



(12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẢNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ

(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ

(11)



1-0030006

(51)^{2020.01} B29D 7/01; B29C 55/14; B29K 105/00; (13) B
B29K 105/02; B29K 67/00; C08L 67/04;
B65D 75/00; C08G 63/08; C08G 63/183;
C08J 5/18; C08L 67/02; C08L 67/03;
B29C 55/00; B32B 27/36

(21) 1-2017-03994

(22) 09/03/2016

(86) PCT/JP2016/057319 09/03/2016

(87) WO 2016/152517 29/09/2016

(30) 2015-057685 20/03/2015 JP

(45) 25/11/2021 404

(43) 25/12/2017 357A

(73) TOYOBO CO., LTD. (JP)

2-8, Dojima Hama 2-chome, Kita-ku, Osaka-shi, Osaka 5308230 Japan

(72) ISHIMARU, Shintaro (JP); HARUTA, Masayuki (JP).

(74) Công ty Luật TNHH T&G (TGVN)

(54) MÀNG TRÊN CƠ SỞ POLYESTE CÓ KHẢ NĂNG CO DO NHIỆT VÀ BAO GÓI

(57) Sáng chế đề cập đến màng trên cơ sở polyeste có khả năng co do nhiệt với đặc tính hoàn thiện co được cải thiện bằng cách ngăn chặn sự co thứ cấp.

Màng trên cơ sở polyeste có khả năng co do nhiệt chứa các đơn vị etylen terephtalat, các đơn vị cấu thành thu được từ ít nhất một monome mà tạo ra thành phần vô định hình và các đơn vị cấu thành thu được từ butandiol,

trong đó lượng các đơn vị cấu thành thu được từ ít nhất một monome mà tạo ra thành phần vô định hình là bằng 18% mol hoặc lớn hơn và lượng các đơn vị cấu thành thu được từ butandiol là từ 1 đến 25% mol tính trên 100% mol của tất cả các thành phần nhựa polyeste,

trong đó màng trên cơ sở polyeste có khả năng co do nhiệt này thỏa mãn tỷ lệ co thứ cấp của màng, tỷ lệ co do nhiệt từ nước nóng của màng, và chênh lệch nhiệt dung nghịch đảo trước và sau nhiệt độ chuyển hóa thủy tinh của màng nằm trong khoảng quy định.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến màng trên cơ sở polyeste có khả năng co do nhiệt thích hợp để sử dụng trong nhãn có khả năng co do nhiệt, và bao gói.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Trong những năm gần đây, các màng kéo (tức là các màng có khả năng co do nhiệt) làm từ nhựa trên cơ sở polyvinyl clorua, nhựa trên cơ sở polystyren hoặc nhựa trên cơ sở polyeste đã được sử dụng rộng rãi trong việc bao gói với nhãn có tác dụng bảo vệ chai thủy tinh, chai nhựa hoặc các dạng tương tự và còn thể hiện thông tin sản phẩm, bịt nắp, bao gói thiết bị, v.v.. Trong số các màng có khả năng co do nhiệt này, các màng trên cơ sở polyvinyl clorua có khả năng chịu nhiệt thấp, và hơn nữa, các màng trên cơ sở polyvinyl clorua còn có các vấn đề là chúng tạo ra khí hydro clorua trong quá trình thiêu đốt, làm sinh ra dioxin, và các chất tương tự.

Các màng trên cơ sở polystyren có khả năng kháng dung môi kém, do đó phải sử dụng mực có thành phần đặc biệt trong quá trình in, và hơn nữa, các màng trên cơ sở polystyren còn có vấn đề là chúng cần phải được thiêu đốt ở nhiệt độ cao, và do đó trong quá trình thiêu đốt, lượng lớn khói đen được tạo ra cùng với mùi khó chịu. Do đó, các màng có khả năng co do nhiệt trên cơ sở polyeste mà có khả năng chịu nhiệt cao, dễ dàng thiêu đốt được, và có sự kháng dung môi tuyệt vời đã được sử dụng rộng rãi làm nhãn có khả năng co, và được dự tính sử dụng gia tăng với sự gia tăng lượng phân phối các chai PET (polyetylen terephthalat) v.v..

Tuy nhiên, các màng trên cơ sở polyeste có khả năng co do nhiệt thông thường cần phải được cải tiến thêm về đặc tính co của chúng. Cụ thể là, so với màng trên cơ sở polystyren có khả năng co do nhiệt, màng trên cơ sở polyeste có khả năng co do nhiệt có vấn đề sau: các ký tự và các hình ảnh được in trên màng có thể bị bóp méo do sự co không đều và sự sinh ra các nếp nhăn khi đồ chứa như chai PET, chai polyetylen hoặc chai thủy tinh được bao phủ bằng màng này, và màng này được co lại. Người sử dụng mong muốn là sự bóp méo này được giảm đi nhiều nhất có thể.

Khi sử dụng màng có khả năng co do nhiệt trong quy trình bao phủ đồ chứa, các hình ảnh, v.v. được in lên màng này nếu cần, sau đó màng này được xử lý thành

dạng nhãn, túi hoặc các dạng tương tự, và được gắn vào đồ chứa, và nhãn hoặc các dạng tương tự này được co lại do nhiệt, và được gắn vào đồ chứa bằng cách sử dụng thiết bị gia nhiệt được gọi là hầm làm co. Hầm làm co này gồm hầm cấp hơi nước mà làm co do nhiệt đối với màng bằng cách thổi hơi nước, và hầm cấp không khí nóng mà làm cho màng co lại do nhiệt bằng cách thổi không khí nóng.

So với hầm cấp không khí nóng, hầm cấp hơi nước có hiệu suất truyền nhiệt cao hơn, và có khả năng làm cho màng co do nhiệt một cách đồng đều hơn, nhờ đó có thể thu được hình thức hoàn thiện tốt. Tuy nhiên, các màng trên cơ sở polyester có vấn đề là ngay cả khi hầm hơi nước được sử dụng, chúng vẫn có đặc tính hoàn thiện hơi kém so với màng trên cơ sở polyvinyl clorua và màng trên cơ sở polystyren.

Hơn nữa, nếu màng trên cơ sở polyester được làm co bằng cách sử dụng hầm cấp không khí nóng trong đó tính không đều về nhiệt độ dễ dàng xảy ra hơn so với hầm cấp hơi nước, thì có vấn đề là dễ dàng diễn ra sự tẩy trắng khi co, sự co không đều, sự tạo ra các nếp nhăn, sự bóp méo v.v., và do đó màng trên cơ sở polyester có đặc tính hoàn thiện kém hơn so với màng trên cơ sở polyvinyl clorua và màng trên cơ sở polystyren.

Xem xét các vấn đề nêu trên, ví dụ, một phương pháp đã được gợi ý trong đó chất đàn hồi trên cơ sở polyester được đưa vào trong nhựa polyester làm nguyên liệu thô cho màng để cải thiện đặc tính hoàn thiện khi co của màng trên cơ sở polyester có khả năng co do nhiệt (tài liệu sáng chế 1).

Tuy nhiên, màng trên cơ sở polyester có khả năng co do nhiệt được mô tả trong tài liệu sáng chế 1 có vấn đề là việc sử dụng màng làm nhãn cho chai có thể dễ dàng giãn nở bằng nhiệt làm từ polyetylen hoặc vật tương tự là không được ưu tiên xét về đặc tính và hình thức do khi nhãn này được dính lên chai trong quá trình gia nhiệt và làm co, chai này được làm nguội xuống khoảng nhiệt độ trong phòng, theo đó chai này đã giãn nở trong quá trình gia nhiệt quay trở lại kích cỡ bình thường của nó, và do đó nhãn bị nổi lồi. Màng trên cơ sở polyester có khả năng co do nhiệt trong tài liệu sáng chế 1 còn có vấn đề là màng này khó kéo dài theo chiều dọc, chiều trục giao với chiều ngang là chiều co chính, và do đó có độ bền cơ học thấp theo chiều dọc, và có đặc tính mở bằng lỗ đục kém.

Sau đơn theo tài liệu sáng chế 1, người nộp đơn của đơn này đã thực hiện tiếp

các nghiên cứu về đặc tính mở bằng lỗ đục, và màng trên cơ sở polyeste có khả năng co do nhiệt có đặc tính mở bằng lỗ đục tuyệt vời như được thể hiện trên tài liệu sáng chế 2 đã được đề xuất một cách thành công.

Tuy nhiên, vẫn cần cải thiện đặc tính hoàn thiện khi co. Trong hàm cấp không khí nóng để sử dụng trong phôi mẫu để bịt nắp, kích cỡ thiết bị thường tương đối nhỏ phù hợp với các đặc điểm kỹ thuật của nó, và có vấn đề là đặc tính hoàn thiện bị hư hại do khuôn được làm nguội không đủ trong bước làm nguội sau khi màng đi qua hàm này. Do đó, khi màng có khả năng co do nhiệt trong tài liệu sáng chế 2 được sử dụng, màng này được co liên tục bởi nhiệt còn lại trong khuôn (dưới đây hiện tượng này được gọi là sự co thứ cấp), và do đó phôi mẫu bị mất hình dạng của nó.

Các tài liệu trong tình trạng kỹ thuật

Các tài liệu sáng chế

Tài liệu sáng chế 1: Công bố đơn yêu cầu cấp patent Nhật Bản chưa được thẩm định số 2005-335111

Tài liệu sáng chế 2: WO2014/185442

Tài liệu sáng chế 3: Patent Nhật Bản số 4752360

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Các vấn đề được giải quyết bởi sáng chế

Xem xét các vấn đề nêu trên, mục đích của sáng chế là đề xuất màng trên cơ sở polyeste có khả năng co do nhiệt với đặc tính hoàn thiện sau khi co được cải thiện bằng cách ngăn chặn sự co thứ cấp.

Biện pháp giải quyết vấn đề

Sáng chế gồm các yếu tố cấu thành sau đây:

1. Màng trên cơ sở polyeste có khả năng co do nhiệt chứa các đơn vị etylen terephthalat, các đơn vị cấu thành thu được từ ít nhất một monome mà tạo ra thành phần vô định hình và các đơn vị cấu thành thu được từ butandiol,

trong đó lượng các đơn vị cấu thành thu được từ ít nhất một monome mà tạo ra thành phần vô định hình là bằng hoặc lớn hơn 18% mol và lượng các đơn vị cấu thành thu được từ butandiol là từ 1 đến 25% mol tính trên 100% mol của tất cả các

thành phần nhựa polyeste,

trong đó màng trên cơ sở polyeste có khả năng co do nhiệt thỏa mãn các điều kiện (1) đến (3) dưới đây:

(1) tỷ lệ co thứ cấp của màng là bằng hoặc lớn hơn 2% và bằng hoặc nhỏ hơn 5% khi màng này được làm nguội xuống 25°C từ 100°C sau khi được làm co sơ cấp trong khoảng được giữ ở 100°C trước đó;

(2) tỷ lệ co do nhiệt từ nước nóng của màng theo chiều ngang là bằng hoặc lớn hơn 10% và bằng hoặc nhỏ hơn 30% khi màng được nhúng vào trong nước nóng ở 70°C trong 10 giây sau khi được lão hóa trong môi trường ở 30°C và độ ẩm tương đối 85% trong 672 giờ; và

(3) chênh lệch nhiệt dung nghịch đảo trước và sau nhiệt độ chuyển hóa thủy tinh của màng là bằng hoặc lớn hơn 0,12 J/g.°C và bằng hoặc nhỏ hơn 0,25 J/g.°C khi chênh lệch nhiệt dung nghịch đảo được đo bằng phương pháp nhiệt lượng quét vi sai (DSC - Differential Scanning Calorimetry) điều chỉnh nhiệt độ.

2. Màng trên cơ sở polyeste có khả năng co do nhiệt theo khía cạnh 1 nêu trên,

trong đó màng này còn chứa các đơn vị cấu thành thu được từ ϵ -caprolacton và các đơn vị cấu thành thu được từ ít nhất một monome mà tạo thành thành phần vô định hình, ngoài các đơn vị cấu thành thu được từ butandiol và ϵ -caprolacton,

trong đó lượng các đơn vị cấu thành thu được từ ϵ -caprolacton là từ 1 đến 25% mol và lượng các đơn vị cấu thành thu được từ ít nhất một monome mà tạo thành thành phần vô định hình, ngoài các đơn vị cấu thành thu được từ butandiol và ϵ -caprolacton là bằng hoặc lớn hơn 18% mol tính trên 100% mol của tất cả các thành phần nhựa polyeste.

3. Màng trên cơ sở polyeste có khả năng co do nhiệt theo khía cạnh 1 hoặc 2 nêu trên,

trong đó tỷ lệ co do nhiệt từ nước nóng của màng theo chiều dọc là bằng hoặc lớn hơn -1% và bằng hoặc nhỏ hơn 5% khi màng được nhúng vào trong nước nóng ở 70°C trong 10 giây.

4. Màng trên cơ sở polyeste có khả năng co do nhiệt theo khía cạnh bất kỳ

trong số các khía cạnh từ 1 đến 3 nêu trên,

trong đó tỷ lệ $A1/A2$ (tỷ lệ hấp thụ) của mức hấp thụ $A1$ tại 1340 cm^{-1} với mức hấp thụ $A2$ tại 1410 cm^{-1} khi mỗi mức hấp thụ được đo bằng phương pháp phản xạ toàn phần suy giảm – quang phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (ATR-FTIR: Attenuated Total Reflection – Fourier-transform infrared spectroscopy) phân cực là bằng hoặc lớn hơn 0,5 và bằng hoặc nhỏ hơn 0,75 theo chiều ngang và bằng hoặc lớn hơn 0,35 và bằng hoặc nhỏ hơn 0,55 theo chiều dọc.

5. Màng trên cơ sở polyeste có khả năng co do nhiệt theo khía cạnh bất kỳ trong số các khía cạnh từ 1 đến 4 nêu trên,

trong đó độ bền kéo đứt theo chiều dọc là bằng hoặc lớn hơn 80 MPa và bằng hoặc nhỏ hơn 200 MPa.

6. Màng trên cơ sở polyeste có khả năng co do nhiệt theo khía cạnh bất kỳ trong số các khía cạnh từ 1 đến 5 nêu trên,

trong đó độ bền xé rách góc vuông trên mỗi đơn vị độ dày theo chiều dọc của màng là bằng hoặc lớn hơn 180 N/mm và bằng hoặc nhỏ hơn 330 N/mm sau khi màng này được co 10% theo chiều ngang trong nước nóng ở 80°C .

7. Bao gói thu được bằng cách bao phủ ít nhất một phần của mặt ngoài của sản phẩm được bao gói bằng màng có khả năng co do nhiệt theo khía cạnh bất kỳ trong số các khía cạnh từ 1 đến 6 nêu trên, và sau đó làm co bằng nhiệt màng có khả năng co do nhiệt này.

Hiệu quả đạt được bởi sáng chế

Theo màng trên cơ sở polyeste có khả năng co do nhiệt theo sáng chế, polyeste có thành phần cụ thể được tạo thành màng bằng phương pháp sản xuất cụ thể, sao cho chuỗi phân tử polyeste tạo thành màng, đặc biệt là chuỗi phân tử vô định hình (dưới đây, đôi khi được gọi đơn giản là chuỗi phân tử) được cho là có liên quan đến sự co, nhanh chóng được hồi phục trong quá trình co do nhiệt, và do đó sự co thứ cấp có thể được ngăn chặn để thu được bao gói có đặc tính hoàn thiện co tuyệt vời.

Vì màng trên cơ sở polyeste có khả năng co do nhiệt theo sáng chế có đặc tính mà chuỗi phân tử hầu như không bị hồi phục trước khi co do nhiệt và trong quá trình lão hóa, nên sự hư hại về đặc tính trong quá trình lão hóa là nhỏ, và thu được bao gói

có đặc tính hoàn thiện co tuyệt vời ngay cả khi sử dụng màng sau quá trình lão hóa. Hơn nữa, vì màng trên cơ sở polyeste có khả năng co do nhiệt theo sáng chế được sản xuất bằng cách kéo lưỡng trục màng theo chiều dọc và chiều ngang, nên nó có thể được sản xuất một cách rất hiệu quả, và thích hợp để sử dụng trong việc bọc nắp, bao gói bằng cách co v.v..

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Fig.1 thể hiện các đường cong co thứ cấp đối với các màng theo ví dụ 1 và ví dụ so sánh 2.

Fig.2 thể hiện các đường cong nhiệt dung nghịch đảo đo được bằng phương pháp DSC điều chỉnh nhiệt độ đối với các màng theo ví dụ 1 và ví dụ so sánh 2.

Fig.3 thể hiện các dòng nhiệt nghịch đảo và các dòng nhiệt không nghịch đảo đo được bằng phương pháp DSC điều chỉnh nhiệt độ đối với các màng theo ví dụ 1 và ví dụ so sánh 4.

Fig.4 thể hiện dòng nhiệt không nghịch đảo đo được bằng phương pháp DSC điều chỉnh nhiệt độ và đường cong vi phân của nó đối với màng theo ví dụ 1.

Fig.5 là hình vẽ giải thích thể hiện hình dạng của mẫu thử nghiệm trong phép đo độ bền xé rách góc vuông (chiều dài của mỗi phần của mẫu thử nghiệm được thể hiện theo đơn vị mm, và R thể hiện bán kính).

Fig.6 là hình vẽ dạng biểu đồ trong đó nhãn được tạo ra từ màng có khả năng co do nhiệt được gắn vào khuôn (trước khi co).

Mô tả chi tiết sáng chế

1. Polyeste nguyên liệu thô dùng cho màng trên cơ sở polyeste có khả năng co do nhiệt

Polyeste được sử dụng trong màng trên cơ sở polyeste có khả năng co do nhiệt theo sáng chế có các đơn vị etylen terephtalat. Lượng các đơn vị etylen terephtalat tốt hơn là bằng hoặc lớn hơn 40% mol, tốt hơn nữa là bằng hoặc lớn hơn 50% mol, tốt hơn nữa là bằng hoặc lớn hơn 55% mol tính trên 100% mol của các đơn vị cấu thành polyeste.

Trong bản mô tả này, đơn vị cấu thành có nghĩa là các đơn vị monome trong

rượu polyhydric và các axit polycarboxylic mà tạo thành copolyme, và các thành phần rượu polyhydric gồm butandiol và ϵ -caprolacton.

Quan trọng là màng trên cơ sở polyeste có khả năng co do nhiệt theo sáng chế chứa 1 đến 25% mol các đơn vị cấu thành thu được từ butandiol (1,4-butandiol) và 1 đến 25% mol các đơn vị cấu thành thu được từ ϵ -caprolacton tính trên 100% mol tổng các thành phần nhựa polyeste. Do việc sử dụng butandiol và ϵ -caprolacton kết hợp và thực hiện phương pháp kéo như được mô tả dưới đây, ứng suất trên chuỗi phân tử polyeste được mở rộng đến mức độ nhất định bằng cách kéo trước khi co do nhiệt là hầu như không bị hồi phục ngay cả trong quá trình lão hóa, và do đó có thể tạo ra màng trong đó tỷ lệ co do nhiệt trong khoảng nhiệt độ thấp (dưới đây được gọi là “khả năng co ở nhiệt độ thấp”) là hầu như không giảm.

Cho đến nay, có một vấn đề là đặc tính co của màng trong quá trình lão hóa bị hư hại khi lượng các thành phần vô định hình trong polyeste được gia tăng để đảm bảo khả năng co ở nhiệt độ thấp, nhưng màng có khả năng co do nhiệt theo sáng chế lại có đặc điểm là ứng suất trên chuỗi phân tử vô định hình trước khi co do nhiệt là hầu như không bị hồi phục, và do đó tỷ lệ co ở nhiệt độ thấp có thể được đảm bảo.

