de alcohol polihidroxicólico constitutivo del poliéster, estando la suma de contenidos de 1,4-ciclohexanodimetanol y neopentilglicol en el intervalo de 12 a 40% en moles, en la que el poliéster no contiene ácidos isoftálicos ni ácidos dicarboxílicos alifáticos como componente de ácido dicarboxílico, y no siendo el contenido de unidades de tereftalato de etileno menor de 50% en moles, estando la película sustancialmente exenta de huecos, en la que

el factor de termocontracción de una muestra de 10 cm<sup>2</sup> de la película en la dirección de contracción máxima de la película no es menor de 20% en condiciones en que la muestra se sumerge en agua caliente a 85°C durante 10 s, y después en agua a 25°C durante 10 s, y

el número de secciones de ensayo de la película que tienen un alargamiento de rotura de no más de 5% no es mayor del 10% del número total de secciones de ensayo en condiciones en que se realiza un ensayo de tracción de estiramiento de la película en una dirección ortogonal a la dirección de contracción máxima de la película con una distancia entre los correspondientes mandriles de 100 mm, teniendo cada sección de ensayo 15 mm de anchura, una temperatura de 23°C y una velocidad de estiramiento de 200 mm/min.

El uso del poliéster que tiene una composición específica es ventajoso para proporcionar una película de poliéster termocontráctil que tenga una propiedad de contracción excelente en un amplio intervalo de temperaturas desde baja temperatura a alta temperatura, minimiza la generación de blanqueamiento, gradación de la contracción, arrugamiento, distorsión, contracción irregular en una dirección ortogonal a la dirección de contracción máxima o inconveniente similar, y particularmente elimina el blanqueamiento después de transportar a través de un túnel de aire caliente. La película que tenga dicha propiedad tiene una excelente resistencia al desgarro, como se describirá más adelante.

La película de la presente invención es una película de poliéster termocontráctil que está sustancialmente exenta de huecos.

Se recomienda que el ácido dicarboxílico aromático sea ácido tereftálico.

Preferiblemente, en la película de poliéster termocontráctil de la invención, el componente de alcohol polihidroxicólico puede contener 1,4-butanodiol a no menos de 2% en moles. Así, la película resultante se proporciona con una apariencia de acabado satisfactoria después de la contracción, especialmente en un intervalo de baja temperatura.

### Mejor modo de llevar a cabo la invención

La película de poliéster termocontráctil de la invención se produce usando un poliéster que comprende un componente de ácido carboxílico conocido y un componente de alcohol polihidroxicólico conocido. Preferiblemente, el poliéster comprende como materiales brutos 1,4-ciclohexanodimetanol a no menos de 10% en moles, neopentilglicol a no menos de 2% en moles, basado en el componente de alcohol polihidroxicólico constitutivo del poliéster, y la suma de los contenidos de 1,4-ciclohexanodimetanol y neopentilglicol está en el intervalo de 12 a 40% en moles, y el contenido de unidades de tereftalato de etileno no es menor de 50% en moles, en la que el poliéster no contiene ácidos isoftálicos ni ácidos dicarboxílicos alifáticos como componente de ácido dicarboxílico.

## ES 2 334 114 T3

Es deseable que la película de poliéster termocontráctil de la invención esté sustancialmente exenta de huecos. La expresión “sustancialmente exenta de huecos” significa que la película no tiene huecos creados positivamente, excepto los huecos creados inevitablemente durante una etapa de producción de película o similar, por ejemplo.

5 La película de poliéster termocontráctil de la invención es necesario que tenga un factor de termocontracción no menor de 20% en la dirección de contracción máxima de la película en condiciones en que se sumerge una muestra de 10 cm<sup>2</sup> de la película en agua caliente a 85°C durante 10 s, y se sumerge inmediatamente en agua a 25°C durante 10 s. Si el factor de termocontracción es menor de 20%, la película puede no tener suficiente capacidad de termocontracción. Como resultado, si se adhiere un producto de película que tenga dicha baja capacidad de termocontracción a un  
10 recipiente o similar para termocontracción, el producto de película puede no adherirse fijamente al recipiente y el recipiente resultante puede no tener una buena apariencia. En consecuencia, es un factor de termocontracción preferido de 40% o más, más preferiblemente de 50% o más. Es un límite superior del factor de termocontracción preferiblemente de 70%.

15 El “factor de termocontracción en la dirección de contracción máxima” significa un porcentaje de termocontracción en una dirección a lo largo de la cual la contracción de la muestra de película es máxima. La dirección de contracción máxima se determina por el tamaño de una muestra cuadrada en la dirección longitudinal o transversal (o dirección oblicua). El factor de termocontracción (unidad: %) se obtiene sumergiendo una muestra de 10 cm<sup>2</sup> en agua caliente a 85 ± 0,5°C sin carga durante 10 s para inducir la termocontracción, seguido inmediatamente de inmersión en agua  
20 a 25 ± 0,5°C sin carga durante 10 s, midiendo el tamaño de la muestra en las direcciones longitudinal y transversal (o dirección oblicua) y realizando el cálculo según la siguiente ecuación:

$$\text{Factor de termocontracción} = 100 \times (\text{longitud antes de contracción} - \text{longitud después de contracción}) / (\text{longitud antes de contracción}).$$

25

Según un aspecto de la presente invención, se proporciona una película de poliéster termocontráctil que tiene una excelente resistencia al desgarro. Como parámetro para juzgar si la película tiene la resistencia al desgarro deseada, es preferible que la película satisfaga el requisito de que el número de secciones de ensayo de la película que tienen un  
30 alargamiento de rotura de no más de 5% no sea mayor del 10% del número total de secciones de ensayo en condiciones en que se realiza un ensayo de tracción de estiramiento de la película en una dirección ortogonal a la dirección de contracción máxima de la película antes de la termocontracción, con una distancia entre los correspondientes mandriles de 100 mm, teniendo cada sección de ensayo 15 mm de anchura, una temperatura de 23°C y una velocidad de estiramiento de 200 mm/min. El ensayo de tracción se realiza según la norma JIS K 7127.

