

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 849 825**

51 Int. Cl.:

B29C 61/06	(2006.01)
B65D 65/02	(2006.01)
C08J 5/18	(2006.01)
B65D 75/02	(2006.01)
B29K 67/00	(2006.01)
B29K 105/02	(2006.01)
B29L 7/00	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **01.08.2016 PCT/JP2016/072480**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **09.02.2017 WO17022703**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.08.2016 E 16832982 (9)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.01.2021 EP 3333215**

54 Título: **Película de poliéster termocontraíble y envase**

30 Prioridad:

05.08.2015 JP 2015154978

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

23.08.2021

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:

**INOUE, MASAFUMI y
HARUTA, MASAYUKI**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 849 825 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 termocontraíble y envase

Campo técnico

5 La presente invención se refiere a una película de poliéster termocontraíble y a un envase. Más particularmente, la presente invención se refiere a una película de poliéster termocontraíble que es adecuada para una aplicación de etiquetas y una aplicación de bandas para unir a una fiambarrera o similar, y no contiene un componente amorfo como componente monomérico que constituye un poliéster en una gran cantidad, teniendo la película de poliéster termocontraíble una contracción alta en la dirección de contracción principal y una contracción baja en la dirección ortogonal a la dirección de contracción principal, y siendo menos probable que se genere la separación de la parte unida de una etiqueta y la deformación de un recipiente debido a una tensión de contracción baja.

Antecedentes de la técnica

15 Recientemente, en aplicaciones tales como la duplicación de etiquetas en envases como protección de una botella de vidrio y una botella de PET, etc. y presentación de artículos, sellado de tapas y envases de acumulación, se han utilizado ampliamente películas estiradas (las llamadas películas termocontraíbles) compuestas por una resina de poli(cloruro de vinilo), una resina de poliestireno, una resina de poliéster o similares. De estas películas termocontraíbles, una película de poli(cloruro de vinilo) tiene el problema de que su resistencia al calor es baja y genera gas cloruro de hidrógeno en su incineración, y produce dioxina. Una película de poliestireno tiene el problema de que es inferior en resistencia a los disolventes, así como que en su impresión se necesita utilizar una tinta con una composición especial, requiere incineración a alta temperatura y genera mucho humo negro acompañado de un olor anormal en la incineración. Por lo tanto, como etiqueta contraíble, se ha utilizado ampliamente una película termocontraíble a base de poliéster que tiene una alta resistencia al calor, es fácil de incinerar y es excelente en resistencia a los disolventes, y la cantidad de uso tiende a aumentar, estando acompañada de un aumento en volumen de distribución de envases de PET.

25 Como película de poliéster termocontraíble ordinaria, se ha utilizado ampliamente una que permite contraerse en gran medida en la dirección de la anchura. Aunque tal película de poliéster termocontraíble en la que la dirección de la anchura es la dirección de contracción principal se somete a estiramiento en una proporción alta en la dirección de la anchura para exhibir propiedades de contracción en la dirección de la anchura, con respecto a la dirección longitudinal ortogonal a la dirección principal de contracción, ha habido muchos casos en los que la película solo se somete a estiramiento en una proporción baja, y también hay un caso en el que la película no se somete a estiramiento. La película sometida a estiramiento sólo a una relación baja en la dirección longitudinal y la película sometida a estiramiento solo en la dirección de la anchura tienen el inconveniente de que la resistencia mecánica en la dirección longitudinal es deficiente.

35 Cuando la película se utiliza como una película de etiqueta para una botella o una película de banda para unir a una fiambarrera o similar, la película debe prepararse en forma anular, montarse en la botella o la fiambarrera y luego dejar que se contraiga térmicamente en la dirección circunferencial. Por lo tanto, cuando una película termocontraíble que se contrae térmicamente en la dirección de la anchura se monta como una película de banda, después de formar un elemento de forma anular de manera que la dirección de la anchura de la película sea en la dirección circunferencial, el elemento de forma anular debe cortarse en segmentos que tengan una longitud predeterminada, y cada segmento debe montarse en la botella o en la fiambarrera, por ejemplo, colocándolo a mano sobre la botella o la fiambarrera. Por lo tanto, es difícil montar una película de etiqueta o una película de banda hecha de la película termocontraíble que se contrae térmicamente en la dirección de la anchura a una botella o una fiambarrera a alta velocidad. Por esa razón, recientemente, existe la necesidad de una película termocontraíble longitudinalmente que pueda enrollarse alrededor de una botella o una fiambarrera directamente desde un rollo de película para montar en la botella o la fiambarrera. Con una película termocontraíble de este tipo, puede eliminarse una etapa de sellado central en la que se forma y se sella un miembro de forma anular, o un procesamiento tal como corte, colocación a mano o similares, y por tanto también es posible el montaje a alta velocidad.

45 Además, una película hecha de materias primas recicladas derivadas de botellas de PET es muy demandada en términos de conciencia medioambiental. Dado que se utilizan materias primas que contienen componentes amorfos en una gran cantidad en una película de poliéster termocontraíble ordinaria para comunicar propiedades de contracción térmica, la tasa de mezcla de las materias primas recicladas es limitada y, por lo tanto, no ha sido posible proporcionar una película de poliéster termocontraíble que contenga materias primas recicladas en gran cantidad. Sin embargo, como se describe en el Documento de Patente 1, se sabe que puede producirse una película de poliéster termocontraíble que tenga suficientes propiedades de contracción y alta resistencia mecánica en la dirección longitudinal, así como que tenga irregularidad de espesor pequeña en la dirección longitudinal, ideando las condiciones de estiramiento, incluso sin utilizar componentes amorfos en gran cantidad.

55 Sin embargo, en la película de poliéster termocontraíble obtenida utilizando materias primas que no contienen componentes amorfos en gran cantidad, la tensión de estiramiento en el momento del estiramiento se vuelve alta y, por lo tanto, la tensión en el momento de la contracción, es decir, la tensión de contracción, se vuelve alta. Como

problema causado por una tensión de contracción alta, por ejemplo, en el caso de una etiqueta de una botella en la que después de enrollar una película alrededor de la botella, las partes extremas de la etiqueta se unen entre sí con un adhesivo o similar y luego se calienta la etiqueta para terminar la contracción, si la tensión de contracción es alta, pueden producirse problemas tales como el desplazamiento o la separación de la parte unida. Además, en los últimos años, con el fin de ahorrar peso y reducir los residuos, en ocasiones se utilizan recipientes de pequeño espesor para fiambreras y alimentos preparados, que se venden en tiendas y supermercados. El recipiente con un espesor pequeño disminuye también en resistencia y, por lo tanto, si la tensión de contracción de una película contraíble para envasado es alta, se produce un problema de deformación del recipiente debido a la tensión de contracción.

Documentos de la técnica anterior

10 Documentos de patente

Documento de Patente 1: Publicación internacional WO 2014/021120

Documento de Patente 2: US 2009/227735 A1, describe una película de poliéster termocontraíble que tiene una contracción MD alta y un crecimiento o contracción en dirección transversal bajos.

15 Documento de Patente 3: EP 1 491 576 A1, describe una película de poliéster termocontraíble que tiene 1,4-ciclohexanodimetanol para mantener las propiedades del producto.

Compendio de la invención

Problemas a ser resueltos por la invención

La presente invención tiene como objetivo resolver los problemas descritos anteriormente del Documento de Patente 1 y proporcionar una película de poliéster termocontraíble que tenga suficientes propiedades de termocontracción en la dirección principal de contracción, que es la dirección longitudinal, incluso sin contener un componente monomérico que pueda formar una componente amorfo en una gran cantidad, y que tenga una contracción térmica baja y una tensión de contracción baja en la dirección de la anchura ortogonal a la dirección de contracción principal.

Medios para resolver el problema

25 Es decir, la presente invención tiene la siguiente constitución. Una película de poliéster termocontraíble según la reivindicación 1.

Efectos de la invención

La presente invención hace posible resolver los problemas descritos anteriormente del Documento de Patente 1 y proporcionar una película de poliéster termocontraíble que tiene suficientes propiedades de termocontracción en la dirección principal de contracción, que es la dirección longitudinal, incluso sin contener un componente monomérico que pueda formar un componente amorfo en una gran cantidad, y que tiene una baja contracción térmica y una baja tensión de contracción en la dirección de la anchura ortogonal a la dirección principal de contracción. Además, la presente invención permite proporcionar una película de poliéster termocontraíble altamente ecológica y que contiene poliéster reciclado de botellas de PET o poliéster elaborado utilizando materias primas bioderivadas en gran cantidad, ya que no es necesario añadir una gran cantidad de componentes monoméricos que puedan formar un componente amorfo a las materias primas. La película de poliéster termocontraíble de la presente invención puede utilizarse adecuadamente como una etiqueta de película para una botella, una película de banda para una fiambarrera, o similares, y puede unirse a la botella o recipiente de manera muy eficiente en poco tiempo. Además, cuando la película se contrae térmicamente después de la unión, puede proporcionarse un buen acabado con una separación extremadamente reducida de la parte unida y una deformación del recipiente extremadamente reducida.