Các tác dụng nêu trên được xem như là được thể hiện do các thành phần rượu polyhydric, các thành phần có số nguyên tử cacbon trên chuỗi mạch chính của phân tử là khác nhau, như butandiol và ϵ -caprolacton cùng tồn tại ngoài etylen glycol, và sự tạo thành màng được thực hiện bằng phương pháp kéo lưỡng trục. Đối với màng trên cơ sở polyeste có khả năng co do nhiệt, cho rằng là trong khi tồn tại một số lượng lớn các chuỗi mạch chính của phân tử giữa hai liên kết este trong polyeste, và các chuỗi mạch chính của phân tử này được mở rộng bằng cách kéo, hoặc được tạo ứng suất, hoặc ứng suất được hồi phục, butandiol và ϵ -caprolacton có chuỗi mạch chính của phân tử dài hơn chuỗi mạch chính của phân tử của etylen glycol, và các chuỗi mạch chính của phân tử này có độ dài khác nhau có các tính chất khác nhau trong quá trình kéo và hồi phục ứng suất. Và cũng cho rằng bằng cách kéo lưỡng trục màng, các chuỗi mạch chính của phân tử có độ dài khác nhau được định hướng lưỡng trục trong mặt phẳng màng, và tạo ra sự phân bố năng lượng cần thiết để hồi phục ứng suất đối với mỗi chuỗi phân tử polyeste. Giả định rằng mặc dù lượng năng lượng như nhau được cấp cho màng trên cơ sở polyeste có khả năng co do nhiệt này theo sáng

chế, ứng suất đối với số lượng lớn các chuỗi phân tử không bị hồi phục đồng đều trong toàn bộ màng, và do đó sự hồi phục entanpy trong quá trình lão hóa là nhẹ. Nhờ các cơ chế này, màng có thể thể hiện hiệu quả đặc tính hoàn thiện co tuyệt vời ngay cả khi nó được co do nhiệt sau quá trình lão hóa.

Nếu mỗi lượng butandion và ϵ -caprolacton là nhỏ hơn 1% mol tính trên 100% mol của các thành phần rượu thì màng này không thể hiện được tác dụng ngăn chặn sự hồi phục, dẫn đến sự co không đủ và đặc tính hoàn thiện sau co kém. Không là ưu tiên nếu mỗi lượng butandion và ϵ -caprolacton là lớn hơn 25% mol vì lượng các đơn vị etylen terephtalat tạo độ bền vật lý là tương đối nhỏ, dẫn đến khả năng chống đứt, độ bền màng, khả năng chịu nhiệt v.v. là không đủ. Lượng mỗi chất trong số butandiol và ϵ -caprolacton tốt hơn là bằng hoặc lớn hơn 5% mol. Lượng ϵ -caprolacton tốt hơn là bằng hoặc nhỏ hơn 20% mol. Tổng lượng butandiol và ϵ -caprolacton tốt hơn là bằng hoặc nhỏ hơn 45% mol. Điều này là vì có thể ngăn ngừa trường hợp trong đó lượng các đơn vị etylen terephtalat là rất nhỏ, đến mức mà khả năng chịu nhiệt và độ bền bị giảm.

Trong polyeste theo sáng chế, lượng (tổng lượng) các đơn vị thu được từ ít nhất một monome mà tạo thành thành phần vô định hình, ngoài các đơn vị thu được từ butandiol và ϵ -caprolacton là bằng hoặc lớn hơn 18% mol tính trên 100% mol của tất cả các thành phần nhựa polyeste. Nếu lượng các thành phần vô định hình là nhỏ hơn 18% mol, thì màng có đặc tính co do nhiệt kém. Lượng các monome mà tạo thành các thành phần vô định hình tốt hơn là bằng hoặc lớn hơn 20% mol và bằng hoặc nhỏ hơn 25% mol tính trên 100% mol các thành phần rượu polyhydric hoặc 100% mol các thành phần axit polycarboxylic trong tổng lượng nhựa polyeste.

Các ví dụ cụ thể về monome mà tạo thành thành phần vô định hình gồm neopentyl glycol, 1,4-xyclohexandimetanol, axit isophtalic, axit 1,4-xyclohexandicarboxylic, axit 2,6-naphtalendicarboxylic, 1,3-propandiol, 2,2-dietyl-1,3-propandiol, 2-n-butyl-2-etyl-1,3-propandiol, 2,2-isopropyl-1,3-propandiol, 2,2-di-n-butyl-1,3-propandiol và hexandiol. Trong số này, neopentyl glycol, 1,4-xyclohexandimetanol và axit isophtalic là được ưu tiên.

Nếu monome mà tạo thành thành phần vô định hình là axit isophtalic, thì axit terephtalic và axit isophtalic được sử dụng kết hợp làm các thành phần axit

dicarboxylic, và etylen glycol, butandiol và ϵ -caprolacton được sử dụng kết hợp làm các thành phần diol, các đơn vị cấu thành chứa axit terephthalic và butandiol, các đơn vị cấu thành chứa axit isophthalic và butandiol, và các đơn vị cấu thành chứa axit isophthalic và etylen glycol tồn tại đồng thời trong nhựa polyeste mà tạo thành màng.

Ở đây, đơn vị cấu thành gồm axit isophthalic và butandiol là đơn vị cấu thành thu được từ butandiol, và cũng là đơn vị cấu thành thu được từ ít nhất một monome mà tạo thành thành phần vô định hình. Do đó, trong sáng chế, hàm lượng các đơn vị cấu thành chứa axit isophthalic và butandiol được tính như là hàm lượng các đơn vị cấu thành thu được từ butandiol, và cũng được tính như là hàm lượng các đơn vị cấu thành thu được từ ít nhất một monome mà tạo thành thành phần vô định hình. Do đó, hàm lượng các đơn vị cấu thành thu được từ butandiol là tổng hàm lượng của các đơn vị cấu thành chứa axit isophthalic và butandiol và hàm lượng của các đơn vị cấu thành chứa axit terephthalic và butandiol. Hàm lượng các đơn vị cấu thành thu được từ ít nhất một monome mà tạo thành thành phần vô định hình là tổng hàm lượng của các đơn vị cấu thành thu được từ ít nhất một monome mà tạo thành tất cả các thành phần vô định hình, gồm hàm lượng các đơn vị cấu thành chứa axit isophthalic và butandiol và hàm lượng các đơn vị cấu thành chứa axit isophthalic và etylen glycol. Tương tự đối với mối quan hệ giữa hàm lượng các đơn vị cấu thành thu được từ ϵ -caprolacton và hàm lượng các đơn vị cấu thành thu được từ ít nhất một monome mà tạo thành thành phần vô định hình.

Các ví dụ về thành phần axit dicarboxylic ngoài các thành phần axit dicarboxylic nêu trên, mà tạo thành polyeste theo sáng chế, gồm các axit dicarboxylic thơm như axit ortho-phthalic; các axit dicarboxylic béo như axit adipic, axit azelaic, axit sebaxic và axit decandicarboxylic; và axit dicarboxylic vòng béo.

Nếu polyeste chứa axit dicarboxylic béo (ví dụ, axit adipic, axit sebaxic, axit decandicarboxylic hoặc các axit tương tự), thì hàm lượng axit dicarboxylic béo tốt hơn là nhỏ hơn 3% mol (tính trên 100% mol các thành phần axit dicarboxylic). Màng trên cơ sở polyeste có khả năng co do nhiệt thu được bằng cách sử dụng polyeste chứa axit dicarboxylic béo với lượng bằng hoặc lớn hơn 3% mol có độ cứng màng không đủ trong quá trình gấn tốc độ cao.

Tốt hơn là, polyeste không chứa axit polycarboxylic có hóa trị bằng hoặc lớn

hơn 3 (ví dụ, axit trimellitic, axit pyromellitic hoặc anhydrit của chúng). Màng trên cơ sở polyeste có khả năng co do nhiệt thu được bằng cách sử dụng polyeste chứa axit polycarboxylic là khó đạt được tỷ lệ co cao cần thiết.

Ví dụ về thành phần rượu polyhydric ngoài các rượu polyhydric nêu trên, mà tạo thành polyeste, gồm các diol thơm như bisphenol A.

Polyeste để sử dụng trong sáng chế tốt hơn là polyeste được điều chỉnh để có điểm chuyển hóa thủy tinh (T_g) bằng 50 đến 80°C bằng cách chọn lựa một cách thích hợp lượng butandiol và ϵ -caprolacton, và lượng monome mà tạo thành thành phần vô định hình.

Tốt hơn là, polyeste không chứa diol có số nguyên tử cacbon là bằng hoặc lớn hơn 8 (ví dụ, octandiol), hoặc rượu polyhydric có hóa trị bằng hoặc lớn hơn 3 (ví dụ, trimetylolpropan, trimetyloletan, glyxerin hoặc diglyxerin). Màng trên cơ sở polyeste có khả năng co do nhiệt thu được bằng cách sử dụng polyeste chứa diol hoặc rượu polyhydric như vậy là khó đạt được tỷ lệ co cao cần thiết. Tốt hơn là, polyeste không chứa dietylen glycol, trietylen glycol hoặc polyetylen glycol nếu có thể.

Tốt nhất là polyeste là polyeste trong đó tính trên 100% mol của tất cả các đơn vị cấu thành polyeste, lượng các đơn vị butylen terephthalat là từ 1 đến 25% mol, lượng các đơn vị chứa ϵ -caprolacton và axit terephthalic là 1 đến 25% mol, tổng lượng các đơn vị này là 2 đến 50% mol, lượng các đơn vị chứa axit terephthalic, và monome mà tạo thành thành phần vô định hình là 18 đến 25% mol, và các đơn vị etylen terephthalat cấu thành phần còn lại. Polyeste có thể chứa các đơn vị vô định hình với axit terephthalic một phần được thay thế bằng axit isophtalic.

Các loại chất phụ gia khác nhau như sáp, chất chống oxy hóa, chất chống tĩnh điện, chất tạo mầm tinh thể, chất pha loãng, chất ổn định nhiệt, chất tạo màu, chất ức chế tạo màu và chất hấp thụ tia tử ngoại có thể được bổ sung vào màng trên cơ sở polyeste có khả năng co do nhiệt theo sáng chế nếu cần.

Tốt hơn là, các hạt mịn như chất làm trơn để cải thiện khả năng sử dụng của màng (tính trơn) được bổ sung vào màng trên cơ sở polyeste có khả năng co do nhiệt theo sáng chế nếu cần. Để làm các hạt mịn, các hạt mịn bất kỳ có thể được chọn, ví dụ gồm các hạt mịn vô cơ như các hạt mịn silic oxit, nhôm oxit, titan dioxit, canxi

cacbonat, cao lanh và bari sulfat; và các hạt mịn hữu cơ như các hạt nhựa trên cơ sở acryl, các hạt nhựa melamin, các hạt nhựa silicon và các hạt polystyren liên kết ngang. Cỡ hạt trung bình của các hạt mịn có thể được chọn một cách thích hợp nếu cần trong khoảng từ 0,05 đến 3,0 μm (như được đo bằng máy đếm hạt).

Đối với phương pháp trộn các hạt vào nhựa mà tạo thành màng trên cơ sở polyeste có khả năng co do nhiệt, ví dụ, các hạt có thể được bổ sung trong giai đoạn bất kỳ trong quá trình sản xuất nhựa trên cơ sở polyeste, và tốt hơn là trong quá trình este hóa, hoặc sau khi hoàn thành phản ứng trao đổi este và trước khi bắt đầu phản ứng trùng ngưng, các hạt được bổ sung vào dưới dạng huyền phù đặc trong đó các hạt được phân tán trong etylen glycol hoặc chất tương tự, và phản ứng trùng ngưng được thực hiện. Cũng tốt hơn là các hạt được trộn vào nhựa bằng phương pháp trong đó huyền phù đặc chứa các hạt được phân tán trong etylen glycol, nước hoặc chất tương tự được trộn với nguyên liệu nhựa trên cơ sở polyeste bằng cách sử dụng máy đùn nhào trộn có lỗ thông, hoặc phương pháp trong đó các hạt khô được trộn với nguyên liệu nhựa trên cơ sở polyeste bằng cách sử dụng máy đùn nhào trộn.

Màng trên cơ sở polyeste có khả năng co do nhiệt theo sáng chế có thể được đem xử lý điện hoa, xử lý phủ, xử lý bằng lửa hoặc các phương pháp tương tự để cải thiện khả năng liên kết đối với bề mặt màng.

2. Các đặc tính của màng trên cơ sở polyeste có khả năng co do nhiệt theo sáng chế

2.1 Sự co thứ cấp

Quan trọng là màng trên cơ sở polyeste có khả năng co do nhiệt theo sáng chế (mà không được đặt dưới môi trường lão hóa) có tỷ lệ co thứ cấp là bằng hoặc lớn hơn 2% và bằng hoặc nhỏ hơn 5% như được đo khi màng được làm nguội xuống 25°C từ 100°C sau khi được làm co sơ cấp trong khoang được giữ ở 100°C trước đó. Màng trên cơ sở polyeste có khả năng co do nhiệt theo sáng chế có các đặc tính có khả năng co do nhiệt trong đó màng này hầu như không co trong bước làm nguội sau khi gia nhiệt trong quá trình hoàn thiện co (ví dụ 1 trong Fig.1). Trong Fig.1, trục hoành thể hiện nhiệt độ màng sau khi việc làm nguội được bắt đầu. Bước co sơ cấp màng trong khoang được giữ ở 100°C, và sau đó làm nguội màng từ 100°C xuống 25°C được thực hiện như nêu trên. Ở đây, trong Fig.1, nhiệt độ màng trên trục hoành biến đổi sang phía bên phải so với nhiệt độ ban đầu khi màng được làm nguội trong bước làm nguội,

và có thể xác nhận rằng tỷ lệ co thứ cấp sau khi làm nguội là bằng hoặc lớn hơn 5% trong ví dụ so sánh 2. Nếu tỷ lệ co thứ cấp là lớn hơn 5%, thì màng tiếp tục co ngay cả trong quá trình làm nguội sau khi đã được gia nhiệt và co, và màng được co ngay cả sau khi lấy phôi mẫu ra khỏi khuôn, và mất đi hình dạng của nó. Tỷ lệ co thứ cấp tốt hơn nữa là 4,8% hoặc nhỏ hơn, thậm chí tốt hơn nữa là 4,6% hoặc nhỏ hơn. Tỷ lệ co thứ cấp tốt hơn là càng nhỏ càng tốt vì đặc tính hoàn thiện được cải thiện, nhưng không ưu tiên nếu tỷ lệ co thứ cấp là nhỏ hơn 2% vì khó đạt được đặc tính co cần thiết đối với sản phẩm hoàn thiện co. Tỷ lệ co thứ cấp tốt hơn là bằng hoặc lớn hơn 2,2%, tốt hơn nữa là bằng hoặc lớn hơn 2,4%.

2.2 Tỷ lệ co do nhiệt từ nước nóng ở 70°C theo chiều ngang của màng sau khi lão hóa

Sự hư hại đặc tính của màng trên cơ sở polyeste có khả năng co do nhiệt theo sáng chế trong quá trình lão hóa là nhỏ, và do đó nếu màng bị lão hóa trong môi trường ở 30°C và độ ẩm tương đối 85% trong 672 giờ, màng bị lão hóa sau đó được nhúng vào trong nước nóng ở 70°C trong điều kiện không tải trong 10 giây, màng được nhúng ngay vào trong nước ở 25°C±0,5°C trong 10 giây, và tỷ lệ co do nhiệt (tức là, tỷ lệ co do nhiệt từ nước nóng ở 70°C) theo chiều ngang của màng (chiều co chính) sau đó được tính theo công thức 1 từ các độ dài trước và sau co, tỷ lệ co do nhiệt là bằng hoặc lớn hơn 10% và bằng hoặc nhỏ hơn 30%.

Công thức 1: Tỷ lệ co do nhiệt từ nước nóng = {(độ dài trước khi co - độ dài sau khi co)/độ dài trước khi co} × 100 (%).

Nếu tỷ lệ co do nhiệt từ nước nóng ở 70°C theo chiều ngang của màng là nhỏ hơn 10% thì màng không được bám dính vào khuôn do sức co không đủ của màng tại thời điểm phủ màng lên khuôn, v.v. và co màng, và do đó màng có hình thức kém. Không ưu tiên nếu tỷ lệ co do nhiệt từ nước nóng ở 70°C theo chiều ngang của màng là lớn hơn 30% vì tỷ lệ co thứ cấp gia tăng. Tỷ lệ co do nhiệt từ nước nóng ở 70°C tốt hơn là bằng hoặc lớn hơn 12%, tốt hơn nữa là bằng hoặc lớn hơn 14%, và tốt hơn là bằng hoặc nhỏ hơn 28%, tốt hơn nữa là bằng hoặc nhỏ hơn 26%.

2.3 Hàm lượng vô định hình dễ biến đổi

Trong màng trên cơ sở polyeste có khả năng co do nhiệt theo sáng chế, chênh lệch nhiệt dung nghịch đảo có tác dụng như là dấu hiệu chỉ báo về hàm lượng vô định

hình dễ biến đổi xung quanh nhiệt độ chuyển hóa thủy tinh (T_g) của màng trên cơ sở polyeste có khả năng co do nhiệt như được đo theo chế độ chỉ dùng nhiệt bằng phương pháp DSC điều chỉnh nhiệt độ phải là bằng hoặc lớn hơn $0,12 \text{ J/g} \cdot ^\circ\text{C}$ và bằng hoặc nhỏ hơn $0,25 \text{ J/g} \cdot ^\circ\text{C}$. Dưới đây, khái niệm về “vô định hình dễ biến đổi” sẽ được mô tả.

Trước đây, cấu trúc bậc cao của các phân tử tạo thành màng được cho rằng được chia thành cấu trúc tinh thể và cấu trúc vô định hình, và cấu trúc vô định hình có liên quan đến sự co của màng. Do đó, phương pháp đã được sử dụng trong đó lượng các thành phần monome tạo thành các đơn vị mà tạo ra cấu trúc vô định hình (dưới đây được gọi đơn giản là thành phần vô định hình) được điều chỉnh để kiểm soát đặc tính co của màng có khả năng co do nhiệt. Đã nhận ra rằng bằng cách tăng lượng thành phần vô định hình, đạt được tỷ lệ co gia tăng phù hợp với sự gia tăng của lượng thành phần vô định hình ở màng thu được bằng phương pháp kéo một trục là phương pháp thông thường để tạo thành màng có khả năng co do nhiệt. Tuy nhiên, đã phát hiện ra rằng, thậm chí bằng cách tăng lượng thành phần vô định hình, sự tăng tỷ lệ co phù hợp với sự tăng lượng thành phần vô định hình cũng không đạt được ở, ví dụ, màng có khả năng co do nhiệt được mô tả trong tài liệu sáng chế 3. Hơn nữa, các nghiên cứu được thực hiện bởi các tác giả sáng chế đã thể hiện rằng hầu như không có mối quan hệ giữa mức độ kết tinh và tỷ lệ co do nhiệt hoặc giữa nhiệt độ nóng chảy và tỷ lệ co do nhiệt. Các thực tế này đã gợi ý rằng polyeste không bị phân thành hai pha: pha tinh thể và pha vô định hình, mà bị phân thành ba pha: pha tinh thể, pha vô định hình dễ biến đổi và pha vô định hình cứng nhắc.

“Vô định hình cứng nhắc” có nghĩa là trạng thái trung gian giữa “tinh thể” và “vô định hình dễ biến đổi” (thường được gọi là “vô định hình hoàn toàn”), tức là trạng thái vô định hình trong đó sự chuyển động của phân tử bị đóng băng thậm chí ở nhiệt độ bằng hoặc cao hơn T_g , và các phân tử được hóa lỏng ở nhiệt độ cao hơn T_g (xem, ví dụ, Minoru Totoki, “DSC (3)-Glass Transition Behavior of Polymer-”, Journal of The Society of Fiber Science and Technology, Japan (Fiber and Industry), Vol. 65, No. 10 (2009)). Hàm lượng vô định hình cứng nhắc (tỷ lệ) có thể được biểu hiện bằng $100\% - \text{mức độ kết tinh} - \text{hàm lượng vô định hình dễ biến đổi}$ (xem, ví dụ, P. G. Karagiannidis, a. C. Stergiou and G. P. Karayannidis, Eur. Polym. J. 44, 1475-1486

(2008)).