35

Satisfacer el requisito anterior significa que el número de secciones de ensayo de la película que se desgarran al 5% antes de estirarse es del 10% o menos del número total de secciones de ensayo. Cuanto menor sea el número de secciones de ensayo que tienen un alargamiento de rotura de 5% o menos, más preferida es la película que tiene dicho resultado. La película que satisface el requisito anterior tiene una excelente resistencia al desgarro. En consecuencia,  
40 se reduce la pérdida de película generada por la rotura de película en una etapa de impresión o entubación y se asegura una alta velocidad de producción de productos de película.

La película de poliéster termocontráctil convencional tiene una propiedad tal que el factor de termocontracción se satura, dependiendo de la composición del poliéster constitutivo de la película, cuando la película se calienta y  
45 alcanza una cierta temperatura en una etapa de termocontracción. Como resultado, no se espera una contracción adicional al calentamiento adicionalmente. La película que tenga dicha propiedad puede ser ventajosa porque es posible la termocontracción a una temperatura relativamente baja. Sin embargo, es altamente probable que pueda generarse blanqueamiento en la película si la película se somete a termocontracción en un túnel de aire caliente o si la película se almacena durante un largo plazo a temperatura ambiente de 30°C o mayor antes de la termocontracción. Se cree que  
50 el blanqueamiento es el resultado del fenómeno de que las cadenas moleculares del poliéster cristalizan parcialmente y se diferencia un índice de refracción de luz de la porción cristalizada del índice de refracción de luz de la porción amorfa.

Los inventores encontraron que el uso de 1,4-ciclohexanodimetanol a no menos de 10% en moles basado en 100%  
55 en moles de componente de alcohol polihidroxílico es eficaz para suprimir el blanqueamiento. El contenido de 1,4-ciclohexanodimetanol es preferiblemente de 12% o más en moles, y más preferiblemente de 14% o más en moles.

Se requiere que contenga neopentilglicol a no menos de 2% en moles basado en 100% en moles del componente de alcohol polihidroxílico para asegurar un buen acabado de contracción en un intervalo de baja temperatura. El contenido  
60 de neopentilglicol es preferiblemente de 4% o más en moles, y más preferiblemente de 6% o más en moles.

Deseablemente, la película de poliéster termocontráctil de la invención tiene unidades de tereftalato de etileno como componente constitutivo primario del poliéster para proporcionar a la película una buena resistencia al desgarro, resistencia mecánica, resistencia térmica y similares, que se describirán con detalle a continuación. Se añaden 1,4-ciclohexanodimetanol y neopentilglicol para elevar el grado de no cristalinidad al reducir la cristalinidad del poliéster  
65 para conseguir un factor de termocontracción mayor. En vista de esto, es deseable que la suma de los contenidos de 1,4-ciclohexanodimetanol y neopentilglicol sea de 40% o menos en moles, basada en 100% en moles del componente de alcohol polihidroxílico.

## ES 2 334 114 T3

Si la suma de los contenidos de 1,4-ciclohexanodimetanol y neopentilglicol es superior a 40% en moles, el factor de contracción de la película puede aumentar indeseablemente, causando así el desplazamiento posicional de una etiqueta o la distorsión del diseño impreso de la etiqueta en una etapa de termocontracción. Además, el uso excesivo de estos componentes puede reducir la resistencia a disolventes de la película. Como resultado del uso excesivo de los componentes, es altamente probable que pueda aparecer blanqueamiento en una etapa de impresión debido a la existencia del disolvente de la tinta, tal como acetato de etilo, o que pueda reducirse la resistencia al desgarro de la película. En vista de esto, es preferible que la suma de los contenidos de estos componentes sea de 37% o menos en moles, y más preferiblemente de 35% o menos en moles.

Por otro lado, si la suma de los contenidos de 1,4-ciclohexanodimetanol y neopentilglicol es menor de 12% en moles, el número de unidades de tereftalato de etileno aumenta, elevando así el grado de cristalinidad del poliéster. Como resultado, la termocontracción puede ser insuficiente o puede aparecer blanqueamiento debido a la cristalización parcial. También, el uso insuficiente de estos componentes puede elevar indeseablemente la resistencia a disolventes de la película. Así, puede aparecer un fallo de adhesión en una etapa de adhesión de conformación de la película en un tubo con el uso de un disolvente tal como tetrahidrofurano o 1,3-dioxolano. En vista de esto, la suma de los contenidos de 1,4-ciclohexanodimetanol y neopentilglicol es de 16% o más en moles, y más preferiblemente de 20% o más en moles. Se prefiere usar el 1,4-ciclohexanodimetanol en una cantidad mayor que el neopentilglicol. Esto es debido a que el uso de 1,4-ciclohexanodimetanol en una mayor cantidad que el neopentilglicol es más eficaz en la supresión de la generación del blanqueamiento.

