



(21)申請案號：104108285 (22)申請日：中華民國 104 (2015) 年 03 月 16 日

(51)Int. Cl. : **B29C55/14 (2006.01)** **B29C61/06 (2006.01)**
 B65D65/02 (2006.01) **B65D71/08 (2006.01)**
 B65D25/20 (2006.01) **B65D25/34 (2006.01)**
 B29K67/00 (2006.01) **B29L7/00 (2006.01)**

(30)優先權：2014/04/01 日本 2014-075842
 2015/01/15 日本 2015-005593

(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：春田雅幸 HARUTA, MASAYUKI (JP) ；石丸慎太郎 ISHIMARU, SHINTARO (JP)

(74)代理人：張耀暉；李元戎；莊志強

(56)參考文獻：

TW	I429530	TW	201410757A
JP	2013-516338A	WO	2010/137240A1

審查人員：阮顯程

申請專利範圍項數：5 項 圖式數：3 共 49 頁

(54)名稱
熱收縮性聚酯系膜及包裝體

(57)摘要

本發明之課題在於提供一種熱收縮性聚酯系膜，其在寬度方向具有高熱收縮率，在長度方向顯示低熱收縮率，長度方向的機械強度較大，開孔開封性良好，且收縮完成性優良。本發明解決課題之手段係一種熱收縮性聚酯系膜，係滿足以下條件(1)~(4)：(1)98℃的熱水熱收縮率在膜主收縮方向為 55%以上 90%以下，(2)98℃的熱水熱收縮率在與膜主收縮方向垂直之方向為-5%以上 12%以下，(3)以溫度調變 DSC 測定可逆熱流時的 Tg 前後的比熱容量差 ΔC_p 為 0.1J/(g · °C)以上 0.7J/(g · °C)以下，(4)與膜主收縮方向垂直之方向的拉伸破裂強度為 70MPa 以上 150MPa 以下。

The object of the present invention is to provide a heat shrinkable polyester-based film with high heat shrinkage rates in the width direction, low heat shrinkage rates and high mechanical strength in the longitudinal direction, excellent perforated line openability and great shrinkage finishing properties.

The heat shrinkable polyester-based film satisfies the following conditions:

(1) Hot-water heat shrinkage ratio at 98℃ is between 55% and 90% in the main shrinkage direction of the film.

(2) Hot-water heat shrinkage ratio at 98℃ is between -5% and 12% in the direction orthogonal to the main shrinkage direction of the film.

(3) While measuring the reverse heat flow by temperature modulated DSC, the ΔC_P (difference of the specific heat capacity before and after Tg) is between 0.1J/(g · °C) and 0.7J/(g · °C).

(4) The tensile breaking strength in the direction orthogonal to the main shrinkage direction of the film is between 70MPa and 150MPa.

指定代表圖：

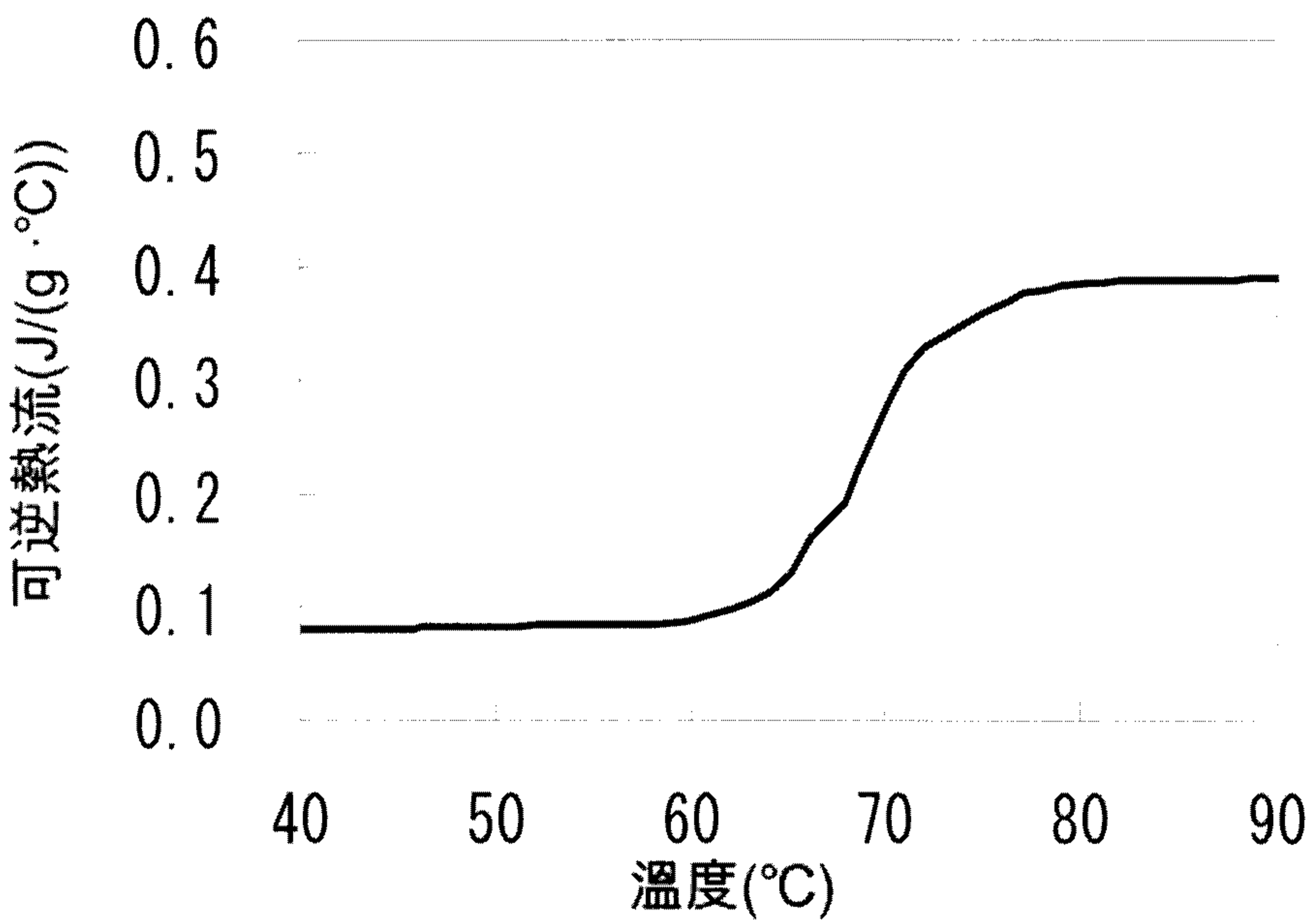


圖 1

I693997

發明摘要

※ 申請案號：

※ 申請日：

※IPC 分類：

【發明名稱】

熱收縮性聚酯系膜及包裝體

HEAT SHRINKABLE POLYESTER-BASED FILM AND
PACKAGING ARTICLE

【中文】

本發明之課題在於提供一種熱收縮性聚酯系膜，其在寬度方向具有高熱收縮率，在長度方向顯示低熱收縮率，長度方向的機械強度較大，開孔開封性良好，且收縮完成性優良。

本發明解決課題之手段係一種熱收縮性聚酯系膜，係滿足以下條件(1)~(4)：(1)98℃的熱水熱收縮率在膜主收縮方向為55%以上90%以下，(2)98℃的熱水熱收縮率在與膜主收縮方向垂直之方向為-5%以上12%以下，(3)以溫度調變DSC測定可逆熱流時的T_g前後的比熱容量差 ΔC_p 為0.1J/(g·℃)以上0.7J/(g·℃)以下，(4)與膜主收縮方向垂直之方向的拉伸破裂強度為70MPa以上150MPa以下。

【英文】

The object of the present invention is to provide a heat shrinkable polyester-based film with high heat shrinkage rates in the width direction, low heat shrinkage rates and high mechanical strength in the longitudinal direction, excellent perforated line openability and great shrinkage finishing properties.