Việc nghiên cứu mối quan hệ giữa hàm lượng vô định hình dễ biến đổi và tỷ lệ co thứ cấp đã phát hiện ra rằng có mối tương quan giữa hàm lượng vô định hình dễ biến đổi và tỷ lệ co thứ cấp. Hơn nữa, kết quả đo hàm lượng vô định hình dễ biến đổi đối với các tấm chưa được kéo, các màng sau khi kéo chiều ngang, các màng sau quá trình xử lý nhiệt cuối cùng v.v. đã thể hiện rằng trong số các màng sau khi kéo chiều ngang và các màng sau quá trình xử lý nhiệt cuối cùng, các màng mà có hàm lượng vô định hình dễ biến đổi không thay đổi so với màng chưa được kéo có tỷ lệ co thứ cấp cao, điều này gợi ý là pha vô định hình dễ biến đổi không bị thay đổi thành pha vô định hình cứng nhắc. Ví dụ, màng trên cơ sở polyeste có khả năng co do nhiệt được mô tả trong tài liệu sáng chế 1 có vấn đề là màng này có tỷ lệ co thứ cấp gia tăng sau khi được đem hoàn thiện co trong khi tỷ lệ co cao dễ dàng đạt được vì không có sự khác biệt đáng kể về hàm lượng vô định hình dễ biến đổi giữa tấm không được kéo và màng sau quá trình xử lý nhiệt cuối cùng.

Do đó, các tác giả sáng chế đã phát hiện các điều kiện cho các bước kéo chiều ngang, hồi phục sau khi kéo chiều ngang và xử lý nhiệt cuối cùng để đảm bảo rằng tỷ lệ thay đổi pha vô định hình dễ biến đổi thành pha vô định hình cứng nhắc là thích hợp, từ đó hoàn thiện sáng chế. Hàm lượng vô định hình dễ biến đổi có thể được xác định từ đường cong nhiệt dung nghịch đảo thu được trong phép đo DSC điều chỉnh nhiệt độ được thể hiện trên Fig.2. Trong Fig.2, đường cơ sở dịch chuyển ở nhiệt độ tương ứng với sự chuyển hóa thủy tinh của màng. Khác biệt giữa các trị số trước và sau sự dịch chuyển này được gọi là chênh lệch nhiệt dung ΔC_p , và chênh lệch này tương ứng với hàm lượng vô định hình dễ biến đổi. Nếu ΔC_p nhỏ hơn $0,12 \text{ J/(g.}^\circ\text{C)}$ thì tỷ lệ co do nhiệt cần thiết để hoàn thiện việc co không thể đạt được vì hàm lượng vô định hình dễ biến đổi là thấp. ΔC_p tốt hơn là bằng hoặc lớn hơn $0,13 \text{ J/(g.}^\circ\text{C)}$, tốt hơn nữa là bằng hoặc lớn hơn $0,14 \text{ J/(g.}^\circ\text{C)}$. Không ưu tiên nếu ΔC_p là lớn hơn $0,25 \text{ J/(g.}^\circ\text{C)}$ vì sự co thứ cấp sau khi hoàn thiện việc co gia tăng. ΔC_p tốt hơn là $0,23 \text{ J/(g.}^\circ\text{C)}$ hoặc nhỏ hơn, tốt hơn nữa là $0,21 \text{ J/(g.}^\circ\text{C)}$ hoặc nhỏ hơn.

2.4 Tỷ lệ co do nhiệt từ nước nóng ở 70°C theo chiều dọc của màng

Khi màng trên cơ sở polyeste có khả năng co do nhiệt theo sáng chế được nhúng trong nước nóng ở 70°C trong điều kiện không tải trong 10 giây, ngay sau đó

màng được nhúng trong nước ở $25^{\circ}\text{C} \pm 0,5^{\circ}\text{C}$ trong 10 giây, và tỷ lệ co do nhiệt theo chiều dọc của màng (chiều trục giao với chiều co chính) sau đó được tính theo công thức 1 nêu trên từ các độ dài trước và sau co, thì tỷ lệ co do nhiệt này tốt hơn là bằng hoặc lớn hơn -1% và bằng hoặc nhỏ hơn 5%. Tỷ lệ co do nhiệt là nhỏ hơn 0% (số âm) theo chiều dọc có nghĩa là màng được kéo dài dọc theo hướng chu vi của đồ chứa, và không ưu tiên nếu tỷ lệ co do nhiệt theo chiều dọc là lớn hơn -1% vì tại thời điểm thực hiện bước hoàn thiện co, các nếp nhăn sẽ dễ dàng được tạo ra, dẫn đến hình thức kém. Không ưu tiên nếu tỷ lệ co do nhiệt theo chiều dọc là lớn hơn 5% vì sự bóp méo dễ dàng xảy ra trong quá trình co. Tỷ lệ co do nhiệt từ nước nóng ở 70°C theo chiều dọc của màng tốt hơn là nằm trong khoảng từ -0,5% đến 4,5%, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 0% đến 4%.

2.5 Tỷ lệ hấp thụ

Trong màng trên cơ sở polyeste có khả năng co do nhiệt theo sáng chế, tỷ lệ $A1/A2$ (dưới đây được gọi là tỷ lệ hấp thụ) giữa mức hấp thụ $A1$ của màng trên cơ sở polyeste có khả năng co do nhiệt ở 1340 cm^{-1} và mức hấp thụ $A2$ của màng trên cơ sở polyeste có khả năng co do nhiệt ở 1410 cm^{-1} khi mỗi mức hấp thụ được đo bằng phương pháp ATR-FTIR phân cực tốt hơn là bằng hoặc lớn hơn 0,5 và bằng hoặc nhỏ hơn 0,75 theo chiều co chính của màng (chiều ngang) và bằng hoặc lớn hơn 0,35 và bằng hoặc nhỏ hơn 0,55 theo chiều trục giao (chiều dọc) với chiều co chính của màng.

Tỷ lệ hấp thụ thể hiện tỷ lệ cấu dạng trans của sự định hướng phân tử. Cấu dạng trans được xem như là thể hiện trạng thái được định hướng của chuỗi phân tử, và khi tỷ lệ cấu dạng trans cao, chuỗi phân tử có trạng thái được định hướng cao. Theo sáng chế, là kết quả của việc xác định chỉ số cấu dạng trans từ nhiều tỷ lệ hấp thụ tham khảo tài liệu: {Atlas of polymer and plastic analysis: Vch verlagsgesellschaft mbh, 370 (1991)}, tỷ lệ hấp thụ giữa mức hấp thụ tại 1340cm^{-1} và mức hấp thụ tại 1410cm^{-1} tương ứng với chênh lệch lớn nhất giữa các trị số, và do đó, tỷ lệ hấp thụ này được xác định là tỷ lệ cấu dạng trans.

Theo sáng chế, màng sẽ được kéo theo chiều ngang của màng sau khi được kéo theo chiều dọc của màng. Màng có khả năng co do nhiệt thông thường thường là màng được kéo theo một hướng duy nhất mà được kéo theo chiều ngang, ở màng được kéo theo một hướng duy nhất này, duy nhất sự định hướng theo hướng kéo, tức

là duy nhất tỷ lệ cấu dạng trans (tỷ lệ hấp thụ) theo chiều ngang là gia tăng, và do đó độ bền theo hướng không được kéo và đặc tính rách dưới dạng bao gói là không đủ. Theo sáng chế, màng được kéo theo cả chiều dọc và chiều ngang, giá trị tỷ lệ cấu dạng trans theo cả hai hướng này đều gia tăng, do đó màng có độ bền cao theo cả hai hướng, và đặc tính rách cao dưới dạng bao gói.

Tỷ lệ cấu dạng trans cao có nghĩa là chuỗi phân tử được mở rộng tốt, do đó, chuỗi phân tử được đưa vào trạng thái căng cao. Khi trạng thái căng của chuỗi phân tử là cao, chuỗi phân tử có thể tồn tại một cách ổn định ngay cả trong quá trình lão hóa, và do đó sự giảm về tỷ lệ co được giảm đi. Hơn nữa, khi trạng thái căng của chuỗi phân tử là cao, chuỗi phân tử được hồi phục ngay lập tức trong quá trình co nhiệt, và do đó, sự co thứ cấp sau quá trình co có thể hầu như không xảy ra.

Tỷ lệ hấp thụ tốt hơn là bằng hoặc lớn hơn 0,4 và bằng hoặc nhỏ hơn 0,75 theo chiều ngang của màng. Không ưu tiên nếu tỷ lệ hấp thụ theo chiều ngang của màng là nhỏ hơn 0,4 vì sự định hướng phân tử là thấp, do đó tỷ lệ co do nhiệt từ nước nóng ở 70°C theo chiều ngang của màng sau quá trình lão hóa là giảm, và hơn nữa, sự co thứ cấp lại tăng. Nếu tỷ lệ hấp thụ theo chiều ngang của màng là nhỏ hơn 0,4, thì sự định hướng phân tử là thấp, và do đó không ưu tiên nếu tỷ lệ co do nhiệt từ nước nóng ở 70°C theo chiều ngang sau quá trình lão hóa là giảm, và hơn nữa, sự co thứ cấp gia tăng. Tỷ lệ hấp thụ theo chiều ngang tốt hơn là bằng hoặc lớn hơn 0,42, tốt hơn nữa là bằng hoặc lớn hơn 0,44. Nếu tỷ lệ hấp thụ theo chiều dọc của màng là lớn hơn 0,75 thì sự định hướng phân tử trở nên rất cao, và do đó không ưu tiên vì sự đứt gãy diễn ra trong bước tạo thành màng. Tỷ lệ hấp thụ theo chiều ngang tốt hơn là bằng 0,73 hoặc nhỏ hơn, tốt hơn nữa là bằng hoặc nhỏ hơn 0,71.

Tỷ lệ hấp thụ tốt hơn là bằng hoặc lớn hơn 0,35 và bằng hoặc nhỏ hơn 0,55 theo chiều dọc của màng. Nếu tỷ lệ hấp thụ theo chiều ngang là nhỏ hơn 0,35 thì sự định hướng phân tử là thấp, và do đó độ bền kéo đứt theo chiều dọc giảm, do đó độ bền xé rách góc vuông gia tăng. Tỷ lệ hấp thụ theo chiều ngang tốt hơn là bằng hoặc lớn hơn 0,37, tốt hơn nữa là bằng hoặc lớn hơn 0,39. Nếu tỷ lệ hấp thụ theo chiều dọc của màng là lớn hơn 0,55, thì sự định hướng phân tử là cao, do đó độ bền kéo đứt theo chiều dọc gia tăng, và do đó, tốt hơn là tỷ lệ hấp thụ theo chiều dọc của màng là lớn hơn 0,55. Tuy nhiên, không ưu tiên nếu tỷ lệ hấp thụ theo chiều dọc của màng là

lớn hơn 0,55 vì tỷ lệ co do nước nóng ở 70°C theo chiều dọc của màng sẽ gia tăng. Tỷ lệ hấp thụ theo chiều dọc tốt hơn là bằng hoặc nhỏ hơn 0,53, tốt hơn nữa là bằng hoặc nhỏ hơn 0,51.

2.6 Chênh lệch về mức hồi phục entanpy sau quá trình lão hóa

Tốt hơn là, màng trên cơ sở polyeste có khả năng co do nhiệt theo sáng chế có mức hồi phục entanpy là bằng hoặc nhỏ hơn 4,0 J/g sau khi màng được lão hóa trong môi trường ở 30°C và độ ẩm tương đối 85% trong 672 giờ. Từ tài liệu sáng chế 3, và Chuyên khảo được viết bởi Minoru Totoki (“DSC (3)-Glass Transition Behavior of Polymer-”, Fiber and Industry, Vol. 65, No. 10, 2009, p 385-393), rõ ràng là trong các dòng nhiệt không nghịch đảo thu được bằng phương pháp đo DSC điều chỉnh nhiệt độ như được thể hiện trên Fig.3, đỉnh thu nhiệt quan sát được xung quanh điểm chuyển hóa thủy tinh thể hiện sự hồi phục entanpy. Mức hồi phục entanpy có thể được xác định bằng cách tích phân các diện tích đỉnh. Phương pháp đo chi tiết sẽ được mô tả sau. Sự hồi phục entanpy là kết quả của sự giảm thể tích tự do của phần vô định hình, tính dễ biến đổi của các chuỗi phân tử do đó được giảm đi, và do đó sự hồi phục entanpy thể hiện là đỉnh thu nhiệt trong quy trình nâng nhiệt trong DSC. Trong màng trên cơ sở polyeste có khả năng co do nhiệt, khi mức hồi phục entanpy tăng, tính dễ biến đổi của các chuỗi phân tử vô định hình góp phần vào sự co có thể bị giảm đi, và đặc tính co có xu hướng bị giảm. Do đó, theo sáng chế, mức hồi phục entanpy sau quá trình lão hóa tốt hơn là bằng hoặc nhỏ hơn 4,0 g/J. Mức hồi phục entanpy sau quá trình lão hóa tốt hơn nữa là bằng hoặc nhỏ hơn 3,8 g/J, thậm chí tốt hơn nữa là bằng hoặc nhỏ hơn 3,5 g/J. Mức hồi phục entanpy của màng mà không bị lão hóa trong các điều kiện nêu trên là bằng hoặc nhỏ hơn 0,1 g/J.

2.7 Độ bền kéo đứt theo chiều dọc của màng

Tốt hơn là, màng trên cơ sở polyeste có khả năng co do nhiệt theo sáng chế có độ bền kéo đứt là bằng hoặc lớn hơn 80 MPa và bằng hoặc nhỏ hơn 200 MPa theo chiều dọc của màng. Phương pháp đo độ bền kéo đứt sẽ được mô tả trong phần ví dụ thực hiện sáng chế. Không ưu tiên nếu độ bền kéo đứt nhỏ hơn 80 MPa vì “độ cứng” bị giảm trong quá trình gắn màng vào chai, v.v. làm nhãn. Tốt hơn là độ bền kéo đứt bằng hoặc lớn hơn 90 MPa, tốt hơn nữa là bằng hoặc lớn hơn 100 MPa. Độ bền kéo đứt tốt hơn là càng cao càng tốt vì “độ cứng” gia tăng khi độ bền kéo đứt trở nên cao

hơn, trong màng có kiểu phân tử theo sáng chế, giới hạn trên của độ bền kéo đứt được đặt là 200 MPa vì khó đạt được độ bền kéo đứt lớn hơn 200 MPa.

2.8 Độ bền xé rách góc vuông theo chiều dọc của màng trước khi lão hóa

Nếu màng trên cơ sở polyeste có khả năng co do nhiệt theo sáng chế được co khoảng 10% theo chiều ngang trong nước nóng ở 80°C, và độ bền xé rách góc vuông trên một đơn vị độ dày theo chiều dọc của màng được xác định, thì độ bền xé rách góc vuông theo chiều dọc này tốt hơn là bằng hoặc lớn hơn 180 N/mm và bằng hoặc nhỏ hơn 330 N/mm. Phương pháp đo độ bền xé rách góc vuông sẽ được mô tả trong phần ví dụ thực hiện sáng chế.

Không ưu tiên nếu độ bền xé rách góc vuông nhỏ hơn 180 N/mm vì màng có thể dễ dàng bị phá hỏng bởi sự va chạm từ việc rơi trong quá trình vận chuyển, v.v. khi nó được sử dụng làm nhãn. Ngược lại, cũng không ưu tiên nếu độ bền xé rách góc vuông là lớn hơn 330 N/mm vì màng có đặc tính cắt kém (đặc tính có khả năng xé dễ dàng) ở giai đoạn đầu khi nhãn được xé. Độ bền xé rách góc vuông tốt hơn là bằng hoặc lớn hơn 185 N/mm, tốt hơn nữa là bằng hoặc lớn hơn 190 N/mm. Độ bền xé rách góc vuông tốt hơn nữa là bằng hoặc nhỏ hơn 325 N/mm, thậm chí tốt hơn nữa là bằng hoặc nhỏ hơn 320 N/mm.

2.9 Các đặc tính khác

Độ dày của màng trên cơ sở polyeste có khả năng co do nhiệt tốt hơn là bằng hoặc lớn hơn 10 μ m và bằng hoặc nhỏ hơn 200 μ m, tốt hơn nữa là bằng hoặc lớn hơn 20 μ m và bằng hoặc nhỏ hơn 100 μ m mặc dù độ dày này không bị giới hạn cụ thể. Trị số mờ của màng trên cơ sở polyeste có khả năng co do nhiệt tốt hơn là bằng hoặc lớn hơn 2% và bằng hoặc nhỏ hơn 13%. Không ưu tiên nếu trị số mờ là lớn hơn 13% vì màng có độ trong suốt kém, do đó hình thức bị kém đi khi sản xuất nhãn. Trị số mờ tốt hơn nữa là bằng hoặc nhỏ hơn 11%, đặc biệt tốt hơn là bằng hoặc nhỏ hơn 9%. Trị số mờ tốt hơn là càng nhỏ càng tốt, và giới hạn dưới của trị số mờ là khoảng 2% tính đến việc lượng chất bôi trơn đã định phải được bổ sung vào màng nhằm mục đích tạo ra tính trượt cần thiết trên thực tế.

3. Phương pháp sản xuất màng trên cơ sở polyeste có khả năng co do nhiệt

Màng trên cơ sở polyeste có khả năng co do nhiệt theo sáng chế có thể thu

được bằng cách làm nóng chảy và đùn nguyên liệu thô polyeste bằng máy đùn để tạo thành màng chưa được kéo, và kéo lưỡng trục và xử lý nhiệt màng chưa được kéo này bằng phương pháp đã định như được thể hiện dưới đây. Polyeste có thể thu được bằng cách trùng ngưng thành phần axit dicarboxylic và thành phần diol được ưu tiên sử dụng phương pháp đã biết. Thông thường, hai hoặc nhiều polyeste dạng vảy được trộn với nhau, và hỗn hợp thu được được sử dụng làm nguyên liệu thô cho màng. Độ nhớt thực của polyeste mà tạo vảy thường là từ 0,50 đến 1,30 dl/g mặc dù độ nhớt này không bị giới hạn cụ thể.

Tốt hơn là, nguyên liệu thô polyeste được làm khô bằng cách sử dụng máy sấy như máy sấy kiểu phễu hoặc máy sấy kiểu mái chèo, hoặc máy sấy chân không khi nhựa nguyên liệu được làm nóng chảy và đùn. Sau khi nguyên liệu polyeste được làm khô như nêu trên, nguyên liệu polyeste được làm nóng chảy ở nhiệt độ từ 200°C đến 300°C, và được đùn thành dạng màng sử dụng máy đùn. Trong quá trình đùn, phương pháp đã có bất kỳ như phương pháp khuôn T hoặc phương pháp ống có thể được áp dụng.

Nhựa nóng chảy có hình tấm sau quá trình đùn nhanh chóng được làm nguội để thu được màng chưa được kéo. Phương pháp nhanh chóng làm nguội nhựa nóng chảy có thể được sử dụng một cách thích hợp là phương pháp trong đó nhựa nóng chảy được đúc trên trống quay từ miệng xả, và nhờ đó được nhanh chóng làm nguội để thu được tấm nhựa về cơ bản là không được định hướng.

Hơn nữa, như được mô tả sau, màng chưa được kéo thu được được kéo theo chiều dọc trong điều kiện đã định, và sau đó được đem xử lý ủ, và sau đó xử lý nhiệt trung gian, và màng sau khi xử lý nhiệt trung gian được làm nguội, sau đó được kéo theo chiều ngang trong điều kiện đã định, và tiếp theo được xử lý nhiệt cuối cùng. Theo cách này, có thể thu được màng trên cơ sở polyeste có khả năng co do nhiệt theo sáng chế. Dưới đây, phương pháp tạo thành màng được ưu tiên để thu màng trên cơ sở polyeste có khả năng co do nhiệt theo sáng chế sẽ được mô tả.