Breve descripción de los dibujos

La FIG. 1 muestra una fiambarrera de plástico en un envase después de un acabado por contracción, que se evaluó para determinar la deformación del recipiente.

Modo para llevar a cabo la invención

En lo sucesivo, se describirá en detalle la película de poliéster termocontraíble según la presente invención. Se describirá en detalle un método para producir la película de poliéster termocontraíble más adelante, pero la película se obtiene normalmente transportándola y estirándola con un rodillo o similar. Aquí, la dirección de transporte de la película se denomina dirección longitudinal, y una dirección ortogonal a la dirección longitudinal se denomina dirección de la anchura de la película. Por lo tanto, la dirección de la anchura de la película de poliéster termocontraíble descrita a continuación significa una dirección ortogonal a una dirección de desenrollado del rodillo, y la dirección longitudinal de la película significa una dirección paralela a la dirección de desenrollado del rodillo. La dirección de contracción principal de las películas de poliéster termocontraíbles obtenidas en los Ejemplos y Ejemplos Comparativos es la dirección longitudinal.

Un método de producción preferible para producir continuamente cualquiera de las películas de poliéster termocontraíbles primera a tercera mencionadas anteriormente es un método que comprende estirar una película de poliéster no estirada, conteniendo la película tereftalato de etileno como componente constituyente principal y conteniendo 0% en moles o más y 5% en moles o menos de un componente monomérico que puede formar un componente amorfo en el componente de resina de poliéster completo, a una relación de estiramiento de 3,5 veces o más y 6 veces o menos en la dirección de la anchura a una temperatura de $T_g + 5^\circ\text{C}$ o superior y $T_g + 40^\circ\text{C}$ o inferior en el estado de sujeción de ambos extremos de la película en la dirección de la anchura con clips en un tensor; a continuación, estirar la película a una relación de estiramiento de 1,5 veces o más y 2,7 veces o menos en la dirección longitudinal a una temperatura de $T_g + 5^\circ\text{C}$ o superior y $T_g + 40^\circ\text{C}$ o inferior con el uso de rodillos calentados a diferentes velocidades; y posteriormente, relajar la película en un 0% o más y un 15% o menos en la dirección de la anchura mientras se somete la película a un tratamiento térmico a una temperatura de T_g o superior y $T_g + 40^\circ\text{C}$ o inferior en el estado de sujeción de ambos extremos de la película con clips.

Como se describe en el Documento de Patente 1, una idea para las condiciones de formación de película para obtener una película contraíble que tenga una alta contracción, alta resistencia mecánica e irregularidad de espesor pequeña en la dirección longitudinal sin utilizar materias primas amorfas en una gran cantidad es estirar la película a una relación de estiramiento relativamente alta en la dirección de la anchura para provocar la cristalización por orientación de modo que se suprima una contracción en la dirección ortogonal a la dirección de contracción principal, y estirar la película a una relación de estiramiento relativamente baja en un estiramiento longitudinal posterior para crear un estado en el que las moléculas están orientadas pero la cristalización por orientación es pequeña.

Sin embargo, si la película está basada en materias primas que contienen materias primas cristalinas en una gran cantidad, la tensión de estiramiento en el momento del estiramiento longitudinal se vuelve alta, incluso a una relación de estiramiento baja. Además, dado que la película se estira con una relación de estiramiento relativamente alta en la dirección de la anchura para provocar cristalización por orientación, la tensión en el estiramiento longitudinal posterior se vuelve mayor. La tensión en el momento del estiramiento está estrechamente relacionada con la tensión de contracción de la película, y es necesario reducir la tensión de estiramiento para disminuir la tensión de contracción. Los presentes inventores han centrado su atención en el dietilenglicol como componente de glicol que puede reducir la tensión de estiramiento en el momento del estiramiento longitudinal. Cuando el contenido de dietilenglicol se aumenta, la resistencia al calor se deteriora, y aumenta la descarga de materias extrañas durante la extrusión en estado fundido. Por esta razón, hasta ahora no se ha utilizado activamente dietilenglicol. Sin embargo, los presentes inventores han descubierto que cuando se utiliza dietilenglicol, la tensión de estiramiento en el momento de estirar la película disminuye, y solo disminuye la tensión de contracción, sin una reducción significativa de la contracción.

La película de la presente invención contiene tereftalato de etileno como componente constituyente principal. En el presente documento, el componente constituyente principal significa que el tereftalato de etileno está en una cantidad de 70% en moles o más en todo el componente constituyente de un polímero que constituye la película. El uso de tereftalato de etileno como componente constituyente principal puede proporcionar una excelente resistencia mecánica y transparencia.

Un método de polimerización a emplear para obtener poli(tereftalato de etileno) (de aquí en adelante, puede denominarse simplemente PET) puede ser cualquier método de producción tal como un método de polimerización directa para provocar la reacción directa de ácido tereftálico y etilenglicol y, si fuera necesario, otros componentes de ácidos dicarboxílicos y componentes de diol; un método de transesterificación para provocar la transesterificación del éster dimetilico del ácido tereftálico (incluidos otros ésteres metílicos de ácidos dicarboxílicos si fuera necesario) y etilenglicol (incluidos otros componentes de diol si fuera necesario); etc.

La viscosidad intrínseca del poli(tereftalato de etileno) está preferiblemente en un intervalo de 0,45 a 0,8. Si la viscosidad intrínseca es inferior a 0,45, la película se cristaliza por estiramiento y la propiedad de contracción se reduce, y por lo tanto no es preferible. Si la viscosidad intrínseca es superior a 0,8, la presión de filtración aumenta, y es difícil realizar una filtración de alta precisión, y por lo tanto no es tan preferible.

Entre los PET, pueden utilizarse materias primas recicladas de botellas de PET en la presente invención (en lo sucesivo, pueden denominarse simplemente materias primas recicladas). Las materias primas recicladas contienen básicamente PET como componente constituyente para una buena moldeabilidad en el momento de producir botellas de PET, pero generalmente contienen ácido isoftálico como componente monomérico en una pequeña cantidad. En la presente invención, las materias primas poliméricas que contienen una gran cantidad de un componente monomérico que puede formar un componente amorfo no se utilizan en una gran cantidad, pero puede estar contenido ácido isoftálico en las materias primas recicladas, de modo que se expresa de tal manera que un monómero amorfo está contenido en un intervalo de 0% en moles o más y 5% en moles o menos en 100% en moles de todo el componente de resina de poliéster.

Un ejemplo representativo del monómero que puede formar un componente amorfo es el ácido isoftálico, y los ejemplos del monómero también pueden incluir 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 y hexanodiol. Estos monómeros pueden estar contenidos dentro del intervalo mencionado anteriormente sin ningún problema particular.

Aquí, la interpretación del término "puede formar un componente amorfo" se describe en detalle.

En la presente invención, el "polímero amorfo" se refiere específicamente al caso en el que no se muestra ningún pico endotérmico debido a fusión en la medición con un calorímetro de barrido diferencial (DSC). Dado que la cristalización del polímero amorfo no tiene lugar sustancialmente, el polímero amorfo no puede estar en un estado cristalino, o tiene un grado de cristalinidad extremadamente bajo incluso cuando está cristalizado.

Además, en la presente invención, el "polímero cristalino" se refiere a un polímero distinto del "polímero amorfo" mencionado anteriormente, es decir, el caso en el que se muestra un pico endotérmico debido a la fusión en la medición con un calorímetro de barrido diferencial (DSC). El polímero cristalino significa un polímero que puede cristalizarse cuando se calienta, tiene una propiedad cristalizable o ya se ha cristalizado.

En general, en cuanto a un polímero que se encuentra en un estado en el que están unidas una pluralidad de unidades monoméricas, cuando el polímero tiene diversas condiciones tales como baja estereorregularidad de un polímero, simetría deficiente de un polímero, una gran cadena lateral de un polímero, una gran número de ramificaciones de un polímero y baja cohesión intermolecular entre polímeros, el polímero se vuelve amorfo. Sin embargo, dependiendo del estado de existencia, la cristalización tiene lugar suficientemente y el polímero puede volverse cristalino. Por ejemplo, incluso para un polímero que tiene una cadena lateral grande, cuando el polímero está compuesto por una única unidad monomérica, la cristalización del polímero puede tener lugar suficientemente y el polímero puede volverse cristalino. Por esta razón, incluso si el polímero está compuesto por la misma unidad monomérica, el polímero puede volverse cristalino o puede volverse amorfo y, por lo tanto, en la presente invención, se utiliza la expresión "unidad derivada de un monómero que puede formar un componente amorfo".