Según un aspecto preferido adicional de la presente invención, el poliéster usado en la presente invención contiene 1,4-butanodiol como alcohol polihidroxílico. El uso de 1,4-butanodiol contribuye a elevar el grado de no cristalinidad al reducir la cristalinidad del poliéster para conseguir un mayor factor de termocontracción. Así, la película resultante se proporciona con un excelente acabado de contracción en un intervalo de temperatura relativamente bajo, así como una excelente adhesividad con disolvente. Para obtener estos efectos, se prefiere usar 1,4-butanodiol a no menos de 2% en moles, basado en 100% en moles del componente de alcohol polihidroxílico. Es un límite inferior preferido de 1,4-butanodiol de 3% en moles, y es un límite inferior preferido adicional de 5% en moles. El uso excesivo de 1,4-butanodiol puede reducir la cantidad de unidades de tereftalato de etileno para controlar las propiedades de la película tales como resistencia al desgarro, propiedades físicas y químicas y resistencia térmica. En vista de esto, el límite superior del contenido de 1,4-butanodiol es de 35% en moles, y más preferiblemente de 30% en moles.

Los ejemplos de alcoholes polihidroxílicos distintos de los anteriores incluyen etilenglicol para formar unidades de tereftalato de etileno. Pueden añadirse alquilenglicoles tales como dietilenglicol, diol dimérico, propilenglicol, trietilenglicol, 1,6-hexanodiol, 3-metil-1,5-pentanodiol, 2-metil-1,5-pentanodiol, 2,2-dietil-1,3-propanodiol, 1,9-nanodiol y 1,10-decanodiol; productos de adición de óxido de alquileo a compuestos de bisfenol o derivados de los mismos; trimetilolpropano; glicerina; pentaeritritol; polioxitetrametilenglicol y polietilenglicol. Además, puede usarse parcialmente  $\epsilon$ -caprolactona para sintetizar el poliéster.

Se prefiere producir selectivamente el poliéster de modo que el contenido de unidades de tereftalato de etileno como unidades constitutivas de la película de poliéster no sea menor de 50% en moles, considerando la resistencia al desgarro, propiedades mecánicas, resistencia térmica y similares de la película. En vista de esto, se prefiere usar ácido tereftálico o su éster a no más de 50% en moles, basado en 100% en moles del componente de ácido policarboxílico, y etilenglicol a no menos de 50% en moles, basado en 100% en moles del componente de alcohol polihidroxílico. El contenido de unidades de tereftalato de etileno es preferiblemente de 55% o más en moles, y más preferiblemente de 60% o más en moles. Según la presente invención, puesto que la suma de los contenidos de 1,4-ciclohexanodimetanol y neopentilglicol no es menor de 12% en moles, basado en 100% en moles del componente de alcohol polihidroxílico, el contenido de etilenglicol es de 88% o menos en moles. Además, si se usa adicionalmente 1,4-butanodiol a 2% o más en moles, el contenido de etilenglicol es de 86% o menos en moles.

Los ácidos dicarboxílicos aromáticos, derivados esterificados de los mismos o similares son utilizables como componente de ácido dicarboxílico distinto del ácido tereftálico. Son ejemplos de ácidos dicarboxílicos aromáticos ácido naftaleno-1,4- o -2,6-dicarboxílico. Son ejemplos de derivados esterificados derivados de dialquiléster, diariléster o similares. Además, pueden añadirse ácidos oxicarboxílicos tales como p-oxibenzoato y ácidos policarboxílicos tales como anhídrido trimelítico y anhídrido piromelítico, según las necesidades. Entre estos, se prefiere ácido naftaleno-1,4- o -2,6-dicarboxílico.

El poliéster que constituye la película de poliéster termocontráctil de la invención puede producirse mediante polimerización en estado fundido según un método convencional. Son ejemplos de métodos convencionales la denominada polimerización directa en la que se hacen reaccionar directamente entre sí los ácidos dicarboxílicos y glicoles y se somete el oligómero resultante a policondensación, y la denominada transesterificación, en la que se someten ésteres dimetilícos de ácido dicarboxílico y glicoles a transesterificación, seguido de policondensación. Es aplicable un método de producción arbitrario. Además, puede usarse un poliéster producido mediante un método de polimerización distinto del anterior. Preferiblemente, el grado de polimerización del poliéster está en el intervalo de 0,3 a 1,3 dl/g de viscosidad intrínseca.

Es posible añadir al poliéster una sal de magnesio tal como acetato de magnesio y cloruro de magnesio; una sal de calcio tal como acetato de calcio y cloruro de calcio; una sal de manganeso tal como acetato de manganeso y cloruro de manganeso; una sal de cinc tal como cloruro de cinc y acetato de cinc y una sal de cobalto tal como cloruro de

## ES 2 334 114 T3

5 cobalto y acetato de cobalto, cada una en la cantidad de 300 ppm (en términos de masas, de aquí en adelante, la unidad es la misma) o menos en términos de iones metálicos, así como ácido fosfórico o derivados de ácido fosfórico tales como fosfato de trimetilo y fosfato de trietilo en la cantidad de 200 ppm o menos en términos de fósforo (P), además de un catalizador de polimerización tal como óxido de antimonio, óxido de germanio y un compuesto de titanio, para evitar inconvenientes tales como coloración y gelificación.

10 Si la cantidad total de iones metálicos distintos del catalizador de polimerización supera las 300 ppm de poliéster, o la cantidad de fósforo (P) supera las 200 ppm de poliéster, no sólo la coloración del poliéster es intolerable, sino que también se reducen notablemente la resistencia térmica y resistencia a la hidrólisis del poliéster. En vista de esto, la relación en masa (P/M) de la cantidad total de fósforo (P) a cantidad total de iones metálicos (M) está preferiblemente en el intervalo de 0,4 a 1,0 para asegurar una resistencia térmica y resistencia a la hidrólisis suficientes. Si la relación en masa (P/M) es menor de 0,4 o mayor de 1,0, pueden aparecer inconvenientes tales como coloración de la película y mezclado de las partículas brutas.

15 El momento de adición de iones metálicos, ácidos fosfóricos y derivados de los mismos no está específicamente limitado. Sin embargo, se prefiere añadir los iones metálicos en el momento de cargar el material bruto, a saber, antes de la transesterificación o esterificación, y añadir los ácidos fosfóricos antes de la policondensación.

