



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I807110 B

(45)公告日：中華民國 112 (2023) 年 07 月 01 日

(21)申請案號：108136208 (22)申請日：中華民國 108 (2019) 年 10 月 07 日

(51)Int. Cl. : **C08G63/183 (2006.01)** **C08J5/18 (2006.01)**
G09F3/04 (2006.01) **B65D25/34 (2006.01)**
B65D65/02 (2006.01)

(30)優先權：2018/10/16 日本 2018-194894

(71)申請人：日商東洋紡股份有限公司(日本) TOYOBO CO., LTD. (JP)
日本

(72)發明人：中川悟 NAKAGAWA, SATORU (JP)；魚谷耕輔 UOTANI, KOSUKE (JP)；大橋英人 OHASHI, HIDETO (JP)；春田雅幸 HARUTA, MASAYUKI (JP)；石丸慎太郎 ISHIMARU, SHINTARO (JP)

(74)代理人：周良吉；周良謀

(56)參考文獻：
TW 201516072A CN 101817918A

審查人員：王嘉薇

申請專利範圍項數：4 項 圖式數：0 共 44 頁

(54)名稱

熱收縮性薄膜用聚酯樹脂、熱收縮性薄膜、熱收縮性標籤、以及包裝體

(57)摘要

本發明提供一種熱收縮性薄膜用聚酯樹脂，可降低熱收縮性薄膜的薄膜製造成本，並確保薄膜製膜性及薄膜強度。本發明揭示一種聚酯樹脂，在全部聚酯樹脂成分中，將二羧酸成分之主成分設為對苯二甲酸，二醇成分之主成分設為乙二醇，令全部二醇成分為 100 莫耳%時，含有 18 ~ 32 莫耳%之新戊二醇、7 ~ 15 莫耳%之二乙二醇，且(i)聚酯樹脂之極限黏度(IV)為 0.65dl/g 以上且未達 0.70dl/g；(ii)聚酯樹脂之羧基末端基濃度(AV)為 8 ~ 25eq/t；(iii)聚酯樹脂之 L*a*b*表色系中之色度 b 值為 1.0 ~ 8.0；聚酯樹脂中含有鋁原子及磷原子，聚酯樹脂中之鋁原子之含量為 15 ~ 40ppm，聚酯樹脂中之磷原子相對於鋁原子之莫耳比為 1.8 ~ 2.6。

The present invention aims to provide a polyester resin for heat-shrinkable film which can reduce a production cost of the film while which can ensure a film-forming property and a film strength. According to the present invention, there is provided a polyester resin which contains terephthalic acid as a main component of a dicarboxylic acid component, contains ethylene glycol as a main component of a diol component, and contains from 18 to 32% by mol of neopentyl glycol and from 7 to 15% by mol of diethylene glycol when a total amount of the whole diol component in total polyester resin components is taken as 100% by mol, characterized in that (i) the polyester resin has an intrinsic viscosity (IV) of not less than 0.65 to less than 0.70 dl/g, (ii) the polyester resin has a carboxyl end group concentration (AV) of from 8 to 25 eq/t, and (iii) the polyester resin has a color b value of from 1.0 to 8.0 in an L*a*b* color system, that the polyester resin contains aluminum atom and phosphorus atom, wherein a content of aluminum atom in the polyester resin is from 15 to 40 ppm, and wherein a molar ratio of phosphorus atom to aluminum atom in the polyester resin is from 1.8 to 2.6.



I807110

【發明摘要】

【中文發明名稱】 熱收縮性薄膜用聚酯樹脂、熱收縮性薄膜、熱收縮性標籤、以及包裝體

【英文發明名稱】 POLYESTER RESIN FOR THERMOSHRINKABLE FILM, THERMOSHRINKABLE FILM, THERMOSHRINKABLE LABEL, AND PACKAGE

【中文】

本發明提供一種熱收縮性薄膜用聚酯樹脂，可降低熱收縮性薄膜的薄膜製造成本，並確保薄膜製膜性及薄膜強度。本發明揭示一種聚酯樹脂，在全部聚酯樹脂成分中，將二羧酸成分之主成分設為對苯二甲酸，二醇成分之主成分設為乙二醇，令全部二醇成分為100莫耳%時，含有18~32莫耳%之新戊二醇、7~15莫耳%之二乙二醇，且(i)聚酯樹脂之極限黏度(IV)為0.65dl/g以上且未達0.70dl/g；(ii)聚酯樹脂之羧基末端基濃度(AV)為8~25eq/t；(iii)聚酯樹脂之L*a*b*表色系中之色度b值為1.0~8.0；聚酯樹脂中含有鋁原子及磷原子，聚酯樹脂中之鋁原子之含量為15~40ppm，聚酯樹脂中之磷原子相對於鋁原子之莫耳比為1.8~2.6。

【英文】

The present invention aims to provide a polyester resin for heat-shrinkable film which can reduce a production cost of the film while which can ensure a film-forming property and a film strength. According to the present invention, there is provided a polyester resin which contains terephthalic acid as a main component of a dicarboxylic

acid component, contains ethylene glycol as a main component of a diol component, and contains from 18 to 32% by mol of neopentyl glycol and from 7 to 15% by mol of diethylene glycol when a total amount of the whole diol component in total polyester resin components is taken as 100% by mol, characterized in that (i) the polyester resin has an intrinsic viscosity (IV) of not less than 0.65 to less than 0.70 dl/g, (ii) the polyester resin has a carboxyl end group concentration (AV) of from 8 to 25 eq/t, and (iii) the polyester resin has a color b value of from 1.0 to 8.0 in an L*a*b color system, that the polyester resin contains aluminum atom and phosphorus atom, wherein a content of aluminum atom in the polyester resin is from 15 to 40 ppm, and wherein a molar ratio of phosphorus atom to aluminum atom in the polyester resin is from 1.8 to 2.6.

【指定代表圖】 無

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】 熱收縮性薄膜用聚酯樹脂、熱收縮性薄膜、熱收縮性標籤、以及包裝體

【英文發明名稱】 POLYESTER RESIN FOR THERMOSHRINKABLE FILM, THERMOSHRINKABLE FILM, THERMOSHRINKABLE LABEL, AND PACKAGE

【技術領域】

【0001】

本發明關於適合於熱收縮性標籤用途且再利用性優異的熱收縮性聚酯樹脂、使用了該熱收縮性聚酯樹脂的熱收縮性薄膜、熱收縮性標籤、及包裝體。

【先前技術】

【0002】

近年來，耐熱性高、焚燒容易、耐溶劑性優異的聚酯系熱收縮性薄膜，作為收縮標籤已廣泛利用在兼具玻璃瓶或塑膠瓶等之保護與商品表示之功能的標籤包裝、蓋密封、組裝包裝(assembly packaging)等用途，伴隨PET(聚對苯二甲酸乙二醇酯)瓶容器等的增多，使用量有增加的傾向。

【0003】

到目前為止，就熱收縮性聚酯系薄膜而言，廣泛利用於寬度方向大幅收縮者。又，為了使最終收縮性(shrinking finish property)良好，已知也有使非收縮方

向即長邊方向的收縮率成為負值的情形(所謂的藉由加熱而伸長)(參照專利文獻1)。

【0004】

熱收縮性聚酯系薄膜中，有人提出提高收縮率以能因應各種容器者(參照專利文獻2、3)。但是，提高收縮率的話，存在於常溫保存後(熟化後)自然收縮率變高的問題、於70°C測定時之熱水收縮率降低的問題。專利文獻2中係採用進行雙軸延伸的生產方法，並藉由實施雙軸配向與縱向延伸後之冷卻強化以使自然收縮率改善，但並未考慮於70°C測定時之熟化前後的熱水收縮率。專利文獻3中欲改善自然收縮率，但關於自然收縮率之改善的技術知識尚不明。又，並未考慮70°C之收縮率之熟化前後的值。70°C之收縮率的降低大的話，存在收縮時之初始收縮率不同，最終收縮性變差的問題。特別是使用熱傳導係數低之熱風的收縮裝置中，因熱風導致初始收縮率不同的話，會發生完成時之收縮不足、標籤變形，而不佳。

【0005】

就如此之問題的解決方法，有人提出一種薄膜用共聚聚酯原料，係將二羧酸成分之主成分設為對苯二甲酸，二醇成分之主成分設為乙二醇，含有特定量的新戊二醇、二乙二醇，並將原料之極限黏度及熔融黏度規定在特定範圍內(參照專利文獻4)。該共聚聚酯原料可減少薄膜形成時之自然收縮率、於70°C測定時之熱水收縮率的問題，但相較於PET，分解反應容易進行，耐熱性差，故關於再利用性有改善的餘地。

【0006】

為了解決專利文獻4的問題，申請人在使用將二醇成分之主成分設為乙二醇，且含有特定量之新戊二醇與二乙二醇之由特定組成構成的共聚聚酯樹脂時，藉由不只提高極限黏度，亦將羧基末端濃度、色度b值設定為特定範圍內，而提出了薄膜特性與再利用性之兩者優異的熱收縮性薄膜用聚酯樹脂(參照專利文獻5)。

【0007】

但是，專利文獻5中提出之樹脂，係將極限黏度設定為高值，故樹脂擠壓時之背壓變高而無法提高薄膜的製膜速度，其結果無法降低薄膜製造成本。為了解決該問題，而簡單地降低樹脂之極限黏度的話，由於樹脂的熱穩定性、熱氧化穩定性低，薄膜製膜時之樹脂的加熱導致樹脂劣化，薄膜製膜時極限黏度會大幅降低，其結果獲得之薄膜之極限黏度也會大幅降低，存在薄膜製膜時發生垂伸(draw down)而無法製膜，或薄膜強度變弱的問題。故，專利文獻5的技術難以兼顧薄膜製造成本的降低與薄膜製膜性及薄膜強度的確保。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0008】

[專利文獻1]日本特公平5-33895號公報

[專利文獻2]日本專利第4411556號公報

[專利文獻3]日本專利第5249997號公報

[專利文獻4]日本特願2017-024183號

[專利文獻5]PCT/JP2018/015652

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0009】

本發明係為了解決該等習知技術的問題而成，目的在於提供一種熱收縮性薄膜用聚酯樹脂，其可提供適合於熱收縮性標籤用途之薄膜特性(在主收縮方向具有高熱收縮率，且即使熟化，自然收縮率、收縮率的變化亦小)，且再利用性亦優異；並旨在提供使用了該熱收縮性薄膜用聚酯樹脂的熱收縮性薄膜、熱收縮性標籤、及包裝體。又，本發明之目的係為了解決專利文獻5的問題，而提出兼顧薄膜製造成本的降低與薄膜製膜性及薄膜強度的確保者。