La unidad monomérica en la presente invención significa una unidad repetitiva que constituye un polímero inducido a partir de una molécula de alcohol polihidroxilado y una molécula de ácido carboxílico polibásico.

Cuando una unidad monomérica compuesta por ácido tereftálico y etilenglicol es una unidad monomérica principal que constituye un polímero, los ejemplos de la unidad anterior derivada de un monómero que puede formar un componente amorfo incluyen una unidad monomérica compuesta por ácido isoftálico y etilenglicol, una unidad monomérica compuesta por ácido tereftálico y neopentilglicol, una unidad monomérica compuesta por ácido tereftálico y 1,4-ciclohexanodimetanol, y una unidad monomérica compuesta por ácido isoftálico y butanodiol, o similares.

Las materias primas de poliéster que utilizan etilenglicol producido a partir de materias primas de origen vegetal como componente de glicol (en lo sucesivo, pueden denominarse simplemente materias primas de bio-poliéster) pueden utilizarse en la presente invención.

Cuando la película de poliéster termocontraíble de la presente invención se trata durante 10 segundos en un estado sin carga en agua caliente a 90°C, una contracción térmica (es decir, contracción térmica por agua caliente a 90°C) en la dirección principal de contracción de la película, calculada a partir de las longitudes antes y después de la contracción según la siguiente Ecuación 1, es preferiblemente 15% o más y 50% o menos.

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

Si la contracción térmica por agua caliente en la dirección de contracción principal a 90°C es inferior a 15%, en el caso de utilizar la película como etiqueta o película de banda, se generan arrugas y holgura en la etiqueta o la película de banda después de la contracción térmica debido a una pequeña cantidad de contracción y, por lo tanto, esto no es preferible. Por otro lado, no hay un problema particular incluso si la contracción por calor en agua caliente en la dirección de contracción principal a 90°C es mayor que 50%, pero en la presente invención, la contracción térmica es normalmente de aproximadamente 50% como límite superior. Además, el límite inferior de la contracción térmica por agua caliente en la dirección principal de contracción a 90°C es preferiblemente 20%, más preferiblemente 25% y de manera particularmente preferida 30%.

Además, cuando la película de poliéster termocontraíble de la presente invención se trata durante 10 segundos en un estado sin carga en agua caliente a 90°C, una contracción térmica por agua caliente en la dirección ortogonal a la dirección de contracción principal de la película calculada a partir de las longitudes antes y después de la contracción según la Ecuación 1 anterior es preferiblemente 0% o más y 12% o menos. Si la contracción térmica por agua caliente en la dirección ortogonal a la dirección de contracción principal a 90°C supera el 12%, en el caso de utilizar la película como una etiqueta o una película de banda, la longitud de la película en la dirección ortogonal a la dirección de contracción disminuye en el momento de la contracción térmica y, por lo tanto, esto no es preferible. Por otro lado, si la contracción térmica por agua caliente en la dirección ortogonal a la dirección de contracción principal a 90°C es inferior a 0%, la longitud de la etiqueta en la dirección ortogonal a la dirección de contracción principal aumenta en el momento de la contracción térmica, la etiqueta se afloja y tiende a arrugarse, y por lo tanto esto no es preferible. Además, la contracción térmica por agua caliente en la dirección ortogonal a la dirección principal de contracción a 90°C es preferiblemente 1% o más y 11% o menos, más preferiblemente 2% o más y 10% o menos, y aún más preferiblemente 3% o más y 9% o menos.

Con respecto a la película de poliéster termocontraíble de la presente invención, la tensión máxima de contracción térmica en la dirección principal de contracción de la película medida en aire caliente a 90°C es preferiblemente 2 MPa o más y 10 MPa o menos. A este respecto, la medición de la tensión de contracción se realiza mediante un método descrito en los Ejemplos.

- 5 Cuando la tensión de contracción máxima en la dirección de contracción principal a 90°C supera los 10 MPa, puede producirse un levantamiento y separación de la parte adherida de una etiqueta, o en el caso de un recipiente de paredes delgadas, la tensión de contracción puede causar el colapso del recipiente en el momento de la contracción, y esto no es preferible. La tensión máxima de contracción a 90°C es más preferiblemente 9 MPa o menos, y más preferiblemente 8 MPa o menos. Por el contrario, cuando la tensión máxima de contracción a 90°C es inferior a 2 MPa, en el momento de ser utilizada como etiqueta para un recipiente, la etiqueta puede aflojarse y no entrar en contacto estrecho con el recipiente, y esto no es preferible. La tensión máxima de contracción a 90°C es más preferiblemente 2,5 MPa o más, y aún más preferiblemente 3 MPa o más.

- 15 La tensión de contracción después de 30 segundos desde el inicio de la medición en aire caliente de 90°C es preferiblemente 60% o más y 100% o menos con respecto a la tensión de contracción máxima anterior. Es decir, la película de poliéster termocontraíble de la presente invención presenta propiedades específicas de termocontracción de modo que se desarrolla una tensión de retracción casi comparable a la tensión máxima de contracción térmica incluso después de 30 segundos desde el inicio de la contracción térmica. Si la tensión de contracción a los 30 segundos / la tensión de contracción máxima \times 100 (en adelante, la relación de tensión) es inferior a 60%, en el momento de cubrir un recipiente con una etiqueta y encoger la etiqueta por calentamiento, se deteriora la capacidad de seguimiento de la etiqueta en el caso de que el recipiente se expanda por calentamiento, la etiqueta se afloja cuando la temperatura del recipiente se baja después de la contracción y luego se elimina la expansión térmica, lo que da como resultado una calidad de acabado que no tiene suficiente estanqueidad, y esto no es preferible. La relación de tensiones es más preferiblemente 75% o más, más preferiblemente 80% o más, y de manera especialmente preferible 90% o más. Aunque se prefiere una relación de tensión más alta porque la capacidad de seguimiento es mejorada más, es improbable que la tensión de contracción después de 30 segundos desde el inicio de la medición exceda la tensión de contracción máxima y, por lo tanto, el límite superior de la misma es 100%.

- 20 En la película de poliéster termocontraíble de la presente invención, una unidad constituyente derivada de dietilenglicol como componente de glicol está contenida preferiblemente en una cantidad de 7% en moles o más y 30% en moles o menos en 100% en moles de todo el componente de resina de poliéster. No se prefiere la cantidad menor que 7% en moles porque la tensión de contracción excede el intervalo de la tensión de contracción preferible mencionado anteriormente. No se prefiere la cantidad mayor que 30% en moles porque la resistencia al calor de la resina se deteriora y se provocan problemas de generación de materias extrañas durante la extrusión en estado fundido. La cantidad de la unidad constituyente derivada de dietilenglicol es más preferiblemente 8% en moles o más y 29% en moles o menos, más preferiblemente 9% en moles o más y 28% en moles o menos, y de manera especialmente preferible 10% en moles o más y 27% en moles o menos.

- 30 La película de poliéster termocontraíble de la presente invención tiene preferiblemente una resistencia a la rotura por tracción de 80 MPa o más y 200 MPa o menos en la dirección ortogonal a la dirección principal de contracción de la película. En los ejemplos se describirá un método para medir la resistencia a la rotura por tracción. Si la resistencia a la rotura por tracción es inferior a 80 MPa, la "rigidez" es baja en el momento de adherir la película a un recipiente como aplicación de etiqueta o aplicación de película de banda, y por lo tanto no es preferible. Por el contrario, si la resistencia a la rotura por tracción excede de 200 MPa, la propiedad de corte (facilidad de desgarrar) en una etapa inicial en el momento de desgarrar una etiqueta o una película de banda es inferior, y por lo tanto no es preferible. El límite inferior de la resistencia a la rotura por tracción es más preferiblemente 100 MPa o más, más preferiblemente 110 MPa o más, y de manera particularmente preferible 120 MPa o más, y el límite superior es más preferiblemente 190 MPa o menos, más preferiblemente 180 MPa o menos, y de manera particularmente preferible 170 MPa o menos.

- 35 La película de poliéster termocontraíble de la presente invención tiene preferiblemente una irregularidad de espesor de 13% o menos en la dirección principal de contracción de la película. Si la irregularidad de espesor en la dirección de contracción principal de la película es superior a 13%, tiende a producirse irregularidad de impresión en el momento de imprimir una etiqueta, o tiende a producirse irregularidad de contracción después de la contracción térmica, y por lo tanto no es tan preferible.

El espesor de la película de poliéster termocontraíble de la presente invención no está limitado particularmente, pero como película termocontraíble para una aplicación de etiquetas y una aplicación de bandas, el espesor es preferiblemente 5 a 100 μm , y más preferiblemente 10 a 95 μm .