Như được mô tả trên đây, màng trên cơ sở polyeste có khả năng co do nhiệt được sản xuất thông thường bằng cách kéo màng chưa được kéo chỉ theo một chiều mà theo chiều đó màng sẽ được kéo (tức là chiều co chính, thường là chiều ngang). Các tác giả sáng chế đã xem xét phương pháp sản xuất thông thường, và phát hiện ra

rằng nếu polyeste trong đó thành phần rượu tạo thành polyeste nguyên liệu là tương đối ngắn trong đó thành phần rượu này có số nguyên tử cacbon là bằng hoặc nhỏ hơn 3, và các chuỗi phân tử vô định hình có độ dài đồng đều được sử dụng trong phương pháp thông thường để sản xuất màng trên cơ sở polyeste có khả năng co do nhiệt, thì ứng suất trên các chuỗi phân tử khi lão hóa dễ dàng được phục hồi vì sự định hướng phân tử sau khi kéo có cấu trúc tương đối đơn giản. Hơn nữa, nếu màng được kéo chỉ theo chiều ngang, các chuỗi phân tử sẽ chỉ được định hướng theo chiều ngang, và do đó tác dụng cố định nêu trên là không đủ, dẫn đến tăng sự hồi phục của các chuỗi phân tử khi lão hóa. Theo phương pháp thông thường để sản xuất màng trên cơ sở polyeste có khả năng co do nhiệt, nhiệt độ xử lý nhiệt cuối cùng sau khi kéo chiều ngang được đặt thấp để giữ cho tỷ lệ co cao vì tính linh hoạt của các sản phẩm được bao gói trở nên cao hơn khi tỷ lệ co của màng gia tăng. Nếu màng có tỷ lệ co cao thì tính linh hoạt sẽ cao, nhưng đối với các ứng dụng trong đó tỷ lệ co yêu cầu là tương đối thấp như trong trường hợp phôi mẫu, sự co quá mức (còn gọi là vượt trên đặc tính) diễn ra gây ra sự co thứ cấp.

Hơn nữa, trên cơ sở các vấn đề trong phương pháp sản xuất màng trên cơ sở polyeste có khả năng co do nhiệt, các tác giả sáng chế đã thực hiện nghiên cứu tiếp để đạt được màng trên cơ sở polyeste có khả năng co do nhiệt có khả năng chống lão hóa tốt và không có sự co thứ cấp, và kết quả là đạt được các phát hiện dưới đây.

- Có thể cần thiết là các chuỗi phân tử có độ dài khác nhau được định hướng đến mức độ nhất định theo chiều ngang và chiều dọc để cải thiện khả năng chống lão hóa.
- Quan trọng là ngăn chặn xuất hiện sự co thứ cấp trong quá trình làm nguội để đạt được sự hoàn thiện tốt sau khi co và gắn làm nhãn, và nhằm mục đích này, có thể cần thiết là khả năng co của các phân tử được định hướng theo chiều ngang được giảm xuống đến mức tối thiểu cần thiết.

Từ các phát hiện nêu trên, các tác giả sáng chế đã đi đến suy nghĩ rằng để đảm bảo khả năng chống lão hóa và đặc tính hoàn thiện co, các chuỗi phân tử có độ dài khác nhau nên được định hướng theo chiều ngang và chiều dọc, và các chuỗi phân tử được định hướng theo chiều ngang nên được ngăn chặn để không bị co quá mức. Kết quả là, các tác giả sáng chế đã nghĩ rằng việc sản xuất màng sử dụng phương pháp

kéo theo chiều dọc-ngang trong đó màng được kéo theo chiều dọc, và sau đó được kéo theo chiều ngang, và bằng cách sử dụng các biện pháp sau, có thể thu được màng trên cơ sở polyeste có khả năng co do nhiệt có khả năng chống lão hóa và đặc tính co tốt, dẫn đến hoàn thiện sáng chế.

- (1) Kiểm soát các điều kiện kéo theo chiều dọc
- (2) Xử lý nhiệt trung gian sau khi kéo theo chiều dọc
- (3) Làm nguội tự nhiên (ngừng gia nhiệt) giữa bước xử lý nhiệt trung gian và kéo theo chiều ngang
- (4) Làm nguội cưỡng bức màng sau khi làm nguội tự nhiên
- (5) Kiểm soát các điều kiện kéo theo chiều ngang
- (6) Xử lý nhiệt sau khi kéo theo chiều ngang
- (7) Cung cấp bước hồi phục màng theo chiều dọc trong suốt quá trình sản xuất

Sau đây, các biện pháp nêu trên sẽ được mô tả theo thứ tự.

- (1) Kiểm soát các điều kiện kéo theo chiều dọc

Trong quá trình sản xuất màng bằng phương pháp kéo theo chiều dọc-ngang theo sáng chế, cần thiết là kéo theo chiều dọc màng về cơ bản là không được định hướng ở tỷ lệ bằng hoặc lớn hơn 3,0 và bằng hoặc nhỏ hơn 4,5 với nhiệt độ được đặt bằng hoặc lớn hơn T_g và bằng hoặc nhỏ hơn $T_g+30^{\circ}\text{C}$. Việc kéo theo chiều dọc có thể là kéo một bước, hoặc kéo nhiều bước với hai hoặc nhiều bước.

Nếu tổng tỷ lệ kéo theo chiều dọc tăng khi kéo màng theo chiều dọc thì tỷ lệ co theo chiều dọc có xu hướng tăng, và sự định hướng phân tử theo chiều dọc có thể được kiểm soát bằng việc xử lý nhiệt trung gian sau khi kéo theo chiều dọc và hồi phục theo chiều dọc. Tuy nhiên, không ưu tiên nếu tỷ lệ kéo theo chiều dọc là quá lớn vì sự định hướng và sự kết tinh của màng sẽ tăng lên sau khi kéo theo chiều dọc, do đó sự đứt gãy dễ dàng diễn ra trong bước kéo theo chiều ngang. Giới hạn trên của tỷ lệ kéo theo chiều dọc tốt hơn là bằng 4,5, tốt hơn nữa là bằng 4,4. Không ưu tiên nếu tỷ lệ kéo theo chiều dọc là nhỏ quá mức vì trong khi tỷ lệ co theo chiều dọc giảm, mức độ định hướng phân tử theo chiều dọc giảm, do đó độ bền xé rách góc vuông theo chiều dọc tăng, dẫn đến giảm độ bền kéo đứt. Giới hạn dưới của tỷ lệ kéo theo

chiều dọc tốt hơn là bằng 3,3, tốt hơn nữa là bằng 3,4.

Ví dụ, tài liệu sáng chế 1 bộc lộ màng trên cơ sở polyeste có khả năng co do nhiệt mà hầu như không được làm trắng khi co, màng này chứa ϵ -caprolacton với lượng 1 đến 30% mol và neopentyl glycol với lượng 1% mol hoặc lớn hơn và tùy ý chứa butandiol, nhưng theo kỹ thuật này, tầm quan trọng của sự định hướng phân tử theo chiều dọc không hề được xem xét, và tỷ lệ kéo theo chiều dọc tối đa chỉ từ 1,05 đến 1,2 (đoạn [0072] trong tài liệu sáng chế 1). Theo kỹ thuật này, không thể thu được màng trên cơ sở polyeste có khả năng co do nhiệt trong đó các phân tử được định hướng vừa phải theo chiều dọc như được xem xét là quan trọng theo sáng chế, và có sự hư hại đặc tính trong quá trình lão hóa là nhỏ.

(2) Xử lý nhiệt trung gian sau khi kéo theo chiều dọc

Các chuỗi phân tử được định hướng theo chiều dọc sau khi màng được kéo theo chiều dọc, và do đó khi bước kéo theo chiều ngang sau đó được thực hiện ở trạng thái này, tỷ lệ co theo chiều dọc gia tăng. Do đó, tốt hơn là các phân tử được định hướng theo chiều dọc được hồi phục do nhiệt để đảm bảo rằng các chuỗi phân tử mà được định hướng theo chiều dọc, và không góp phần vào sự co tồn tại trong màng, và theo hiểu biết kỹ thuật thông thường trong lĩnh vực này, nếu màng được đem xử lý nhiệt ở nhiệt độ cao giữa bước kéo trực thứ nhất và kéo trực thứ hai trong quy trình kéo lưỡng trục đối với màng thì màng sau xử lý nhiệt được kết tinh, và do đó màng này không thể được kéo thêm nữa. Tuy nhiên, bằng cách kéo theo chiều dọc màng trong điều kiện nhất định, việc thực hiện xử lý nhiệt trung gian trong điều kiện đã định phù hợp với trạng thái của màng sau khi kéo theo chiều dọc, và việc thực hiện kéo theo chiều ngang trong điều kiện đã định phù hợp với trạng thái của màng sau khi xử lý nhiệt trung gian theo phương pháp kéo theo chiều dọc-ngang, các chuỗi phân tử mà được định hướng theo chiều dọc, và không góp phần vào lực co có thể được làm cho tồn tại trong màng mà không gây ra sự đứt gãy trong quá trình kéo theo chiều ngang.

Trong quá trình sản xuất màng bằng phương pháp kéo theo chiều dọc-ngang theo sáng chế, cần thiết là thực hiện việc xử lý nhiệt (dưới đây, được gọi là bước xử lý nhiệt trung gian) ở nhiệt độ bằng hoặc lớn hơn $T_g+40^\circ\text{C}$ và bằng hoặc nhỏ hơn $T_g+90^\circ\text{C}$ với màng được giữ bằng các kẹp ở cả hai đầu theo chiều ngang trong máy

làm căng sau khi kéo theo chiều dọc màng chưa được kéo. Không ưu tiên nếu nhiệt độ xử lý nhiệt trung gian là nhỏ hơn $T_g+40^{\circ}\text{C}$ vì lực co theo chiều dọc của màng vẫn duy trì, do đó tỷ lệ co theo chiều dọc của màng gia tăng sau khi kéo theo chiều ngang. Không ưu tiên nếu nhiệt độ xử lý nhiệt trung gian lớn hơn $T_g+90^{\circ}\text{C}$ vì lớp bề mặt màng bị trở nên thô, dẫn đến giảm độ trong suốt. Nhiệt độ xử lý nhiệt trung gian tốt hơn là bằng hoặc lớn hơn $T_g+45^{\circ}\text{C}$, tốt hơn nữa là bằng hoặc lớn hơn $T_g+50^{\circ}\text{C}$, và tốt hơn là bằng hoặc nhỏ hơn $T_g+85^{\circ}\text{C}$, tốt hơn nữa là bằng hoặc nhỏ hơn $T_g+80^{\circ}\text{C}$. Tốt hơn là, nhiệt độ xử lý nhiệt trung gian được điều chỉnh một cách thích hợp bằng thành phần nguyên liệu và tỷ lệ kéo theo chiều dọc.

Bằng cách đặt nhiệt độ xử lý nhiệt trung gian bằng hoặc lớn hơn $T_g+40^{\circ}\text{C}$, mức độ định hướng phân tử theo chiều dọc có thể được giữ cao đến mức độ nhất định, và do đó độ bền kéo đứt theo chiều dọc có thể được giữ ở mức lớn trong khi độ bền xé rách góc vuông được giữ ở mức nhỏ. Bằng cách kiểm soát nhiệt độ xử lý nhiệt trung gian ở mức bằng hoặc nhỏ hơn $T_g+90^{\circ}\text{C}$, sự kết tinh của màng có thể được ngăn chặn để duy trì khả năng kéo theo chiều dọc, dẫn đến ngăn chặn các vấn đề do sự đứt gãy gây ra, và tính không đều về độ dày theo chiều dọc cũng có thể được làm giảm. Thời gian xử lý nhiệt trung gian có thể được điều chỉnh một cách thích hợp theo thành phần nguyên liệu và nằm trong khoảng từ 3,0 giây đến 12,0 giây. Đối với việc xử lý nhiệt trung gian, lượng nhiệt được cung cấp cho màng là quan trọng, và nếu nhiệt độ xử lý nhiệt trung gian là thấp thì việc xử lý nhiệt trung gian thời gian dài là cần thiết. Tuy nhiên, nếu thời gian xử lý nhiệt trung gian là quá dài thì phải mở rộng thiết bị, và do đó tốt hơn là điều chỉnh một cách thích hợp nhiệt độ và thời gian.

Bằng cách thực hiện việc xử lý nhiệt trung gian này, các chuỗi phân tử mà được định hướng theo chiều dọc, và không góp phần vào sự co có thể được làm cho tồn tại trong màng, và các chuỗi phân tử được định hướng theo chiều dọc có tác dụng cố định các chuỗi phân tử theo chiều ngang, do đó ứng suất cụ thể trên các chuỗi phân tử được kéo theo chiều ngang không được hồi phục trong quá trình lão hóa, và do đó có thể thu được màng có khả năng chống lão hóa tuyệt vời. Không đảm bảo rằng các chuỗi phân tử mà được định hướng theo chiều dọc, và không góp phần vào sự co có thể được làm cho tồn tại trong màng bất kể sự kéo theo chiều dọc được thực hiện như thế nào, các chuỗi phân tử này có thể được làm cho tồn tại trong màng chỉ sau bước

xử lý nhiệt trung gian bằng cách kéo theo chiều dài đã định nêu trên. Bằng cách thực hiện việc làm nguội tự nhiên, việc làm nguội cưỡng bức và việc kéo theo chiều ngang đã định như sẽ được mô tả dưới đây, các phân tử có thể được định hướng theo chiều ngang để biểu hiện lực co theo chiều ngang trong khi giữ lại được các phân tử mà được tạo thành trong màng và được định hướng theo chiều dọc, và không góp phần vào lực co.

(3) Làm nguội tự nhiên (ngừng gia nhiệt) giữa bước xử lý nhiệt trung gian và kéo theo chiều ngang

Trong quá trình sản xuất màng bằng phương pháp kéo theo chiều dọc-ngang theo sáng chế, cần thiết tiến hành xử lý nhiệt trung gian sau khi kéo theo chiều dọc, và sau khi kéo theo chiều dọc và xử lý nhiệt trung gian, màng nên được chuyển qua vùng trung gian ở đó không tiến hành gia nhiệt tích cực trong thời gian bằng hoặc lớn hơn 0,5 giây và bằng hoặc nhỏ hơn 3,0 giây. Tốt hơn là, vùng trung gian được tạo ra trước vùng kéo theo chiều ngang ở máy làm căng để kéo theo chiều ngang, và màng sau khi xử lý nhiệt trung gian sau khi kéo theo chiều dọc được đưa đến máy làm căng, được cho qua vùng trung gian trong thời gian đã định, và sau đó được kéo theo chiều ngang. Ngoài ra, trong vùng trung gian, tốt hơn là lưu lượng đồng hành đi kèm với việc chạy màng và không khí nóng từ vùng làm nguội được phong tỏa theo cách sao cho khi mẫu giấy dạng dải được treo lơ lửng trong khi màng không đi qua vùng trung gian, thì mẫu giấy này được treo lơ lửng hướng xuống theo chiều hầu như thẳng đứng hoàn toàn. Không ưu tiên nếu thời gian trong đó màng đi qua vùng trung gian là nhỏ hơn 0,5 giây, việc kéo theo chiều ngang được thực hiện ở nhiệt độ cao, do đó tỷ lệ co theo chiều ngang không thể được gia tăng đủ. Mặt khác, thời gian 3,0 giây là đủ để màng đi qua vùng trung gian, và không ưu tiên nếu thời gian được thiết lập là lớn hơn 3,0 giây vì thiết bị sẽ bị lãng phí. Thời gian trong đó màng đi qua vùng trung gian tốt hơn là bằng hoặc lớn hơn 0,7 giây, tốt hơn nữa là bằng hoặc lớn hơn 0,9 giây, và tốt hơn là bằng hoặc nhỏ hơn 2,8 giây, tốt hơn nữa là bằng hoặc nhỏ hơn 2,6 giây.

(4) Làm nguội cưỡng bức màng sau khi làm nguội tự nhiên

Trong quá trình sản xuất màng bằng phương pháp kéo theo chiều dọc-ngang theo sáng chế, cần phải nhanh chóng làm nguội màng đến nhiệt độ màng là bằng hoặc lớn hơn $T_g + 5^{\circ}\text{C}$ và bằng hoặc nhỏ hơn $T_g + 40^{\circ}\text{C}$ không giống như phương pháp

kéo theo chiều ngang, màng được làm nguội tự nhiên. Tính chính xác về độ dày của màng có thể được cải thiện bằng cách thực hiện cách xử lý làm nguội nhanh như vậy. Nhiệt độ của màng sau khi làm nguội nhanh tốt hơn là bằng hoặc lớn hơn $T_g+10^{\circ}\text{C}$, tốt hơn nữa là bằng hoặc lớn hơn $T_g+15^{\circ}\text{C}$, và tốt hơn là bằng hoặc nhỏ hơn $T_g+35^{\circ}\text{C}$, tốt hơn nữa là bằng hoặc nhỏ hơn $T_g+30^{\circ}\text{C}$.

Nếu trong quá trình làm nguội nhanh màng, nhiệt độ của màng sau khi làm nguội nhanh vẫn duy trì lớn hơn $T_g+40^{\circ}\text{C}$ thì tính chính xác về độ dày của màng bị phá hủy, do đó nảy sinh vấn đề là các nếp nhăn được tạo ra trong màng ở thời điểm khi màng được cuốn xung quanh trục, v.v.. Bằng cách kiểm soát nhiệt độ của màng sau khi làm nguội nhanh đến nhiệt độ bằng hoặc nhỏ hơn $T_g+40^{\circ}\text{C}$, tính chính xác về độ dày của màng có thể được cải thiện. Không ưu tiên nếu nhiệt độ của màng sau khi làm nguội nhanh là nhỏ hơn $T_g+5^{\circ}\text{C}$ vì ứng suất kéo trong quá trình kéo theo chiều ngang gia tăng, dẫn đến sự gia tăng tỷ lệ co thứ cấp của màng.

(5) Kiểm soát các điều kiện kéo theo chiều ngang

Trong quá trình sản xuất màng bằng phương pháp kéo theo chiều dọc-ngang theo sáng chế, cần thiết là màng sau khi kéo theo chiều dọc, xử lý nhiệt trung gian, làm nguội tự nhiên và làm nguội nhanh, được kéo theo chiều ngang trong điều kiện đã định. Việc kéo theo chiều ngang được thực hiện ở tỷ lệ bằng hoặc lớn hơn 3 và bằng hoặc nhỏ hơn 6 ở nhiệt độ bằng hoặc lớn hơn $T_g+10^{\circ}\text{C}$ và bằng hoặc nhỏ hơn $T_g+30^{\circ}\text{C}$ với màng được giữ bằng các cái kẹp ở cả hai đầu theo chiều ngang trong máy làm căng. Bằng cách thực hiện việc kéo theo chiều ngang trong điều kiện đã định, các phân tử có thể được định hướng theo chiều ngang để thể hiện lực co theo chiều ngang trong khi giữ lại được các phân tử mà được tạo thành bằng việc kéo theo chiều dọc và xử lý nhiệt trung gian và các phân tử mà được định hướng theo chiều dọc, và không góp phần vào lực co, do đó có thể thu được màng có độ bền tốt theo chiều dọc. Nhiệt độ kéo theo chiều ngang tốt hơn là bằng hoặc lớn hơn $T_g+12^{\circ}\text{C}$, tốt hơn nữa là bằng hoặc lớn hơn $T_g+14^{\circ}\text{C}$, và tốt hơn là bằng hoặc nhỏ hơn $T_g+28^{\circ}\text{C}$, tốt hơn nữa là bằng hoặc nhỏ hơn $T_g+26^{\circ}\text{C}$. Mặt khác, tỷ lệ kéo theo chiều ngang tốt hơn là bằng hoặc lớn hơn 3,5, tốt hơn nữa là bằng hoặc lớn hơn 3,7, và tốt hơn là bằng hoặc nhỏ hơn 5,5, tốt hơn nữa là bằng hoặc nhỏ hơn 5.

Nếu nhiệt độ kéo là lớn hơn $T_g+30^{\circ}\text{C}$ khi kéo theo chiều ngang thì tính chính

xác về độ dày của màng dễ bị phá hỏng, và bằng cách kiểm soát nhiệt độ kéo bằng hoặc nhỏ hơn $T_g+30^{\circ}\text{C}$, tính chính xác về độ dày của màng có thể được cải thiện, đây là yếu tố ưu tiên.