[解決課題之手段]

【0010】

本案發明人等為了達成該等目的，特別針對解決專利文獻5之發明之問題的手段進行了努力研究。首先，對專利文獻5之發明中為了提高薄膜之製膜速度而簡單地降低樹脂之極限黏度時，薄膜之極限黏度大幅降低的理由進行探討，吾等認為專利文獻5之發明中，由於樹脂的熱穩定性、熱氧化穩定性低，故因薄膜製膜時之樹脂的加熱導致樹脂劣化，從而薄膜之極限黏度大幅降低。然後，本案發明人等為了改善樹脂的熱穩定性、熱氧化穩定性，而想到變更樹脂之聚合所使用之觸媒的種類。另外，吾等發現使用鋁化合物與磷化合物之組合來替代專利文獻5中作為聚合觸媒使用的銻化合物的話，可改善樹脂的熱穩定性、熱氧化穩定性，且作為聚合觸媒之活性亦優異，因此，即使為了提高薄膜製膜速度而降低樹脂之極限黏度，獲得之薄膜之極限黏度亦不會大幅降低，藉此，薄膜製膜性、薄膜強度不會產生問題，可降低薄膜製造成本。

【0011】

本發明係基於上述發現而完成，並具有下列(1)~(4)之構成。

(1)一種熱收縮性薄膜用聚酯樹脂，係在全部聚酯樹脂成分中，將二羧酸成分之主成分設為對苯二甲酸，二醇成分之主成分設為乙二醇，並令全部二醇成分為100莫耳%時，含有18~32莫耳%之新戊二醇、7~15莫耳%之二乙二醇的聚酯樹脂，

其特徵為滿足下列(i)~(iv)。

(i)聚酯樹脂之極限黏度(IV)為0.65dl/g以上且未達0.70dl/g。

(ii)聚酯樹脂之羧基末端基濃度(AV)為8~25eq/t。

(iii)聚酯樹脂之L*a*b*表色系中之色度b值為1.0~8.0。

(iv)聚酯樹脂中含有鋁原子及磷原子，聚酯樹脂中之鋁原子之含量為15~40ppm，聚酯樹脂中之磷原子相對於鋁原子之莫耳比為1.8~2.6。

(2)一種熱收縮性薄膜，含有如(1)記載之熱收縮性薄膜用聚酯樹脂。

(3)一種熱收縮性標籤，使用了如(2)記載之熱收縮性薄膜。

(4)一種包裝體，係將如(3)記載之熱收縮性標籤被覆於包裝體之外周之至少一部分並使其熱收縮而成。

[發明之效果]

【0012】

本發明之熱收縮性薄膜用聚酯樹脂，係使用由特定組成構成之聚酯樹脂，且將極限黏度與羧基末端基濃度控制在特定範圍內，不僅如此，還使用鋁化合物與磷化合物而非銻化合物作為聚合觸媒，另外，以特定比例使用鋁化合物與磷化合物，故即使為了提高薄膜製膜速度而降低樹脂之極限黏度，獲得之薄膜

之極限黏度亦不會大幅降低，藉此，可確保薄膜製膜性及薄膜強度，並降低薄膜製造成本。

【0013】

又，經以由本發明之熱收縮性薄膜獲得之標籤進行包裝的包裝體，可具有美麗的外觀。

【實施方式】

【0014】

以下，針對本發明之熱收縮性薄膜及其所使用之聚酯樹脂進行詳細地說明。此外，熱收縮性薄膜之製造方法於後詳述，但熱收縮性薄膜通常藉由使用輥等進行搬送、延伸而獲得。此時，薄膜的搬送方向稱為長邊方向，與前述長邊方向垂直的方向稱為薄膜寬度方向。故，以下所示之熱收縮性薄膜的寬度方向係指相對於輥捲出方向為垂直的方向，薄膜長邊方向係指與輥之捲出方向平行的方向。

【0015】

作為用以獲得更高收縮之薄膜的方法之一，有增加薄膜中構成會成為非晶成分之單元之單體成分(以下，簡稱為非晶成分)量的方式。以習知的橫向單軸延伸法獲得之薄膜，藉由增加非晶分量，可觀察到收縮率相應地增加。但是，單純增加非晶分量的話，雖可成為高收縮，但發現會因熟化而導致發生自然收縮率的增加、於約70°C之低溫測定之收縮率降低等的不良情況。又，發現增加非晶分量的話，厚度不均會惡化，有損薄膜製品輥的外觀。於是，本案發明人等著眼於二乙二醇(以下，亦簡稱為「DEG」)。

【0016】

二乙二醇變多的話，耐熱性變差，進行熔融擠壓而異物的噴吐會增加，故到目前為止並未積極使用。但本案發明人等發現使用二乙二醇作為聚酯樹脂之構成單元的話，薄膜延伸時之延伸應力降低，進而可抑制熟化後之於約70°C之低溫測定之收縮率的降低。

【0017】

本發明之熱收縮性薄膜用聚酯樹脂，係以對苯二甲酸乙二醇酯單元作為主成分者，具體而言，係在全部樹脂成分中，使用對苯二甲酸作為二羧酸成分之主成分，並使用乙二醇作為二醇成分之主成分。此處，二羧酸成分或二醇成分中，主成分係指為各成分中之50莫耳%以上。更佳為60莫耳%以上，尤佳為70莫耳%以上。

【0018】

作為構成本發明之聚酯樹脂的對苯二甲酸以外之其他二羧酸成分，可列舉：間苯二甲酸、鄰苯二甲酸、2,6-萘二羧酸等芳香族二羧酸；己二酸、壬二酸、癸二酸、癸烷二羧酸等脂肪族二羧酸；及1,4-環己烷二羧酸等脂環族二羧酸等。本發明中，宜不含對苯二甲酸以外之其他二羧酸成分。

【0019】

此處，針對上述「會成為非晶質成分」之用語的解釋進行詳細說明。「非晶性聚合物」，具體而言係指利用DSC(差示掃描熱量分析裝置)進行測定時不具有因熔解所致之吸熱峰部的情形。非晶性聚合物係實質上不進行結晶化，不會成為結晶狀態，或即使結晶化，結晶化度亦極低者。又，「結晶性聚合物」，係指並非上述「非晶性聚合物」，亦即，係指利用DSC差示掃描熱量分析裝置

進行測定時具有因熔解所致之吸熱峰部的情形。就結晶性聚合物而言，係聚合物升溫的話會結晶化的具有可結晶化之性質者，或已經結晶化者。

【0020】

一般而言，關於鍵結有多個單體單元之狀態的聚合物，當具有聚合物之立體規則性低，聚合物之對稱性差，聚合物之側鏈大，聚合物之分支多，聚合物彼此之分子間凝聚力小等各種條件時，會成為非晶性聚合物。但取決於存在狀態，有時會有結晶化充分進行，成為結晶性聚合物的情況。例如，即使是側鏈大的聚合物，當聚合物由單一的單體單元構成時，結晶化可充分進行，而成為結晶性。因此，即使是相同的單體單元，聚合物會有成為結晶性的情況，也會有成為非晶性的情況，故上述使用諸如「來自會成為非晶質成分之單體的單元」的表達方式。

【0021】

此處，本發明中，單體單元係指構成衍生自1個多元醇分子及1個多元羧酸分子之聚合物的重複單元。

【0022】

由對苯二甲酸與乙二醇構成之單體單元(對苯二甲酸乙二醇酯單元)為構成聚合物之主要單體單元時，可列舉由間苯二甲酸與乙二醇構成之單體單元、由對苯二甲酸與新戊二醇構成之單體單元、由對苯二甲酸與1,4-環己烷二甲醇構成之單體單元、由間苯二甲酸與丁烷二醇構成之單體單元等作為上述來自會成為非晶質成分之單體的單元。

【0023】

又，聚酯中宜不含單官能羧酸(例如，苯甲酸、乳酸、乙醇酸等)、3元以上之多元羧酸(例如，偏苯三甲酸、均苯四甲酸及它們的酸酐等)。使用含有該等單官能羧酸、多元羧酸之聚酯而得的熱收縮性薄膜，難以達成必要的高收縮率。

【0024】

作為構成本發明之聚酯的乙二醇以外之二醇成分，可列舉：1,3-丙烷二醇、2,2-二乙基-1,3-丙烷二醇、2-正丁基-2-乙基-1,3-丙烷二醇、2,2-異丙基-1,3-丙烷二醇、2,2-二-正丁基-1,3-丙烷二醇、1,4-丁烷二醇、己烷二醇、新戊二醇、二乙二醇、己烷二醇等脂肪族二醇；1,4-環己烷二甲醇等脂環族二醇；雙酚A等芳香族系二醇等。

【0025】

本發明之熱收縮性薄膜用聚酯樹脂須含有新戊二醇作為二醇成分。令全部二醇成分為100莫耳%時，新戊二醇為18莫耳%以上，宜為19莫耳%以上，更佳為20莫耳%以上。又，令全部二醇成分為100莫耳%時，新戊二醇為32莫耳%以下，宜為30莫耳%以下，更佳為29莫耳%以下，尤佳為28莫耳%以下。新戊二醇藉由其分支結構，具有降低聚合物之立體規則性，提高非晶性度的作用。尤其增加新戊二醇的量的話，會展現收縮率增加的傾向。新戊二醇的量未達上述範圍的話，非晶成分不足，故會未達目標收縮率，超過上述範圍的話，雖可達成目標收縮率，但會產生熟化後之收縮率惡化，於低溫(70°C)之收縮率惡化，耐熱性顯著惡化等的問題。

【0026】

本發明之熱收縮性薄膜用聚酯樹脂須含有二乙二醇作為二醇成分。令全部二醇成分為100莫耳%時，二乙二醇為7莫耳%以上，宜為8莫耳%以上，更佳為9

莫耳%以上。又，令全部二醇成分為100莫耳%時，二乙二醇為15莫耳%以下，宜為14莫耳%以下，更佳為13莫耳%以下。二乙二醇藉由其長鏈烴結構，具有對聚合物賦予柔軟性的作用。藉由將該二乙二醇與新戊二醇組合，薄膜延伸時之延伸應力降低，故於低溫(70°C)之收縮率的惡化受到抑制，熟化後之收縮率的惡化也受到抑制。二乙二醇的量未達上述範圍的話，上述改善效果小，會未達目標品質，超過上述範圍的話，上述改善效果達到極限，會產生耐熱性顯著惡化，或薄膜的泛黃程度變強等的問題。