- 55 La película de poliéster termocontraíble de la presente invención no está limitada particularmente en su método de producción, pero la película puede obtenerse, por ejemplo, extruyendo en estado fundido la materia prima de poliéster mencionada anteriormente con una extrusora para formar una película no estirada y estirando biaxialmente la película no estirada con un método como se muestra a continuación.

Cuando una resina de materia prima se extruye en estado fundido, es preferible secar la materia prima de poliéster utilizando un secador tal como un secador de tolva o un secador de paletas, o un secador de vacío. Una vez que la

materia prima de poliéster se seca de tal manera, se funde a una temperatura de 200 a 300°C y se extruye en una forma de película utilizando una extrusora. En tal extrusión, puede adoptarse un método convencional arbitrario tal como un método de boquilla en T y un método tubular.

5 Luego, la resina fundida en forma de lámina después de la extrusión se enfría rápidamente para que pueda obtenerse una película no estirada. Como método para enfriar la resina fundida, puede adoptarse adecuadamente un método en el que se cuele una resina fundida en un tambor rotatorio desde una hilera y se solidifica por enfriamiento para obtener una lámina de resina sustancialmente no orientada.

10 Además, la película no estirada obtenida se estira en la dirección de la anchura en condiciones predeterminadas como se describe a continuación y, a continuación, se estira en la dirección longitudinal en condiciones predeterminadas de modo que se pueda obtener la película de poliéster termocontraíble de la presente invención. A continuación, se describirá un estiramiento biaxial preferible para obtener la película de poliéster termocontraíble de la presente invención.

Método de estiramiento preferible de la película de poliéster termocontraíble

15 Una película de poliéster termocontraíble ordinaria se produce estirando una película no estirada en una dirección a contraerse. Convencionalmente, ha habido una gran demanda de una película de poliéster termocontraíble que se contraiga en la dirección longitudinal. Sin embargo, no es preferible en términos de productividad estirar simplemente una película no estirada en la dirección longitudinal, ya que la resistencia a la rotura por tracción en la dirección de la anchura se reduce significativamente y no puede producirse una película que tenga una anchura grande. Además, en una película de poliéster termocontraíble ordinaria, se utilizan materias primas que contienen componentes amorfos en una gran cantidad para comunicar propiedades de contracción térmica a la película y, por lo tanto, la tasa de mezcla de las materias primas recicladas es limitada.

20 En el método de estiramiento de la película de poliéster termocontraíble de la presente invención, las relaciones de estiramiento en la dirección de la anchura y en la dirección longitudinal están ideadas. Las relaciones de estiramiento se explicarán a continuación.

Relación de estiramiento en la dirección de la anchura

25 Los presentes inventores han realizado investigaciones y, en consecuencia, han encontrado que una película obtenida utilizando intencionalmente materias primas de PET no amorfas tiene una alta contracción en la dirección de estiramiento a una relación de estiramiento de aproximadamente dos veces. También se ha descubierto que la contracción en la dirección de estiramiento disminuye y la contracción en la dirección de no estiramiento se vuelve alta si la relación de estiramiento se aumenta más de tres veces. Como resultado de las investigaciones, se prefiere que la película sea estirada primero transversalmente a una temperatura de $T_g + 5^\circ\text{C}$ o superior y $T_g + 40^\circ\text{C}$ o inferior a una relación de estiramiento de 3,5 veces o más y 6 veces o menos, con el fin de estirar biaxialmente la película para provocar la contracción en la dirección longitudinal. Si la relación de estiramiento es inferior a 3,5 veces, no es suficiente para reducir la contracción en la dirección de la anchura. El límite superior de la relación de estiramiento transversal no está limitado particularmente, pero si es más que 6 veces, el estiramiento en la dirección longitudinal es difícil de llevar a cabo (tiende a producirse la denominada rotura) y por lo tanto no es preferible. La relación de estiramiento transversal es más preferiblemente 3,7 veces o más y 5,8 veces o menos, y más preferiblemente 3,9 veces o más y 5,6 veces o menos.

40 Dado que la relación de estiramiento y la contracción de la película obtenida mediante el uso de materias primas de PET que no contienen un componente amorfo en gran cantidad tienen la relación descrita anteriormente, el tratamiento térmico después del estiramiento en la dirección de la anchura y antes del estiramiento en la dirección longitudinal puede llevarse a cabo o no.

Relación de estiramiento en la dirección longitudinal

45 La relación de estiramiento en la dirección longitudinal es preferiblemente 1,5 veces o más y 2,7 veces o menos a una temperatura de $T_g + 5^\circ\text{C}$ o superior y $T_g + 40^\circ\text{C}$ o inferior. Si es inferior a 1,5 veces, la contracción es insuficiente, y si es superior a 2,7 veces, la contracción en la dirección de la anchura se vuelve alta y, por lo tanto, no es preferible como película contraíble uniaxialmente en la dirección longitudinal. Además, la relación de estiramiento superior a 2,7 veces no es preferible porque la tensión de contracción en la dirección longitudinal se vuelve alta. La relación de estiramiento es más preferiblemente 1,6 veces o más y 2,6 veces o menos, y más preferiblemente 1,7 veces o más y 2,5 veces o menos.

50 Si la temperatura de estiramiento en la dirección longitudinal es menor que $T_g + 5^\circ\text{C}$, tiende a producirse una rotura en el momento del estiramiento y, por lo tanto, no es preferible. Si la temperatura de estiramiento es superior a $T_g + 40^\circ\text{C}$, se promueve la cristalización térmica de la película y se reduce la contracción, y por lo tanto no es preferible. La temperatura de estiramiento es más preferiblemente $T_g + 8^\circ\text{C}$ o mayor y $T_g + 37^\circ\text{C}$ o menor, y más preferiblemente $T_g + 11^\circ\text{C}$ o mayor y $T_g + 34^\circ\text{C}$ o menor.

55 Como se describió anteriormente, un método de estiramiento preferible en la presente invención incluye, por ejemplo, controlar la relación de estiramiento en la dirección longitudinal para que sea menor que la relación de estiramiento en

la dirección de la anchura.

Tratamiento térmico y relajación en la dirección de la anchura

Es preferible llevar a cabo una relajación en un 0% o más y un 15% o menos en la dirección de la anchura mientras se somete la película a un tratamiento térmico a una temperatura de T_g o superior y $T_g + 40^\circ\text{C}$ o inferior en el estado de sujeción de ambos extremos de la película con clips. Si la temperatura del tratamiento térmico es menor que T_g , el tratamiento térmico pierde sentido y la contracción con el tiempo en el momento del almacenamiento después de la producción (la llamada contracción natural) se vuelve alta y, por lo tanto, no es preferible. Si la temperatura del tratamiento térmico es superior a $T_g + 40^\circ\text{C}$, se promueve la cristalización térmica de las cadenas moleculares y se reduce la contracción, no solo en la dirección de la anchura sino también en la dirección longitudinal, y por lo tanto no es tan preferible. La temperatura del tratamiento térmico es más preferiblemente $T_g + 3^\circ\text{C}$ o superior y $T_g + 37^\circ\text{C}$ o inferior, y más preferiblemente $T_g + 6^\circ\text{C}$ o superior y $T_g + 34^\circ\text{C}$ o inferior. Si la relación de relajación en la dirección de la anchura es inferior a 0%, se produce sustancialmente un estiramiento en la dirección de la anchura, y no es preferible como relajación. La relación de relajación puede ser superior a 15%, pero si la relación de relajación es alta, finalmente se reduce la anchura de una película como producto, y por lo tanto no es preferible. La relación de relajación es más preferiblemente 1% o más y 14% o menos, y más preferiblemente 2% o más y 13% o menos.

En la presente invención, para que la propiedad de contracción uniaxial en la dirección longitudinal se obtenga estirando la película con una relación de estiramiento relativamente alta en la dirección de la anchura y luego estirando la película con una relación de estiramiento relativamente baja en la dirección longitudinal, se considera que está relacionado con la naturaleza del PET cristalino que no contiene una gran cantidad de un componente monomérico que pueda formar un componente amorfo. Es decir, en cuanto al PET cristalino, por ejemplo, si la película se estira a una alta relación de estiramiento de 3,5 veces o más en la dirección de la anchura, las cadenas moleculares se orientan y, al mismo tiempo, se promueve la cristalización de las cadenas moleculares y, en consecuencia, se supone que este es un factor que actúa para reducir la contracción térmica en la dirección de la anchura. A este respecto, la relación de estiramiento de aproximadamente 2,7 veces o menos en la dirección longitudinal está en un intervalo en el que la cristalización no se promueve mucho incluso si las cadenas moleculares se orientan hasta cierto punto en la dirección longitudinal, y por lo tanto se supone que se puede lograr una contracción térmica relativamente alta. Naturalmente, se cree que el tratamiento térmico de relajación en la dirección de la anchura también contribuye a un cierto grado de reducción de la contracción térmica en la dirección de la anchura.