Mặt khác, nếu nhiệt độ kéo là nhỏ hơn $T_g+10^{\circ}\text{C}$, thì tỷ lệ co thứ cấp gia tăng, và sự định hướng theo chiều ngang gia tăng quá mức, do đó màng dễ dàng bị phá vỡ trong quá trình kéo theo chiều ngang. Bằng cách kiểm soát nhiệt độ kéo để bằng hoặc lớn hơn $T_g+10^{\circ}\text{C}$, tỷ lệ co thứ cấp, và sự đứt gãy của màng trong quá trình kéo theo chiều ngang có thể được làm giảm.

(6) Xử lý nhiệt sau khi kéo theo chiều ngang

Cần thiết là màng sau khi kéo theo chiều ngang được xử lý nhiệt cuối cùng ở nhiệt độ bằng hoặc lớn hơn $T_g+30^{\circ}\text{C}$ và bằng hoặc nhỏ hơn $T_g+60^{\circ}\text{C}$ trong thời gian bằng hoặc lớn hơn 1 giây và bằng hoặc nhỏ hơn 9 giây trong đó màng được giữ bằng các cái kẹp ở cả hai đầu theo chiều ngang trong máy làm căng. Không ưu tiên nếu nhiệt độ xử lý nhiệt là lớn hơn $T_g+60^{\circ}\text{C}$ vì tỷ lệ co theo chiều ngang giảm đến mức độ mà tỷ lệ co do nhiệt theo chiều ngang ở 70°C là nhỏ hơn 10%. Không ưu tiên nếu nhiệt độ xử lý nhiệt là nhỏ hơn $T_g+30^{\circ}\text{C}$ vì tỷ lệ co thứ cấp gia tăng. Thời gian xử lý nhiệt tốt hơn là càng dài càng tốt, nhưng nếu thời gian xử lý nhiệt quá dài thì lại phải mở rộng thiết bị, và do đó thời gian xử lý nhiệt tốt hơn là bằng hoặc nhỏ hơn 9 giây.

(7) Bước hồi phục theo chiều dọc

Tốt hơn là, các phân tử được định hướng theo chiều dọc được hồi phục bằng nhiệt để đảm bảo rằng các phân tử mà được định hướng theo chiều dọc, và không góp phần vào lực co tồn tại trong màng như nêu trên. Nếu ứng suất co dư theo chiều dọc của màng sau khi kéo theo chiều dọc thì có một nhược điểm là tỷ lệ co do nhiệt từ nước nóng theo chiều dọc của màng sau khi kéo theo chiều ngang gia tăng, dẫn đến giảm đặc tính hoàn thiện co. Có hiệu quả nếu cho màng được xử lý nhiệt trong bước kéo theo chiều ngang để giảm tỷ lệ co do nhiệt từ nước nóng theo chiều dọc của màng, nhưng chỉ mỗi sự hồi phục bằng nhiệt sẽ không thể làm giảm đủ tỷ lệ co do nhiệt từ nước nóng theo chiều dọc của màng, và lượng lớn nhiệt là cần thiết. Tuy nhiên, nếu lượng nhiệt bị giảm trong quá trình hồi phục bằng nhiệt thì màng lại bị kết tinh, và do đó ứng suất kéo tại thời điểm kéo màng theo chiều ngang gia tăng, do đó màng có thể bị phá vỡ trong quá trình kéo theo chiều ngang.

Các tác giả sáng chế đã thực hiện các nghiên cứu về các biện pháp để giảm sự định hướng phân tử theo chiều dọc của màng nhằm thỏa mãn độ bền xé rách góc vuông và độ bền kéo đứt, và kiểm soát chênh lệch tỷ lệ co và ứng suất co theo chiều ngang và độ bền xé rách góc vuông và độ bền kéo đứt theo chiều dọc. Kết quả là, các tác giả sáng chế đã phát hiện ra rằng bằng cách thực hiện ít nhất một trong số các bước dưới đây, màng có thể được phục hồi theo chiều dọc để thực hiện việc kiểm soát nêu trên.

(i) Màng sau khi kéo theo chiều dọc được gia nhiệt ở nhiệt độ bằng hoặc lớn hơn T_g và bằng hoặc nhỏ hơn $T_g+90^{\circ}\text{C}$, và được hồi phục khoảng bằng hoặc lớn hơn 10% và bằng hoặc nhỏ hơn 60% theo chiều dọc trong thời gian bằng hoặc lớn hơn 0,05 giây và bằng hoặc nhỏ hơn 5 giây sử dụng các trục có tốc độ khác nhau. Về biện pháp gia nhiệt, có thể sử dụng biện pháp gia nhiệt bất kỳ như trục kiểm soát nhiệt độ, chiếu xạ hồng ngoại gần, chiếu xạ hồng ngoại xa, bộ gia nhiệt bằng không khí nóng, v.v..

(ii) Trong bước xử lý nhiệt trung gian, khoảng cách giữa các cái kẹp để giữ màng trong máy làm căng được giảm để hồi phục màng khoảng bằng hoặc lớn hơn 5% và bằng hoặc nhỏ hơn 20% theo chiều dọc trong thời gian bằng hoặc lớn hơn 0,1 giây và bằng hoặc nhỏ hơn 12 giây.

(iii) Trong bước xử lý nhiệt cuối cùng, khoảng cách giữa các cái kẹp để giữ màng trong máy làm căng được giảm để hồi phục màng khoảng bằng hoặc lớn hơn 5% và bằng hoặc nhỏ hơn 20% theo chiều dọc trong thời gian bằng hoặc lớn hơn 0,1 giây và bằng hoặc nhỏ hơn 9 giây.

Tốt nhất là thực hiện bước (i) hồi phục màng sau khi kéo theo chiều dọc giữa các bước (i) đến (iii). Bước (i) có thể được kết hợp với bước (ii) hoặc (iii). Dưới đây, các bước này sẽ được mô tả.

(i) Hồi phục sau khi kéo theo chiều dọc

Tốt hơn là, màng sau khi kéo theo chiều dọc được gia nhiệt ở nhiệt độ bằng hoặc lớn hơn T_g và bằng hoặc nhỏ hơn $T_g+90^{\circ}\text{C}$, và được hồi phục khoảng bằng hoặc lớn hơn 10% và bằng hoặc nhỏ hơn 60% theo chiều dọc trong thời gian bằng hoặc lớn hơn 0,05 giây và bằng hoặc nhỏ hơn 5,0 giây sử dụng các trục có tốc độ khác

nhau. Không ưu tiên nếu nhiệt độ nhỏ hơn T_g vì màng sau khi kéo theo chiều dọc không được co, và màng này không thể được hồi phục. Mặt khác, không ưu tiên nếu nhiệt độ lớn hơn $T_g+90^{\circ}\text{C}$ vì màng bị kết tinh, dẫn đến làm giảm độ trong suốt. Nhiệt độ của màng trong quá trình hồi phục sau khi kéo theo chiều dọc tốt hơn là bằng hoặc lớn hơn $T_g+10^{\circ}\text{C}$ và bằng hoặc nhỏ hơn $T_g+80^{\circ}\text{C}$, tốt hơn nữa là bằng hoặc lớn hơn $T_g+20^{\circ}\text{C}$ và bằng hoặc nhỏ hơn $T_g+70^{\circ}\text{C}$.

Thời gian trong đó màng sau khi kéo theo chiều dọc được hồi phục theo chiều dọc tốt hơn là bằng hoặc lớn hơn 0,05 giây và bằng hoặc nhỏ hơn 5 giây. Không ưu tiên nếu thời gian này nhỏ hơn 0,05 giây vì thời gian hồi phục quá ngắn khiến cho sự hồi phục không đều trừ khi nhiệt độ được đặt ở mức cao hơn $T_g+90^{\circ}\text{C}$. Nếu thời gian hồi phục lớn hơn 5 giây thì màng có thể được hồi phục ở nhiệt độ thấp và không có vấn đề gì đối với bản thân màng nhưng lại phải mở rộng thiết bị, và do đó tốt hơn là nhiệt độ và thời gian được điều chỉnh một cách hợp lý. Thời gian hồi phục tốt hơn là bằng hoặc lớn hơn 0,1 giây và bằng hoặc nhỏ hơn 4,5 giây, tốt hơn nữa là bằng hoặc lớn hơn 0,5 giây và bằng hoặc nhỏ hơn 4 giây.

Không ưu tiên nếu tỷ lệ hồi phục theo chiều dọc của màng được kéo theo chiều dọc là nhỏ hơn 10% vì sự định hướng phân tử theo chiều dọc không thể được hồi phục đủ, và do đó tỷ lệ co theo chiều dọc gia tăng đến mức độ mà tỷ lệ co do nhiệt ở 70°C vượt quá 4%. Không ưu tiên nếu tỷ lệ hồi phục của màng được kéo theo chiều dọc là lớn hơn 60% vì độ bền xé rách góc vuông theo chiều dọc gia tăng, do đó độ bền kéo đứt giảm. Tỷ lệ hồi phục của màng được kéo theo chiều dọc tốt hơn là bằng hoặc lớn hơn 15% và bằng hoặc nhỏ hơn 55%, tốt hơn nữa là bằng hoặc lớn hơn 20% và bằng hoặc nhỏ hơn 50%.

Màng sau khi kéo theo chiều dọc có thể được hồi phục bằng phương pháp trong đó màng sau khi kéo theo chiều dọc được gia nhiệt bằng thiết bị gia nhiệt (khoang gia nhiệt) được cung cấp giữa các trục, và màng được hồi phục bằng biện pháp chênh lệch tốc độ giữa các trục, bằng phương pháp trong đó màng sau khi kéo theo chiều dọc được gia nhiệt bằng thiết bị gia nhiệt (khoang gia nhiệt) được cung cấp giữa trục và máy kéo theo chiều ngang, và tốc độ của máy kéo theo chiều ngang được điều chỉnh nhỏ hơn tốc độ của trục, hoặc bằng phương pháp tương tự. Về thiết bị gia nhiệt (khoang gia nhiệt), có thể sử dụng thiết bị bất kỳ như trục kiểm soát nhiệt

độ, thiết bị gia nhiệt hồng ngoại gần, thiết bị gia nhiệt hồng ngoại xa, thiết bị gia nhiệt không khí nóng v.v..

(ii) Hồi phục trong bước xử lý nhiệt trung gian

Trong bước xử lý nhiệt trung gian, tốt hơn là khoảng cách giữa các cái kẹp để giữ màng trong máy làm căng được giảm để hồi phục màng khoảng bằng hoặc lớn hơn 5% và bằng hoặc nhỏ hơn 20% theo chiều dọc trong thời gian bằng hoặc lớn hơn 0,1 giây và bằng hoặc nhỏ hơn 12 giây. Không ưu tiên nếu tỷ lệ hồi phục là nhỏ hơn 5% vì sự định hướng phân tử theo chiều dọc không thể được hồi phục đủ, và do đó tỷ lệ co theo chiều dọc gia tăng đến mức độ mà tỷ lệ co do nhiệt ở 70°C vượt quá 4%. Nếu tỷ lệ hồi phục là lớn hơn 20% thì các đặc tính của màng có thể điều chỉnh được, nhưng không thể thiết lập tỷ lệ hồi phục lớn hơn 20% xét về thiết bị, và do đó giới hạn trên của tỷ lệ hồi phục là 20%. Tỷ lệ hồi phục tốt hơn là bằng hoặc lớn hơn 8%, tốt hơn nữa là bằng hoặc lớn hơn 11%.

Thời gian trong đó màng được hồi phục theo chiều dọc trong bước xử lý nhiệt trung gian tốt hơn là bằng hoặc lớn hơn 0,1 giây và bằng hoặc nhỏ hơn 12 giây. Không ưu tiên nếu thời gian này nhỏ hơn 0,1 giây vì thời gian hồi phục quá ngắn khiến cho sự hồi phục không đều trừ khi nhiệt độ được đặt ở mức cao hơn $T_g + 90^\circ\text{C}$. Nếu thời gian hồi phục lớn hơn 12 giây thì không có vấn đề gì đối với bản thân màng nhưng lại phải mở rộng thiết bị, và do đó tốt hơn là nhiệt độ và thời gian được điều chỉnh một cách hợp lý. Thời gian hồi phục tốt hơn là bằng hoặc lớn hơn 0,3 giây và bằng hoặc nhỏ hơn 11 giây, tốt hơn nữa là bằng hoặc lớn hơn 0,5 giây và bằng hoặc nhỏ hơn 10 giây.

(iii) Hồi phục trong bước xử lý nhiệt cuối cùng

Trong bước xử lý nhiệt cuối cùng, tốt hơn là khoảng cách giữa các cái kẹp để giữ màng trong máy làm căng được giảm để hồi phục màng khoảng bằng hoặc lớn hơn 5% và bằng hoặc nhỏ hơn 20% theo chiều dọc trong thời gian bằng hoặc lớn hơn 0,1 giây và bằng hoặc nhỏ hơn 9 giây. Không ưu tiên nếu tỷ lệ hồi phục là nhỏ hơn 5% vì sự định hướng phân tử theo chiều dọc không thể được hồi phục đủ, và do đó tỷ lệ co theo chiều dọc gia tăng đến mức độ mà tỷ lệ co do nhiệt ở 98°C vượt quá 15%. Nếu tỷ lệ hồi phục là lớn hơn 20% thì các đặc tính của màng có thể điều chỉnh được, nhưng không thể thiết lập tỷ lệ hồi phục lớn hơn 20% xét về thiết bị, và do đó giới

hạn trên của tỷ lệ hồi phục là 20%. Tỷ lệ hồi phục tốt hơn là bằng hoặc lớn hơn 8%, tốt hơn nữa là bằng hoặc lớn hơn 11%.

Thời gian trong đó màng được hồi phục theo chiều dọc trong bước xử lý nhiệt cuối cùng tốt hơn là bằng hoặc lớn hơn 0,1 giây và bằng hoặc nhỏ hơn 9 giây. Không ưu tiên nếu thời gian này nhỏ hơn 0,1 giây vì thời gian hồi phục quá ngắn khiến cho sự hồi phục không đều trừ khi nhiệt độ được đặt ở mức cao hơn $T_g + 50^\circ\text{C}$. Nếu thời gian hồi phục lớn hơn 9 giây thì không có vấn đề gì đối với bản thân màng nhưng lại phải mở rộng thiết bị, và do đó tốt hơn là nhiệt độ và thời gian được điều chỉnh một cách hợp lý. Thời gian hồi phục tốt hơn là bằng hoặc lớn hơn 0,3 giây và bằng hoặc nhỏ hơn 8 giây, tốt hơn nữa là bằng hoặc lớn hơn 0,5 giây và bằng hoặc nhỏ hơn 7 giây.

4. Bao gói

Bao gói theo sáng chế được tạo thành theo phương pháp sau: ít nhất một phần của đường biên ngoài của sản phẩm cần được bao gói được phủ bằng màng có khả năng co do nhiệt theo sáng chế, và màng có khả năng co do nhiệt này sau đó được làm co nhờ nhiệt. Ví dụ về sản phẩm cần được bao gói có thể bao gồm các chai nhựa để đựng thực phẩm, các đồ chứa bằng polyetylen được sử dụng cho dầu gội đầu, các bộ xử lý, v.v., các loại chai khác nhau, lon, các đồ chứa bằng nhựa dùng cho bánh kẹo, các bữa trưa được gói v.v., và các hộp giấy. Nhãn được tạo ra từ màng trên cơ sở polyeste có khả năng co do nhiệt không cần phủ lên toàn bộ đồ chứa, mà có thể chỉ phủ lên một phần của đồ chứa như dưới dạng, ví dụ, trong đó nắp của chai được phủ (bịt nắp), và nhãn có thể là sản phẩm được đúc khuôn sơ bộ (phôi mẫu) trước khi dính hoàn toàn vào đồ chứa. Thông thường, nếu sản phẩm cần được bao gói được phủ bằng nhãn được tạo ra từ màng trên cơ sở polyeste có khả năng co do nhiệt trong khi đó nhãn được co do nhiệt, thì nhãn này được co do nhiệt khoảng từ 2 đến 15%, và được bám vào sản phẩm cần được bao gói. Nhãn mà sản phẩm cần bao gói được phủ bằng nó có thể được in, hoặc có thể không được in.

Đối với phương pháp tạo ra nhãn, một bề mặt của màng hình chữ nhật được phủ bằng dung môi hữu cơ nhẹ bên trong một đầu của màng, màng được cuộn tròn ngay lại, và các đầu của màng được chồng lên nhau, và liên kết với nhau để tạo thành nhãn, hoặc một bề mặt của màng được cuộn thành dạng trục được phủ dung môi hữu cơ

cơ nhẹ bên trong một đầu của màng, màng này được cuộn tròn ngay lại, các đầu của màng được chồng lên nhau, và được liên kết với nhau để tạo thành vật dạng ống, và vật dạng ống này được cắt để tạo thành nhãn. Đối với dung môi hữu cơ để liên kết, các ete dạng mạch vòng như 1,3-dioxolan hoặc tetrahydrofuran là được ưu tiên dùng. Ngoài ra, hydrocarbon thơm như benzen, toluen, xylen hoặc trimetylbenzen, hydrocarbon được halogen hóa như metylen clorua hoặc clorofom, các phenol như phenol, hoặc hỗn hợp của chúng có thể được dùng.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Sáng chế sẽ được mô tả chi tiết tham chiếu đến các ví dụ và các ví dụ so sánh, và sáng chế không bị giới hạn ở các khía cạnh của các ví dụ này, và các thay đổi có thể được tạo ra một cách thích hợp mà không trệch khỏi tinh thần của sáng chế. Các phương pháp đánh giá màng và các phương pháp tổng hợp polyeste sẽ được thể hiện dưới đây.

[Tỷ lệ co thứ cấp]

Mẫu có chiều dài 25 mm và chiều rộng 2 mm theo chiều co chính được cắt ra từ màng có khả năng co do nhiệt mà không được đặt trong môi trường lão hóa (dưới đây, “màng có khả năng co do nhiệt” chỉ đề cập đến màng có khả năng co do nhiệt mà không được đặt trong môi trường lão hóa trừ khi được nêu rõ theo cách khác), và việc đo được thực hiện bằng cách sử dụng máy phân tích cơ nhiệt (TMA; sản xuất bởi Seiko Instruments Inc.). Mẫu được gắn vào đầu dò sử dụng bàn cặp chuyên dụng. Khoảng cách giữa các bàn cặp (khoảng cách giữa các đầu dò) được đặt là 15 mm. Mẫu được đưa vào khoang được giữ ở nhiệt độ 100°C trước đó, và được giữ ở 100°C trong 36 giây, sau đó không khí được nạp vào trong khoang, và các mẫu được làm nguội từ 100°C xuống 25°C trong 3 phút. Độ dài mẫu ở thời điểm bắt đầu làm nguội được đặt đến bằng không, mức dịch chuyển của mẫu được đo, và tỷ lệ co thứ cấp được xác định theo công thức 1 dưới đây.

Công thức 1: Tỷ lệ co thứ cấp = {độ dài tại thời điểm bắt đầu làm nguội - độ dài tại 25°C}/độ dài tại thời điểm bắt đầu làm nguội} × 100(%)

[Tỷ lệ hấp thụ]

Sử dụng thiết bị FT-IR “FTS 60A/896” (sản xuất bởi công ty Varian), phổ hấp

thụ hồng ngoại của màng có khả năng co do nhiệt được đo trong khoảng số sóng đo từ 650 đến 4000 cm^{-1} ở số lượng lũy tích 128 với ánh sáng được phân cực theo phương pháp ATR. Tỷ lệ A_1/A_2 giữa mức hấp thụ A_1 ở 1340 cm^{-1} và mức hấp thụ A_2 ở 1410 cm^{-1} được định nghĩa là tỷ lệ hấp thụ.

[Tỷ lệ co do nhiệt (tỷ lệ co do nhiệt từ nước nóng)]

Màng có khả năng co do nhiệt, hoặc màng được lão hóa ở 30°C và độ ẩm tương đối 85% trong 672 giờ được cắt thành hình vuông 10 cm × 10 cm, và được nhúng trong nước nóng ở nhiệt độ đã định $\pm 0,5^\circ\text{C}$ trong 10 giây trong điều kiện không tải để làm co màng này bằng nhiệt, sau đó màng được nhúng trong nước ở 25°C $\pm 0,5^\circ\text{C}$ trong 10 giây, và được lấy ra khỏi nước, và kích thước của màng theo chiều dài và chiều rộng được đo, và tỷ lệ co do nhiệt theo mỗi chiều được xác định theo công thức 2 dưới đây. Chiều có tỷ lệ co do nhiệt lớn nhất được xác định là chiều co chính (chiều ngang).