【0027】

此外，聚酯樹脂中宜不含碳數8個以上之二醇(例如，辛烷二醇等)、或單官能醇(例如，羥基苯甲酸、苯甲醇等)、3元以上之多元醇(例如，三羥甲基丙烷、三羥甲基乙烷、甘油、二甘油等)。使用含有該等二醇、或醇之聚酯樹脂而得的熱收縮性薄膜難以達成必要的高收縮率。又，聚酯樹脂中宜盡量不含三乙二醇、聚乙二醇。又，就聚酯樹脂而言，宜共聚全部聚酯樹脂中之多元醇成分100莫耳%中及多元羧酸成分100莫耳%中(亦即，合計200莫耳%中)之非晶成分。藉由共聚，不會有原料偏析的疑慮，可防止因薄膜原料組成變動導致薄膜物性變化。另外，藉由共聚，酯交換會進行，從而非晶量增加，對於提高主收縮方向之收縮率係有利。

【0028】

本發明之熱收縮性薄膜用聚酯樹脂中，可視需要添加各種添加劑，例如，蠟類、抗氧化劑、抗靜電劑、結晶成核劑、黏度下降劑、熱穩定劑、著色用顏料、著色防止劑、紫外線吸收劑等。

【0029】

本發明之熱收縮性薄膜用聚酯樹脂中，宜添加作為使薄膜之作業性(光滑性)良好之潤滑劑的微粒。微粒可選擇任意者，例如無機系微粒可列舉二氧化矽、氧化鋁、二氧化鈦、碳酸鈣、高嶺土、硫酸鋇等，有機系微粒例如可列舉丙烯酸系樹脂粒子、三聚氰胺樹脂粒子、聚矽氧樹脂粒子、交聯聚苯乙烯粒子等。微粒之平均粒徑可視需要在 $0.05 \sim 3.0\mu\text{m}$ 之範圍內(利用庫爾特計數器(Coulter counter)進行測定時)適當選擇。例如二氧化矽的情形，若為50ppm以上3000ppm以下，則可將微粒之平均粒徑調整成上述範圍。二氧化矽之含量宜為200ppm以上，更佳為300ppm以上。二氧化矽之含量過多的話，會損及透明性，故在需要透明性之薄膜的情況下，宜為2000ppm以下，為1500ppm以下更佳。

【0030】

作為在熱收縮性薄膜用聚酯樹脂中摻合上述粒子的方法，例如可在製造聚酯樹脂的任意階段中添加，但宜在酯化階段、或酯交換反應結束後、縮聚反應開始前的階段以分散於乙二醇等而得之漿液的形式添加，並進行縮聚反應較佳。又，藉由使用附通氣孔之混練擠壓機來摻配分散於乙二醇或水等的粒子漿液與聚酯系樹脂原料的方法、或使用混練擠壓機來摻配經乾燥之粒子與聚酯系樹脂原料的方法等進行亦佳。

【0031】

為了使薄膜表面之黏接性良好，也可對本發明之熱收縮性薄膜進行電暈處理、塗覆處理、火燄處理等。

【0032】

然後，針對本發明之聚酯樹脂及熱收縮性薄膜的特性進行說明。

【0033】

本發明之聚酯樹脂之極限黏度(IV)須為0.65dl/g以上且未達0.70dl/g，宜為0.65dl/g以上0.69dl/g以下。藉由採用如此之比起以往更低範圍的極限黏度，可提高薄膜的製膜速度，就其結果而言，可降低薄膜的製造成本。惟，聚酯樹脂之極限黏度(IV)未達上述範圍的話，由於獲得之薄膜之極限黏度變得過低，製膜時之垂伸變大，製膜本身變得困難。又，獲得之薄膜的強度也變弱，無法達成目標品質。

【0034】

又，本發明之聚酯樹脂之羧基末端基濃度(AV)須為8~25eq/t，宜為9~25eq/t，更佳為9~20eq/t。將本發明之聚酯樹脂於200°C以上之高溫進行擠壓的話，水解、熱分解、氧化分解等劣化反應會進行，而引起聚合度降低、重量減少、色調惡化等。其中，就水分(也包括乾燥後之聚酯樹脂中含有的少量水分、製膜步驟、材料再利用步驟中接觸的少量水分)而言，以聚酯樹脂之羧基末端基濃度(AV)之質子作為反應觸媒而進行水解，以比起其他劣化反應更顯著的速度進行分解。因此，本發明之聚酯樹脂之羧基末端基濃度(AV)須為上述範圍內。羧基末端基濃度(AV)的下限並無特別限制，但考量於樹脂之縮聚反應中之分解反應的觀點，下限為約8eq/t。又，羧基末端基濃度(AV)超過上述範圍的話，即使樹脂之極限黏度(IV)為上述範圍內，由於製膜擠壓時分解反應會受到促進，獲得之薄膜之極限黏度(IV)大幅降低，製膜時之垂伸變大，製膜本身變得困難。又，獲得之薄膜的強度也變弱，無法達成目標品質。由於獲得之薄膜之羧基末端基濃度(AV)也增加，由材料再利用獲得的回收原料也會成為高AV，無法以高比例添加回收原料。

【0035】

又，本發明之聚酯樹脂之 $L^*a^*b^*$ 表色系中之色度 b 值須為1.0~8.0，宜為2.0~7.0。色度 b 值未達上述範圍時，獲得之薄膜的泛藍程度變強，超過上述範圍的話，獲得之薄膜的泛黃程度變強。因此，回收原料也會展現同樣的色調，故難以以高比例添加回收原料。

【0036】

又，就本發明之聚酯樹脂而言，聚酯樹脂中含有鋁原子及磷原子，聚酯樹脂中之鋁原子之含量為15~40ppm，聚酯樹脂中之磷原子相對於鋁原子之莫耳比(P/Al比)須為1.8~2.6。

【0037】

該等鋁原子及磷原子分別來自用作聚酯樹脂之聚合時之聚合觸媒的鋁化合物及磷化合物。該等鋁化合物及磷化合物在聚合後也會殘留在聚酯樹脂中。另外，尤其殘留磷化合物具有對聚酯樹脂賦予優異的熱穩定性、熱氧化穩定性，並防止因薄膜製膜時之聚酯樹脂之加熱導致樹脂劣化的效果。因此，本發明中，即使為了提高薄膜製膜速度而降低樹脂之極限黏度，獲得之薄膜之極限黏度亦不會大幅降低，藉此可降低薄膜製造成本，同時可確保薄膜製膜性及薄膜強度。

【0038】

本發明中，聚酯樹脂中之鋁原子之含量須為15~40ppm，宜為17~38ppm，更佳為20~35ppm。鋁原子之含量未達上述範圍時，會有無法充分發揮觸媒活性之虞。另一方面，鋁原子之含量超過上述範圍的話，會有熱穩定性及熱氧化穩定性的降低成為問題的情況、因鋁所致之異物產生、著色的增加成為問題的情況。

【0039】

又，本發明中，磷原子相對於鋁原子的比率也很重要。具體而言，本發明中，聚酯樹脂中之磷原子相對於鋁原子之莫耳比(P/Al比)須為1.8~2.6，宜為2.0~2.4，更佳為2.1~2.3。如上述，聚酯樹脂中之鋁原子及磷原子分別來自用作聚酯樹脂之聚合時之聚合觸媒的鋁化合物及磷化合物，但即使鋁化合物單獨作為聚合觸媒使用，亦無法充分發揮觸媒活性。藉由以特定的比率併用鋁化合物和磷化合物作為聚合觸媒，可充分提高觸媒活性。聚酯樹脂中之磷原子相對於鋁原子之莫耳比為上述範圍外時，會有無法充分實現作為聚合觸媒之功能之虞。而且，聚酯樹脂中之磷原子相對於鋁原子之莫耳比未達上述範圍時，會有熱穩定性及熱氧化穩定性的降低成為問題的情況、因鋁所致之異物產生、著色的增加成為問題的情況。另一方面，聚酯樹脂中之磷原子相對於鋁原子之莫耳比超過上述範圍的話，會有無法充分發揮觸媒活性之虞。

【0040】

此外，作為聚合觸媒發揮功能的鋁化合物中之鋁原子，即使在聚酯樹脂之聚合時置於減壓環境下，最初作為觸媒添加到體系中之使用量的約100%仍會殘留在藉由聚合製得之聚酯樹脂中。故，關於鋁原子，可認為作為聚合觸媒之使用量係樹脂中之殘留量，規定殘留量以代替使用量亦無問題。又，和鋁化合物一起作為聚合觸媒發揮功能的磷化合物，在聚酯樹脂之聚合時置於減壓環境下時，最初作為觸媒添加到體系中之使用量的一部分會被除去至體系外，但該除去比例係一定而無大幅變動。故，關於磷原子，考慮到約穩定的除去比例，可以說規定殘留量以代替使用量也無問題。

【0041】

關於提供鋁原子之鋁化合物、及提供磷原子之磷化合物，只要是通常作為聚合觸媒使用者，則無特別限定。該等之具體例列舉於下列本發明之聚酯樹脂之製造方法的說明中。

【0042】

然後，針對本發明之聚酯樹脂之製造方法進行說明。本發明之聚酯樹脂亦可藉由以對苯二甲酸作為原料之直接酯化反應、與就對苯二甲酸成分而言以對苯二甲酸二甲酯作為原料的酯交換反應中之任一方法進行製造。

【0043】

本發明之聚酯樹脂之製造方法，從原料供給或聚合物之擠壓形態分為連續式與批式，可利用任一方法進行生產。本發明中，考量生產性、製品品質之高穩定性的方面，宜為連續地供給原料，並連續地進行酯化反應，進而隨之連續地進行縮聚反應的連續式較理想。該等任一方式中，酯化反應可以1階段進行，也可分多階段進行。熔融縮聚反應亦可以1階段進行，也可分多階段進行。