20 Además, pueden añadirse partículas finas tales como sílice, dióxido de titanio, caolín y carbonato de calcio al material de película, según las necesidades. Pueden añadirse según las necesidades un antioxidante, un absorbente de UV, un agente antiestático, un colorante, un agente antibacteriano o componente similar.

25 La película de poliéster puede obtenerse mediante el método conocido mencionado más adelante. Se proponen dos técnicas para causar que la película de poliéster termocontráctil contenga componentes plurales: una es una técnica en la que se lleva a cabo la copolimerización y se usa el copoliéster obtenido individualmente; y la otra es una técnica en que se combinan homopolíesteres de diferentes clases entre sí, o se combina el copoliéster con un homopolíéster o copoliéster de diferente clase.

30 En la técnica de uso de copoliéster individualmente, se usa el copoliéster que se obtuvo con el uso del componente de alcohol polihidroxílico que tenía la composición específica anterior, ácido tereftálico y otro componente de ácido dicarboxílico. En la técnica de combinar poliésteres que tienen diferentes composiciones entre sí, las propiedades de la película pueden alterarse fácilmente cambiando simplemente la relación de combinación de los poliésteres. El uso de la última técnica es preferido porque la última técnica puede aplicarse a la producción industrial de una variedad de clases de películas.

35 Específicamente, se prefiere combinar dos o más clases diferentes de poliésteres que tengan una diferencia en la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) como técnica de combinación. Por ejemplo, en el caso de combinar dos clases diferentes de poliésteres, puede combinarse un copoliéster de un componente de ácido dicarboxílico que contiene ácido tereftálico como componente esencial, etilenglicol y neopentilglicol con un copoliéster de ácido tereftálico como componente de ácido dicarboxílico, etilenglicol y 1,4-ciclohexanodimetanol como componentes de alcohol polihidroxílico; puede combinarse poli(tereftalato de etileno) (PET) con un copoliéster de ácido tereftálico como componente de ácido dicarboxílico, etilenglicol, neopentilglicol y 1,4-ciclohexanodimetanol como componentes de alcohol polihidroxílico; puede combinarse poli(tereftalato de butileno) (PBT en inglés) con un copoliéster de ácido tereftálico como componente de ácido dicarboxílico, etilenglicol, neopentilglicol y 1,4-ciclohexanodimetanol como componentes de alcohol polihidroxílico. No hace falta decir que puede añadirse un alcohol polihidroxílico distinto del anterior, o que puede añadirse un ácido dicarboxílico distinto del ácido tereftálico.

40 Los ejemplos de combinación de tres clases diferentes de poliésteres son como sigue. Pueden combinarse un copoliéster de ácido tereftálico como componente de ácido dicarboxílico, etilenglicol, neopentilglicol y 1,4-ciclohexanodimetanol como componentes de ácido polihidroxílico con PET y PBT; pueden combinarse un copoliéster de ácido tereftálico como componente de ácido dicarboxílico, etilenglicol y neopentilglicol como componentes de ácido polihidroxílico con un poliéster de ácido tereftálico como componente de ácido dicarboxílico y 1,4-ciclohexanodimetanol como componente de alcohol polihidroxílico y con PET; y pueden combinarse un copoliéster de ácido tereftálico como componente de ácido dicarboxílico, etilenglicol y neopentilglicol como componentes de alcohol polihidroxílico con un poliéster de ácido tereftálico como componente de ácido dicarboxílico y 1,4-ciclohexanodimetanol como alcohol polihidroxílico y con PET. No hace falta decir que puede añadirse un alcohol polihidroxílico distinto de los anteriores o que puede añadirse un ácido dicarboxílico distinto del ácido tereftálico. Además, pueden combinarse entre sí cuatro o más clases diferentes de poliésteres.

45 Los inconvenientes tales como blanqueamiento de película como resultado de una mala miscibilidad no aparecen aunque se combinen homopolíesteres de diferentes composiciones o un homopolíéster y un copoliéster entre sí. Esto es debido a que la transesterificación procede entre homopolíesteres de diferentes composiciones o entre un homopolíéster y un copoliéster en estado calentado del material bruto poliéster durante la etapa de fusión/amasado en un extrusor, que se describirá más adelante, y es altamente probable que la mezcla pueda volverse una mezcla de copoliéster que tenga sustancialmente la misma composición. Dicha transición puede confirmarse porque se observa sólo un solo máximo con respecto a la  $T_g$  de la película.

## ES 2 334 114 T3

Un método específico para producir la película de la invención comprende las etapas de secar gránulos de material bruto de poliéster con el uso de un secador tal como un secador en tolva o secador de paletas o secador a vacío, y extruir los gránulos en un poliéster fundido de tipo película con el uso de un extrusor a una temperatura en el intervalo de 200 a 300°C, o comprende una etapa de extrusión de los gránulos de material bruto de poliéster no secados en un poliéster fundido de tipo película retirando los componentes acuosos en un extrusor ventilado. Es aplicable una técnica conocida tal como extrusión proporcionada con un troquel en T o extrusión tubular. Después de la extrusión, se enfría rápidamente el poliéster fundido de tipo película, obteniendo así una película no estirada. La "película no estirada" en la memoria descriptiva y reivindicaciones comprende una película en la que se ha ejercido la fuerza de tensión necesaria para alimentar la película.

A continuación, se estira la película no estirada. La etapa de estiramiento puede llevarse a cabo continuamente después de enfriar la película no estirada en contacto con el rodillo de moldeo o similar, o puede llevarse a cabo después de enfriar la película y enrollarla temporalmente en un rodillo de película.