The heat shrinkable polyester-based film satisfies the following conditions:

(1) Hot-water heat shrinkage ratio at 98°C is between 55% and 90% in the main shrinkage direction of the film.

(2) Hot-water heat shrinkage ratio at 98°C is between -5% and 12% in the direction orthogonal to the main shrinkage direction of the film.

(3) While measuring the reverse heat flow by temperature modulated DSC, the ΔCP (difference of the specific heat capacity before and after T_g) is between 0.1J/(g · °C) and 0.7J/(g · °C).

(4) The tensile breaking strength in the direction orthogonal to the main shrinkage direction of the film is between 70MPa and 150MPa.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：圖 1。

【本代表圖之符號簡單說明】：

無。

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無。

發明專利說明書

【發明名稱】

熱收縮性聚酯系膜及包裝體

HEAT SHRINKABLE POLYESTER-BASED FILM AND
PACKAGING ARTICLE

【技術領域】

[0001]

本發明係關於適合熱收縮性標籤用途之熱收縮性聚酯系膜，及使用標籤之包裝體。

【先前技術】

[0002]

近年來，在兼具保護玻璃瓶或塑膠瓶等及表示商品之標籤包裝、封蓋(cap seal)、多層包裝等用途方面，耐熱性高、焚化容易且耐溶劑性優良之聚酯系的熱收縮性膜係廣泛利用作為收縮標籤，伴隨著 PET(聚對苯二甲酸乙二酯)瓶容器等的增大，使用量有增加的傾向。

[0003]

在此之前，熱收縮性聚酯系膜係廣泛利用在寬度方向大幅收縮者。又，已知為了使收縮完成性良好，而使非收縮方向之長度方向的收縮率為負值(即藉由加熱延伸)(專利文獻 1)。寬度方向為主收縮方向之熱收縮性聚酯系膜，係為了展現寬度方向的收縮特性而在寬度方向施以高倍率的拉伸，但與主收縮方向垂直之長度方向則大多僅施以低倍率的拉伸，也有未施以拉伸者。如此在長度方向施以低倍率拉伸之膜、或僅在寬度方向拉伸之膜，係有長度方向

的機械強度較差之缺點。又，若爲了改善在長度方向的機械強度而在長度方向拉伸，則長度方向的機械強度雖然變高，但長度方向的收縮率也會變高，而使得收縮完成性變差。

[0004]

順帶一提，以往的熱收縮性膜是以使 90℃ 的熱水熱收縮率成爲 40~60%之方式調整聚酯的組成及拉伸條件而製造(專利文獻 2)。此外，即使是更高收縮率者，其 90℃ 的熱水熱收縮率係 40~80%(專利文獻 3)，仍未製造出超過 80%的高收縮膜。

[0005]

然而，近來爲了保護內容物或提升設計性，係期望以標籤覆蓋容器的大部分。因此需要一種寬度方向的收縮率超過 80%的高收縮膜。此外，若長度方向的收縮率高，則長度方向的標籤長度變短，因此違反想以標籤覆蓋容器的大部分之期望。因此更期望使長度方向的收縮率爲 0 或負值(延伸)。然而，如專利文獻 2 和專利文獻 3 等在長度方向之機械強度較高的膜，其在長度方向的收縮率並非爲負值。

[0006]

在長度方向維持高機械強度與降低長度方向之收縮率到負值是相矛盾的，因此有困難，若想要進一步提高寬度方向的收縮率，則長度方向的收縮率亦變高而使得收縮完成性變差。

(先前技術文獻)

(專利文獻)

[0007]

專利文獻 1：日本特公平 5-33895 號公報

專利文獻 2：日本特許第 5240387 號公報

專利文獻 3：日本特許第 5339061 號公報

【發明內容】

(發明所欲解決之課題)

[0008]

本發明之課題在於提供一種熱收縮性聚酯系膜，其在寬度方向具有高熱收縮率，在長度方向展示低熱收縮率，長度方向的機械強度較大，開孔開封性也良好，且收縮完成性亦優良。

(用以解決課題之手段)

[0009]

解決上述課題之本發明係一種熱收縮性聚酯系膜，係滿足以下條件(1)~(4)。

[0010]

(1)將膜浸漬於 98℃ 的熱水中 10 秒鐘後的熱水熱收縮率在膜主收縮方向為 55%以上 90%以下。

(2)將膜浸漬於 98℃ 的熱水中 10 秒鐘後的熱水熱收縮率在與膜主收縮方向垂直之方向為 -5%以上 12%以下。

(3) 以溫度調變 DSC(differential scanning calorimetry；示差掃描熱量測定法)測定可逆熱流(reverse heat flow)時的 T_g 前後的比熱容量差 ΔC_p 為 $0.1\text{J}/(\text{g} \cdot ^\circ\text{C})$ 以上 $0.7\text{J}/(\text{g} \cdot ^\circ\text{C})$ 以下。

(4) 與膜主收縮方向垂直之方向的拉伸破裂強度為 70MPa 以上 150MPa 以下。

[0011]

上述條件(3)中 T_g 前後的比熱容量差，係相當於在 T_g 附近分子鏈開始移動之以往所謂的非晶(可移動非晶；Mobile amorphous；以往所謂的完全非晶)量，詳述如後。該可移動非晶，可與可移動狀態的剛性非晶(Rigid amorphous)區別，前述剛性非晶若不成為高於 T_g 的溫度則分子鏈不會變成可移動狀態，本發明人等係發現該可移動非晶的量會左右熱收縮率，盡可能使可移動非晶不變化成剛性非晶或使大多數剛性非晶變化成可移動非晶，這兩點對得到高熱收縮率且在長度方向不易收縮的膜而言是重要的，從而完成本發明。

[0012]

本發明熱收縮性聚酯系膜中，以 90°C 的熱風測定之膜主收縮方向的最大收縮應力為 2MPa 以上 14MPa 以下，且測定開始 30 秒後的收縮應力較佳為最大收縮應力的 60% 以上 100% 以下。又，在 80°C 熱水使主收縮方向收縮 10% 後，與主收縮方向垂直的方向之每單位厚度的直角撕裂強度較佳為 $180\text{N}/\text{mm}$ 以上 $350\text{N}/\text{mm}$ 以下。本發明的熱收縮