【0044】

本發明之聚酯樹脂之聚合方法之一例如下。在原料混合槽中將新戊二醇、二乙二醇混合於以對苯二甲酸作為主成分之前述二羧酸成分、與以乙二醇作為主成分之前述二醇成分中而製備漿液。將其供至酯化反應槽，以酯化反應溫度通常為220~260℃，宜為230~250℃，反應槽內之壓力通常為0.2~0.4MPa，宜為0.25~0.35MPa之條件，在攪拌下連續地進行通常為2~5小時，宜為2.5~4小時的酯化反應。將獲得之酯化反應產物(寡聚物)移至縮聚反應槽中，以縮聚反應溫度通常為240~290℃，宜為250~280℃，尤佳為260℃~275℃，反應槽內之最終真空度通常為10kPa以下，宜為5kPa以下，尤佳為1kPa以下之條件，在攪拌

下進行通常為5小時以內，宜為4小時以內，尤佳為3小時以內的縮聚反應，藉此達到目標聚合度。聚合度係利用施加至聚合物之攪拌的扭矩進行管理，於達到預定之攪拌扭矩之時點，對反應槽內吹送氮氣而恢復至常壓，使縮聚反應停止。獲得之聚合物通常從縮聚反應槽之底部移至模具而以股線(strand)狀抽出，邊進行水冷邊利用裁切機進行裁切，或水冷後利用裁切機進行裁切，製成丸粒狀、晶片狀等粒狀體。

【0045】

製造本發明之聚酯樹脂時，為了提高縮聚反應的效率，而使用聚合觸媒。該聚合觸媒係特徵為具有促進酯化之能力的聚合觸媒。就如此之聚合觸媒而言，本發明中宜使用含有選自鋁化合物中之至少1種、與選自磷化合物中之至少1種的聚合觸媒。聚合觸媒可於聚合反應之任意階段添加至反應系中。例如，可於酯化反應或酯交換反應開始前及反應途中之任意階段、縮聚反應即將開始前、或縮聚反應途中之任意階段添加至反應系中，但該等之中，宜於縮聚反應即將開始前添加。

【0046】

構成製造本發明之聚酯樹脂時所使用之聚合觸媒的鋁化合物，可無限定地使用公知的鋁化合物。

【0047】

作為鋁化合物，具體而言，可列舉：乙酸鋁、鹼性乙酸鋁、乳酸鋁、氯化鋁、氫氧化鋁、氯化羥鋁(aluminum hydroxychloride)及乙醯丙酮鋁、草酸鋁等有機鋁化合物及它們的部分水解物等。該等之中，宜為羧酸鹽、無機酸鹽及螯合物，該等之中，為乙酸鋁、鹼性乙酸鋁、乳酸鋁、氯化鋁、氫氧化鋁、氯化羥

鋁及乙醯丙酮鋁更佳，為乙酸鋁、鹼性乙酸鋁、氯化鋁、氫氧化鋁及氯化羥鋁尤佳，為乙酸鋁、鹼性乙酸鋁最佳。

【0048】

聚合觸媒所使用之鋁化合物的使用量，就鋁原子而言，須以相對於獲得之聚酯樹脂之總質量為15~40ppm的量殘留，宜為17~38ppm，更佳為20~35ppm。鋁原子之殘留量未達上述範圍時，會有觸媒活性不良之虞。另一方面，鋁原子之殘留量超過上述範圍的話，會有熱穩定性及熱氧化穩定性的降低成為問題的情況、因鋁所致之異物產生、著色的增加成為問題的情況。此外，如上述，鋁化合物即使在聚酯聚合時置於減壓環境下，作為聚合觸媒之使用量之約100%仍會殘留，故據認為使用量係殘留量。

【0049】

聚合觸媒所使用之磷化合物並無特別限定，使用磷酸系化合物、次磷酸系化合物的話，觸媒活性的改善效果大而較佳，該等之中，使用磷酸系化合物的話，觸媒活性的改善效果特別大而較佳。

【0050】

該等磷化合物之中，使用於同一分子內具有酚部之磷化合物的話，樹脂的熱穩定性及熱氧化穩定性的改善效果大而較佳。只要是具有酚結構之磷化合物，則無特別限定，使用選自由於同一分子內具有酚部的磷酸系化合物、次磷酸系化合物構成之群組中之一種或二種以上之化合物的話，觸媒活性的改善效果與樹脂的熱穩定性及熱氧化穩定性的改善效果均大而較佳。該等之中，使用一種或二種以上之於同一分子內具有酚部之磷酸系化合物的話，觸媒活性的改善效果與樹脂的熱穩定性及熱氧化穩定性的改善效果均特別大而較佳。

【0051】

又，於同一分子內具有酚部之磷化合物，可列舉下列通式(1)、(2)表示之化合物等。

【0052】



【0053】



【0054】

通式(1)~(2)中， R^1 表示含有酚部之碳數1~50之烴基、含有羥基或鹵素基或烷氧基或胺基等取代基及酚部的碳數1~50之烴基。 R^4 表示氫、碳數1~50之烴基、含有羥基或鹵素基或烷氧基或胺基等取代基之碳數1~50之烴基。 R^2 、 R^3 各自獨立地表示氫、碳數1~50之烴基、含有羥基或烷氧基等取代基之碳數1~50之烴基。惟，烴基亦可含有分支結構、環己基等脂環結構、苯基或萘基等芳香環結構。 R^2 與 R^4 之末端亦可彼此鍵結。

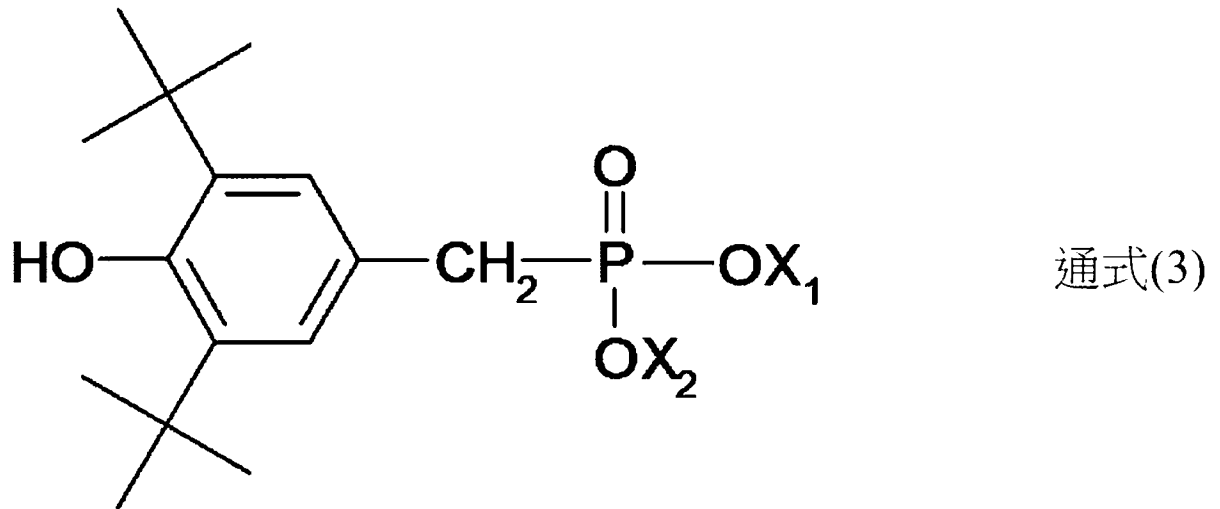
【0055】

前述於同一分子內具有酚部之磷化合物，例如可列舉：對羥基苯基膦酸、對羥基苯基膦酸二甲酯、對羥基苯基膦酸二乙酯、對羥基苯基膦酸二苯酯、雙(對羥基苯基)次膦酸、雙(對羥基苯基)次膦酸甲酯、雙(對羥基苯基)次膦酸苯酯、對羥基苯基苯基次膦酸、對羥基苯基苯基次膦酸甲酯、對羥基苯基苯基次膦酸苯

酯、對羥基苯基次膦酸、對羥基苯基次膦酸甲酯、對羥基苯基次膦酸苯酯等。

其他可列舉下列通式(3)表示之磷化合物。

【0056】



【0057】

通式(3)中， X_1 、 X_2 各自表示氫、碳數1~4之烷基、或1價以上之金屬。

又，就 X_1 而言，金屬為2價以上，亦可不存在 X_2 。此外，也可對磷化合物配置與金屬之剩餘價數相應的陰離子。

金屬宜為Li、Na、K、Ca、Mg、Al。

【0058】

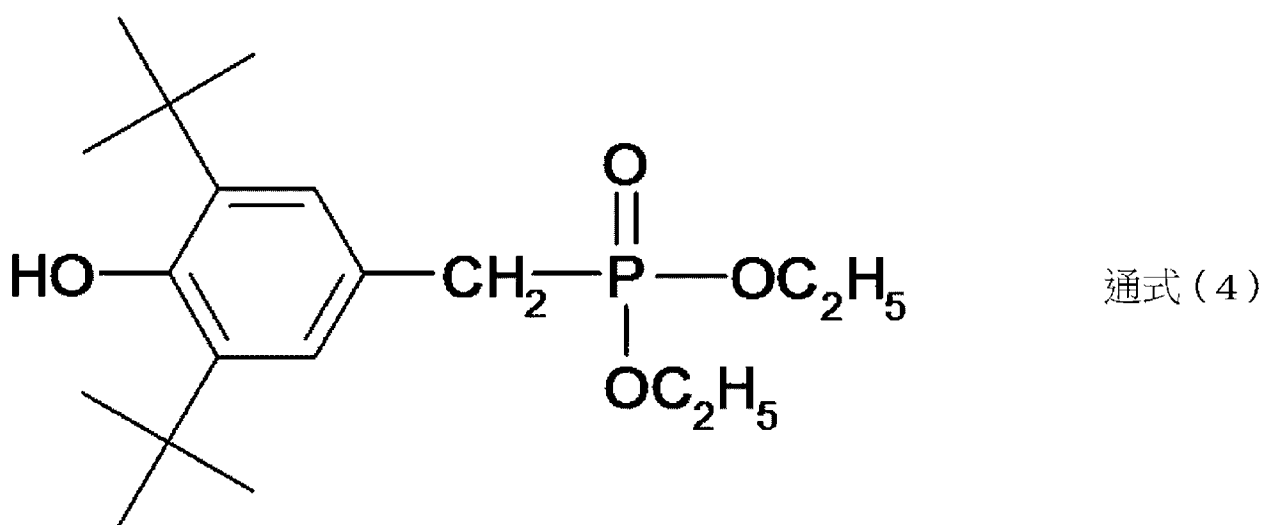
在聚酯之聚合時添加該等於同一分子內具有酚部之磷化合物的話，鋁化合物的觸媒活性得到改善，同時聚合而得之聚酯樹脂的熱穩定性及熱氧化穩定性也得到改善。就其理由而言，據認為係因為磷化合物中之受阻酚部分使得聚酯樹脂的熱穩定性及熱氧化穩定性改善所致。此時，磷化合物的殘留量少於31ppm的話，上述熱穩定性及熱氧化穩定性的改善效果差，就結果而言，有時會無法