Công thức 2: Tỷ lệ co do nhiệt = $\{(\text{độ dài trước khi co} - \text{độ dài sau khi co})/\text{độ dài trước khi co}\} \times 100 (\%)$

[Hàm lượng vô định hình dễ biến đổi]

Trong máy đo nhiệt lượng quét vi phân được điều chỉnh nhiệt độ (DSC) “Q100” (được sản xuất bởi TA Instruments Company), 5,0 $\pm 0,2$ mg mẫu màng được xác định trọng lượng, và được đưa vào chảo nhôm kín, và việc đo được thực hiện ở tỷ lệ tăng nhiệt độ trung bình là 2,0°C/phút và chu kỳ điều chỉnh là 60 giây theo chế độ chỉ dùng nhiệt MDSC (nhãn hiệu đã đăng ký) để thu được đường cong nhiệt dung nghịch đảo. Trong đường cong nhiệt dung nghịch đảo thu được, điểm uốn được xác định bằng cách sử dụng phần mềm phân tích đi kèm (TA Analysis được sản xuất bởi TA Instruments Company), và chênh lệch nhiệt dung nghịch đảo trước và sau điểm uốn (điểm chuyển hóa thủy tinh) được xác định theo công thức 3 dưới đây. Ở đây, điểm uốn là điểm tại đó trị số thu được bằng cách lấy đạo hàm đường cong nhiệt dung nghịch đảo bằng 0 với điều kiện là đường cong nhiệt dung nghịch đảo là đường cong lý tưởng không có các bất thường.

Công thức 3: Chênh lệch nhiệt dung nghịch đảo = (nhiệt dung ở phía nhiệt độ cao) - (nhiệt dung ở phía nhiệt độ thấp)

Ở đây, trên đường cong nhiệt dung, đường kéo dài của đường cơ sở của đường cong nhiệt dung ở phía nhiệt độ cao từ T_g . Ở đây, đường thu được bằng cách khớp tuyến tính đường cơ sở của đường cong nhiệt dung trong khoảng từ $T_g+5^\circ\text{C}$ đến $T_g+15^\circ\text{C}$ bằng phương pháp bình phương tối thiểu được định nghĩa là đường kéo dài của đường cơ sở của đường cong nhiệt dung ở phía nhiệt độ cao từ T_g . Sự giao với đường tiếp tuyến ở điểm uốn (T_g) được xác định, trị số của điểm giao trên trục Y (nhiệt dung nghịch đảo) được đọc, và trị số này được định nghĩa là nhiệt dung phía nhiệt độ cao. Tiếp theo, đường kéo dài của đường cơ sở của đường cong nhiệt dung ở phía nhiệt độ thấp từ T_g được vẽ. Ở đây, đường thu được bằng cách khớp tuyến tính đường cơ sở của đường cong nhiệt dung trong khoảng từ $T_g-15^\circ\text{C}$ đến $T_g-5^\circ\text{C}$ bằng phương pháp bình phương tối thiểu được định nghĩa là đường kéo dài của đường cơ sở của đường cong nhiệt dung ở phía nhiệt độ thấp từ T_g . Sự giao với đường tiếp tuyến ở điểm uốn (T_g) được xác định, trị số của điểm giao trên trục Y (nhiệt dung nghịch đảo) được đọc, và trị số này được định nghĩa là nhiệt dung phía nhiệt độ thấp. Chênh lệch giữa các trị số nhiệt dung phía nhiệt độ cao và nhiệt dung phía nhiệt độ thấp được định nghĩa là chênh lệch nhiệt dung ΔC_p .

Trên đường cong nhiệt dung nghịch đảo, chuyển dịch đường cơ sở xung quanh T_g diễn ra mà không bị rối loạn, và điều này thể hiện rằng việc đo được thực hiện bình thường.

[Mức hồi phục entanpy]

Trong máy đo nhiệt lượng quét vi phân được điều chỉnh nhiệt độ (DSC) “Q100” (được sản xuất bởi TA Instruments Company), 5,0mg mẫu màng được lão hóa trong môi trường ở 30°C và độ ẩm tương đối 85% trong 672 giờ được xác định trọng lượng, và được cho vào trong chảo nhôm kín, việc đo được thực hiện ở tỷ lệ tăng nhiệt độ trung bình là $2,0^\circ\text{C/phút}$ và chu kỳ điều chỉnh là 60 giây theo chế độ chỉ dùng nhiệt MDSC (nhãn hiệu đã đăng ký) để thu được dòng nhiệt không nghịch đảo, và diện tích phần đỉnh xung quanh T_g trong dòng nhiệt không nghịch đảo được định nghĩa là mức hồi phục entanpy (J/g). Ở đây, khoảng nhiệt độ để xác định diện tích đỉnh được thiết lập trong khoảng giữa các điểm tại đó trị số vi phân của dòng nhiệt không nghịch đảo bằng không trước và sau đỉnh, tức là các điểm tại đó gradient của dòng không nghịch đảo bằng không. Các ví dụ đo được thể hiện trên Fig.4.

Trên dòng nhiệt nghịch đảo thu được bằng cách thực hiện việc đo theo cách giống như trong trường hợp dòng nhiệt không nghịch đảo nêu trên, sự dịch chuyển đường cơ sở xung quanh T_g diễn ra mà không bị rối loạn, và điều này thể hiện rằng việc đo dòng nhiệt không nghịch đảo được thực hiện bình thường.

[T_g]

Trong máy đo nhiệt lượng quét vi phân được điều chỉnh nhiệt độ (DSC) “Q100” (được sản xuất bởi TA Instruments Company), 5,0mg mẫu màng được lão hóa trong môi trường ở 30°C và độ ẩm tương đối 85% trong 672 giờ được xác định trọng lượng, và được cho vào trong chảo nhôm kín, việc đo được thực hiện ở tỷ lệ tăng nhiệt độ trung bình là 2,0°C/phút và chu kỳ điều chỉnh là 60 giây theo chế độ chỉ dùng nhiệt MDSC (nhãn hiệu đã đăng ký) để thu được dòng nhiệt nghịch đảo, và dòng nhiệt nghịch đảo này được đo. Đường tiếp tuyến được vẽ trước và sau điểm uốn trên dòng nhiệt nghịch đảo thu được, và nhiệt độ tại điểm giao giữa đường kéo dài của đường cơ sở dưới nhiệt độ chuyển hóa thủy tinh và đường tiếp tuyến thể hiện gradient tối đa trong phần chuyển hóa được định nghĩa là điểm chuyển hóa thủy tinh (T_g; °C).

[Độ bền kéo đứt]

Mẫu màng có hình dạng dải có kích cỡ 140 mm (theo chiều đo (chiều dọc của màng)) × 20 mm (theo chiều trục giao với chiều đo (chiều ngang của màng)) được tạo ra theo tiêu chuẩn JIS K7113. Trong máy kiểm tra sức căng toàn bộ “DSS-100” (được sản xuất bởi Shimadzu Corporation), mẫu kiểm tra được giữ bằng bàn kẹp ở mỗi đầu của cả hai đầu trên 20 mm (khoảng cách giữa các bàn kẹp là: 100 mm), việc kiểm tra sức căng được thực hiện trong điều kiện nhiệt độ môi trường là 23°C và tốc độ làm căng là 200 mm/phút, và độ bền (ứng suất) tại điểm kéo đứt được định nghĩa là độ bền kéo đứt (MPa).

[Độ bền xé rách góc vuông]

Màng được gắn với khung hình chữ nhật có độ dài đã định với màng được nối lỏng trước (tức là, màng được giữ bằng khung ở cả hai đầu). Màng này được làm co khoảng 10% theo chiều ngang bằng cách nhúng màng vào nước nóng ở 80°C trong khoảng 5 giây cho đến khi màng được nối lỏng này được chuyển thành trạng thái

căng (màng không còn được nói lỏng nữa). Theo tiêu chuẩn JIS K7128-3, mẫu kiểm tra có hình dạng như được thể hiện trên Fig.4 được cắt ra từ màng được co khoảng 10%. Mẫu kiểm tra được cắt ra từ màng sao cho khiến cho chiều dọc của màng trùng khớp với chiều xé. Tiếp theo, trong máy kiểm tra sức căng toàn bộ “AUTOGRAPH” (được sản xuất bởi Shimadzu Corporation), mẫu kiểm tra được giữ ở cả hai đầu (theo chiều ngang), việc kiểm tra sức căng được thực hiện trong điều kiện tốc độ làm căng là 200 mm/phút, và tải lượng tối đa được đo tại thời điểm khi màng được xé hoàn toàn theo chiều dọc. Tải lượng tối đa được chia cho độ dày của màng để tính độ bền xé rách góc vuông (N/mm) trên một đơn vị độ dày.

[Đặc tính hoàn thiện co sau quá trình lão hóa]

Các đầu của màng có khả năng co do nhiệt được hàn bằng dioxolan để thu được nhãn hình trụ có đường kính 7,4 cm và độ cao 3,3 cm (nhãn với hướng chu vi tương ứng với chiều co chính của màng có khả năng co do nhiệt). Nhãn này được lão hóa trong môi trường ở 30°C và độ ẩm tương đối 85% trong 672 giờ. Sau đó, khuôn hình trụ có đường kính 7 cm và độ cao 3 cm được điều chỉnh đến nhiệt độ bằng 40°C, và sau đó thu hồi nhãn hình trụ từ khuôn này như được thể hiện trên Fig.5, và không khí nóng được áp dụng ở 120°C (vận tốc không khí: 12 m/giây) trong 60 giây để làm co màng bằng nhiệt. Ở đây, tỷ lệ co yêu cầu (phần được gấp lại trong phần phía trên của khuôn) là khoảng 10%. Sau đó, nhãn đã được làm co được nhanh chóng lấy ra khỏi khuôn, và để yên ở nhiệt độ trong phòng là 25°C trong 10 phút. Đặc tính hoàn thiện co của nhãn được đánh giá bằng mắt theo năm bậc theo các tiêu chuẩn dưới đây.

5: đặc tính hoàn thiện tốt nhất (không có khuyết điểm)

4: đặc tính hoàn thiện tốt (một khuyết điểm)

3: hai khuyết điểm

2: ba đến năm khuyết điểm

1: nhiều khuyết điểm (sáu hoặc nhiều hơn)

Các khuyết điểm có nghĩa là các chỗ nhô lên, các nếp nhăn, sự co không đủ, sự gấp nếp đầu nhãn, sự tẩy trắng khi co, các dấu hiệu chìm và sự gợn sóng.

[Đặc tính mở bằng lỗ đục]

Các đầu của màng có khả năng co do nhiệt được hàn bằng dioxolan để thu được nhãn hình trụ được đục lỗ theo chiều trục giao với chiều co chính (nhãn với hướng chu vi tương ứng với chiều co chính của màng có khả năng co do nhiệt). Sự đục lỗ được thực hiện bằng cách cung cấp các lỗ dài 1 mm ở các khoảng cách 1 mm, và hai lỗ được tạo ra trên chiều rộng 22 mm và chiều dài 120 mm dọc theo chiều dọc (hướng độ cao) của nhãn. Phần tang của đồ chứa bằng polyetylen (đường kính tang: 160 mm) đã được điều chỉnh đến nhiệt độ 40°C được phủ bằng nhãn, và không khí nóng được áp dụng ở 120°C (vận tốc không khí: 12 m/giây) trong 60 giây để làm co nhãn bằng nhiệt. Sau đó, chai này được nạp 500ml nước, và được làm lạnh ở 5°C, và nhãn của chai được xé ra ở phần đục lỗ bằng ngón tay ngay sau khi chai được lấy ra khỏi tủ lạnh. Số lượng các chai mà nhãn được xé đẹp theo chiều dài dọc theo phần đục lỗ để tách nhãn ra khỏi chai, và tổng số mẫu (50) trừ đi số lượng các chai này được tính là tỷ lệ sai hỏng mở bằng lỗ đục (%).

[Độ mờ]

Độ mờ của màng được đo theo tiêu chuẩn JIS K7136 sử dụng máy đo độ mờ “500A” (do NIPPON DENSHOKU INDUSTRIES Co., Ltd. sản xuất). Việc đo được thực hiện hai lần, và trị số trung bình của nó được định nghĩa là độ mờ.

<Điều chế nguyên liệu polyeste>

Ví dụ tổng hợp 1

Trong tủ hấp thép không gỉ được cung cấp cánh khuấy, nhiệt kế và thiết bị làm nguội kiểu tuần hoàn một phần, 100% mol dimethyl terephthalat (DMT) làm thành phần axit dicarboxylic, và 100% mol etylen glycol (EG) làm thành phần rượu polyhydric được bổ sung theo cách sao cho tỷ lệ giữa etylen glycol và dimethyl terephthalat là 2,2 theo tỷ lệ mol, 0,05% mol (tính trên lượng thành phần axit) của kẽm axetat làm chất xúc tác trao đổi este, và 0,225% mol (tính trên lượng thành phần axit) của antimon trioxit làm chất xúc tác trùng ngưng được bổ sung, và phản ứng trao đổi este được thực hiện trong khi metanol được tạo ra được cất và lấy ra ngoài hệ thống. Sau đó, phản ứng trùng ngưng được thực hiện trong điều kiện áp suất giảm là 26,7 Pa ở 280°C để thu được polyeste A có độ nhớt thực là 0,75 dl/g. Thành phần của nó được thể hiện trên bảng 1.

Các ví dụ tổng hợp 2 đến 7

Các polyeste B đến G như được thể hiện trên bảng 1 thu được bằng cách sử dụng phương pháp giống như trong ví dụ tổng hợp 1. Trong quá trình sản xuất polyeste F, SiO₂ (SILYSIA 266 được sản xuất bởi FUJI SILYSIA CHEMICAL LTD.; cỡ hạt trung bình: 1,5 µm) được bổ sung vào làm chất làm trơn với tỷ lệ 7.000 ppm tính trên lượng polyeste. Trong bảng này, IPA là axit isophtalic, NPG là neopentyl glycol, CHDM là 1,4-xyclohexandimetanol, BD là 1,4-butandiol, ε-CL là ε-caprolacton, và DEG là dietylen glycol là sản phẩm phụ. Các polyeste B, C, D, E, F và G có độ nhớt thực lần lượt là B: 0,72 dl/g, C: 0,80 dl/g, D: 1,20 dl/g, E: 0,77 dl/g, F: 0,75 dl/g và G: 0,78 dl/g. Các polyeste này được tạo thành dạng vảy nếu thích hợp.

Bảng 1

Nguyên liệu polyeste	Thành phần nguyên liệu của polyeste (%mol)								Lượng chất làm trơn được bổ sung (ppm)
	Thành phần axit		Thành phần rượu						
	TPA	IPA	EG	BD	NPG	CHDM	DEG	ε-CL	
A	100	0	99	-	-	-	1	-	
B	100	0	68	-	30	-	2	-	
C	100	0	67	-	-	30	3	-	
D	100	0	-	100	-	-	-	-	
E	100	0	-	55	-	-	-	45	
F	100	0	99	-	-	-	1	-	7000
G	80	20	85	0	14	0	1	-	

Ví dụ 1

Các polyeste A, B, E và F được trộn với tỷ lệ khối lượng 5 : 75 : 15 : 5, và được cho vào máy đùn. Nhựa hỗn hợp được làm nóng chảy ở 280°C, đùn qua khuôn chữ T, và được cuốn xung quanh trục kim loại quay đã được làm nguội đến nhiệt độ bề mặt là 30°C để nhanh chóng được làm nguội, nhờ đó thu được màng chưa kéo có độ dày 450 µm. Màng chưa kéo này có nhiệt độ chuyển hóa thủy tinh (T_g) là 60°C.

Màng chưa kéo thu được được dẫn vào máy kéo theo chiều dọc có nhiều nhóm trục được sắp xếp thành chuỗi, tại đây màng chưa kéo được gia nhiệt trước đến nhiệt

độ của màng là 80°C bằng trục gia nhiệt trước, và sau đó được kéo ở tỷ lệ 4,1 theo chiều dọc bằng biện pháp tạo chênh lệch tốc độ quay giữa trục quay tốc độ thấp được đặt nhiệt độ bề mặt là 86°C và trục quay tốc độ cao được đặt nhiệt độ bề mặt là 86°C .

Màng ngay sau khi kéo theo chiều dọc được cho qua khoang gia nhiệt. Phần bên trong khoang gia nhiệt được gia nhiệt bằng thiết bị gia nhiệt bằng không khí nóng, và nhiệt độ được đặt là 95°C . Màng này được hồi phục khoảng 45% theo chiều dọc bằng biện pháp tạo chênh lệch tốc độ giữa các trục tại đầu vào và đầu ra của khoang gia nhiệt. Thời gian hồi phục là 0,6 giây.

Màng sau khi xử lý hồi phục được dẫn đến máy kéo theo chiều ngang (máy làm căng), và được cho xử lý nhiệt trung gian ở 123°C . Màng sau khi xử lý nhiệt trung gian được dẫn đến vùng trung gian thứ nhất, và được làm nguội tự nhiên bằng cách cho màng đi qua vùng này trong 1,0 giây. Trong vùng trung gian thứ nhất của máy làm căng, không khí nóng từ vùng xử lý nhiệt trung gian và không khí làm nguội từ vùng làm nguội được phong tỏa theo cách sao cho khi mẫu giấy dạng dải được treo lơ lửng trong khi màng không đi qua vùng trung gian, mẫu giấy được treo lơ lửng hướng xuống theo chiều hầu như thẳng đứng hoàn toàn. Khoảng cách giữa màng và tấm chắn được cung cấp giữa vùng xử lý nhiệt trung gian và vùng trung gian thứ nhất được điều chỉnh sao cho phần lớn nhất của lưu lượng đồng hành đi kèm với việc chạy màng được phong tỏa bằng tấm chắn trong quá trình chạy màng. Ngoài ra, khoảng cách giữa màng và tấm chắn được điều chỉnh sao cho phần lớn nhất của lưu lượng đồng hành đi kèm với việc chạy màng được phong tỏa bằng tấm chắn ở ranh giới giữa vùng trung gian thứ nhất và vùng làm nguội trong quá trình chạy màng.

Sau đó, màng sau khi làm nguội tự nhiên được dẫn đến vùng làm nguội, và được nhanh chóng làm nguội bằng cách thổi không khí ở nhiệt độ thấp cho đến khi màng có nhiệt độ bề mặt là 87°C . Màng được làm nguội tự nhiên lần nữa bằng cách cho màng đi qua vùng trung gian thứ hai trong 1,0 giây. Sau đó, tại vùng kéo theo chiều ngang, màng được gia nhiệt trước cho đến khi màng có nhiệt độ bề mặt là 86°C , và sau đó màng được kéo ở tỷ lệ 4,0 theo chiều ngang ở 86°C .

Màng sau khi kéo theo chiều ngang được dẫn đến vùng xử lý nhiệt cuối cùng, và trong vùng xử lý nhiệt cuối cùng này, màng được xử lý nhiệt ở 100°C , sau đó làm nguội, và được cuộn thành dạng trục với chiều rộng 500 mm trong khi cả hai phần

đầu của màng được cắt và loại bỏ. Theo cách này, màng được kéo lưỡng trục có độ dày 55 μm liên tục được sản xuất trên một độ dài đã định. Trong ví dụ này, tỷ lệ hồi phục trong quá trình xử lý nhiệt trung gian và trong quá trình xử lý nhiệt cuối cùng được đặt là 0%. Các đặc tính của màng thu được được đánh giá bằng các phương pháp nêu trên. Các điều kiện sản xuất được thể hiện trên bảng 2, và các kết quả đánh giá được thể hiện trên bảng 3. Tỷ lệ co thứ cấp được thể hiện trên Fig.1, nhiệt dung nghịch đảo thu được từ DSC điều chỉnh nhiệt độ được thể hiện trên Fig.2, và dòng nhiệt không nghịch đảo và dòng nhiệt nghịch đảo thu được từ DSC điều chỉnh nhiệt độ được thể hiện trên Fig.3. Đường cong không có dấu hiệu trên Fig.1, và đường cong không có dấu hiệu trên Fig.2 được kết hợp với ví dụ 1, và đường cong không có dấu hiệu và đường cong có dấu hiệu $\square$ trên Fig.3 lần lượt tương ứng với dòng nhiệt không nghịch đảo và dòng nhiệt nghịch đảo trong ví dụ 1. Trong dòng nhiệt không nghịch đảo, quan sát được đỉnh thu nhiệt rõ ràng, và điều này thể hiện rằng sự hồi phục entanpy diễn ra. Trên đường cong dòng nhiệt nghịch đảo và đường cong nhiệt dung nghịch đảo, đường cơ sở được chuyển dịch xung quanh T_g , và điều này thể hiện rằng phép đo DSC được thực hiện bình thường.