性聚酯系膜，係在主收縮方向以及與主收縮方向垂直之方向之雙軸進行拉伸。

[0013]

本發明亦包含一種包裝體，係將由上述熱收縮性聚酯系膜所獲得的標籤披覆於包裝對象物之至少外周的一部分並進行熱收縮而形成。

(發明功效)

[0014]

本發明的熱收縮性聚酯系膜中，有助於收縮的可移動非晶量較多，且以熱處理步驟中可移動非晶不變化為剛性非晶的條件製造，因此可提供熱收縮率比以往更大的熱收縮性膜。

[0015]

又，由於進行縱-橫的雙軸拉伸，而使與寬度方向垂直的長度方向的機械強度亦較高，因此作為 PET 瓶等的標籤使用時，可在短時間內非常有效率地安裝於瓶子等的容器，在熱收縮時亦可展現皺褶和收縮不足極少的良好成品。此外，由於膜強度較大，因此在進行印刷加工與製管(tubing)加工時的加工特性良好。

[0016]

再者，由於收縮應力的衰減率較小，收縮開始 30 秒後的收縮應力也較高，故在標籤安裝步驟的加熱時，即使容器熱膨脹，追隨性亦良好，不易產生標籤鬆弛，而能獲得良好的外觀。此外，作為標籤的開孔開封性良好，開封標

籤時自開始撕裂直到完全撕裂為止，都可以乾淨俐落地沿著開孔切割。

[0017]

又，由於本發明的熱收縮性聚酯系膜係在縱橫雙軸拉伸而製造者，因此可以非常有效率地生產。又，本發明的熱收縮性聚酯系膜，藉由溶劑接著正面與背面(或同一面彼此)時的接著力極高，可適用於以 PET 瓶等標籤為首的各種披覆標籤等。

[0018]

而且，以本發明的熱收縮性聚酯系膜所得的標籤包裝的包裝體係具有美麗的外觀。

【圖式簡單說明】

[0019]

圖 1 係以溫度調變 DSC 測定實施例 1 的膜的可逆熱流。

圖 2 係表示用於測定直角撕裂強度的試驗片的形狀的說明圖。

圖 3 係實施例 1 與比較例 1 的膜之收縮應力曲線。

【實施方式】

[0020]

如專利文獻 2 和專利文獻 3 所記載，本發明人等為了得到長度方向的機械強度高且開孔開封性良好的熱收縮性聚酯系膜，而了解到使「在長度方向配向且無助於收縮力的分子」存在於膜中是必要的，結果採用在膜的縱向方向

(長度方向)拉伸後並在寬度方向拉伸，即所謂的縱-橫拉伸法。該縱-橫拉伸法係在縱向方向拉伸後緩和縱向方向的收縮力，因此在寬度方向拉伸前進行中間熱處理。

[0021]

用於獲得更高收縮膜的一種手段係增加單體成分(以下簡稱非晶成分)的量，該單體成分係在膜中構成能成為非晶之單元。以往的橫向單軸拉伸法所獲得的膜中，係已確認藉由增加非晶成分的量而會對應地增加收縮率。然而係確認到以下事實，本發明人等所發現之上述縱-橫拉伸方法所獲得的膜中，即使增加了非晶成分的量，亦看不出收縮率對應於增加量而有所增大。若進一步增加非晶成分的量，則厚度不均會變大而使生產性變差。

[0022]

再者，發明人等進行研究後確認到結晶度與熱收縮率、或熔解熱與熱收縮率之間幾乎無相關。由此推論，聚酯不是分為結晶相與非晶相這兩相，而是分為結晶相、可移動非晶相與剛性非晶相這三相。

[0023]

該剛性非晶(Rigid amorphous)係結晶與可移動非晶(Mobile amorphous；以往所稱的完全非晶)的中間狀態，即使在玻璃轉移溫度(T_g)以上分子運動亦會凍結，在比 T_g 高的溫度係成為流動狀態的非晶(例如，十時稔所著「DSC(3)-高分子的玻璃轉移行為編-」，纖維學雜誌(纖維與工業)，Vol.65, No.10(2009))。剛性非晶量(率)係以 100%-結晶度-

可移動非晶量表示。

[0024]

而且，對可移動非晶量與熱收縮率的關係進行研究後，了解兩者係有相關性。再者，針對未拉伸片、縱向拉伸後的膜、最終熱處理後的膜等測定可移動非晶量後，縱向拉伸與中間熱處理後的膜之中可移動非晶量相較於未拉伸膜大幅減少，此種膜無法表現出高熱收縮率，係認為是可移動非晶變化為剛性非晶。

[0025]

因此，本發明人等研究縱向拉伸、中間熱處理的條件及縱向拉伸的弛緩條件，並同時研究找出一種藉由拉伸步驟與熱處理而使可移動非晶變化為剛性非晶的比例較小，並藉由拉伸步驟中的弛緩(放鬆)處理等而使剛性非晶變化成可移動非結晶之變化量較大的非晶成分，從而完成本發明。此外，可移動非晶量可從藉由溫度調變 DSC 測定可逆熱流時的 T_g 前後的比熱容量差 ΔC_p 而求得。詳細的測量方法將在後面敘述。

[0026]

本發明的熱收縮性聚酯系膜所使用的聚酯，係以該對苯二甲酸乙二酯單元為主要構成成分者。在聚酯的構成單元 100 莫耳%中，對苯二甲酸乙二酯單元較佳為 50 莫耳%以上，更佳為 60 莫耳%以上，又更佳為 70 莫耳%以上。

[0027]

本發明中構成聚酯的其它二羧酸成分可列舉為：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、癸二羧酸等的脂肪族二羧酸；以及 1,4-環己烷二羧酸等的脂環式二羧酸等。其中，作為能成為可移動非晶變化為剛性非晶之比例較低的非晶成分、或是剛性非晶變化為可移動非結晶之比例較大的非晶成分之非晶單體，較合適之單體可列舉間苯二甲酸、鄰苯二甲酸等。

[0028]

又，較佳為聚酯不含有三元以上的多元羧酸(例如偏苯三酸、均苯四酸及其酸酐等)。使用含有這些多元羧酸的聚酯所得到的熱收縮性聚酯系膜，係難以達成必要的高收縮率。

[0029]

構成聚酯的二醇成分除了乙二醇以外可列舉 1,3-丙二醇、2,2-二乙基-1,3-丙二醇、2-正丁基-2-乙基-1,3-丙二醇、2,2-異丙基-1,3-丙二醇、2,2-二-正丁基-1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、己二醇、新戊二醇等脂肪族二醇，1,4-環己烷二甲醇等脂環式二醇，雙酚 A 等芳香族系二醇等。

[0030]

其中，可移動非晶變化為剛性非晶之比例較小的非晶成分、或是剛性非晶變化為可移動非晶之比例較大的非晶成分，較佳為使用 1,4-環己烷二甲醇等的環狀二醇，以及具有 3 至 6 個碳原子的二醇(例如 1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、新戊二醇、己二醇等)。特別是若使用 1,4-丁二醇與新戊二

醇，則容易獲得滿足本發明之必要條件的聚酯。

[0031]