觀察到本發明之聚酯樹脂的熱穩定性及熱氧化穩定性的改善效果、著色的改善效果。

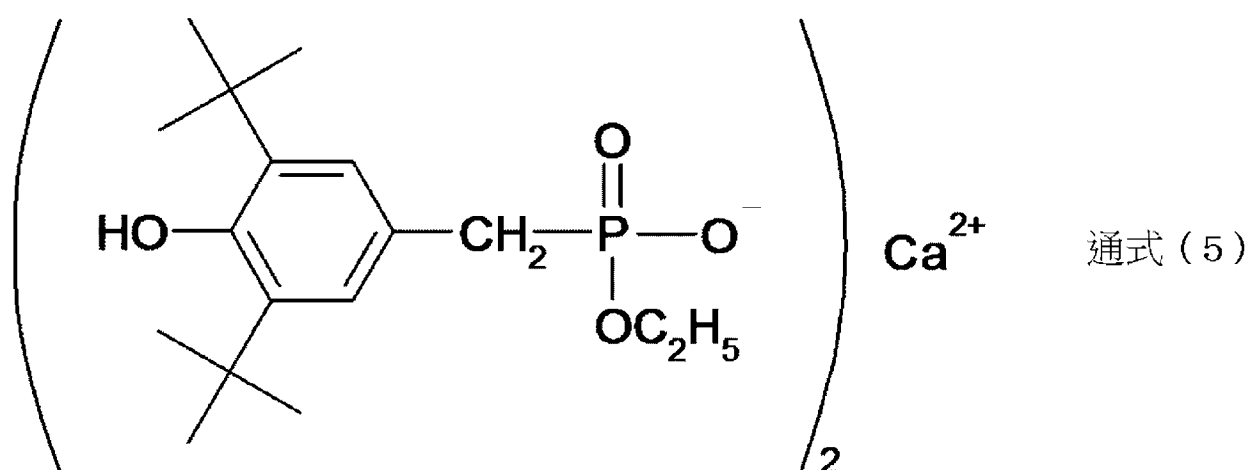
【0059】

上述中，作為縮聚觸媒使用之理想磷化合物為選自下列化學式(4)、化學式(5)表示之化合物中之至少一種磷化合物。

【0060】



【0061】



【0062】

作為上述化學式(4)表示之化合物，市售有Irganox1222(BASF公司製)。又，作為化學式(5)表示之化合物，市售有Irganox1425(BASF公司製)並可使用。

【0063】

聚合觸媒所使用之磷化合物的使用量，就磷原子而言，相對於獲得之共聚聚酯樹脂之總質量宜殘留31~119ppm，更佳為39~105ppm，尤佳為48~92ppm。超過上述上下限的量的磷原子殘存的話，會有使聚合活性降低的可能性。此外，如上述，磷化合物在聚酯樹脂之聚合時置於減壓環境下時，最初作為觸媒添加到體系中之使用量的一部分會被除去至體系外，但該除去量係大致一定的比例，故可以說考慮除去比例並以殘留量規定亦係適當。

【0064】

又，如上述，本發明中，磷化合物相對於鋁化合物之比率亦重要。具體而言，本發明中，聚酯樹脂中之磷原子相對於鋁原子之莫耳比(P/Al比)須為1.8~2.6，宜為2.0~2.4，更佳為2.1~2.3。即使鋁化合物單獨作為聚合觸媒使用，亦無法充分發揮觸媒活性。藉由以特定的比率併用鋁化合物和磷化合物作為聚合觸媒，可充分提高觸媒活性。聚酯樹脂中之磷原子相對於鋁原子之莫耳比為上述範圍外時，會有無法充分實現作為聚合觸媒之功能之虞。

【0065】

本發明中，除使用上述鋁化合物及磷化合物外，在不損及本發明之效果的範圍內，為了進一步改善觸媒活性，亦可併用鈦化合物、錫化合物、鍍化合物等含有金屬之縮聚觸媒。此時，就鍍化合物而言，相對於獲得之聚酯樹脂之質量，鍍原子宜為10ppm以下，就鈦化合物而言，相對於獲得之聚酯樹脂之質量，鈦原子宜為3ppm以下，就錫化合物而言，相對於獲得之聚酯樹脂之質量，錫原

子宜為3ppm以下。惟，考量本發明之目的，宜盡量不使用該等鈦化合物、錫化合物、鎳化合物等含有金屬之縮聚觸媒。又，通常作為聚合觸媒使用之銻化合物，如上述樹脂的熱穩定性及熱氧化穩定性的改善效果差，故不應在本發明中使用。

【0066】

本發明中，除鋁化合物外，還可使少量作為含有第2金屬之成分的選自鹼金屬、鹼土金屬及其化合物中之至少1種共存。使該含有第2金屬之成分共存於觸媒系中，除具有抑制二乙二醇之生成的效果，還會提高觸媒活性，故可獲得使反應速度進一步提高的觸媒成分，於生產性改善係有效。併用添加鹼金屬、鹼土金屬、或它們的化合物時，其使用量(mol%)相對於構成聚酯樹脂之二羧酸成分之莫耳數，宜為 $1 \times 10^{-5} \sim 0.01 \text{mol}\%$ 。鹼金屬、鹼土金屬、或它們的化合物即使在聚酯聚合時置於減壓環境下，使用量之約100%仍會殘留，故可認為使用量係殘留量。

【0067】

為了改善共聚聚酯的色調，可摻合鈷化合物。藉由該鈷化合物的添加，尤其可減小色度b值。鈷化合物可列舉乙酸鈷、氯化鈷、苯甲酸鈷、鉻酸鈷等。該等中，宜為乙酸鈷。鈷化合物的含量相對於聚酯樹脂宜為1~30ppm，尤佳為3~20ppm，特佳為5~15ppm。聚酯樹脂之鈷含量未達上述範圍的話，聚酯樹脂之泛黃程度變強，超過上述範圍的話，聚酯樹脂會因鈷金屬的還原而顏色變深，或泛藍程度變強，導致商品價值降低。

【0068】

前述金屬化合物可在酯化反應開始前、或加壓酯化反應結束後至初始縮聚反應開始前的任意時點添加。惟，使用鈦化合物作為縮聚觸媒時，宜在酯化反應前添加。又，其他縮聚觸媒、熱穩定劑、添加物宜在酯化反應後添加。

【0069】

本發明之聚酯樹脂之於剪切速度6080/S、250°C測定時的熔融黏度，宜為200Pa·S以下。熔融黏度高的話，若不提高樹脂溫度則難以進行擠壓，以如本發明般二乙二醇多的原料，若擠壓時之樹脂溫度高的話，擠壓後的薄膜、片材之異物變多而不佳。故，擠壓時之樹脂溫度宜為245°C以下，尤佳為240°C以下。擠壓時之樹脂溫度的下限為原料之熔點溫度，但本發明之原料並無明確的熔點，於210°C會熔融，故以210°C為下限。又，於250°C測定時的熔融黏度超過200Pa·S的話，將原料進行熔融擠壓的機器的負荷大，設備會大型化故不佳。宜為190Pa·S以下，尤佳為180Pa·S以下。又，過低的話，於熔融樹脂之噴吐部的剪切應力變低，會成為厚度不均的原因而不佳。於250°C測定時的熔融黏度宜為100Pa·S以上，尤佳為110Pa·S以上。

【0070】

本發明之熱收縮薄膜製成厚度40 μ m之薄膜狀時，於每10平方米之薄膜長邊方向或寬度方向的大小1mm以上之缺點數宜為1.5個以下。缺點數多的話，印刷時缺點(異物)的部位成為印墨留白處，會損及印刷後之標籤的外觀而不佳。於每10平方米之薄膜長邊方向或寬度方向的缺點數宜為1個以下，為0.5個以下更佳。

【0071】

將本發明之熱收縮性薄膜於無荷重狀態在98°C之熱水中浸漬10秒，然後立即將薄膜在25°C \pm 0.5°C之水中浸漬10秒後，由收縮前後之長度依下式1算出的薄

膜之寬度方向(主收縮方向)之熱收縮率(亦即，98°C之熱水熱收縮率)宜為60%以上85%以下。98°C之熱水熱收縮率為63%以上更佳，為66%以上尤佳。此外，對於於98°C之主收縮之熱水熱收縮率超過85%的薄膜的要求度低，故將熱水熱收縮率的上限設為85%。

熱收縮率(%)=[(收縮前之長度-收縮後之長度)/收縮前之長度]×100(式1)

【0072】

於98°C之主收縮方向之熱水熱收縮率未達上述範圍的話，無法因應對於覆蓋容器整體(所謂全標籤)之高收縮之薄膜的要求，且收縮量小，故作為標籤使用時，會有熱收縮後之標籤產生變形、收縮不足、皺褶、鬆弛等之虞。

【0073】

又，本發明之熱收縮性薄膜，以與上述同樣之方式測得的與薄膜主收縮方向正交之方向(長邊方向)之98°C之熱水熱收縮率，宜為-5%以上10%以下。於98°C之與主收縮方向正交之方向的熱水熱收縮率為8%以下更佳，為6%以下尤佳。於98°C之與主收縮方向正交之方向的熱水熱收縮率小於上述範圍的話，因加熱導致薄膜的伸長量過多，作為容器的標籤使用時無法獲得良好的收縮外觀，故不佳，反之，於98°C之與主收縮方向正交之方向的熱水熱收縮率超過上述範圍的話，熱收縮後之標籤變短(標籤高度減少)，標籤面積變小，故作為標籤係不佳，又，熱收縮後之標籤容易產生變形而不佳。

【0074】

此外，於98°C之與主收縮方向正交之方向的熱水熱收縮率低於-5%的話，收縮後標籤的高度變高，其結果，剩餘部分會成為鬆弛部(looseness)、皺褶，故將下限設為-5%。

【0075】

本發明之熱收縮性薄膜，於90°C之熱風下測得之薄膜主收縮方向之最大收縮應力宜為2MPa以上7MPa以下，且從收縮應力測定開始時30秒後之收縮應力為最大收縮應力之60%以上100%以下較佳。90°C之最大收縮應力為6MPa以下更佳，為5MPa以下尤佳。又，90°C之最大收縮應力為2.5MPa以上更佳，為3MPa以上尤佳。此外，收縮應力的測定係利用實施例記載之方法進行。