El envase de la presente invención es un envase en el que una película de banda (y una etiqueta) obtenida utilizando la película de poliéster termocontraíble de la presente invención cubre al menos una parte de la periferia exterior de un objeto a envasar y luego se ha contraído por calor. El objeto a envasar puede ejemplificarse por botellas de PET para bebidas, diversos tipos de botellas, latas, confitería, recipientes de plástico para una fiambra y similares, cajas de papel y similares. En general, en el caso de que una etiqueta obtenida mediante el uso de una película de poliéster termocontraíble cubra el objeto de envase y se contraiga con calor, la película de banda (y una etiqueta) se contrae térmicamente en aproximadamente un 5 a 50% y se adhiere estrechamente al envase. Además, una película de banda (y una etiqueta) que cubre un objeto de envasado puede imprimirse o no.

Un método para producir una película de banda (y una etiqueta) es el siguiente; una película rectangular se redondea en la dirección longitudinal para apilar las partes de los extremos y se adhiere en una forma de etiqueta, o una película enrollada como un rollo se redondea en la dirección longitudinal del rollo para apilar las partes de los extremos en la película y se adhiere en una forma de tubo, que se corta en una etiqueta. Como método para unir las películas entre sí, puede utilizarse un método conocido tal como sellado por fusión, unión con disolvente, unión con adhesivo termofusible y unión con un adhesivo curable por rayos de energía.

La irregularidad de espesor en la dirección de estiramiento empeora mucho si una película no estirada se estira a una relación de estiramiento de 2,7 veces o menos y, por lo tanto, una película no estirada obtenida mediante el uso de materias primas de PET apenas se ha estirado a una relación de estiramiento de aproximadamente dos veces hasta ahora. Sin embargo, se encuentra que si una película se estira una vez a una relación de estiramiento alta de 3,5 veces o más en la dirección de la anchura y luego se estira a una relación de estiramiento de aproximadamente dos veces en la dirección longitudinal, la irregularidad de espesor en la dirección longitudinal es mejorada. Se considera que esto se debe a que, al estirar una vez una película no estirada a una relación de estiramiento alta en la dirección de la anchura, la tensión de estiramiento y la curva de tensión-deformación cambian en el momento de estirar la película una vez estirada a una relación de estiramiento de alrededor de dos veces en la dirección longitudinal, a diferencia del caso de estirar una película no estirada en la dirección longitudinal.

Ejemplos

En lo sucesivo, la presente invención se describe con más detalle mediante Ejemplos, pero la presente invención no se limita de ningún modo a aspectos de los Ejemplos, y puede modificarse adecuadamente en el intervalo que no se aparte del alcance de la presente invención. La composición de las materias primas utilizadas en los Ejemplos y los Ejemplos Comparativos; las condiciones de producción de las películas de los Ejemplos y los Ejemplos Comparativos; y el resultado de la evaluación de las películas de los Ejemplos y los Ejemplos Comparativos se muestran en la Tabla 1, la Tabla 2 y la Tabla 3, respectivamente.

Tabla 1

	composición de la materia prima de poliéster (% en moles)				cantidad de adición de lubricante (ppm)
	componentes de ácido dicarboxílico		componentes de glicol		
	DMT	IPA	EG	DEG	
Poliéster A	100	0	100	0	0
Poliéster B	100	0	100	0	7.200
Poliéster C	100	0	40	60	0
Poliéster D	100	0	40	60	7.200
Poliéster E	98	2	100	0	0
Poliéster F	100	0	100	0	0

Tabla 2

	materia prima	DEG % en moles	componente amorfo % en moles	proceso transversal		proceso longitudinal		tratamiento térmico de relajación	
				temperatura de estramiento °C	relación	temperatura de estramiento °C	relación	temperatura de estramiento °C	relación
Ejemplo 1	A/C/D = 87/7/6	7,8	0	90	4,5	90	2	90	5
Ejemplo 2	A/C/D = 87/7/6	7,8	0	90	4,5	90	2,5	90	5
Ejemplo 3	A/C/D = 87/7/6	7,8	0	90	4,5	90	2,7	90	5
Ejemplo 4	A/C/D = 87/7/6	7,8	0	90	4,5	90	2,5	90	10
Ejemplo 5	A/C/D = 74/7/19	15,6	0	80	4,5	80	2	90	8
Ejemplo 6	A/C/D = 74/7/19	15,6	0	80	4,5	80	2,5	90	8
Ejemplo 7	A/C/D = 74/7/19	15,6	0	80	4,5	80	2,7	90	8
Ejemplo 8	A/C/D = 55/7/38	27	0	70	4,5	70	2	90	12
Ejemplo 9	A/C/D = 55/7/38	27	0	70	4,5	70	2,5	90	12
Ejemplo 10	A/C/D = 55/7/38	27	0	70	4,5	70	2,7	90	12
Ejemplo 11	A/C/D = 55/7/38	27	0	70	4,5	85	2,7	90	12
Ejemplo 12	E/C/D = 87/7/6	7,8	1,7	90	4,5	90	2	90	5
Ejemplo 13	F/C/D = 87/7/6	7,8	0	90	4,5	90	2	90	5
Ejemplo Comparativo 1	A/B = 93/7	0	0	90	4,5	90	2	90	5
Ejemplo Comparativo 2	A/C = 93/7	4,2	0	90	4,5	90	2	90	5

Tabla 3

	espesor μm	Contracción por agua caliente de 90°C		Tensión de contracción			Resistencia a la rotura por tracción		Irregularidad de espesor		Propiedad de acabado por contracción	
		dirección longitudinal	dirección de la anchura	valor máximo	después de 30 segundos	tasa	dirección de la anchura	MPa	dirección longitudinal	%	Deformación del recipiente	Separación de la porción adherida
Ejemplo 1	18	40	6	8,6	8,3	97	151	7,7	Buena	Buena		
Ejemplo 2	18	43	7	9,6	9,4	98	152	7,2	Buena	Buena		
Ejemplo 3	18	36	7,2	9,9	9,8	99	154	7	Buena	Buena		
Ejemplo 4	18	35	3	9,5	9,4	99	150	7,2	Buena	Buena		
Ejemplo 5	18	38	7	7,6	7,3	96	131	7,3	Buena	Buena		
Ejemplo 6	18	40	8,5	8,6	8,3	97	135	6,9	Buena	Buena		
Ejemplo 7	18	36	8,7	9	8,8	98	136	6,1	Buena	Buena		
Ejemplo 8	18	37	8	3,4	3,1	91	114	7,3	Buena	Buena		
Ejemplo 9	18	38	8,5	4,4	4,2	95	115	6,8	Buena	Buena		
Ejemplo 10	18	35	8,8	4,8	4,7	98	117	6,3	Buena	Buena		
Ejemplo 11	18	18	1,5	2,5	2,4	96	116	5,9	Buena	Buena		
Ejemplo 12	18	39	6,5	8,7	8,4	97	149	7,6	Buena	Buena		
Ejemplo 13	18	38	6,2	8,6	8,3	97	152	7,8	Buena	Buena		
Ejemplo 1	18	40	5	13,4	13,1	98	180	8	Deficiente	Deficiente		
Ejemplo Comparativo 2	18	38	6	10,8	10,6	98	168	7,7	Deficiente	Deficiente		

Además, los métodos de evaluación para las películas son los siguientes.

Tg (punto de transición vítrea)

5 Utilizando un calorímetro de barrido diferencial (fabricado por Seiko Instruments Inc., DSC220), se colocaron 5 mg de una película no estirada en una bandeja de muestra, se cerró la tapa de la bandeja y se elevó la temperatura a una velocidad de aumento de temperatura de 10°C/minuto de -40°C a 120°C en una atmósfera de gas nitrógeno para realizar la medición. La Tg (°C) se obtuvo en base a JIS-K 7121-1987.

Viscosidad intrínseca (IV)

Se disolvieron 0,2 g de un poliéster en 50 ml de una mezcla de disolventes de fenol/1,1,2,2-tetracloroetano (60/40 (relación en peso)) y se midió la viscosidad intrínseca a 30°C utilizando un viscosímetro Ostwald. La unidad es dl/g.

10 Contracción térmica (contracción con calor por agua caliente)

Se cortó una película en un cuadrado de 10 cm x 10 cm, se sumergió en agua caliente de una temperatura predeterminada $\pm 0,5^\circ\text{C}$ en un estado sin carga durante 10 segundos para que se contrajera por calor, luego se midieron las dimensiones de la película en las direcciones longitudinal y transversal, y se obtuvo la contracción térmica según la Ecuación 1 anterior. La dirección con la contracción térmica grande se definió como una dirección de
15 contracción principal.