而且，聚酯的全部聚酯樹脂中 100 莫耳%多元醇成分中與 100 莫耳%多元羧酸成分中(即合計 200 莫耳%之中)的非晶成分之合計為 17 莫耳%以上，較佳為 18 莫耳%以上，更佳為 19 莫耳%以上，特佳為 20 莫耳%以上。而且非晶成分的合計上限雖無特別的限制，但較佳為 30 莫耳%以下。藉由將非晶成分量設定在上述範圍內，可獲得調整玻璃轉移點(T_g)為 60~80℃ 之聚酯。

[0032]

此外，較佳為聚酯中不含有具有 8 個以上碳原子的二醇(例如辛二醇等)或三元以上的多元醇(例如三羥甲基丙烷、三羥甲基乙烷、甘油、雙甘油等)。使用含有這些二醇或多元醇的聚酯而獲得的熱收縮性聚酯系膜係難以達成必要的高收縮率。又，聚酯中較佳為盡可能不含有二乙二醇、三乙二醇、聚乙二醇。

[0033]

形成本發明的熱收縮性聚酯系膜的樹脂中，可視需要添加各種添加劑，例如蠟類、抗氧化劑、抗靜電劑、晶體成核劑、減黏劑、熱穩定劑、著色用顏料、抗著色劑、紫外線吸收劑等。

[0034]

形成本發明的熱收縮性聚酯系膜的樹脂中，較佳為添加作為改善膜的作業性(滑動性)的潤滑劑的微粒子。微粒

子可以選擇任意一種，但可列舉例如：作為無機系微粒子有氧化矽、氧化鋁、二氧化鈦、碳酸鈣、高嶺土、硫酸鋇等；作為有機系微粒子，例如有丙烯酸系樹脂粒子、三聚氰胺樹脂粒子、聚矽氧樹脂粒子、交聯聚苯乙烯粒子等。微粒子的平均粒徑可視需要在 $0.05\mu\text{m} \sim 3.0\mu\text{m}$ 的範圍內(藉由庫爾特粒度分析儀(coulter counter)測定時)適當地做選擇。

[0035]

在形成熱收縮性聚酯系膜的樹脂時調配上述粒子的方法，例如可在製造聚酯系樹脂的任何階段添加，但較佳為在酯化階段或酯交換反應結束後且聚縮合反應開始前的階段，添加分散在乙二醇等的漿液，而進行聚縮合反應。又，較佳為藉由使用排氣式混煉擠出機混合分散在乙二醇或水等的粒子之漿液與聚酯系樹脂原料之方法，或使用混煉擠出機混合乾燥的粒子與聚酯系樹脂原料之方法等進行。

[0036]

本發明的熱收縮性聚酯系膜，為了讓膜表面的接著性良好，也可進行電暈處理、塗層處理或火焰處理等。

[0037]

其次說明本發明的熱收縮性聚酯系膜的特性。本發明的熱收縮性聚酯系膜係在 98°C 的熱水中以無荷重狀態浸漬 10 秒鐘，再立即將膜浸漬在 $25^{\circ}\text{C} \pm 0.5^{\circ}\text{C}$ 的水中 10 秒鐘之後，將收縮前後的長度以下式 1 算出之膜在寬度方向(主收縮方向)的熱收縮率(亦即 98°C 的熱水熱收縮率)較佳為

55%以上 90%以下。

熱收縮率= $\{(收縮前之長度-收縮後之長度)/收縮前之長度\} \times 100(\%)$ ··式 1

[0038]

98℃之寬度方向的熱水熱收縮率若未滿 55%，則不能對應覆蓋容器全體(即所謂的全標籤)之高收縮膜的要求，而且由於收縮量小，作為標籤使用時，會造成熱收縮後的標籤產生變形、收縮不足、皺褶、鬆弛等情形。故 98℃的熱水熱收縮率較佳為 65%以上，更佳為 75%以上。此外，因為對於 98℃的寬度方向的熱水熱收縮率超過 90%之膜的需求度低，故熱水熱收縮率的上限設為 90%。

[0039]

又，本發明的熱收縮性聚酯系膜以上述同樣方式測定之膜長度方向(與主收縮方向垂直的方向)之 98℃的熱水熱收縮率為-5%以上 12%以下。98℃之長度方向的熱水熱收縮率若小於-5%，則因加熱膜的伸長量會過多，且作為瓶子的標籤使用時不能得到良好的收縮外觀，故不佳。相反地，98℃之長度方向的熱水熱收縮率若超過 12%，則熱收縮後標籤變短(標籤高度減少)，標籤面積變小，因此作為全標籤而言並不佳，而且，熱收縮後的標籤容易變形，故不佳。關於 98℃之長度方向的熱水熱收縮率之上限，較佳為 10%以下，更佳為 7%以下，又更佳為 3%以下，特佳為 0%以下，最佳為未滿 0%。

[0040]

專利文獻 2 和 3 中，藉由控制中間熱處理溫度與長度方向的弛緩條件，將長度方向的收縮率調整為 0%以上(實施例中最小為 4%)、12%以下或 15%以下。換句話說，這些文獻所記載的方法係因為膜在長度方向拉伸，故非常難使長度方向的熱收縮力成為負值。這是因為縱向拉伸後的膜在寬度方向拉伸時，因橫向拉伸應力使縱向方向亦受頸縮(necking)力的作用，而變成縱向方向亦少許收縮的膜。於是，本發明人等藉由更適當地調整中間熱處理溫度與長度方向的弛緩率，而成功增加可移動非晶量。因為可移動非晶為完全非晶，若可移動非晶較多，則橫向拉伸時的頸縮應力變小，且可減少縱向方向的收縮率。本發明認為藉由增加可移動非晶量，即使是在長度方向拉伸的膜，也能夠提供長度方向的收縮率為負值的膜。

[0041]

本發明的熱收縮性聚酯系膜之以溫度調變 DSC 測定可逆熱流時的 T_g 前後的比熱容量差 ΔC_p (相當於可移動非晶量)必須為 $0.1\text{J}/(\text{g} \cdot ^\circ\text{C})$ 以上 $0.7\text{J}/(\text{g} \cdot ^\circ\text{C})$ 以下。如圖 1 所示，若對膜試樣以溫度調變 DSC 測定可逆熱流，則在相當於 T_g 之溫度時基線會偏移。偏移前後值的差稱為比熱容量差 ΔC_p ，此可視為相當於可移動非晶量。 ΔC_p 若比 $0.1\text{J}/(\text{g} \cdot ^\circ\text{C})$ 更小則可移動非晶量較少，故不能達成高熱收縮率，較佳為 $0.15\text{J}/(\text{g} \cdot ^\circ\text{C})$ 以上，更佳為 $0.2\text{J}/(\text{g} \cdot ^\circ\text{C})$ 以上。 ΔC_p 即使超越 $0.7\text{J}/(\text{g} \cdot ^\circ\text{C})$ 也沒關係，本發明的縱-橫雙軸拉伸的製膜方法中，係以 $0.7\text{J}/(\text{g} \cdot ^\circ\text{C})$ 程度為上限。