Es práctico fijar la dirección transversal de la película como la dirección de contracción máxima en el aspecto de asegurar la eficacia de producción. En consecuencia, a continuación se ilustra un ejemplo de estiramiento de la película en el que la dirección transversal de la película se define como la dirección de contracción máxima. Debe observarse que la película puede estirarse en la dirección longitudinal de la película, fijándose la dirección longitudinal como la dirección de contracción máxima efectuando una operación genérica tal como cambiar la dirección de estiramiento 90° en el siguiente método.

Es preferible llevar a cabo una etapa de precalentamiento antes de la etapa de estiramiento para estirar la película no estirada en la dirección transversal de la misma con el uso de un bastidor o dispositivo equivalente para conseguir la uniformidad en la distribución de grosor de la película de poliéster termocontráctil. En la etapa de precalentamiento, se prefiere llevar a cabo el calentamiento con una velocidad de soplado de aire tan baja que la temperatura de superficie de la película se encuentre a una temperatura de  $T_g+0^\circ\text{C}$  a  $T_g+60^\circ\text{C}$ , de modo que el coeficiente de conductividad térmica no sea mayor de  $0,00544 \text{ J/cm}^2 \cdot \text{s} \cdot ^\circ\text{C}$ .

La película se estira en la dirección transversal de la misma en un intervalo de temperatura de  $T_g-20^\circ\text{C}$  a  $T_g+40^\circ\text{C}$  de 2,3 a 7,3 veces, preferiblemente de 2,5 a 6,0 veces más larga que la película no estirada. Después de la etapa de estiramiento, se somete la película estirada a tratamiento térmico a una temperatura en el intervalo de  $50^\circ\text{C}$  a  $110^\circ\text{C}$  estirando la película de 0 a 15% o relajando la película de 0 a 15%, y tratamiento térmico adicional a una temperatura en el intervalo de  $40^\circ\text{C}$  a  $100^\circ\text{C}$  según las necesidades, con lo que se obtiene la película de poliéster termocontráctil.

En la etapa de estiramiento de la película en la dirección transversal de la misma, es preferible usar una instalación capaz de minimizar la variación de la temperatura de superficie de la película. Específicamente, se proporcionan muchos procesos en la etapa de estiramiento tales como precalentamiento antes del estiramiento, estiramiento, tratamiento térmico después del estiramiento, relajación y reestiramiento. Particularmente, en la etapa de precalentamiento, diversas fases de estiramiento de la etapa de estiramiento y la etapa de tratamiento térmico después de la etapa de estiramiento, es preferible regular la variación de la temperatura de superficie de la película, que se ha medido en una localización arbitraria de la película, dentro de la temperatura media  $\pm 1^\circ\text{C}$ , preferiblemente dentro de la temperatura media  $\pm 0,5^\circ\text{C}$ . La variación de la temperatura de superficie de la película se fija dentro del intervalo anterior porque las etapas de estiramiento y tratamiento térmico se llevan a cabo sustancialmente a una temperatura idéntica entre sí a lo largo de toda la película, y en consecuencia, el comportamiento de termocontracción se vuelve uniforme.

La variación de temperatura de superficie de la película puede minimizarse, por ejemplo, usando una instalación equipada con inversor capaz de suprimir la variación de la velocidad de soplado de aire para controlar la velocidad de soplado de aire caliente para calentar la película, o usando una instalación capaz de suprimir la variación de la temperatura de aire caliente con el uso de vapor a baja presión a no más de 500 kPa como fuente de calor.

Es posible estirar la película en la dirección longitudinal de la misma de 1,0 a 4,0 veces, preferiblemente de 1,1 a 2,0 veces más larga que la película no estirada además del estiramiento transversal, en lugar de estirar uniaxialmente la película sólo en la dirección transversal de la misma con el uso de un bastidor. En caso de efectuar un estiramiento biaxial, puede efectuarse un estiramiento biaxial secuencial o simultáneamente. Además, puede efectuarse un reestiramiento según las necesidades. En el estiramiento biaxial secuencial, la película puede estirarse en el orden de direcciones longitudinal-transversal, direcciones transversal-longitudinal, direcciones longitudinal-transversal-longitudinal, direcciones transversal-longitudinal-transversal o en otro orden combinado arbitrario. En caso de adoptar la etapa de estiramiento longitudinal o la etapa de estiramiento biaxial, similar a la etapa de estiramiento transversal, se prefiere minimizar la variación de temperatura de la superficie de película en la etapa de precalentamiento, etapa de estiramiento o etapa similar.

Es preferible fijar el coeficiente de conductividad térmica en la etapa de estiramiento no inferior a  $0,00377 \text{ J/cm}^2 \cdot \text{s} \cdot ^\circ\text{C}$ , preferiblemente en el intervalo de  $0,00544$  a  $0,00837 \text{ J/cm}^2 \cdot \text{s} \cdot ^\circ\text{C}$ , para suprimir la acción exotérmica interna de la película que acompaña al estiramiento y para minimizar los puntos calientes que aparecen en la dirección transversal de la película.

## ES 2 334 114 T3

El grosor de la película de poliéster termocontráctil de la invención no está limitado específicamente. Sin embargo, es preferible de 10 a 200  $\mu\text{m}$ , y es más preferible de 20 a 100  $\mu\text{m}$  como grosor de la película de la invención para etiquetas.