Tensión de contracción

Una muestra de película con una forma de tira de 2.000 mm de longitud en la dirección de contracción principal y 20 mm de ancho se cortó de una película termocontraíble, y se midió la tensión de contracción utilizando una máquina de medición de resistencias y alargamientos con un horno de calentamiento (TESILON (marca comercial registrada de Orientec Co., Ltd), instrumento de ensayos universal PTM-250) fabricado por Toyo Baldwin Co. (nombre actual de la empresa: Orientec Co., Ltd). El horno de calentamiento de la máquina de medición de resistencias y alargamientos se calentó previamente a 90°C, y la distancia entre mandriles para sujetar la muestra de película se ajustó a 100 mm. Cuando la muestra se colocó en los mandriles de la máquina de medición de resistencias y alargamientos, se detuvo una vez el aire soplado en el horno de calentamiento, se abrió la puerta del horno de calentamiento, se sujetaron 25 mm de ambos bordes de la muestra de 150 mm en la dirección longitudinal con los respectivos mandriles, se ajustó la distancia entre los mandriles a 100 mm, y se fijó la muestra sin holgura de modo que la dirección longitudinal de la muestra se ajustara a la dirección entre los mandriles, y la muestra se volvió horizontal. Después de fijar la muestra a los mandriles, se cerró rápidamente la puerta del horno de calentamiento, y se reinició el chorro de aire. El momento en el que se cerró la puerta del horno de calentamiento y se reinició el chorro de aire se tomó como punto de inicio de la medición de la tensión de contracción, y se obtuvo la tensión de contracción (MPa) después de 30 segundos. El valor máximo de los valores de medición de la tensión de contracción desde el punto de inicio de la medición de la tensión de contracción hasta 30 segundos después del inicio de la medición se tomó como un valor máximo de la tensión de contracción (tensión de contracción máxima (MPa)). Nótese que cuando se midió la tensión de contracción, la distancia entre los mandriles se fijó en 100 mm y se midió la transición de la tensión de contracción desde el inicio de la medición hasta 30 segundos después del inicio de la medición. La relación de la tensión de contracción después de 30 segundos desde el punto de inicio de la medición en relación con la tensión de contracción máxima se definió como una relación de tensión de contracción (representada por la siguiente ecuación).

$$\text{Relación de tensión de contracción (\%)} = \frac{\text{(tensión de contracción después de 30 segundos)}}{\text{(tensión de contracción máxima)} \times 100}$$

Resistencia a la rotura por tracción

40 Se preparó una muestra de ensayo con una forma de tira de 140 mm en la dirección de medición (la dirección de la anchura de la película) y 20 mm en la dirección ortogonal a la dirección de medición (la dirección longitudinal de la película). Utilizando una máquina de ensayos de tracción universal "DSS-100" (fabricada por SHIMADZU CORPORATION), cada uno de los márgenes de agarre de 20 mm ubicados en ambos extremos de la muestra de ensayo se fijó a un mandril (la distancia entre mandriles de 100 mm), el ensayo de tracción se realizó en las condiciones de una temperatura atmosférica de 23°C y una velocidad de tracción de 200 mm/minuto, y la resistencia (tensión) en el momento de ser desgarrada y rota se definió como la resistencia a la rotura por tracción.

Irregularidad de espesor en la dirección longitudinal

Se sometió una película a una toma de muestra en un rollo largo con un tamaño de 30 m de largo x 40 mm de ancho, y se midió el espesor continuamente a lo largo de la dirección longitudinal de la película de muestra a una velocidad de 5 (m/minuto) utilizando un medidor de espesores de contacto continuo fabricado por MIKURON. En la toma de muestra de una muestra de película en forma de rollo como se describió anteriormente, la dirección longitudinal de la muestra de película se definió como la dirección principal de contracción. La irregularidad de espesor de cada película en la dirección longitudinal se calculó a partir de la siguiente Ecuación 2, donde T_{max.} es el espesor máximo y T_{min.} es el espesor mínimo en la medición, mientras que T_{med.} es un espesor medio.

$$\text{Irregularidad de espesor} = \{(T_{\text{max.}} - T_{\text{min.}}) / T_{\text{med.}}\} \times 100 (\%) \quad \text{Ecuación 2}$$

Propiedad de acabado por contracción/deformación del recipiente (aplicación de película de banda para una fiamblera)

5 Se envolvió una película alrededor de un recipiente de polipropileno de paredes delgadas (lado: 150 x 150 mm, altura: 100 mm) de una fiamblera para agrupar la parte del cuerpo y la parte de la tapa del recipiente de manera que la dirección circunferencial del recipiente corresponde a la dirección de contracción de la película. Después de un sellado por fusión a 220°C, la película se contrajo térmicamente en un túnel de contracción a una temperatura predeterminada de 90°C. La FIG. 1 muestra una vista superior de la fiamblera, en la que la longitud Y de un lado al otro lado opuesto se midió a un paso de 5 mm antes de colocar la película, la longitud Y' en cada uno de los mismos lugares se midió de manera similar después de adherir y contraer térmicamente la película, y el valor absoluto de la diferencia entre Y e Y' se definió como L. Se obtuvo el valor máximo L_{max} de L_s calculado a partir de las longitudes medidas en un paso de 5 mm, y se consideró que uno que tiene un L_{max} grande tiene una gran deformación del recipiente. Los criterios fueron los siguientes.

Bueno: L_{max} ≤ 4 mm

Regular: 4 mm < L_{max} ≤ 5 mm

15 Deficiente: 5 mm < L_{max}

Propiedad de acabado por contracción/separación de la porción adherida (aplicación de etiqueta de botella)

20 Sobre una película termocontraíble, se proporcionó previamente una impresión en tres colores con tintas verde, dorada y blanca, de Toyo Ink Mfg Co., Ltd. Al unir ambas partes de los extremos de la película impresa con un adhesivo termofusible a base de etileno-acetato de vinilo disponible en el mercado, una etiqueta de forma cilíndrica (una etiqueta cilíndrica en la que la dirección principal de contracción de la película termocontraíble era la dirección circunferencial, y la longitud circunferencial exterior era 1,05 veces la longitud circunferencial exterior de una botella a la que estaba adherida la etiqueta). A continuación, la etiqueta de forma cilíndrica se colocó en una botella de PET de 500 mL (diámetro del tronco: 62 mm, diámetro mínimo de la parte del cuello: 25 mm) y se sometió a contracción térmica a una temperatura de zona de 80°C con un tiempo de paso de 2,5 segundos utilizando un túnel de vapor (modelo: SH-1500-L) fabricado por Fuji Astec Inc. para adherir la etiqueta a la botella. En la adhesión, se ajustó la posición de una pieza con un diámetro de 55 mm en la parte del cuello para que estuviera en un extremo de la etiqueta. La etiqueta de la que se separó la parte adherida después de la contracción se determinó como una pieza defectuosa, y se produjeron 100 etiquetas de una muestra, el porcentaje de piezas defectuosas de 100 etiquetas acabadas por contracción se calculó como un porcentaje defectuoso (%), y el porcentaje defectuoso (%) se evaluó según los siguientes criterios.

30 Bueno: 1% o menos

Regular: 2% o más y 5% o menos

Deficiente: 6% o más

Además, el poliéster utilizado en los Ejemplos y Ejemplos Comparativos es el siguiente.

35 Se pusieron 100% en moles de tereftalato de dimetilo (DMT) como componente de ácido dicarboxílico y 100% en moles de etilenglicol (EG) como componente de glicol en un autoclave de acero inoxidable equipado con un agitador, un termómetro y un enfriador de circulación parcial, de manera que la cantidad de etilenglicol era 2,2 veces la cantidad de tereftalato de dimetilo en términos de la relación molar, se añadió 0,05% en moles (en base al componente ácido) de acetato de zinc como catalizador de intercambio de éster, se añadió 0,225% en moles (en base al componente ácido) de trióxido de antimonio como catalizador de policondensación, y se llevó a cabo una reacción de intercambio de éster mientras se retiraba por destilación el metanol generado al exterior del sistema. A continuación, se llevó a cabo una reacción de policondensación a 280°C bajo una presión reducida de 26,7 Pa para obtener el poliéster A, que tenía una viscosidad intrínseca de 0,75 dl/g. La composición se muestra en la Tabla 1.

Ejemplos Sintéticos B a D

45 Los poliésteres B a D mostrados en la Tabla 1 se prepararon de la misma manera que en el Ejemplo Sintético A. En la producción de los poliésteres B y D, se añadió SiO₂ (Silysia 266, fabricado por FUJI SILYSIA CHEMICAL LTD; diámetro medio de partícula: 1,5 μm) como lubricante en una proporción de 7.200 ppm con respecto al poliéster. En la tabla, DEG es dietilenglicol. Las viscosidades intrínsecas de los respectivos poliésteres fueron B: 0,7 dl/g, C: 0,65 dl/g, y D: 0,65 dl/g, respectivamente. Cada poliéster se formó de manera apropiada en una viruta.