[0042]

本發明的熱收縮性聚酯系膜在長度方向的拉伸破裂強度較佳為 70MPa 以上 150MPa 以下。以實施例說明拉伸破裂強度的測定方法。上述拉伸破裂強度若小於 70MPa，則作為標籤安裝於瓶子等時的「剛度」(stiffness)會變弱，故不佳。又，本發明的拉伸方法中，拉伸破裂強度不易大於 150MPa。而拉伸破裂強度更佳為 90MPa 以上，又更佳為 110MPa 以上。此外，若不進行縱向拉伸步驟，則長度方向的拉伸破裂強度就無法落在上述範圍。

[0043]

本發明的熱收縮性聚酯系膜，以 90℃ 的熱風測定之膜寬度方向的最大收縮應力在 2MPa 以上 14MPa 以下，而且，自測定開始 30 秒後的收縮應力較佳為最大收縮應力的 60%以上 100%以下。此外，收縮應力的測定係以實施例所記載的方法進行。

[0044]

膜寬度方向在 90℃ 的最大收縮應力若小於 2MPa，則作為瓶子的標籤使用時，會有標籤鬆弛無法與瓶子緊貼之情況，故不佳。90℃ 的最大熱收縮應力更佳為 4MPa 以上，又更佳為 5MPa 以上。相反地，90℃ 的最大熱收縮應力若大於 14MPa，則熱收縮後的標籤易產生變形故不佳。90℃ 的最大收縮應力更佳為 13.5MPa 以下，又更佳為 13MPa 以下。

[0045]

在 90℃ 的熱風中測定開始 30 秒後的收縮應力相對於上述最大收縮應力較佳為 60%以上 100%以下。亦即，本發明的熱收縮性聚酯系膜自熱收縮開始 30 秒後亦顯示與最大熱收縮應力相同程度的收縮應力，此係特異的熱收縮特性。30 秒後的收縮應力/最大收縮應力(以下稱為應力比)若未滿 60%，則將標籤披覆於瓶子並進行加熱收縮時，瓶子因加熱而膨脹時的標籤追隨性變差，若收縮後瓶子的溫度下降而熱膨脹消失則標籤會鬆弛，而不佳。上述應力比更佳為 75%以上，又更佳為 80%以上，特佳為 90%以上。應力比較大者的追隨性良好，故較佳，但由於 30 秒後的收縮應力不可能大於最大收縮應力，因此上限亦為 100%。

[0046]

本發明的熱收縮性聚酯系膜，在 80℃ 的熱水中寬度方向收縮 10%之後，求出膜長度方向的每單位厚度的直角撕裂強度時，其長度方向的直角撕裂強度較佳為 180N/mm 以上 350N/mm 以下。此外，以實施例說明長度方向的直角撕裂強度的測定方法。

[0047]

上述直角撕裂強度若小於 180N/mm，則作為標籤使用時，則可能會發生在搬運中因落下等衝擊而輕易破損之情況，故不佳，相反地，直角撕裂強度若大於 350N/mm，則標籤撕裂時的切割性(撕裂容易度)不良，故不佳。直角撕裂強度更佳為 250N/mm 以上，又更佳為 280N/mm 以上，更佳為 330N/mm 以下。

[0048]

本發明的熱收縮性聚酯系膜雖無特別的限定，但較佳為厚度為 10 μ m 以上 70 μ m 以下且霧度值為 2%以上 13%以下。霧度值若超過 13%，則透明性不良，標籤製作時外觀可能變差，故不佳。此外，霧度值更佳為 11%以下，特佳為 9%以下。又，霧度值雖然越小越好，若考慮賦予實用上必要的光滑性之目的而不得不在膜中添加預定量的潤滑劑等情況，則 2%程度為其下限。

[0049]

本發明的熱收縮性聚酯系膜，藉由擠出機將上述聚酯原料熔融擠出而形成未拉伸膜，該未拉伸膜可藉由以下所示的預定方法，經由雙軸拉伸及熱處理而獲得。此外，聚酯可藉由將前述適合的二羧酸成分與二醇成分以已知的方法聚縮合而獲得。又，一般係將 2 種以上晶片狀的聚酯混合以作為膜的原料而使用。

[0050]

當熔融擠出原料樹脂時，較佳為使用料斗烘乾機(hopper dryer)、槳式乾燥機(paddle dryer)等乾燥機或真空乾燥機將聚酯原料進行乾燥。如此將聚酯原料乾燥後，利用擠出機在 200~300℃ 的溫度熔融而擠出成膜狀。擠出時可以採用 T 型模頭法、充氣法等現有的任意方法。

[0051]

然後，可藉由急速冷卻擠出後之片狀的熔融樹脂而獲得未拉伸膜。此外，作為急速冷卻熔融樹脂的方法，可適

當採用藉由將熔融樹脂從模具澆鑄在旋轉鼓上而急速冷卻固化以獲得實質上未配向的樹脂片之方法。

[0052]

再者，如後所述，將獲得的未拉伸膜以預定條件在寬度方向拉伸，將該縱向拉伸後的膜進行退火處理後急速冷卻，接著進行熱處理，將該熱處理後的膜以預定條件冷卻後，以預定條件在寬度方向拉伸，且再次進行熱處理，藉此可獲得本發明的熱收縮性聚酯系膜。以下，針對獲得本發明的熱收縮性聚酯系膜之較佳製膜方法進行說明。

[0053]

[本發明的熱收縮性聚酯系膜的製膜方法]

本發明的熱收縮性聚酯系膜是以下述順序成膜。

(1)縱向拉伸條件之控制

(2)縱向拉伸後之中間熱處理

(3)中間熱處理與橫向拉伸之間的自然冷卻(遮斷加熱)

(4)自然冷卻後的膜之強制冷卻

(5)橫向拉伸條件之控制

(6)橫向拉伸後之熱處理

(7)在上述製造步驟中於長度方向設置2次以上的放鬆步驟

以下依序說明上述各手段。

[0054]

(1)縱向拉伸條件之控制

在本發明之藉由縱-橫向拉伸法而製造膜方面，必須將

拉伸溫度設為 T_g 以上、 $T_g+30^\circ\text{C}$ 以下，且縱向拉伸以使其成為 3.3 倍以上 4.6 倍以下。縱向拉伸可使用一段拉伸或兩段以上的多段拉伸之任一種。

[0055]

在縱向方向拉伸時，拉伸溫度過高或總縱向拉伸倍率變大，則藉由拉長非晶分子會使得長度方向的熱收縮率有變大的傾向。又，若縱向拉伸倍率過大，則縱向拉伸後的膜會進行配向結晶化，可移動非晶會變化為剛性非晶，進一步剛性非晶會進行結晶化並在橫向拉伸步驟中容易產生破裂，且橫向拉伸後的橫向方向的收縮率亦會減少，故不佳。因此，縱向拉伸倍率的上限為 4.6 倍。縱向拉伸倍率更佳為 4.5 倍以下，又更佳為 4.4 倍以下。另一方面，若縱向拉伸倍率過小，則長度方向的收縮率會變小，但長度方向的分子配向程度亦會變小，長度方向的直角撕裂強度會變大，且拉伸斷裂強度會變小，因而不佳。縱向拉伸倍率較佳為 3.3 倍以上，更佳為 3.4 倍以上，又更佳為 3.5 倍以上。