Ví dụ 2

Nguyên liệu polyeste tương tự như nguyên liệu trong ví dụ 1 được làm nóng chảy và đùn theo cách giống như trong ví dụ 1, và được kéo theo chiều dọc bằng phương pháp giống như phương pháp trong ví dụ 1. Màng được dẫn đến vùng xử lý nhiệt trung gian mà không thực hiện xử lý hồi phục theo chiều dọc đối với màng sau khi kéo theo chiều dọc. Màng được đem xử lý nhiệt trung gian ở 123°C, và được hồi phục đồng thời khoảng 30% theo chiều dọc. Sau đó, màng được kéo theo chiều ngang bằng phương pháp giống như trong ví dụ 1, và được hồi phục khoảng 25% theo chiều dọc của màng ở 100°C trong bước xử lý nhiệt cuối cùng. Do đó, tỷ lệ hồi phục theo chiều dọc của màng tổng cộng là 48%. Thu được màng được kéo lưỡng trục có độ rộng là 500 mm và độ dày là 55 μm . Các điều kiện sản xuất được thể hiện trên bảng 2, và các kết quả đánh giá được thể hiện trên bảng 3.

Ví dụ 3

Nguyên liệu polyeste tương tự như nguyên liệu trong ví dụ 1 được làm nóng chảy và đùn theo cách giống như trong ví dụ 1, và được kéo theo chiều dọc bằng

phương pháp giống như phương pháp trong ví dụ 1. Sau đó, thực hiện làm nguội tự nhiên, làm nguội cưỡng bức, kéo theo chiều ngang và xử lý nhiệt cuối cùng theo cách giống như trong ví dụ 1 ngoại trừ việc màng được hồi phục khoảng 50% theo chiều dọc của màng ở 95°C trong khoang gia nhiệt, và được hồi phục khoảng 20% trong quá trình xử lý nhiệt trung gian tiếp theo. Do đó, tỷ lệ hồi phục theo chiều dọc của màng tổng cộng là 60%. Thu được màng được kéo lưỡng trục có độ rộng là 500 mm và độ dày là 55 μm . Các điều kiện sản xuất được thể hiện trên bảng 2, và các kết quả đánh giá được thể hiện trên bảng 3.

Ví dụ 4

Nguyên liệu polyeste tương tự như nguyên liệu trong ví dụ 1 được làm nóng chảy và đùn theo cách giống như trong ví dụ 1, và được kéo theo chiều dọc bằng phương pháp giống như phương pháp trong ví dụ 1. Sau đó, ngoại trừ việc nhiệt độ trong bước xử lý nhiệt cuối cùng là 95°C, quy trình giống như trong ví dụ 1 được tiến hành để sản xuất liên tục màng được kéo lưỡng trục có độ rộng 500 mm và độ dày 55 μm . Các điều kiện sản xuất được thể hiện trên bảng 2, và các kết quả đánh giá được thể hiện trên bảng 3.

Ví dụ 5

Các polyeste B, E và F được trộn với tỷ lệ khối lượng 65 : 30 : 5, và được cho vào máy đùn. Nhựa hỗn hợp được làm nóng chảy và được đùn trong điều kiện giống như trong ví dụ 1 để tạo ra màng chưa được kéo. Màng chưa được kéo này có T_g là 55°C. Ngoại trừ việc đối với màng chưa được kéo, nhiệt độ của màng trong quá trình kéo theo chiều dọc là 80°C, nhiệt độ xử lý nhiệt trung gian là 140°C, nhiệt độ của màng trong vùng kéo theo chiều ngang là 83°C, quy trình giống như quy trình trong ví dụ 1 được tiến hành để sản xuất liên tục màng được kéo lưỡng trục có độ rộng 500 mm và độ dày 55 μm . Các điều kiện sản xuất được thể hiện trên bảng 2, và các kết quả đánh giá được thể hiện trên bảng 3.

Ví dụ 6

Các polyeste B, C, E và F được trộn với tỷ lệ khối lượng 18 : 62 : 15 : 5, và được cho vào máy đùn. Nhựa hỗn hợp được làm nóng chảy và đùn trong điều kiện giống như trong ví dụ 1 để tạo thành màng chưa được kéo có độ dày 450 μm . Màng

chưa được kéo có T_g là 61°C . Ngoài trừ việc đổi với màng chưa được kéo này, nhiệt độ xử lý nhiệt trung gian là 140°C , quy trình giống như trong ví dụ 1 được tiến hành để sản xuất liên tục màng được kéo lưỡng trục có độ rộng 500 mm và độ dày 55 μm . Các điều kiện sản xuất được thể hiện trên bảng 2, và các kết quả đánh giá được thể hiện trên bảng 3.

Ví dụ 7

Ngoại trừ việc tỷ lệ khối lượng của các polyeste A, C, E và F được thay đổi thành tỷ lệ khối lượng là 5 : 80 : 10 : 5, nhiệt độ xử lý nhiệt trung gian được thay đổi thành 140°C , và nhiệt độ xử lý nhiệt cuối cùng được thay đổi thành 110°C , quy trình tương tự như quy trình trong ví dụ 1 được tiến hành để sản xuất liên tục màng được kéo lưỡng trục có độ rộng 500 mm và độ dày 55 μm . Màng chưa được kéo có T_g là 61°C . Các điều kiện sản xuất là như được thể hiện trên bảng 2, và các kết quả đánh giá được thể hiện trên bảng 3.

Ví dụ 8

Ngoại trừ việc tỷ lệ khối lượng của các polyeste A, E, F và G được thay đổi thành tỷ lệ khối lượng là 5 : 15 : 5 : 75, quy trình giống như trong ví dụ 1 được tiến hành để sản xuất liên tục màng được kéo lưỡng trục có độ rộng 500 mm và độ dày 55 μm . Màng chưa được kéo có T_g là 59°C . Các điều kiện sản xuất là như được thể hiện trên bảng 2, và các kết quả đánh giá được thể hiện trên bảng 3.

Ví dụ 9

Nguyên liệu polyeste tương tự như nguyên liệu trong ví dụ 1 được làm nóng chảy và đùn theo cách giống như trong ví dụ 1, và được kéo theo chiều dọc và được hồi phục bằng phương pháp giống như phương pháp trong ví dụ 1. Sau đó, ngoại trừ việc màng sau khi xử lý hồi phục sau khi kéo theo chiều ngang có tỷ lệ kéo theo chiều ngang là 3,0, và được kéo theo chiều ngang ở nhiệt độ 90°C , quy trình giống như trong ví dụ 1 được tiến hành để thực hiện việc kéo theo chiều ngang, nhờ đó màng được kéo lưỡng trục có độ rộng 500 mm và độ dày 55 μm được sản xuất. Các điều kiện sản xuất được thể hiện trên bảng 2, và các kết quả đánh giá được thể hiện trên bảng 3.

Ví dụ 10

Nguyên liệu polyeste tương tự như nguyên liệu trong ví dụ 1 được làm nóng chảy và đùn theo cách giống như trong ví dụ 1, và được kéo theo chiều dọc và được hồi phục bằng phương pháp giống như phương pháp trong ví dụ 1 ngoại trừ việc tỷ lệ kéo theo chiều dọc là 3,5. Sau đó, ngoại trừ việc màng sau khi xử lý hồi phục sau khi kéo theo chiều dọc được kéo theo chiều ngang ở nhiệt độ 83°C, quy trình giống như trong ví dụ 9 được tiến hành để thực hiện việc kéo theo chiều ngang, nhờ đó màng được kéo lưỡng trục có độ rộng 500 mm và độ dày 55 μm được sản xuất. Các điều kiện sản xuất được thể hiện trên bảng 2, và các kết quả đánh giá được thể hiện trên bảng 3.

Ví dụ so sánh 1

Nguyên liệu polyeste tương tự như nguyên liệu trong ví dụ 6 được làm nóng chảy và đùn theo cách giống như trong ví dụ 6 với tốc độ xả của máy đùn được điều chỉnh sao cho màng chưa được kéo có độ dày là 220 μm . Cách khác, quy trình giống như quy trình trong ví dụ 6 được tiến hành để thu được màng chưa được kéo. Sau đó, màng này không được kéo theo chiều dọc, và được xử lý nhiệt trước đến 76°C, sau đó được kéo theo tỷ lệ 4,0 ở 67°C, được đưa vào bước xử lý nhiệt cuối cùng ở 76°C, sau đó được làm nguội, và được cuộn thành cuộn với chiều rộng 500 mm trong khi cả hai phần đầu của màng được cắt và loại bỏ. Theo cách này, màng được kéo đơn trục có độ dày 55 μm được liên tục tạo ra trên một chiều dài đã định. Các điều kiện sản xuất được thể hiện trên bảng 2, và các kết quả đánh giá được thể hiện trên bảng 3.

Ví dụ so sánh 2

Nguyên liệu polyeste tương tự như nguyên liệu trong ví dụ 1 được làm nóng chảy và đùn theo cách giống như trong ví dụ 1, và được kéo theo chiều dọc bằng phương pháp giống như phương pháp trong ví dụ 1. Sau đó, việc kéo theo chiều ngang được thực hiện bằng phương pháp giống như phương pháp trong các ví dụ, và ngoại trừ việc nhiệt độ trong bước xử lý nhiệt cuối cùng là 86°C, quy trình giống như trong ví dụ 1 được tiến hành để sản xuất liên tục màng được kéo lưỡng trục có độ rộng 500 mm và độ dày 55 μm . Các điều kiện sản xuất được thể hiện trên bảng 2, và các kết quả đánh giá được thể hiện trên bảng 3. Tỷ lệ co thứ cấp được thể hiện trên Fig.1, và nhiệt dung nghịch đảo thu được từ DSC điều chỉnh nhiệt độ được thể hiện trên Fig.2.

Đường cong với dấu hiệu ○ trên Fig.1, và đường cong với dấu hiệu ○ trên Fig.2 được kết hợp với ví dụ so sánh 2. Trên đường cong nhiệt dung nghịch đảo, đường cơ sở được chuyển dịch xung quanh T_g, và điều này thể hiện rằng phép đo DSC được thực hiện bình thường.

Ví dụ so sánh 3

Ngoại trừ việc tỷ lệ khối lượng của các polyeste A, B, D và F được thay đổi thành tỷ lệ khối lượng là 10 : 75 : 10 : 5, quy trình giống như trong ví dụ 1 được tiến hành để thu được màng chưa được kéo, và màng chưa được kéo này được kéo theo chiều dọc bằng phương pháp giống như phương pháp trong ví dụ 1. Màng chưa được kéo này có T_g là 70°C. Màng sau khi kéo theo chiều dọc này được cho qua khoang gia nhiệt ở nhiệt độ 105°C, nhờ đó màng được hồi phục khoảng 40% theo chiều dọc. Sau đó, ngoại trừ việc nhiệt độ xử lý nhiệt trung gian là 130°C, nhiệt độ làm nguội là 103°C, nhiệt độ kéo theo chiều ngang là 100°C, và nhiệt độ xử lý nhiệt cuối cùng 140°C, quy trình giống như quy trình trong ví dụ 1 được tiến hành để sản xuất màng được kéo lưỡng trục có độ rộng là 500 mm và độ dày là 55 μm. Các điều kiện sản xuất được thể hiện trên bảng 2, và các kết quả đánh giá được thể hiện trên bảng 3.

Ví dụ so sánh 4

Nguyên liệu polyeste tương tự như nguyên liệu trong ví dụ so sánh 3 được làm nóng chảy và đùn theo cách giống như trong ví dụ 1 với tốc độ xả của máy đùn được điều chỉnh sao cho màng chưa được kéo có độ dày là 220 μm. Cách khác, quy trình giống như quy trình trong ví dụ 1 được tiến hành để thu được màng chưa được kéo. Sau đó, màng này không được kéo theo chiều dọc, và được xử lý nhiệt trước đến 95°C, sau đó được kéo theo tỷ lệ 4,0 ở 90°C, được đưa vào bước xử lý nhiệt cuối cùng ở 91°C, sau đó được làm nguội, và được cuộn thành cuộn với chiều rộng 500 mm trong khi cả hai phần đầu của màng được cắt và loại bỏ. Theo cách này, màng được kéo đơn trục có độ dày 55 μm được liên tục tạo ra trên một chiều dài đã định. Các điều kiện sản xuất được thể hiện trên bảng 2, và các kết quả đánh giá được thể hiện trên bảng 3. Dòng nhiệt không nghịch đảo và dòng nhiệt nghịch đảo thu được từ DSC điều chỉnh nhiệt độ được thể hiện trên Fig.3. Đường cong với dấu hiệu ○ và đường cong với dấu hiệu Δ trên Fig.3 lần lượt tương ứng với dòng nhiệt không nghịch đảo và dòng nhiệt nghịch đảo, trong ví dụ so sánh 4. Trên đường cong dòng nhiệt không

ngịch đảo, quan sát được đỉnh thu nhiệt rõ ràng, và điều này thể hiện rằng sự hồi phục entanpy diễn ra. Trên đường cong dòng nhiệt nghịch đảo, đường cơ sở được chuyển dịch xung quanh T_g , và điều này thể hiện rằng phép đo DSC được thực hiện bình thường.

Bảng 2

	Ví dụ 1	Ví dụ 2	Ví dụ 3	Ví dụ 4	Ví dụ 5	Ví dụ 6	Ví dụ 7	Ví dụ 8	Ví dụ 9	Ví dụ 10	Ví dụ so sánh 1	Ví dụ so sánh 2	Ví dụ so sánh 3	Ví dụ so sánh 4
Thành phần nguyên liệu của màng	Polyeste A	5	5	5	-	-	5	5	5	5		5	10	10
	Polyeste B	75	75	75	65	18	-	-	75	75	18	75	75	75
	Polyeste C	-	-	-	-	62	80	-	-	-	62	-	-	-
	Polyeste D	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10	10
	Polyeste E	15	15	15	30	15	10	15	15	15	15	15	-	-
	Polyeste F	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	Polyeste G	0	0	0	0	0	0	75	0	0	0	0	0	0
Lượng thành phần vô định hình (%mol)		22,0	22,0	22,0	18,6	23,3	23,5	26,7	22,0	22,0	23,2	22,0	22,7	22,7
Lượng butandiol (%mol)		9,5	9,5	9,5	21,4	9,9	6,4	8,3	9,5	9,5	9,9	9,5	9,4	9,4
Lượng ε-caprolacton (%mol)		7,8	7,8	7,8	18,3	8,1	5,2	6,8	7,8	7,8	8,1	7,8	0,0	0,0
Lượng monome etylen glycol (%mol)		59,7	59,7	59,7	46,8	56,8	63,6	74,3	59,7	59,7	46,8	59,7	66,9	66,9
Nhiệt độ chuyển hóa thủy tinh Tg (°C)		60	60	60	55	61	61	59	60	60	61	60	70	70
Chất làm trơn	Đường kính hạt trung bình (μm)	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
	Lượng bổ sung (% khối lượng)	0,042	0,042	0,042	0,042	0,042	0,042	0,042	0,042	0,042	0,042	0,042	0,042	0,042
Kéo theo	Nhiệt độ kéo (°C)	86	86	86	86	86	86	86	86	86	-	86	86	-

chiều đọc	Tỷ lệ kéo	4,1	4,1	4,1	4,1	4,1	4,1	4,1	4,1	4,1	4,1	3,5	-	4,1	4,1	-
Hồi phục sau khi kéo theo chiều đọc	Nhiệt độ lò (°C)	95	95	95	95	95	95	95	95	95	95	95	-	105	-	-
	Tỷ lệ hồi phục (%)	45	0	50	45	45	45	45	45	45	45	45	-	40	-	-
Kéo theo chiều ngang	Xử lý nhiệt trung gian (gia nhiệt trước)	Nhiệt độ	123	123	140	140	140	140	140	123	123	123	76	123	130	95
		Tỷ lệ hồi phục (%)	0	30	20	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	Vùng làm nguội	Nhiệt độ	87	87	87	87	87	87	87	87	87	87	-	103	-	-
	Vùng kéo	Nhiệt độ	86	86	86	83	86	86	86	86	90	83	67	100	90	90
		Tỷ lệ	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	3,0	3,0	4,0	4,0	4,0	4,0
	Nhiệt độ	100	100	100	95	100	100	100	110	100	100	100	76	140	91	91
	Xử lý nhiệt cuối cùng	Tỷ lệ hồi phục (%)	0	25	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Bảng 3

	Ví dụ 1	Ví dụ 2	Ví dụ 3	Ví dụ 4	Ví dụ 5	Ví dụ 6	Ví dụ 7	Ví dụ 8	Ví dụ 9	Ví dụ 10	Ví dụ so sánh 1	Ví dụ so sánh 2	Ví dụ so sánh 3	Ví dụ so sánh 4
Mức co thứ cấp (%)	3,3	3,1	3,5	4,7	4,4	2,9	2,2	3,6	2,5	3,0	5,8	6,3	1,8	5,1
Mức co do nước nóng ở 70°C (%)	14,9	15,3	17,6	23,0	22,5	13,1	10,1	19,5	10,4	13,2	44,0	43,0	6,2	28,1
Mức co do nước nóng ở 70°C (%)	0,1	2,6	-0,7	0,2	2,8	-0,1	-0,3	1,3	0,0	-0,6	-0,8	2,0	0,1	-2,8
Chênh lệch nhiệt dung xung quanh Tg [ΔC _p] (J/g · °C)	0,16	0,19	0,18	0,22	0,24	0,15	0,12	0,18	0,13	0,18	0,32	0,25	0,10	0,27
Tỷ lệ hấp thụ	0,44	0,51	0,40	0,48	0,48	0,51	0,51	0,40	0,45	0,38	0,15	0,59	0,60	0,12
	0,70	0,74	0,73	0,74	0,63	0,69	0,71	0,68	0,52	0,55	0,70	0,62	0,84	0,93
Mức co do nước nóng ở 70°C sau	15,3	15,5	17,9	22,9	22,7	13,0	7,7	19,9	9,3	12,5	42,2	41,3	6,3	13,4

[illegible]

Màng có khả năng co do nhiệt trong mỗi ví dụ trong số các ví dụ theo sáng chế là màng được kéo lưỡng trục được sản xuất bằng cách cho qua bước hồi phục đã định với butandiol và ϵ -caprolacton được sử dụng với lượng đã định. Màng có khả năng co do nhiệt thể hiện sự co thứ cấp nhỏ, và sự hư hại nhỏ đối với đặc tính co do nhiệt trong quá trình lão hóa, và có đặc tính hoàn thiện co của nhãn là tuyệt vời sau quá trình lão hóa.

Trong các ví dụ so sánh 1, 2 và 4, nhiệt độ hóa rắn nhiệt là thấp, và do đó màng có tỷ lệ co thứ cấp cao là 5,8%, dẫn đến đặc tính hoàn thiện co kém. Cụ thể là, trong các ví dụ so sánh 1 và 4, các chuỗi phân tử không được định hướng theo chiều dọc, và do đó tỷ lệ hấp thụ và độ bền kéo đứt theo chiều dọc không thỏa mãn các yêu cầu được thể hiện rõ trong sáng chế. Cụ thể là, trong ví dụ so sánh 4, vì ϵ -caprolacton không được sử dụng, và việc kéo theo chiều dọc và hồi phục theo chiều dọc không được thực hiện, nên tỷ lệ hấp thụ theo chiều ngang là rất cao, do đó đặc tính co do nhiệt trong quá trình lão hóa bị hư hại đáng kể, dẫn đến đặc tính hoàn thiện co của nhãn là kém sau quá trình lão hóa.