【0076】

薄膜主收縮之於90°C之最大收縮應力大於上述範圍的話，在塑膠瓶的容器等雖無問題，但在薄壁化的容器則收縮時會因收縮應力導致破碎而不佳。又，90°C之薄膜主收縮方向之最大收縮應力小於上述範圍的話，作為容器的標籤使用時，有時會有標籤鬆弛而不密接於容器的情況，故不佳。

【0077】

本發明之熱收縮性薄膜於無荷重狀態在70°C之熱水中浸漬10秒，然後立即將薄膜在25°C±0.5°C之水中浸漬10秒後，由收縮前後之長度依上述式1算出的薄膜之寬度方向(主收縮方向)之熱收縮率(亦即，70°C之熱水熱收縮率)宜為25%以上50%以下。70°C之熱水熱收縮率為30%以上更佳，為35%以上尤佳。於70°C之主收縮方向之熱水熱收縮率未達上述範圍的話，以使用熱風作為熱源的裝置使其收縮時收縮量小，故作為標籤使用時會有熱收縮後之標籤產生變形、收縮不足、皺褶、鬆弛等之虞。此外，對於於70°C之主收縮之熱水熱收縮率超過50%的薄膜的要求度低，故將熱水熱收縮率的上限設為50%。

【0078】

本發明之熱收縮性薄膜，熟化前之70°C之熱水熱收縮率、和於溫度40°C、濕度65%熟化672小時後將薄膜在70°C之熱水中浸漬10秒時之熱水熱收縮率的差，宜為0%以上5%以下(下式2)。收縮率的差為4%以下更佳，為3%以下尤佳。熟化前後之70°C之熱水收縮率的差大的話，在熟化前後使薄膜收縮而製成標籤之步驟的溫度條件不同，故不佳。尤其熟化前後之薄膜因庫存而混合時，工業上連續地使其熱收縮的話，收縮完成後的外觀不同而不佳。此外，在熟化前後熱水收縮率不發生變化係最理想，故下限設為0%。

熱收縮率的差(%)=(熟化前之熱水收縮率-熟化後之熱水收縮率)(式2)

【0079】

本發明之熱收縮性薄膜，於溫度40°C、濕度65%熟化672小時後之依下式3求出的主收縮方向之自然收縮率，宜為0.1%以上0.6%以下。為0.5%以下更佳，為0.4%以下尤佳。主收縮方向(薄膜寬度方向)之自然收縮率高於上述範圍的話，薄膜製品輓的寬度減小，印刷等加工時會有寬度不匹配的可能性。此外，自然收縮率為0%最佳，但本發明中只確認了到0.1%，故將下限設為0.1%。

自然收縮率(%)=(熟化後之長度-熟化前之長度)÷熟化前之長度×100(式3)

【0080】

本發明之熱收縮性薄膜，於溫度40°C、濕度65%熟化672小時後之薄膜之與主收縮方向正交之方向(長邊方向)的拉伸斷裂伸度宜為30%以上。拉伸斷裂伸度為40%以上更佳，為50%以上尤佳。拉伸斷裂伸度未達上述範圍的話，將製品輓進行印刷、加工時，會有因於該長邊方向之張力導致薄膜破裂的可能性。

【0081】

本發明之熱收縮性薄膜的厚度並無特別限定，宜為10 μm 以上50 μm 以下。厚度之下限更佳為15 μm 。

【0082】

本發明之熱收縮性薄膜，可將本發明之聚酯樹脂利用擠壓機進行熔融擠壓以形成未延伸薄膜，將該未延伸薄膜於寬度方向延伸而獲得。此外，聚酯樹脂可藉由利用公知的方法使前述理想的二羧酸成分與二醇成分縮聚而獲得。又，通常使用晶片狀聚酯作為薄膜的原料。

【0083】

將聚酯樹脂進行熔融擠壓時，宜使用料斗式乾燥機(hopper dryer)、槳葉式乾燥機(paddle dryer)等乾燥機、或真空乾燥機事先將聚酯樹脂予以乾燥。如此使聚酯樹脂乾燥後，利用擠壓機於230~270 $^{\circ}\text{C}$ 之溫度進行熔融並擠壓成薄膜狀。擠壓時可採用T形模法、管狀法等現有的任意方法。

【0084】

另外，藉由將擠壓後的片狀熔融樹脂快速冷卻，可獲得未延伸薄膜。此外，作為將熔融樹脂快速冷卻的方法，可理想地採用藉由將熔融樹脂從口部澆鑄至旋轉滾筒上並快速冷卻固化，而獲得實質上未配向之樹脂片的方法。

【0085】

本發明之熱收縮性薄膜，藉由採用以下(1)及(2)之方法進行製造，可更理想地展現其性能。

(1)橫向延伸條件的控制

就橫向延伸而言，宜於在拉幅機內利用夾具夾持寬度方向之兩端之狀態，將薄膜預熱至 $T_g+10^{\circ}\text{C}$ 以上 $T_g+25^{\circ}\text{C}$ 以下之溫度。之後，邊冷卻至 $T_g-5^{\circ}\text{C}$ 以上

T_g+9°C以下邊於寬度方向延伸3.5倍至6倍較佳。藉由邊冷卻邊於寬度方向延伸，應力-應變曲線之應力比(最終延伸時之拉伸應力÷上降伏點應力)的值變高，可減小寬度方向之厚度不均。橫向延伸後宜在延伸溫度+1°C~+10°C進行熱處理。熱處理溫度比延伸溫度低的話，分子配向的緩和不充分，自然收縮率變高而不佳。又，熱處理溫度高於延伸溫度+10°C的話，寬度方向之收縮率會降低，故不佳。

【0086】

(2)橫向延伸後之於寬度方向之弛緩

熱處理步驟中，宜於在拉幅機內利用夾具夾持寬度方向之兩端之狀態，於寬度方向進行0%~5%弛緩(鬆弛)較佳(0%係無鬆弛)。藉由進行鬆弛，寬度方向之收縮率會降低些許，但於寬度方向之分子配向得以緩和，可降低收縮應力、自然收縮率。又，最終熱處理步驟中，藉由於比延伸溫度更高的溫度進行熱處理，分子配向得以緩和，可降低收縮應力、自然收縮率。

【0087】

本發明之熱收縮性標籤，係使用本發明之熱收縮性薄膜而形成。本發明之包裝體，係將由本發明之熱收縮性薄膜獲得之具有齒孔(perforation)或缺口的熱收縮性標籤被覆於包裝對象物之至少外周之一部分並使其熱收縮而形成。就包裝對象物而言，可列舉以飲料用PET瓶為首的各種瓶、罐、點心或便當等的塑膠容器、紙製的箱等。此外，通常使由熱收縮性薄膜獲得之標籤熱收縮並被覆於該等包裝對象物時，係使該標籤熱收縮約5~70%程度而密接於包裝體。此外，可對被覆於包裝對象物之標籤施以印刷亦可不施以印刷。

【0088】

就由本發明之熱收縮性薄膜製作熱收縮性標籤的方法而言，係在距長方形狀薄膜之一側端部稍微內側的部位塗布有機溶劑，立即將薄膜捲起使端部重疊並黏接而製成標籤狀，或在距捲繞成輓狀之薄膜之一側端部稍微內側的部位塗布有機溶劑，立即將薄膜捲起使端部重疊並黏接，將製成之管狀體進行裁切而使其成為標籤狀。黏接用之有機溶劑宜為1,3-二氧環戊烷或四氫呋喃等環狀醚類。其他可使用苯、甲苯、二甲苯、三甲苯等芳香族烴、二氯甲烷、氯仿等鹵化烴、苯酚等酚類或它們的混合物。

[實施例]

【0089】

然後，利用實施例及比較例具體地說明本發明，但本發明並不限定於該等實施例的態樣，在不脫離本發明之主旨的範圍內可進行適當變更。此外，實施例中之特性值的評價係依照以下方法。

【0090】

寡聚物之羧基末端基濃度(OLG-AV)的測定方法

精確稱量寡聚物0.2g，溶解於20mL之氯仿，利用0.1N-氫氧化鉀-乙醇溶液並以酚酞作為指示劑進行滴定，求出每1t樹脂之當量(單位；eq/ton)。

【0091】

寡聚物之羥基末端基濃度(OLG-OHV)的測定方法

精確稱量寡聚物0.5g，加入乙醯基化劑(乙酸酐吡啶溶液0.5莫耳/L)10mL，在95°C以上之水槽中浸漬90分鐘。從水槽取出後立即添加純水10mL並放冷至室溫。以酚酞作為指示劑，利用0.2N-氫氧化鈉-甲醇溶液進行滴定。依照常法使用上述羧基的值算出羥基(單位；eq/ton)。

【0092】

寡聚物之羥基的比例計算(OLG-OH%)

羥基的比例係由以上述方法求出之羧基與羥基依下式4算出。將寡聚物末端總數設為羥基與羧基之合計值。

羥基的比例 = $[\text{羥基}/(\text{羥基}+\text{羧基})]\times 100$ (式4)

【0093】

聚酯樹脂之組成分析方法

將試樣5mg溶解於氘代氯仿與三氟乙酸之混合溶液(體積比9/1)0.6ml，使用¹H-NMR(varian製，UNITY50)求出對苯二甲酸、乙二醇、新戊二醇、二乙二醇的共聚率。

【0094】

聚酯樹脂之鋁原子含量

將試樣0.1g溶解於6M鹽酸溶液並放置一天後，利用純水稀釋，製成1.2M鹽酸測定用溶液。將製得之溶液試樣利用高頻電漿發光分析求出。

【0095】

聚酯樹脂之磷原子含量

將試樣1g利用在碳酸鈉共存下使其乾式灰化分解的方法、或以硫酸/硝酸/過氯酸之混合液或硫酸/過氧化氫水之混合液使其濕式分解的方法，使磷化合物成為正磷酸。然後，在1莫耳/L之硫酸溶液中與鉬酸鹽反應而形成磷鉬酸，利用硫酸肼將其還原以生成雜多藍(heteropolyblue)。利用吸光光度計(島津製作所製，UV-150-02)測定於波長830nm之吸光度。由預先製作之檢量線對試樣中之磷原子的量進行定量。