[0056]

(2)縱向拉伸後之中間熱處理

為了熱緩和在長度方向配向的分子，而於縱向拉伸後進行熱處理。此時，必須將未拉伸膜進行縱向拉伸後，於拉幅機內在寬度方向的兩端緣以夾子把持的狀態下，以 $T_g+40^\circ\text{C}$ 以上、 $T_g+60^\circ\text{C}$ 以下之溫度在 6.0 秒以上至 12.0 秒以下的時間內進行熱處理(以下稱為中間熱處理)。

[0057]

此外，中間熱處理的溫度更佳為 $T_g+41^{\circ}\text{C}$ 以上，又更佳為 $T_g+42^{\circ}\text{C}$ 以上，更佳為 $T_g+58^{\circ}\text{C}$ 以下，又更佳為 $T_g+56^{\circ}\text{C}$ 以下。若中間熱處理的溫度過高，則藉由縱向拉伸而配向的分子鏈會朝結晶變化，而在橫向拉伸後不能獲得高熱收縮率。另一方面，中間熱處理的時間必須在 6.0 秒以上 12.0 秒以下的範圍內根據原料組成進行適當的調整。中間熱處理中重要的是對膜提供熱量，若中間熱處理的溫度較低，則需要長時間進行中間熱處理。然而，由於中間熱處理時間太長會使設備巨大化，因此適當調整溫度及時間為較佳。

[0058]

藉由保持中間熱處理的溫度在 $T_g+40^{\circ}\text{C}$ 以上，可使長度方向的分子配向程度變大，在保持小的直角撕強度的同時，可在長度方向保持大的拉伸斷裂強度。另一方面，藉由控制中間熱處理的溫度在 $T_g+60^{\circ}\text{C}$ 以下，可抑制膜的結晶化，可不用藉由結晶化，而是藉由將可移動非晶轉化為剛性非晶而使長度方向的收縮率降低。由於結晶係分子鏈折疊之拘束非常強的配向狀態，若結晶化則即使變更後續的拉伸方法也不會減少結晶的量。然而，與結晶相比，剛性非晶為拘束較寬鬆的配向狀態，因此藉由後續的拉伸步驟中之弛緩(放鬆)等方式，可從剛性非晶變化為可移動非晶。因此，藉由將中間熱處理的溫度設定為 $T_g+60^{\circ}\text{C}$ 以下，可抑制結晶化及提高在寬度方向的收縮率。又，藉由將中

間熱處理的溫度抑制在 $T_g+60^{\circ}\text{C}$ 以下，可抑制膜表層的結晶化並保持大的溶劑接著強度，亦可更進一步減少在長度方向的厚度不均。

[0059]

(3)中間熱處理與橫向拉伸之間的自然冷卻(遮斷加熱)

本發明在藉由縱-橫向拉伸法而製造膜方面，雖然必須在縱向拉伸後施以中間熱處理，但在該縱向拉伸與中間熱處理後，必須通過不積極對膜執行加熱操作的中間區域 0.5 秒以上至 3.0 秒以下。換言之，較佳為在橫向拉伸之拉幅機的橫向拉伸區域的前方設置中間區域，並將縱向拉伸後之中間熱處理後的膜導引至拉幅機，而在預定時間通過該中間區域後，實施橫向拉伸。此外，在該中間區域中，較佳為膜未通過的狀態下使籤狀的紙片垂下時，該紙片係以幾乎完全在垂直方向垂下的方式遮斷伴隨膜行進的伴隨流以及來自冷卻區域的熱風。此外，通過中間區域的時間若少於 0.5 秒，則由於橫向拉伸成為高溫拉伸，且橫向收縮也不夠高，故不佳。相反地，通過中間區域的時間若有到 3.0 秒便足夠，即使被設置為比 3.0 秒更長，則造成設備浪費，故不佳。此外，通過中間區域的時間更佳為 0.7 秒以上，又更佳為 0.9 秒以上，更佳為 2.8 秒以下，又更佳為 2.6 秒以下。

[0060]

(4)自然冷卻後的膜之強制冷卻

本發明在藉由縱-橫向拉伸法而製造膜方面，並非使自

然冷卻的膜直接橫向拉伸，而是必須積極地進行強制冷卻以使膜的溫度成為 T_g 以上、 $T_g+40^\circ\text{C}$ 以下。藉由施以強制冷卻處理，可獲得作為標籤時開孔開封性良好的膜。此外，強制冷卻後之膜的溫度更佳為 $T_g+2^\circ\text{C}$ 以上，又更佳為 $T_g+4^\circ\text{C}$ 以上，更佳為 $T_g+35^\circ\text{C}$ 以下，又更佳為 $T_g+30^\circ\text{C}$ 以下。

[0061]

對膜進行強制冷卻時，強制冷卻後之膜的溫度若還是高於 $T_g+40^\circ\text{C}$ ，則膜在寬度方向的收縮率會降低，作為標籤時的收縮性不足，但藉由控制使強制冷卻後之膜的溫度在 $T_g+40^\circ\text{C}$ 以下，可使膜在寬度方向的收縮率保持較大值。又，強制冷卻後之膜的溫度若還是高於 $T_g+40^\circ\text{C}$ ，則冷卻後所進行的橫向拉伸之應力變小，寬度方向的收縮應力變小，對瓶子的追隨性變差。藉由施以強制冷卻以使冷卻後之膜的溫度在 $T_g+40^\circ\text{C}$ 以下，可使寬度方向的收縮應力保持較大值。

[0062]

再者，對膜進行強制冷卻時，強制冷卻後之膜的溫度若還是高於 $T_g+40^\circ\text{C}$ ，則冷卻後所進行的橫向拉伸之應力會變小，且寬度方向的厚度不均容易變大的傾向，但藉由施以強制冷卻以使冷卻後之膜的溫度在 $T_g+40^\circ\text{C}$ 以下，則可提高冷卻後所進行的橫向拉伸之應力，並使寬度方向的厚度不均變小。

[0063]

(5) 橫向拉伸條件之控制

橫向拉伸必須於拉幅機內在寬度方向的兩端緣以夾子把持的狀態下進行，以使其在 $T_g+10^{\circ}\text{C}$ 以上、 $T_g+40^{\circ}\text{C}$ 以下之溫度拉伸為 3 倍以上 7 倍以下之倍率。藉由以預定條件施以橫向拉伸，可使分子朝寬度方向配向，而使寬度方向展現較高的收縮力，可獲得作為標籤時開孔開封性良好的膜。此外，橫向拉伸的溫度更佳為 $T_g+13^{\circ}\text{C}$ 以上，又更佳為 $T_g+16^{\circ}\text{C}$ 以上，更佳為 $T_g+37^{\circ}\text{C}$ 以下，又更佳為 $T_g+34^{\circ}\text{C}$ 以下。另一方面，橫向拉伸之倍率更佳為 3.5 倍以上，又更佳為 4 倍以上，更佳為 6.5 倍以下，又更佳為 6 倍以下。