5

### Ejemplos

A continuación, se describe la presente invención con detalle mediante ejemplos que, sin embargo, no limitan la presente invención. Es admisible una modificación adecuada en la medida en que no se aparte del objeto de la presente invención descrito anterior o posteriormente, y se pretende que cada una de dichas modificaciones esté comprendida en el alcance técnico de la presente invención. Los métodos de medida de las propiedades de las películas obtenidas mediante los ejemplos y ejemplos comparativos son los siguientes:

#### 15 (1) Factor de termocontracción

Se cortó la película en muestras cuadradas cada una de un tamaño de 10 cm x 10 cm. Se sumergieron las muestras cuadradas en agua caliente a  $85 \pm 0,5^\circ\text{C}$  durante 10 s sin carga para termocontracción, y después en agua a  $25 \pm 0,5^\circ\text{C}$  durante 10 s sin carga. Después de ello, se calculó el factor de termocontracción de la película basándose en la siguiente ecuación midiendo los tamaños de cada muestra cuadrada en las direcciones longitudinal y transversal:

$$\text{Factor de termocontracción (\%)} = 100 \times (\text{longitud antes de la contracción} - \text{longitud después de la contracción}) / (\text{longitud antes de la contracción}).$$

25

La dirección a lo largo de la cual la contracción de una muestra es máxima se define como la dirección de contracción máxima.

#### 30 (2) Resistencia al desgarro (relación de rotura)

Se efectuó un ensayo de tracción en una dirección ortogonal a la dirección de contracción máxima de la película antes de la termocontracción según la norma JIS K 7127. Se llevó a cabo el ensayo en las condiciones: número de secciones de ensayo de 20, teniendo cada sección de ensayo 200 mm de longitud, distancia entre los correspondientes mandriles de 100 mm, teniendo cada sección de ensayo 15 mm de anchura, temperatura de  $23^\circ\text{C}$  y velocidad de estiramiento de 200 mm/min. Se contó el número de secciones de ensayo que se desgarraron al 5% o menos antes del estiramiento y se calculó el porcentaje (%) de secciones de ensayo desgarradas respecto a todas las secciones de ensayo (20 secciones) como la relación de rotura (unidad: %).

40

#### (3) Composición de película

Se preparó una disolución de muestra disolviendo una película en un disolvente que contenía cloroformo D (producto de Euriso-top) y ácido trifluoroacético D1 (producto de Euriso-top) a una relación 10:1 (relación en masa) y se midió la RMN de protón de la disolución de muestra resultante mediante RMN ("GEMINI-200", producto de Varian) en condiciones de temperatura a  $23^\circ\text{C}$  e índice de integración de 64. En las medidas de RMN, se calcularon las intensidades máximas de protones de metileno predeterminados y se calculó la relación de composición de los componentes constituyentes de la película basándose en las intensidades máximas.

50

#### (4) Adhesividad con disolvente

Se dejó reposar la película enrollada alrededor de un núcleo de papel durante 250 horas en un aparato, que se mantuvo a temperatura ambiente de  $30 \pm 1^\circ\text{C}$  con humedad relativa de  $85 \pm 2\%$ . Después de ello, se sacó el rodillo de película del aparato y se imprimió con 3 colores de verde hierba, dorado y blanco (fabricado por Tokyo Ink Mfg. Co., Ltd.). Se conformó después la película impresa en forma tubular adhiriendo un extremo de la película al otro extremo de la misma con un disolvente mixto de 1,3-dioxolano y acetona a una relación de mezcla de 80:20 (relación en masa) mediante una máquina formadora de bolsas automática de sellado central, seguido de aplanamiento en una lámina de doble plegamiento y enrollamiento en un rodillo. Se dejó reposar el rodillo durante 24 horas en el aparato, que se mantuvo a temperatura ambiente de  $23 \pm 1^\circ\text{C}$  con una humedad relativa de  $65 \pm 2\%$ . Después de ello, se sacó el rodillo del aparato y se volvió a enrollar para examinar la adhesividad de la película. La película que tiene una parte adhesiva que se despega fácilmente a mano se evaluó como X; la película que tiene una parte adhesiva que es probable que se desprege cuando se ejerce una pequeña fuerza externa a mano se evaluó como  $\Delta$ ; y la película que no tiene parte adhesiva que se desprege fácilmente a mano se evaluó como O. La película con la evaluación O se determinó como APROBADA.

65

## ES 2 334 114 T3

### (5) Acabado de contracción

Se cortó la película tubular producida para la evaluación de la adhesividad con disolvente en etiquetas de película de poliéster termocontráctiles. La parte de película que no se conformó en películas tubulares debido a fallo de la adhesión con disolvente se conformó en etiquetas de película mediante sellado térmico. Después de adherir las etiquetas sobre las respectivas botellas de vidrio de 300 ml de capacidad, se pasaron las botellas con las etiquetas fijadas a través de un túnel de aire caliente a una temperatura del aire de 160°C y una velocidad de soplado de 10 m/s durante 13 s para la termocontracción de las etiquetas. La apreciación del blanqueamiento y gradación de la contracción se realizó visualmente, y el acabado de contracción se evaluó basándose en una escala de 5 puntos. El punto 5 de la escala indica un acabado excelente, el punto 4 de la escala indica un buen acabado y el punto 3 de la escala indica que se observan unos pocos defectos tales como blanqueamiento o gradación de la contracción (2 o menos sitios), el punto de escala 2 indica que se observan varios defectos tales como blanqueamiento o gradación de la contracción (3 a 5 sitios) y el punto de escala 1 indica que se observan bastantes defectos tales como blanqueamiento o gradación de la contracción (6 o más sitios). La etiqueta evaluada como puntos 4 ó 5 de la escala se determinó como APROBADA, y la etiqueta evaluada como puntos 3, 2 ó 1 de la escala se determinó como FALLIDA.