Mặt khác, màng có khả năng co do nhiệt trong ví dụ so sánh 3 được sản xuất bằng cách cho qua bước kéo lưỡng trục và bước hồi phục với việc sử dụng ϵ -caprolacton, và ví dụ này có nhiệt độ hóa rắn nhiệt rất cao là 140°C . Trong ví dụ này, nhiệt độ hóa rắn nhiệt vượt quá $T_g+60^{\circ}\text{C}$, và do đó thậm chí trước khi lão hóa, tỷ lệ co theo chiều ngang ở 70°C là bằng hoặc nhỏ hơn 10%, dẫn đến đặc tính hoàn thiện co kém.

Khả năng ứng dụng trong công nghiệp

Màng trên cơ sở polyeste có khả năng co do nhiệt theo sáng chế có các đặc tính tuyệt vời như nêu trên, và do đó có thể được sử dụng một cách thích hợp cho nhãn của chai, v.v.. Bao gói như chai thu được cùng với việc sử dụng màng trên cơ sở polyeste có khả năng co do nhiệt theo sáng chế làm nhãn có hình thức đẹp.

Danh sách các ký hiệu chỉ dẫn

1: Đường tiếp tuyến tại điểm uốn (T_g)

2: Đường kéo dài của đường cơ sở của đường cong nhiệt dung ở phía nhiệt độ cao từ T_g

30006

3: Đường kéo dài của đường cơ sở của đường cong nhiệt dung ở phía nhiệt độ thấp từ T_g

F: Màng

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Màng trên cơ sở polyeste có khả năng co do nhiệt chứa các đơn vị etylen terephthalat, các đơn vị cấu thành thu được từ ít nhất một monome mà tạo ra thành phần vô định hình và các đơn vị cấu thành thu được từ butandiol,

trong đó lượng các đơn vị cấu thành thu được từ ít nhất một monome mà tạo ra thành phần vô định hình là bằng hoặc lớn hơn 18% mol và lượng các đơn vị cấu thành thu được từ butandiol là từ 1 đến 25% mol tính trên 100% mol của tất cả các thành phần nhựa polyeste,

trong đó màng trên cơ sở polyeste có khả năng co do nhiệt thỏa mãn các điều kiện từ (1) đến (3) dưới đây:

(1) tỷ lệ co thứ cấp của màng là bằng hoặc lớn hơn 2% và bằng hoặc nhỏ hơn 5% khi màng này được làm nguội xuống 25°C từ 100°C sau khi được làm co sơ cấp trong khoang được giữ ở 100°C trước đó;

(2) tỷ lệ co do nhiệt từ nước nóng của màng theo chiều ngang là bằng hoặc lớn hơn 10% và bằng hoặc nhỏ hơn 30% khi màng được nhúng vào trong nước nóng ở 70°C trong 10 giây sau khi được lão hóa trong môi trường ở 30°C và độ ẩm tương đối 85% trong 672 giờ; và

(3) chênh lệch nhiệt dung nghịch đảo trước và sau nhiệt độ chuyển hóa thủy tinh của màng là bằng hoặc lớn hơn 0,12 J/g. °C và bằng hoặc nhỏ hơn 0,25 J/g. °C khi chênh lệch nhiệt dung nghịch đảo được đo bằng phương pháp nhiệt lượng quét vi sai (DSC – Differential Scanning Calorimetry) điều chỉnh nhiệt độ.

2. Màng trên cơ sở polyeste có khả năng co do nhiệt theo điểm 1,

trong đó màng này còn chứa các đơn vị cấu thành thu được từ ϵ -caprolacton và các đơn vị cấu thành thu được từ ít nhất một monome mà tạo thành thành phần vô định hình, ngoài các đơn vị cấu thành thu được từ butandiol và ϵ -caprolacton,

trong đó lượng các đơn vị cấu thành thu được từ ϵ -caprolacton là từ 1 đến 25% mol và lượng các đơn vị cấu thành thu được từ ít nhất một monome mà tạo thành thành phần vô định hình, ngoài các đơn vị cấu thành thu được từ butandiol và ϵ -caprolacton là bằng hoặc lớn hơn 18% mol tính trên 100% mol của tất cả các thành phần nhựa polyeste.

3. Màng trên cơ sở polyeste có khả năng co do nhiệt theo điểm 2,

trong đó tỷ lệ co do nhiệt từ nước nóng của màng theo chiều dọc là bằng hoặc lớn hơn -1% và bằng hoặc nhỏ hơn 5% khi màng được nhúng vào trong nước nóng ở 70°C trong 10 giây.

4. Màng trên cơ sở polyeste có khả năng co do nhiệt theo điểm 3,

trong đó tỷ lệ $A1/A2$ (tỷ lệ hấp thụ) của mức hấp thụ $A1$ tại 1340 cm^{-1} với mức hấp thụ $A2$ tại 1410 cm^{-1} khi mỗi mức hấp thụ được đo bằng phương pháp phản xạ toàn phần suy giảm – quang phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (ATR-FTIR: Attenuated Total Reflection – Fourier-transform infrared spectroscopy) phân cực là bằng hoặc lớn hơn 0,5 và bằng hoặc nhỏ hơn 0,75 theo chiều ngang và bằng hoặc lớn hơn 0,35 và bằng hoặc nhỏ hơn 0,55 theo chiều dọc.

5. Màng trên cơ sở polyeste có khả năng co do nhiệt theo điểm 4,

trong đó độ bền kéo đứt theo chiều dọc là bằng hoặc lớn hơn 80 MPa và bằng hoặc nhỏ hơn 200 MPa.

6. Màng trên cơ sở polyeste có khả năng co do nhiệt theo điểm 5,

trong đó độ bền xé rách góc vuông trên mỗi đơn vị độ dày theo chiều dọc của màng là bằng hoặc lớn hơn 180 N/mm và bằng hoặc nhỏ hơn 330 N/mm sau khi màng này được co khoảng 10% theo chiều ngang trong nước nóng ở 80°C.

7. Bao gói thu được bằng cách bao phủ ít nhất một phần của mặt ngoài của sản phẩm được bao gói bằng màng có khả năng co do nhiệt theo điểm 6, và sau đó làm co bằng nhiệt màng có khả năng co do nhiệt này.

8. Màng trên cơ sở polyeste có khả năng co do nhiệt theo điểm 1,

trong đó tỷ lệ co do nhiệt từ nước nóng của màng theo chiều dọc là bằng hoặc lớn hơn -1% và bằng hoặc nhỏ hơn 5% khi màng được nhúng vào trong nước nóng ở 70°C trong 10 giây.

9. Màng trên cơ sở polyeste có khả năng co do nhiệt theo điểm 1,

trong đó tỷ lệ $A1/A2$ (tỷ lệ hấp thụ) của mức hấp thụ $A1$ tại 1340 cm^{-1} với mức hấp thụ $A2$ tại 1410 cm^{-1} khi mỗi mức hấp thụ được đo bằng phương pháp ATR-FTIR phân cực là bằng hoặc lớn hơn 0,5 và bằng hoặc nhỏ hơn 0,75 theo chiều ngang và

bằng hoặc lớn hơn 0,35 và bằng hoặc nhỏ hơn 0,55 theo chiều dọc.

10. Màng trên cơ sở polyeste có khả năng co do nhiệt theo điểm 1,

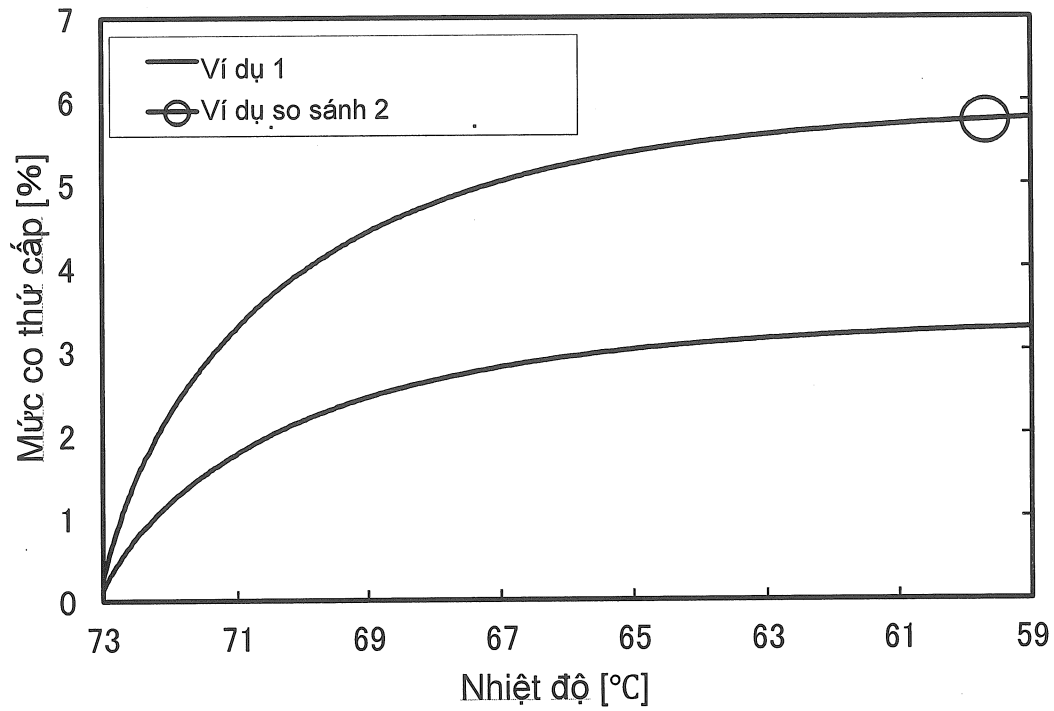
trong đó độ bền kéo đứt theo chiều dọc là bằng hoặc lớn hơn 80 MPa và bằng hoặc nhỏ hơn 200 MPa.

11. Màng trên cơ sở polyeste có khả năng co do nhiệt theo điểm 1,

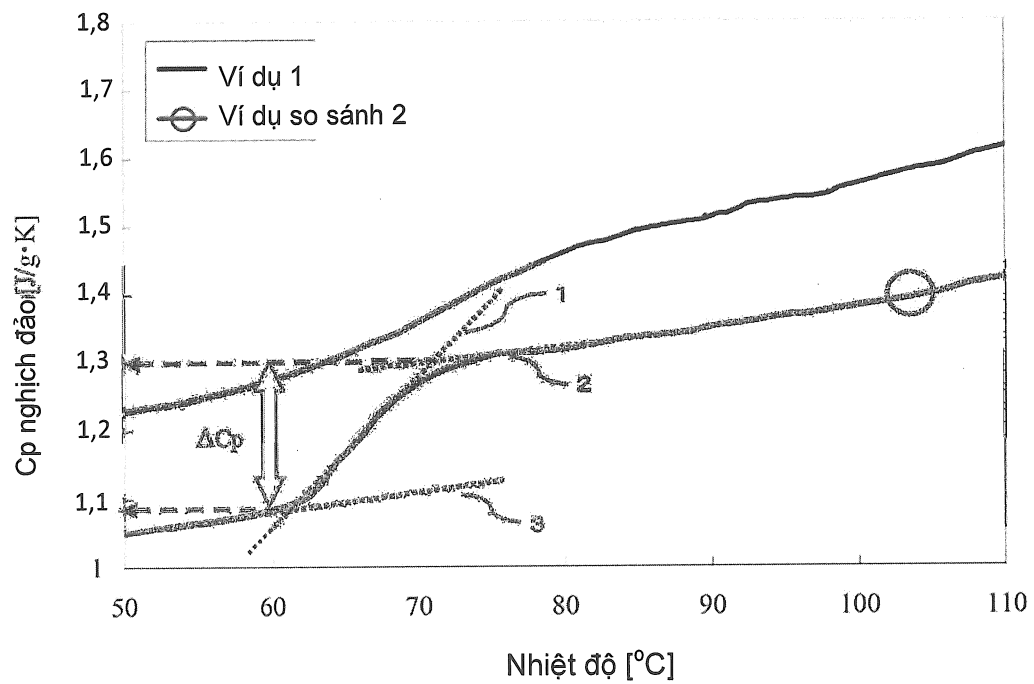
trong đó độ bền xé rách góc vuông trên mỗi đơn vị độ dày theo chiều dọc của màng là bằng hoặc lớn hơn 180 N/mm và bằng hoặc nhỏ hơn 330 N/mm sau khi màng này được co khoảng 10% theo chiều ngang trong nước nóng ở 80°C.

12. Bao gói thu được bằng cách bao phủ ít nhất một phần của mặt ngoài của sản phẩm được bao gói bằng màng có khả năng co do nhiệt theo điểm 1, và sau đó làm co bằng nhiệt màng có khả năng co do nhiệt này.

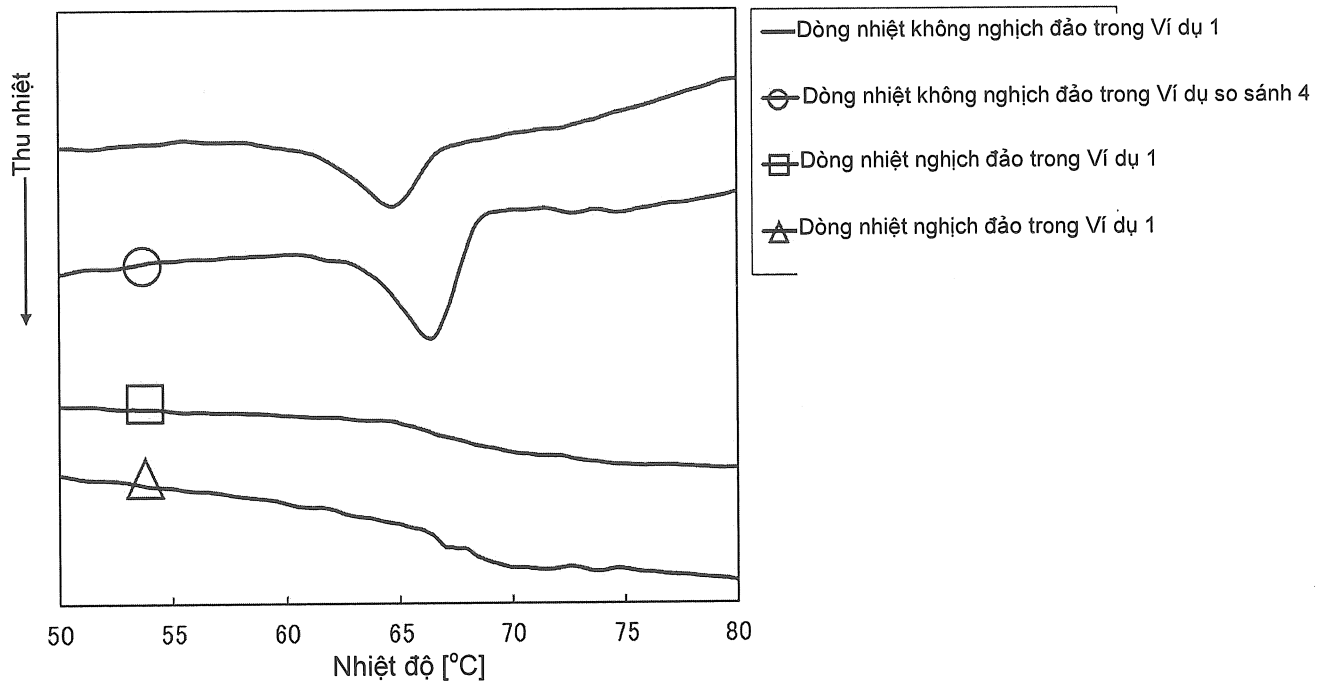
[Fig.1]



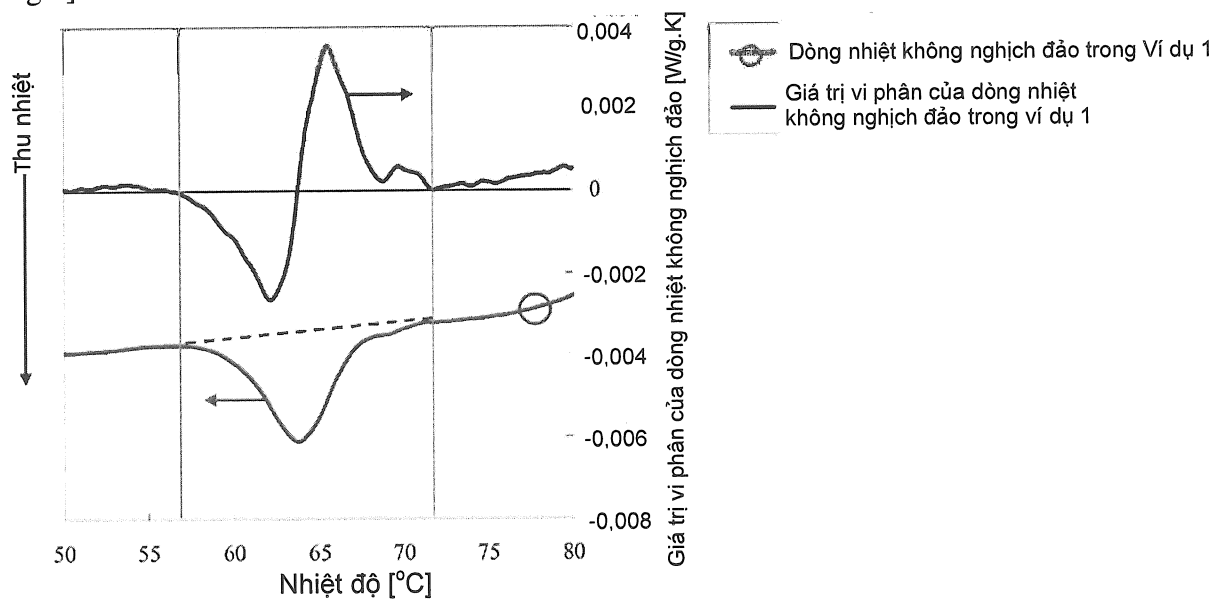
[Fig.2]



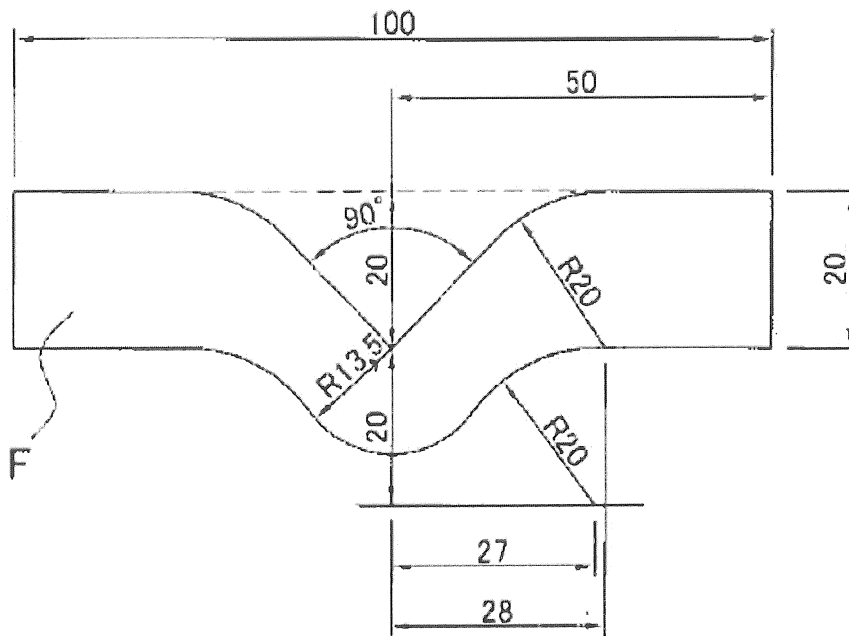
[Fig.3]



[Fig.4]



[Fig.5]



[Fig.6]