[0064]

橫向方向拉伸時，拉伸溫度若高於 $T_g+40^{\circ}\text{C}$ ，寬度方向的收縮率會變小，但藉由將拉伸溫度控制在 $T_g+40^{\circ}\text{C}$ 以下，可能使寬度方向的收縮率變大。又，拉伸溫度若高於 $T_g+40^{\circ}\text{C}$ ，則橫向拉伸之應力變小，寬度方向的收縮應力變小，且對瓶子的追隨性變差。藉由將橫向拉伸溫度控制在 $T_g+40^{\circ}\text{C}$ 以下，可使寬度方向的收縮應力變大。再者，膜的溫度若高於 $T_g+40^{\circ}\text{C}$ ，則橫向拉伸的拉伸應力會變小，寬度方向的厚度不均容易變大的傾向，藉由將橫向拉伸溫度控制在 $T_g+40^{\circ}\text{C}$ 以下，可提高橫向拉伸之應力，並使寬度方向的厚度不均變小。

[0065]

另一方面，拉伸溫度若低於 $T_g+10^{\circ}\text{C}$ ，則寬度方向的

分子配向程度變得過大，橫向拉伸時容易破裂，且因膜內部之孔隙(void)增加而使膜的霧度變大，故不佳。

[0066]

(6)橫向拉伸後之熱處理(最終熱處理)

橫向拉伸後的膜必須於拉幅機內在寬度方向的兩端緣以夾子把持的狀態下，以 T_g 以上、 $T_g+50^\circ\text{C}$ 以下之溫度在 1 秒以上至 9 秒以下的時間內進行最終熱處理。熱處理溫度若比 $T_g+50^\circ\text{C}$ 還高，則可移動非晶變少，寬度方向的收縮率會減少， 98°C 的熱收縮率比 55% 還小，而不佳。又，熱處理溫度若比 T_g 還低，則寬度方向無法充分地弛緩，在常溫下保管最終製品時，寬度方向的收縮(即自然收縮率)會隨時間變大，而不佳。又，熱處理時間雖然越長越好，但若太長則會使設備巨大化，故 9 秒以下為較佳。

[0067]

(7)長度方向的弛緩(放鬆)步驟

在可移動非晶變多且長度方向的收縮率變小方面，較佳為熱緩和(放鬆)藉由縱向拉伸而在長度方向配向的分子。若縱向拉伸後的膜在長度方向的殘留收縮應力較大，則會有橫向拉伸後的膜長度方向的熱水熱收縮率變大、收縮完成性變差的缺點。在橫向拉伸步驟進行熱處理雖可有效降低膜長度方向的熱水熱收縮率，但僅熱緩和會使膜中結晶變多，而不利於提高寬度方向的收縮率。

[0068]

於是本發明人等研究後發現，大部分因拉伸及熱處理

而自可移動非晶變化為剛性非晶的主體(bulk)，可藉由弛緩使其自剛性非晶變化為可移動非晶。因此，在提高寬度方向的收縮率且降低長度方向的收縮率方面，有效手段之一是在長度方向拉伸後並在長度方向弛緩。而且，已研究出即使在長度方向弛緩，亦可藉由將一定程度的剛性非晶與結晶賦予至長度方向的分子鏈，而控制長度方向的直角撕裂強度與拉伸破裂強度之手段。而且，從以下所表示的手段發現，可藉由將膜在長度方向弛緩(放鬆)之方式而控制。此外，下述的(i)~(iii)之中，最好是進行任 2 個步驟，或進行全部 3 個步驟。

[0069]

(i)將縱向拉伸後的膜以 T_g 以上、 $T_g+60^{\circ}\text{C}$ 以下的溫度加熱，使用有速度差的輥以 0.05 秒以上 5 秒以下的時間在長度方向實施 10%以上 50%以下放鬆之步驟。加熱手段可使用溫度調節輥、近紅外線、遠紅外線、熱風加熱器等之任一種。

[0070]

(ii)中間熱處理步驟中，藉由縮短對向的拉幅機內把持用的夾子之間的距離，以 0.1 秒以上 12 秒以下的時間在長度方向實施 21%以上 40%以下放鬆之步驟。

[0071]

(iii)最終熱處理步驟中，藉由縮短對向的拉幅機內把持用的夾子之間的距離，以 0.1 秒以上 9 秒以下的時間在長度方向實施 21%以上 40%以下放鬆之步驟。

[0072]

以下說明各步驟。

[0073]

(i)縱向拉伸後之放鬆

最好是將縱向拉伸後的膜以 T_g 以上、 $T_g+60^\circ\text{C}$ 以下的溫度加熱，使用有速度差的輥以 0.05 秒以上 5 秒以下的時間在長度方向實施 10%以上 50%以下的放鬆。溫度若比 T_g 低，則縱向拉伸後的膜不會收縮而不能實施放鬆，故不佳。另一方面，若高於 $T_g+60^\circ\text{C}$ ，則膜會結晶化，且透明性變差，故不佳。放鬆時的膜溫度更佳為 $T_g+10^\circ\text{C}$ 以上、 $T_g+55^\circ\text{C}$ 以下，又更佳為 $T_g+20^\circ\text{C}$ 以上、 $T_g+50^\circ\text{C}$ 以下。

[0074]

又，縱向拉伸後的膜在長度方向進行放鬆的時間較佳為 0.05 秒以上 5 秒以下。由於未滿 0.05 秒時放鬆時間會變短，若溫度不高於 T_g 則會產生放鬆不均，故較不佳。又，放鬆時間若比 5 秒還長，則可以低溫放鬆且作為膜時並無問題，但由於設備會巨大化，故較佳為適當調整溫度與時間。放鬆時間更佳為 0.1 秒以上 4.5 秒以下，又更佳為 0.5 秒以上 4 秒以下。

[0075]

且縱向拉伸後的膜在長度方向之放鬆率若未滿 10%，則無法對長度方向的分子配向充分地進行緩和，且自剛性非晶至可移動非晶的變化量變少，而不佳。且縱向拉伸後的膜在長度方向之放鬆率若大於 50%，則長度方向的直角

撕裂強度變大且拉伸破裂強度變小，故不佳。縱向拉伸後的膜之放鬆率更佳為 15%以上 45%以下，又更佳為 20%以上 40%以下。

[0076]

作為放鬆縱向拉伸後的膜之手段可以下列方法實施：以配設於輥間的加熱裝置(加熱爐)對縱向拉伸後的膜進行加熱並以輥間的速度差實施放鬆的方法、以及以配設於輥與橫向拉伸機之間的加熱裝置(加熱爐)對縱向拉伸後的膜進行加熱並使橫向拉伸機的速度比輥還慢的方法等。加熱裝置(加熱爐)可使用溫度調節輥、近紅外線加熱器、遠紅外線加熱器、熱風加熱器等之任一種。

[0077]