50 El poliéster E es una materia prima reciclada ("gránulo transparente", producido por Yono PET Bottle Recycle Co., Ltd.) y tiene una viscosidad intrínseca de 0,63 dl/g. Este poliéster E contiene 2% en moles de ácido isoftálico en todo el componente de ácido dicarboxílico que constituye el poliéster como se muestra en la Tabla 1.

El poliéster F se preparó mediante el siguiente método de producción. A una mezcla de ácido tereftálico purificado a

partir de un material derivado del petróleo y etilenglicol purificado a partir de un material derivado de plantas, se añadió acetato de magnesio tetrahidratado de manera que el contenido de átomos de Mg en el poliéster fuera de 70 ppm, y la mezcla resultante se sometió a una reacción de esterificación a presión normal a una temperatura de 255°C. Luego, se añadieron a la mezcla trióxido de antimonio en una cantidad tal que el contenido de átomos de Sb fuera 280 ppm en el poliéster y fosfato de trimetilo en una cantidad tal que el contenido de átomos de P fuera 40 ppm en el poliéster, y la mezcla resultante se dejó reaccionar adicionalmente a una temperatura de 260°C. Posteriormente, el producto de reacción se transfirió a un reactor de policondensación, el sistema de reacción se despresurizó gradualmente mientras se elevaba la temperatura por calentamiento, y se llevó a cabo una policondensación a 280°C a presión reducida de 133 Pa (1 mmHg) por un método convencional. con lo que se obtuvo una viruta de poliéster que tenía una viscosidad intrínseca de 0,62 dl/g. Se midió el grado de biomasa y se encontró que era 17%.

Ejemplo 1

Se mezclaron el poliéster A, el poliéster C y el poliéster D descritos anteriormente en la relación en peso de 87:7:6, y la resina mezclada se cargó en una extrusora. La resina mezclada se fundió a 280°C y se extruyó desde una boquilla en T, y luego se enfrió enrollando la resina fundida alrededor de un rodillo de metal giratorio ajustado a una temperatura superficial de 30°C para obtener una película no estirada con un espesor de 162 µm. La Tg de la película no estirada fue 72°C. A continuación, la película no estirada obtenida se introdujo en un aparato de estiramiento transversal (en lo sucesivo, denominado tensor). La película no estirada introducida en el tensor se precalentó hasta que la temperatura de la película alcanzó 100°C (Tg + 28°C), y luego se estiró 4,5 veces en la dirección transversal a 90°C (Tg + 18°C). La película estirada transversalmente como tal se introdujo en una máquina de estiramiento longitudinal en la que estaban dispuestos continuamente una pluralidad de rodillos, se precalentó en un rodillo de precalentamiento hasta que la temperatura de la película alcanzó 90°C (Tg + 18°C), y luego se estiró dos veces utilizando la diferencia en la velocidad de rotación entre los rodillos. A continuación, la película estirada longitudinalmente se enfrió de manera forzada con rodillos de enfriamiento ajustados a una temperatura superficial de 25°C. Luego, la película enfriada se introdujo en un tensor (segundo tensor) y se relajó en un 5% en la dirección de la anchura de la película mientras se sometía a un tratamiento térmico en una atmósfera de 90°C durante 8 segundos en el segundo tensor. Después del tratamiento en el segundo tensor, se cortaron y retiraron ambas partes de los extremos para formar continuamente una película estirada biaxialmente con un espesor de aproximadamente 18 µm para una longitud prescrita, y así se obtuvo un rollo de película de poliéster termocontraíble. Las propiedades de la película obtenida se evaluaron con los métodos mencionados anteriormente. Los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 3. Como resultado de la evaluación, la película tenía una propiedad de contracción adecuada y una buena propiedad de acabado por contracción, con menos separación de la parte unida y menos deformación del recipiente debido a la baja tensión de contracción.

Ejemplo 2

Se produjo una película de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que la relación de estiramiento en la dirección longitudinal se ajustó a 2,5 veces, y la cantidad de resina mezclada fundida extruída desde una boquilla en T se ajustó para permitir que el espesor de la película después de estirla en la dirección longitudinal fuera 18 µm. Como resultado de la evaluación, la película tenía una propiedad de contracción adecuada y una buena propiedad de acabado por contracción, con menos separación de la parte unida y menos deformación del recipiente debido a la baja tensión de contracción.

Ejemplo 3

Se produjo una película de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que la relación de estiramiento en la dirección longitudinal se ajustó a 2,7 veces, y la cantidad de resina mezclada fundida extruída desde una boquilla en T se ajustó para permitir que el espesor de la película después de estirla en la dirección longitudinal fuera 18 µm. Como resultado de la evaluación, la película tenía una propiedad de contracción adecuada y una buena propiedad de acabado por contracción, con menos separación de la parte unida y menos deformación del recipiente debido a la baja tensión de contracción.

Ejemplo 4

Se produjo una película de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que la relación de relajación se cambió a 10% en la relajación mientras se sometía a un tratamiento térmico, que fue un proceso después del estiramiento en la dirección longitudinal, y la cantidad de la resina mezclada fundida extruída desde una boquilla en T se ajustó para permitir que el espesor de la película fuera 18 µm. Como resultado de la evaluación, la película tenía una propiedad de contracción adecuada y una buena propiedad de acabado por contracción, con menos separación de la parte unida y menos deformación del recipiente debido a la baja tensión de contracción.

Ejemplo 5

Se mezclaron el poliéster A, el poliéster C y el poliéster D descritos anteriormente en la relación en peso de 74:7:19, y la resina mezclada se cargó en una extrusora. La resina mezclada se fundió a 280°C y se extruyó desde una boquilla en T, y luego se enfrió enrollando la resina fundida alrededor de un rodillo de metal giratorio ajustado a una temperatura superficial de 30°C para obtener una película no estirada con un espesor de 162 µm. La Tg de la película no estirada fue 65°C. A continuación, la película no estirada obtenida se introdujo en un aparato de estiramiento transversal (en

adelante, denominado tensor). La película no estirada introducida en el tensor se precalentó hasta que la temperatura de la película alcanzó 90°C ($T_g + 25^\circ\text{C}$) y luego se estiró 4,5 veces en la dirección transversal a 80°C ($T_g + 15^\circ\text{C}$). La película estirada transversalmente como tal se introdujo en una máquina de estiramiento longitudinal en la que estaban dispuestos continuamente una pluralidad de rodillos, se precalentó en un rodillo de precalentamiento hasta que la temperatura de la película alcanzó 80°C ($T_g + 15^\circ\text{C}$), y luego se estiró dos veces utilizando la diferencia en la velocidad de rotación entre los rodillos. A continuación, la película estirada longitudinalmente se enfrió de manera forzada con rodillos de enfriamiento ajustados a una temperatura superficial de 25°C. Luego, la película enfriada se introdujo en un tensor (segundo tensor) y se relajó en un 8% en la dirección de la anchura de la película mientras se sometía a un tratamiento térmico en una atmósfera de 90°C durante 8 segundos en el segundo tensor. Después del tratamiento en el segundo tensor, se cortaron y retiraron ambas partes de los extremos para formar continuamente una película estirada biaxialmente con un espesor de aproximadamente 18 μm para una longitud prescrita, y así se obtuvo un rollo de película de poliéster termocontraíble. Las propiedades de la película obtenida se evaluaron con los métodos mencionados anteriormente. Los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 3. Como resultado de la evaluación, la película tenía una propiedad de contracción adecuada y una buena propiedad de acabado por contracción, con menos separación de la parte unida y menos deformación del recipiente debido a la baja tensión de contracción.

Ejemplo 6

Se produjo una película de la misma manera que en el Ejemplo 5, excepto que la relación de estiramiento en la dirección longitudinal se ajustó a 2,5 veces, y la cantidad de resina mezclada fundida extruida desde una boquilla en T se ajustó para permitir que el espesor de la película después de estirla en la dirección longitudinal fuera 18 μm . Como resultado de la evaluación, la película tenía una propiedad de contracción adecuada y una buena propiedad de acabado por contracción, con menos separación de la parte unida y menos deformación del recipiente debido a la baja tensión de contracción.

Ejemplo 7

Se produjo una película de la misma manera que en el Ejemplo 5, excepto que la relación de estiramiento en la dirección longitudinal se ajustó a 2,7 veces y la cantidad de resina mezclada fundida extruida desde una boquilla en T se ajustó para permitir que el espesor de la película después de estirla en la dirección longitudinal fuera 18 μm . Como resultado de la evaluación, la película tenía una propiedad de contracción adecuada y una buena propiedad de acabado por contracción, con menos separación de la parte unida y menos deformación del recipiente debido a la baja tensión de contracción.