【0096】

聚酯樹脂之銻原子含量

將試樣1g利用硫酸/過氧化氫水之混合液進行濕式分解。然後，加入亞硝酸鈉使銻原子成為 Sb^{5+} ，添加亮綠(brilliant green)以生成與銻之藍色錯合物。以甲苯萃取該錯合物後，利用吸光光度計(島津製作所製，UV-150-02)測定於波長625nm之吸光度，由預先製作之檢量線對試樣中之銻原子的量進行比色定量。

【0097】

聚酯樹脂之鈷原子含量

將試樣1g在鉑坩堝中進行灰化分解，加入6莫耳/L鹽酸並使其蒸發乾固。將其溶解在1.2莫耳/L之鹽酸中，利用ICP發光分析裝置(島津製作所製，ICPS-2000)測定發光強度。由預先製作之檢量線對試樣中之鈷原子的量進行定量。

【0098】

聚酯樹脂之極限黏度(IV)的測定方法

精確稱量於60°C乾燥24小時後的試樣0.1g，將其溶解於25mL之苯酚/四氯乙烷(3/2(質量比))之混合溶劑，利用Ostwald黏度計於30°C測定固有黏度。

【0099】

聚酯樹脂之羧基末端基濃度(AV)的測定方法

精確稱量於60°C乾燥24小時後的試樣0.2g，將此時的重量定義為W(g)。在試管中加入苯甲醇10ml與經稱量的試樣，將試管加熱至205°C並浸於油浴，邊利用玻璃棒攪拌邊使試樣溶解。將溶解時間為3分鐘、5分鐘、7分鐘時的試樣分別設為A、B、C。然後，準備另外的試管，僅加入苯甲醇並以同樣的程序進行處理，將溶解時間為3分鐘、5分鐘、7分鐘時的試樣分別設為a、b、c。使用預先知道係

數的0.04mol/l氫氧化鉀溶液(乙醇溶液)進行滴定。指示劑係使用酚紅，將由黃綠色變化為淡紅色的時點設為終點，求出氫氧化鉀溶液的滴定量(ml)。試樣A、B、C的滴定量設為XA、XB、XC(ml)。試樣a、b、c的滴定量設為Xa、Xb、Xc(ml)。利用相對於各溶解時間的滴定量XA、XB、XC，藉由最小平方法求出於溶解時間0分鐘的滴定量V(ml)。同樣利用Xa、Xb、Xc求出滴定量V0(ml)。然後，依下式5求出AV。

$$AV(\text{eq/t}) = [(V - V_0) \times NF \times 1000] / W \text{ (式5)}$$

NF：0.04mol/l氫氧化鉀溶液的係數

W：試樣重量(g)

【0100】

聚酯樹脂之色度b值的測定方法

使用測色色差計(ZE-6000 日本電色製)，由表現顏色之基本刺激量的三刺激值XYZ測定色度b值。值越高則泛黃程度變強。

【0101】

聚酯樹脂之玻璃轉移點(Tg)的測定方法

將試樣5mg利用精工電子工業公司製的差示掃描熱量計(型式：DSC220)以升溫速度10°C/分鐘從-40°C升溫至120°C，由獲得之吸熱曲線求出。將玻璃轉移溫度以下之基線之延長線、與顯示遷移部之最大傾斜之切線的交點的溫度定義為玻璃轉移溫度(Tg)。

【0102】

聚酯樹脂之再利用性評價(LPM擠壓)

將於60°C乾燥24小時後的聚酯樹脂預熱至280°C後投入到桌上型混練機(Labo Plastomill 20C200 東洋精機製)中，以60rpm混練2分鐘。取出後，對裁切成晶片狀者以與上述同樣之方法測定IV、AV、色度b值，滿足 ΔIV 為-0.12dl/g以上、 ΔAV 為14eq/t以下、 Δ (色度b值)為4.0以下之條件者判斷為再利用性良好(以○表示)，不滿足者判斷為再利用性不良(以x表示)。該評價中之熱歷程相當於薄膜製膜時之熱歷程，若判斷為再利用性良好，則認為由該聚酯樹脂構成之薄膜端材可再利用。

【0103】

薄膜製膜性

以將樹脂於250°C擠壓而進行薄膜製膜時的擠壓壓力及垂伸等所致之生產問題來評價製膜性。具體的判斷基準如下。

- ：沒有擠壓壓力的上升及生產問題，可穩定地製膜。
- △：擠壓壓力緩慢上升、或產生生產問題，製膜不穩定。
- x：頻繁產生擠壓壓力的上升、生產問題，難以穩定地製膜。

【0104】

熟化前之熱收縮率(熱水熱收縮率)

將薄膜裁切成10cm×10cm之正方形，於預定溫度 $^{\circ}\text{C} \pm 0.5^{\circ}\text{C}$ 之熱水中以無荷重狀態浸漬10秒使其熱收縮後，在 $25^{\circ}\text{C} \pm 0.5^{\circ}\text{C}$ 之水中浸漬10秒，從水中取出並測定薄膜之縱向方向、及橫向方向的尺寸，依下式6分別求出熱收縮率。

$$\text{熱收縮率(\%)} = [(\text{收縮前之長度} - \text{收縮後之長度}) / \text{收縮前之長度}] \times 100 \text{(式6)}$$

【0105】

熟化後之熱收縮率

將薄膜於溫度40°C、濕度65%之環境試驗室熟化672小時後，與上述熱收縮率之測定同樣地測定薄膜之縱向方向、及橫向方向的尺寸，依上式求出熟化後之熱收縮率。

【0106】

熟化前後之熱收縮率差

依下式7求出熟化前後之熱收縮率的差。

熱收縮率的差(%)=熟化前之熱水收縮率-熟化後之熱水收縮率(式7)

【0107】

自然收縮率

以距離為200mm的方式於薄膜描繪標線。之後，讀取標線間之距離(mm)到小數點後第一位。然後將薄膜於溫度40°C、濕度65%之環境試驗室熟化672小時後，同樣讀取標線間之距離。依下式8求出自然收縮率。

自然收縮率(%)=(熟化後之長度-熟化前之長度)÷熟化前之長度×100(式8)

【0108】

拉伸斷裂伸度

將薄膜於溫度40°C、濕度65%之環境試驗室熟化672小時後，製作薄膜長邊方向140mm、與測定方向正交之方向(薄膜寬度方向)20mm之條形狀的試驗片。使用萬能拉伸試驗機DSS-100(島津製作所製)，將試驗片之兩端以夾頭各夾持單側20mm(夾頭間距離100mm)，以環境溫度23°C、拉伸速度200mm/min之條件進行拉伸試驗，將拉伸破壞時之伸長定義為拉伸斷裂伸度。

【0109】

收縮應力

由薄膜切出主收縮方向(寬度方向)之長度為200mm、寬度20mm之條形狀薄膜試樣，使用Toyo Baldwin公司製(現公司名ORIENTEC)的附加熱爐之強伸度測定器TENSILON萬能試驗機PTM-250(ORIENTEC公司的註冊商標)測定收縮應力。強伸度測定器之加熱爐預先將爐內加熱至90℃，用以夾持薄膜試樣之夾頭間距離設定為100mm。將試樣安裝於強伸度測定機之夾頭時，暫時停止加熱爐的送風並打開加熱爐的門，將長度方向150mm之試樣之兩端各25mm夾持在夾頭間，夾頭間距離設定為100mm，以夾頭間與試樣之長度方向一致，且試樣成為水平的方式緊緊地固定。將試樣安裝於夾頭後迅速關閉加熱爐的門，並再開送風。將關閉加熱爐的門並且再開送風之時點定義為收縮應力的測定開始時點而求出30秒的收縮應力(MPa)。

【0110】

聚酯樹脂之製造方法

依表1記載之反應條件、品質，利用經由以下酯化反應、酯交換反應並進行縮聚的公知方法，獲得原料樹脂1~22之聚酯樹脂。

【0111】

(原料樹脂1~21)

在配備有攪拌機、蒸餾塔、壓力調整器的聚合設備中，以一定比率(G/T：二醇/對苯二甲酸之莫耳比率)加入對苯二甲酸、二醇(乙二醇、新戊二醇、乙二醇)，於反應溫度240℃、反應壓力0.35MPa之條件下，邊逐次除去酯化生成的水，邊在表1記載之反應時間內進行酯化反應。

然後，添加一定量的鋁化合物(鹼性乙酸鋁)之乙二醇溶液及磷化合物(Irganox1222：前述化學式(4)之化合物)之乙二醇溶液，在1小時內將體系溫度升

溫至280°C，在此期間緩慢減小體系的壓力而成為0.15kPa，於維持該體系之狀態邊逐次除去縮聚反應生成的二醇邊進行縮聚反應。於達到預定之攪拌扭矩之時點，對反應槽內吹送氮氣而恢復至常壓，從聚合設備取出聚酯樹脂，水冷卻固化後，利用股線裁切機進行丸粒化。

【0112】

(原料樹脂22)

在配備有攪拌機、蒸餾塔、壓力調整器的聚合設備中，以一定比率(G/T：二醇/對苯二甲酸之莫耳比率)加入對苯二甲酸、二醇(乙二醇、新戊二醇、二乙二醇)後，進一步添加一定量的銻化合物(三氧化銻)，於反應溫度240°C、反應壓力0.35MPa之條件下，邊逐次除去酯化反應生成的水，邊在表1記載之反應時間內進行酯化反應。反應後添加一定量的磷酸三甲酯、鈷化合物(乙酸鈷)，得到寡聚物。然後，在1小時內將體系之反應溫度升溫至275°C，在此期間緩慢減小體系的壓力而使反應真空度成為0.15kPa，於維持該體系之狀態邊逐次除去縮聚反應生成的二醇邊進行縮聚反應。於達到預定之攪拌扭矩之時點，對反應槽內吹送氮氣而恢復至常壓，從聚合設備取出聚酯樹脂，水冷卻固化後利用股線裁切機進行丸粒化。

【0113】

[表1]

度連續地製造厚度40 μm 之單軸延伸薄膜。獲得之薄膜的特性係利用上述方法評價。

【0115】

表2表示實施例1~17及比較例1~5之樹脂組成、樹脂物性、再利用評價、再利用性、薄膜特性。

【0116】

[表2]