### Ejemplo de síntesis 1

#### 20 Síntesis de poliéster

Se cargaron 100% en moles de tereftalato de dimetilo (DMT) como componente de ácido dicarboxílico y 100% en moles de etilenglicol (EG) como componente de alcohol polihidroxílico en un autoclave de acero inoxidable equipado con un agitador, un termómetro y un condensador de reflujo parcial, de modo que el contenido del componente de alcohol polihidroxílico fuera 2,2 veces el contenido de éster metílico en relación molar, seguido de la adición de 0,05% en moles de acetato de cinc (al contenido de los componentes ácidos) como catalizador de transesterificación, y 0,025% en moles de trióxido de antimonio (al contenido de los componentes ácidos) como catalizador de policondensación. Se realizó la transesterificación con retirada por destilación del metanol generado durante la reacción. Después de ello, se llevó a cabo la policondensación con despresurización a 26,7 kPa a 280°C, proporcionando así el poliéster A que tiene una viscosidad intrínseca de 0,70 dl/g.

### Ejemplos de síntesis 2, 3 y 4

Se sintetizaron los poliésteres B, C y D como se muestra en la Tabla 1 realizando un proceso similar al proceso del ejemplo de síntesis 1. En la Tabla 1, NPG representa neopentilglicol, CHDM representa 1,4-ciclohexanodimetanol, y BD representa 1,4-butanodiol. Las viscosidades intrínsecas respectivas de los poliésteres B, C y D eran tales como: 0,72 dl/g con respecto al poliéster B, 0,80 dl/g con respecto al poliéster C y 1,15 dl/g con respecto al poliéster D. Cada uno de los poliésteres B, C y D se convirtió en gránulos según las necesidades.

(Tabla pasa a página siguiente)

Tabla 1

	Composición del material bruto de poliéster (% en moles)				Composición de película (% en masa)						
	Componente de ácido dicarboxílico	Componente de alcohol polihidroxiílico				Ej. 1	Ej. 2	Ej. c. 1	Ej. c. 2	Ej. c. 3	Ej. c. 4
		EG	NPG	CHDM	BD						
Gránulo A	DMT 100	-	-	-	4	20	37	33	55	35	
Gránulo B	100	70	30	-	24	8	58	-	8	8	
Gránulo C	100	65	-	35	56	56	-	62	27	27	
Gránulo D	100	-	-	-	16	16	5	5	10	30	

## ES 2 334 114 T3

### Ejemplo 1

Se presecaron individualmente los gránulos respectivos obtenidos en los ejemplos de síntesis anteriores. Como se muestra en la Tabla 1, los gránulos presecados A, B, C y D respectivamente en cantidades de 4% en masa, 24% en masa, 56% en masa y 16% en masa se mezclaron conjuntamente y se fundió y extruyó la mezcla mediante un extrusor uniaxial a 280°C, seguido de un rápido enfriamiento, proporcionando una película no estirada de 180  $\mu\text{m}$  de grosor. Se precalentó la película no estirada a 77°C durante 12 s y se estiró en la dirección transversal a 71°C 4,0 veces más larga que la película no estirada con el uso del bastidor. A continuación, se efectuó el tratamiento térmico a 81°C durante 10 s. Por tanto, se obtuvo una película de poliéster termocontráctil que tenía un grosor de 45  $\mu\text{m}$ . Se muestran las propiedades físicas de la película obtenida en la Tabla 2.

### Ejemplo 2

Se presecaron individualmente los gránulos respectivos obtenidos en los ejemplos de síntesis anteriores. Como se muestra en la Tabla 1, los gránulos presecados A, B, C y D respectivamente en cantidades de 20% en masa, 8% en masa, 56% en masa y 16% en masa se mezclaron conjuntamente y se fundió y extruyó la mezcla mediante un extrusor uniaxial a 280°C, seguido de un rápido enfriamiento, proporcionando una película no estirada de 180  $\mu\text{m}$  de grosor. Se precalentó la película no estirada a 78°C durante 12 s y se estiró en la dirección transversal a 71°C 4,0 veces más larga que la película no estirada con el uso del bastidor. A continuación, se efectuó el tratamiento térmico a 80°C durante 10 s. Por tanto, se obtuvo una película de poliéster termocontráctil que tenía un grosor de 45  $\mu\text{m}$ . Se muestran las propiedades físicas de la película obtenida en la Tabla 2.

### Ejemplo comparativo 1

Se presecaron individualmente los gránulos respectivos obtenidos en los ejemplos de síntesis anteriores. Como se muestra en la Tabla 1, los gránulos presecados A, B y D respectivamente en cantidades de 37% en masa, 58% en masa y 5% en masa se mezclaron conjuntamente y se fundió y extruyó la mezcla mediante un extrusor uniaxial a 280°C, seguido de un rápido enfriamiento, proporcionando una película no estirada de 180  $\mu\text{m}$  de grosor. Se precalentó la película no estirada a 77°C durante 12 s y se estiró en la dirección transversal a 71°C 4,0 veces más larga que la película no estirada con el uso del bastidor. A continuación, se efectuó el tratamiento térmico a 80°C durante 10 s. Por tanto, se obtuvo una película de poliéster termocontráctil que tenía un grosor de 45  $\mu\text{m}$ . Se muestran las propiedades físicas de la película obtenida en la Tabla 2.

### Ejemplo comparativo 2

Se presecaron individualmente los gránulos respectivos obtenidos en los ejemplos de síntesis anteriores. Como se muestra en la Tabla 1, los gránulos presecados A, C y D respectivamente en cantidades de 33% en masa, 62% en masa y 5% en masa se mezclaron conjuntamente y se fundió y extruyó la mezcla mediante un extrusor uniaxial a 280°C, seguido de un rápido enfriamiento, proporcionando una película no estirada de 180  $\mu\text{m}$  de grosor. Se precalentó la película no estirada a 78°C durante 12 s y se estiró en la dirección transversal a 71°C 4,0 veces más larga que la película no estirada con el uso del bastidor. A continuación, se efectuó el tratamiento térmico a 81°C durante 10 s. Por tanto, se obtuvo una película de poliéster termocontráctil que tenía un grosor de 45  $\mu\text{m}$ . Se muestran las propiedades físicas de la película obtenida en la Tabla 2.