Ejemplo 8

Se mezclaron el poliéster A, el poliéster C y el poliéster D descritos anteriormente en la relación en peso de 55:7:38, y la resina mezclada se cargó en una extrusora. La resina mezclada se fundió a 280°C y se extruyó desde una boquilla en T, y luego se enfrió enrollando la resina fundida alrededor de un rodillo de metal giratorio ajustado a una temperatura superficial de 30°C para obtener una película no estirada con un espesor de 162 μm . La T_g de la película no estirada fue 55°C. A continuación, la película no estirada obtenida se introdujo en un aparato de estiramiento transversal (en lo sucesivo, denominado tensor). La película no estirada introducida en el tensor se precalentó hasta que la temperatura de la película alcanzó 80°C ($T_g + 25^\circ\text{C}$) y luego se estiró 4,5 veces en la dirección transversal a 70°C ($T_g + 15^\circ\text{C}$). La película estirada transversalmente como tal se introdujo en una máquina de estiramiento longitudinal en la que estaban dispuestos continuamente una pluralidad de rodillos, se precalentó en un rodillo de precalentamiento hasta que la temperatura de la película alcanzó 70°C ($T_g + 15^\circ\text{C}$), y luego se estiró dos veces utilizando la diferencia en la velocidad de rotación entre los rodillos. A continuación, la película estirada longitudinalmente se enfrió de manera forzada con rodillos de enfriamiento ajustados a una temperatura superficial de 25°C. Luego, la película enfriada se introdujo en un tensor (segundo tensor) y se relajó en un 12% en la dirección de la anchura de la película mientras se sometía a un tratamiento térmico en una atmósfera de 90°C durante 8 segundos en el segundo tensor. Después del tratamiento en el segundo tensor, se cortaron y retiraron ambas partes de los extremos para formar continuamente una película estirada biaxialmente con un espesor de aproximadamente 18 μm para una longitud prescrita, y así se obtuvo un rollo de película de poliéster termocontraíble. Las propiedades de la película obtenida se evaluaron con los métodos mencionados anteriormente. Los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 3. Como resultado de la evaluación, la película tenía una propiedad de contracción adecuada y una buena propiedad de acabado por contracción, con menos separación de la parte unida y menos deformación del recipiente debido a la baja tensión de contracción.

Ejemplo 9

Se produjo una película de la misma manera que en el Ejemplo 8, excepto que la relación de estiramiento en la dirección longitudinal se ajustó a 2,5 veces, y la cantidad de resina mezclada fundida extruida desde una boquilla en T se ajustó para permitir que el espesor de la película después de estirla en la dirección longitudinal fuera 18 μm . Como resultado de la evaluación, la película tenía una propiedad de contracción adecuada y una buena propiedad de acabado por contracción, con menos separación de la parte unida y menos deformación del recipiente debido a la baja tensión de contracción.

Ejemplo 10

Se produjo una película de la misma manera que en el Ejemplo 8, excepto que la relación de estiramiento en la dirección longitudinal se ajustó a 2,7 veces, y la cantidad de resina mezclada fundida extruida desde una boquilla en T se ajustó para permitir que el espesor de la película después de estirla en la dirección longitudinal fuera 18 μm .
 5 Como resultado de la evaluación, la película tenía una propiedad de contracción adecuada y una buena propiedad de acabado por contracción, con menos separación de la parte unida y menos deformación del recipiente debido a la baja tensión de contracción.

Ejemplo 11

Se produjo una película de la misma manera que en el Ejemplo 10, excepto que se precalentó la película en un rodillo de precalentamiento hasta que la temperatura de la película alcanzó 85°C (Tg + 30°C) en una máquina de estiramiento longitudinal, y luego se estiró longitudinalmente. Como resultado de la evaluación, la película tenía una propiedad de contracción adecuada y una buena propiedad de acabado por contracción, con menos separación de la parte unida y menos deformación del recipiente debido a la baja tensión de contracción.

Ejemplo 12

Se produjo una película de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se mezclaron el poliéster E, el poliéster C y el poliéster D descritos anteriormente en la relación en peso de 87:7:6 y se cargaron en una extrusora. La Tg de la película no estirada fue 72°C. Como resultado de la evaluación, la película tenía una propiedad de contracción adecuada y una buena propiedad de acabado por contracción, con menos separación de la parte unida y menos deformación del recipiente debido a la baja tensión de contracción.

Ejemplo 13

Se produjo una película de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se mezclaron el poliéster F, el poliéster C y el poliéster D descritos anteriormente en la relación en peso de 87:7:6 y se cargaron en una extrusora. La Tg de la película no estirada fue 72°C. Como resultado de la evaluación, la película tenía una propiedad de contracción adecuada y una buena propiedad de acabado por contracción, con menos separación de la parte unida y menos deformación del recipiente debido a la baja tensión de contracción.

Ejemplo Comparativo 1

Se produjo una película de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se mezclaron el poliéster A y el poliéster B descritos anteriormente en la relación en peso de 93:7 y se cargaron en una extrusora. La Tg de la película no estirada fue 75°C. Como resultado de la evaluación, aunque la película tenía una propiedad de contracción adecuada, se produjo la separación de la parte unida y la deformación del recipiente debido a una alta tensión de contracción y, por lo tanto, la película no tenía una buena propiedad de acabado por contracción.

Ejemplo Comparativo 2

Se produjo una película de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se mezclaron el poliéster A y el poliéster C descritos anteriormente en la relación en peso de 93:7 y se cargaron en una extrusora. La Tg de la película no estirada fue 74°C. Como resultado de la evaluación, aunque la película tenía una propiedad de contracción adecuada, se produjo la separación de la parte unida y la deformación del recipiente debido a una alta tensión de contracción y, por lo tanto, la película no tenía una buena propiedad de acabado por contracción.

Aplicabilidad industrial

La película de poliéster termocontraíble de la presente invención tiene excelentes propiedades como se describe anteriormente y, por lo tanto, puede utilizarse adecuadamente como una aplicación de etiqueta para una botella y una aplicación de película de banda para unirse a una fiambarrera o similar. Un envase que utiliza la película anterior como etiqueta o película de banda muestra una buena apariencia. La película tiene una contracción térmica suficiente en la dirección longitudinal incluso si contiene un contenido extremadamente bajo de un componente de monomérico que puede formar un componente amorfo en poliéster y, por lo tanto, la tasa de mezcla de materias primas recicladas en la película se puede aumentar y, por lo tanto, la película es adecuada en términos de conciencia medioambiental.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Una película de poliéster termocontraíble, que comprende tereftalato de etileno como componente constituyente principal y que contiene 0% en moles o más y 5% en moles o menos de un componente monomérico que puede formar un componente amorfo en un componente de resina de poliéster completo, en donde la película de poliéster termocontraíble cumple los siguientes requisitos (i) a (iv):
- (i) la película tiene una contracción térmica en agua caliente de 15% o más y de 50% o menos en una dirección de contracción principal de la película cuando se trata durante 10 segundos en agua caliente a 90°C;
- 10 (ii) la película tiene una contracción térmica en agua caliente de 0% o más y 12% o menos en una dirección ortogonal a la dirección de contracción principal de la película cuando se trata durante 10 segundos en agua caliente a 90°C;
- (iii) la película tiene una tensión de contracción máxima de 2 MPa o más y 10 MPa o menos en la dirección de contracción principal de la película cuando se mide en aire caliente a 90°C; y
- (iv) la película contiene 7% en moles o más y 30% en moles o menos de una unidad constituyente derivada de dietilenglicol en 100% en moles del componente de resina de poliéster completo.
- 15 2. La película de poliéster termocontraíble según la reivindicación 1, en donde la película tiene una resistencia a la rotura por tracción de 80 MPa o más y 200 MPa o menos en la dirección ortogonal a la dirección de contracción principal de la película.
3. La película de poliéster termocontraíble según la reivindicación 1 o 2, en donde la película tiene una irregularidad de espesor de 13% o menos en la dirección principal de contracción de la película.
- 20 4. La película de poliéster termocontraíble según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde en una medición de una tensión de contracción en la dirección de contracción principal de la película en aire caliente a 90°C, una tensión de contracción después de 30 segundos desde el inicio de la medición es 60% o más y 100% o menos en relación con la tensión de contracción máxima.
- 25 5. La película de poliéster termocontraíble según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde la dirección principal de contracción es la dirección longitudinal de la película.
6. Un envase que tiene una etiqueta derivada de la película de poliéster termocontraíble según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 en al menos una parte de la periferia exterior de un objeto a envasar.

Fig. 1