項目		實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	實施例 5	實施例 6	實施例 7	實施例 8	實施例 9	實施例 10	實施例 11	實施例 12	實施例 13	實施例 14	實施例 15	實施例 16	實施例 17	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
使用原料樹脂		原料樹脂 1	原料樹脂 2	原料樹脂 3	原料樹脂 4	原料樹脂 5	原料樹脂 6	原料樹脂 7	原料樹脂 8	原料樹脂 9	原料樹脂 10	原料樹脂 11	原料樹脂 12	原料樹脂 13	原料樹脂 14	原料樹脂 15	原料樹脂 16	原料樹脂 17	原料樹脂 18	原料樹脂 19	原料樹脂 20	原料樹脂 21	原料樹脂 22
樹脂組成 (mol%)	對苯二甲酸	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	乙二醇	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	63	65	70	70	70	70	70	65
	新戊二醇	22	22	22	22	22	22	22	22	22	22	22	22	22	22	30	20	22	22	22	22	22	25
	二乙二醇	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	7	15	8	8	8	8	10
樹脂物性	極限黏度(IV) (dl/g)	0.69	0.67	0.66	0.69	0.69	0.69	0.67	0.66	0.69	0.69	0.69	0.67	0.66	0.69	0.69	0.69	0.69	0.69	0.63	0.63	0.69	0.65
	羧基末端基濃度(AV) (eq/t)	11	13	14	11	11	9	12	13	9	9	13	15	16	13	13	11	11	8	20	19	10	17
	色度b值	2.3	2.2	2.2	2.4	2.1	2.7	2.5	2.3	2.6	2.4	2.2	2.1	2.3	2.3	2.4	2.1	2.6	2.1	4.2	4.0	2.5	5.9
	Tg (°C)	72	72	72	72	72	72	72	72	72	72	72	72	72	72	72	72	68	72	72	72	72	70
殘存金屬量 (ppm)	鋁	30	30	30	30	35	35	35	35	35	35	20	20	20	20	20	30	30	45	10	20	30	-
	磷	77	77	77	87	65	90	90	90	100	78	50	50	50	58	44	77	77	115	25	92	33	100
	銻	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	250
	鈷	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10
	磷原子相對於鋁原子之莫耳比	2.2	2.2	2.2	2.5	1.9	2.2	2.2	2.2	2.5	1.9	2.2	2.2	2.2	2.5	1.9	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	4.0	1.0
再利用評價 (LPM擠壓)	極限黏度(IV) (dl/g)	0.64	0.62	0.61	0.65	0.64	0.65	0.63	0.62	0.65	0.65	0.64	0.61	0.60	0.65	0.63	0.64	0.63	0.65	0.57	0.58	0.61	0.57
	ΔIV (dl/g)	-0.05	-0.05	-0.05	-0.04	-0.05	-0.04	-0.04	-0.04	-0.04	-0.04	-0.05	-0.06	-0.06	-0.04	-0.06	-0.05	-0.06	-0.04	-0.06	-0.05	-0.08	-0.08
	羧基末端基濃度(AV) (eq/t)	15	17	18	15	15	14	16	18	13	14	17	19	20	18	18	15	15	13	26	25	16	26
	ΔAV (eq/t)	4	4	4	4	4	5	4	5	4	5	4	4	4	5	5	4	4	5	6	6	6	9
	色度b值	3.3	3.2	3.4	3.5	3.3	3.8	3.8	3.5	3.6	3.4	3.4	3.3	3.5	3.5	3.7	3.3	4.1	3.1	5.8	5.5	3.8	7.4
	Δ(色度b值)	1.0	1.0	1.2	1.1	1.2	1.1	1.3	1.2	1.0	1.0	1.2	1.2	1.2	1.2	1.3	1.2	1.5	1.0	1.6	1.5	1.3	1.5
再利用性	樹脂IV : 0.60dl/g以上	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	○	×
	AV : 40eq/t以下	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	色度b值 : 15.0 以下	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
薄膜製膜性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	×	×	△	×
薄膜IV (dl/g)	0.65	0.63	0.62	0.65	0.65	0.65	0.63	0.62	0.65	0.65	0.64	0.62	0.61	0.64	0.64	0.64	0.62	0.65	0.59	0.59	0.61	0.58	
熟化前熱收縮率 (%)	70°C長邊方向	-3	-3	-4	-3	-3	-3	-3	-4	-3	-3	-3	-4	-3	-3	-4	-4	-3	-3	-3	-3	-4	
	70°C寬度方向	32	33	34	33	33	33	33	34	33	33	33	34	35	33	33	36	34	33	33	33	33	30
	98°C長邊方向	1	1	1	1	2	2	1	1	1	2	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	98°C寬度方向	72	71	72	72	72	72	72	72	72	73	72	72	72	72	72	73	71	71	72	72	72	70
熟化後熱收縮率 (%)	70°C長邊方向	-3	-3	-4	-3	-3	-3	-3	-4	-3	-3	-3	-4	-2	-3	-3	-4	-4	-3	-3	-3	-3	-4
	70°C寬度方向	31	32	33	31	32	32	32	33	32	32	32	33	34	32	32	34	33	32	31	31	32	27
	98°C長邊方向	1	1	1	1	2	2	1	1	1	2	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	98°C寬度方向	72	71	71	72	72	72	72	72	72	73	72	72	72	72	72	72	71	71	72	72	72	70
熟化前後之熱收縮率的差(%)	70°C長邊方向	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	-1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	70°C寬度方向	1	1	1	2	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	2	1	1	2	1	2	2	3
	98°C長邊方向	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	98°C寬度方向	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
熟化後自然收縮率(%)	0.2	0.3	0.4	0.2	0.2	0.2	0.2	0.4	0.2	0.2	0.3	0.4	0.4	0.4	0.2	0.4	0.1	0.2	0.2	0.2	0.2	0.4	
熟化後拉伸斷裂伸度(%)	55	53	52	54	55	55	53	52	54	55	55	53	52	54	55	48	85	54	16	15	52	15	
收縮應力(MPa)	4.5	4.3	4.2	4.5	4.4	4.5	4.3	4.2	4.5	4.4	4.5	4.3	4.2	4.5	4.4	3.8	3.0	4.5	4.4	4.4	4.4	4.0	

【0117】

由表2可知，實施例1~17之聚酯樹脂，儘管薄膜之製膜速度比以往高，但薄膜製膜性及薄膜強度(熟化後之拉伸斷裂伸度)優異，且再利用性、薄膜形成時之各種特性極良好。反觀比較例1之聚酯樹脂，由於樹脂中之鋁原子之含量過

多，因鋁所致之異物多，該等異物被擠壓機之過濾器捕獲而堵塞過濾器並造成樹脂擠壓時之背壓增大，會達到擠壓機可實現之背壓的上限，薄膜製膜途中必須降低製膜速度，薄膜製膜性差。比較例2中，雖然磷原子相對於鋁原子之莫耳比落在本發明之範圍內，但樹脂中之鋁原子之含量過少，故樹脂中之磷原子之含量也過少，因殘留磷化合物獲致之樹脂的熱穩定性、熱氧化穩定性無法充分發揮，且樹脂之極限黏度過低，故薄膜製膜時樹脂會劣化而導致薄膜之極限黏度大幅降低，薄膜製膜時發生垂伸而製膜困難，薄膜強度亦差。比較例3中，磷原子相對於鋁原子之莫耳比過大，故觸媒活性不佳，即使如表1所示般延長縮聚反應的反應時間，仍無法獲得極限黏度高的樹脂。又，如表2所示，由於樹脂之極限黏度過低，薄膜製膜時樹脂會劣化而導致薄膜之極限黏度大幅降低，薄膜製膜時發生垂伸而製膜困難，薄膜強度亦差。比較例4中，由於磷原子相對於鋁原子的比率過小，與比較例1同樣，因鋁所致之異物多，該等異物被擠壓機之過濾器捕獲而堵塞過濾器並造成樹脂擠壓時之背壓增大，會達到擠壓機可實現之背壓的上限，薄膜製膜途中必須降低製膜速度，薄膜製膜性差。又，由於磷原子相對於鋁原子之莫耳比過小，故樹脂的熱穩定性、熱氧化穩定性降低，薄膜之極限黏度也降低。比較例5中，使用銻化合物替代鋁化合物與磷化合物之組合作為聚合觸媒，故樹脂的熱穩定性、熱氧化穩定性不佳，薄膜製膜時樹脂會劣化而導致薄膜之極限黏度大幅降低，薄膜製膜時發生垂伸而製膜困難，薄膜強度亦差。

[產業上利用性]

【0118】

根據本發明之聚酯樹脂，可降低熱收縮性薄膜的薄膜製造成本，且可確保薄膜製膜性及薄膜強度。又，使用了本發明之聚酯樹脂的熱收縮性薄膜儘管具有高熱收縮率，熟化後之熱收縮率收縮之降低少，且熟化後之非收縮方向之拉伸斷裂伸度高，故可理想地使用於標籤用途。本發明之熱收縮性聚酯系薄膜作為標籤使用而獲得的容器等包裝體具有美麗的外觀。又，本發明之聚酯樹脂可抑制熱收縮薄膜之製膜時的物性惡化，進而能以高比例再利用曾成為廢材的薄膜。

【符號說明】

無

【發明申請專利範圍】

【請求項1】

一種熱收縮性薄膜用聚酯樹脂，係在全部聚酯樹脂成分中，將為二羧酸成分中之50莫耳%以上之主成分設為對苯二甲酸，為二醇成分中之50莫耳%以上之主成分設為乙二醇，並令全部二醇成分為100莫耳%時，含有18~32莫耳%之新戊二醇、7~15莫耳%之二乙二醇的聚酯樹脂，

其特徵為滿足下列(i)~(iv)；

(i) 聚酯樹脂之極限黏度(IV)為0.65dl/g以上且未達0.70dl/g；

(ii) 聚酯樹脂之羧基末端基濃度(AV)為8~25eq/t；

(iii) 聚酯樹脂之L*a*b*表色系中之色度b值為1.0~8.0；

(iv) 聚酯樹脂中含有鋁原子及磷原子，聚酯樹脂中之鋁原子之含量為15~40ppm，聚酯樹脂中之磷原子相對於鋁原子之莫耳比為1.8~2.6。

【請求項2】

一種熱收縮性薄膜，其特徵為：含有如申請專利範圍第1項之熱收縮性薄膜用聚酯樹脂。

【請求項3】

一種熱收縮性標籤，其特徵為：使用了如申請專利範圍第2項之熱收縮性薄膜。

【請求項4】

一種包裝體，其特徵為：係將如申請專利範圍第3項之熱收縮性標籤被覆於包裝體之外周之至少一部分並使其熱收縮而成。