### Ejemplo comparativo 3

Se presecaron individualmente los gránulos respectivos obtenidos en los ejemplos de síntesis anteriores. Como se muestra en la Tabla 1, los gránulos presecados A, B, C y D respectivamente en cantidades de 55% en masa, 8% en masa, 27% en masa y 10% en masa se mezclaron conjuntamente y se fundió y extruyó la mezcla mediante un extrusor uniaxial a 280°C, seguido de un rápido enfriamiento, proporcionando una película no estirada de 180  $\mu\text{m}$  de grosor. Se precalentó la película no estirada a 83°C durante 12 s y se estiró en la dirección transversal a 71°C 4,0 veces más larga que la película no estirada con el uso del bastidor. A continuación, se efectuó el tratamiento térmico a 70°C durante 10 s. Por tanto, se obtuvo una película de poliéster termocontráctil que tenía un grosor de 45  $\mu\text{m}$ . Se muestran las propiedades físicas de la película obtenida en la Tabla 2.

### Ejemplo comparativo 4

Se presecaron individualmente los gránulos respectivos obtenidos en los ejemplos de síntesis anteriores. Como se muestra en la Tabla 1, los gránulos presecados A, B, C y D respectivamente en cantidades de 35% en masa, 8% en masa, 27% en masa y 30% en masa se mezclaron conjuntamente y se fundió y extruyó la mezcla mediante un extrusor uniaxial a 280°C, seguido de un rápido enfriamiento, proporcionando una película no estirada de 180  $\mu\text{m}$  de grosor. Se precalentó la película no estirada a 83°C durante 12 s y se estiró en la dirección transversal a 71°C 4,0 veces más larga que la película no estirada con el uso del bastidor. A continuación, se efectuó el tratamiento térmico a 70°C durante 10 s. Por tanto, se obtuvo una película de poliéster termocontráctil que tenía un grosor de 45  $\mu\text{m}$ . Se muestran las propiedades físicas de la película obtenida en la Tabla 2.

Tabla 2

	Composición de película (% en moles)										Factor de termocon- tracción (%)	Relación de rotura (%)	Adhesividad con disolvente	Acabado de contracción	
	Componente de ácido dicarboxílico	Componente de alcohol polihidroxiílico						DEG	BD	CHDM					NPG
		EG	EG	NPG	CHDM	BD	DEG								
Ej. 1	100	56,5	7,8	18,6	15,2	1,9	57,0	0	0	0	5	0	5		
Ej. 2	100	61,6	2,6	18,5	15,2	2,1	53,0	0	0	0	5	0	5		
Ej. c. 1	100	75,8	17,5	0	4,7	2,0	55,0	0	0	0	2	Δ	2		
Ej. c. 2	100	72,7	0	20,7	4,8	1,8	51,5	0	0	0	2	0	2		
Ej. c. 3	100	76,8	2,6	9,0	9,5	2,1	50,8	0	0	0	1	X	1		
Ej. c. 4	100	57,9	2,6	9,0	28,6	1,9	50,0	30	0	0	1	X	1		

**Aplicabilidad industrial**

La película de poliéster termocontráctil de la invención es ventajosa porque la película tiene pocos o ningún defectos tales como blanqueamiento, gradación de la contracción, arrugamiento, distorsión o contracción irregular en una dirección ortogonal a la dirección de contracción máxima de la película, y proporciona una apariencia de acabado satisfactoria después de la contracción. Además, la película de la invención tiene una excelente resistencia al desgarro y adhesividad con disolvente. Por tanto, la película de la invención es adecuada para una variedad de clases de productos de película tales como etiquetas contráctiles, juntas de tapón y envases contráctiles.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

5 1. Una película de poliéster termocontráctil compuesta por un poliéster que comprende como materiales brutos 1,4-ciclohexanodimetanol a no menos de 10% en moles, neopentilglicol a no menos de 2% en moles, basado en el componente de alcohol polihidroxfílico que constituye el poliéster, estando la suma de contenidos de 1,4-ciclohexanodimetanol y neopentilglicol en el intervalo de 12 a 40% en moles, en la que el poliéster no contiene ácidos isoftálicos ni ácidos dicarboxílicos alifáticos como componente de ácido dicarboxílico y no siendo el contenido de unidades de tereftalato de etileno menor de 50% en moles, estando la película sustancialmente exenta de huecos, en la que

10 el factor de termocontracción de una muestra de 10 cm<sup>2</sup> de la película en la dirección de contracción máxima de la película no es menor de 20% en condiciones en que la muestra se sumerge en agua caliente a 85°C durante 10 s, y después en agua a 25°C durante 10 s, y

15 el número de secciones de ensayo de la película que tienen un alargamiento de rotura de no más de 5% no es mayor del 10% del número total de secciones de ensayo en condiciones en que se realiza un ensayo de tracción de estiramiento de la película en una dirección ortogonal a la dirección de contracción máxima de la película con una distancia entre los correspondientes mandriles de 100 mm, teniendo cada sección de ensayo 15 mm de anchura, una temperatura de 23°C y una velocidad de estiramiento de 200 mm/min.

20 2. La película según la reivindicación 1, en la que el ácido dicarboxílico aromático es ácido tereftálico.

3. La película según la reivindicación 1 ó 2, en la que el componente de alcohol polihidroxfílico contiene 1,4-butanodiol a no menos de 2% en moles.

25

30

35

40

45

50

55

60

65