(ii)中間熱處理步驟之放鬆

中間熱處理步驟中，最好是藉由縮短對向的拉幅機內把持用的夾子之間的距離，以 0.1 秒以上 12 秒以下的時間在長度方向實施 21%以上 40%以下的放鬆。放鬆率若未滿 21%，則無法對長度方向的分子配向充分地進行緩和，且自剛性非晶至可移動非晶的變化量變少，而不佳。而且放鬆率若大於 40%，則長度方向的直角撕裂強度變大且拉伸破裂強度變小，故不佳。放鬆率更佳為 22%以上，更佳為 38%以下，又更佳為 36%以下。

[0078]

而且中間熱處理步驟中在長度方向進行放鬆的時間較佳為 0.1 秒以上 12 秒以下。由於未滿 0.1 秒則放鬆時間會

變短，若溫度不高於 $T_g+40^{\circ}\text{C}$ 則會產生放鬆不均，故較不佳。而且放鬆時間若比 12 秒還長則作為膜時並無問題，但由於設備會巨大化，故較佳為適當調整溫度與時間。放鬆時間更佳為 0.3 秒以上 11 秒以下，又更佳為 0.5 秒以上 10 秒以下。

[0079]

(iii)最終熱處理步驟之放鬆

最終熱處理步驟中，最好是藉由縮短對向的拉幅機內把持用的夾子之間的距離，以 0.1 秒以上 9 秒以下的時間在長度方向實施 21%以上 40%以下放鬆。放鬆率若未滿 21%，則無法對長度方向的分子配向充分地進行緩和，且自剛性非晶至可移動非晶的變化量變少，而不佳。而且放鬆率若大於 40%，則長度方向的直角撕裂強度變大且拉伸破裂強度變小，故不佳。放鬆率更佳為 22%以上，更佳為 38%以下，又更佳為 36%以下。

[0080]

而且最終熱處理步驟中在長度方向進行放鬆的時間較佳為 0.1 秒以上 9 秒以下。由於未滿 0.1 秒時放鬆時間會變短，若溫度不高於 T_g 則會產生放鬆不均，故較不佳。而且放鬆時間若比 9 秒還長，則作為膜時並無問題，但由於設備會巨大化，故較佳為適當調整溫度與時間。放鬆時間更佳為 0.3 秒以上 8 秒以下，又更佳為 0.5 秒以上 7 秒以下。

[0081]

本發明的包裝體系將由本發明的熱收縮性聚酯系膜所獲得之具有開孔或切口的標籤披覆於包裝對象物之至少外周的一部分，並進行熱收縮而形成。包裝對象物可舉例為以飲料用的 PET 瓶為首之各種瓶、罐、點心和便當等的塑膠容器、紙箱等。此外，一般將由熱收縮性聚酯系膜所得的標籤對於這些包裝對象物進行熱收縮並披覆時，會對該標籤進行約 5%~70%程度的熱收縮而使其緊貼在包裝體上。此外，披覆於包裝對象物之標籤可進行印刷，亦可不進行印刷。

[0082]

作為製作標籤的方法，係在長方形狀的膜從單面的邊部至少許的內側之範圍塗布有機溶劑，並立即捲繞膜並將邊部重疊接著而成為標籤狀；或者是在捲成輥狀的膜的單面之邊部至少許的內側之範圍塗布有機溶劑，並立即捲繞膜並將邊部重疊接著，然後將所形成之管狀體切割而成為標籤狀。接著用的有機溶劑較佳為 1,3-二氧戊環或四氫呋喃等環狀醚類。另外可使用苯、甲苯、二甲苯、三甲基苯等芳香族烴；二氯甲烷、氯仿等鹵化烴類；或苯酚等酚類或這些的混合物。

本發明係根據 2014 年 4 月 1 日申請的日本特許出願第 2014-75842 號以及 2015 年 1 月 15 日申請的日本特許出願第 2015-5593 號主張優先權，並參照 2014 年 4 月 1 日申請的日本特許出願第 2014-75842 號以及 2015 年 1 月 15 日申請的日本特許出願第 2015-5593 號之說明書的全部內容且

援用至本發明申請案。

(實施例)

[0083]

以下用實施例與比較例對本發明作更具體的說明，但本發明並不限定於該些實施例的態樣，在不脫離本發明宗旨之範圍內可進行適當的變更。此外，膜的評價方法如下所述。

[0084]

[熱收縮率(熱水熱收縮率)]

將膜裁切成 10cm×10cm 的正方形，在 98℃±0.5℃ 的熱水中於無荷重狀態下浸漬 10 秒鐘使其熱收縮後，在 25℃±0.5℃ 的水中浸漬 10 秒鐘，測定從水中拉出之膜的縱向及橫向之尺寸，依照下述式(1)分別求取熱收縮率。取其熱收縮率大的方向為主收縮方向。

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

[0085]

[T_g 前後的比熱容量差 ΔC_p]

使用溫度調變示差掃描量熱計(TM DSC)「Q100」(TA instruments 公司製)，在密閉鋁盤內秤 10mg 的膜，以唯熱模式(heat only mode)、平均升溫速度 1℃/min、調變週期 40 秒而獲得可逆熱流。獲得的可逆熱流的 T_g 前後的值之差作為比熱容量差 ΔC_p。

[0086]

[收縮應力]

自熱收縮性膜切出主收縮方向的長度為 200mm、寬度 20mm 的樣本，並使用 Toyo Baldwin 公司製(現名為 Orientec 公司)之附有加熱爐的強度伸度測量機(Tensilon(Orientec 公司的註冊商標))測定。事先將加熱爐加熱至 90℃，並將夾子間距離設為 100mm。暫停加熱爐的送風並打開加熱爐的門，將樣本安裝在夾子上，然後快速地關閉加熱爐的門，再度開啓送風。測定收縮應力達 30 秒以上，並求出 30 秒後的收縮應力(MPa)，且將測定中的最大值作為最大收縮應力(MPa)。又，將 30 秒後的收縮應力相對於最大收縮應力之比率(百分率)作為應力比(%)。

[0087]

[拉伸破裂強度]

製作測定方向(膜長度方向)為 140mm、與測定方向垂直之方向(膜寬度方向)為 20mm 的籤狀試驗片。使用萬能拉伸試驗機「DSS-100」(島津製作所製)，以分別夾於每一邊的 20mm 處之方式用夾子(夾子間距離 100mm)把持試驗片的兩邊，以環境溫度 23℃、拉伸速度 200mm/min 之條件進行拉伸試驗，拉伸破裂時的強度(應力)作為拉伸破裂強度。

[0088]

[直角撕裂強度]

將膜以預鬆弛狀態安裝於具有預定長度之矩形狀的框(亦即藉由框把持膜的兩邊)。而且，浸漬於 80℃ 的熱水約

5 秒鐘而使鬆弛的膜在框內呈緊張狀態(直到鬆弛消失)，藉此使膜在寬度方向收縮 10%。根據 JIS-K-7128-3 從該收縮 10%後的膜切出圖 2 所示的形狀之試驗片。又，圖 2 中長度單位為 mm，R 表示半徑。此外，切出試驗片時，膜長度方向成為撕裂方向。接著，以萬能拉伸試驗機(島津製作所製「AUTOGRAPH」)抓住試驗片的兩邊(寬度方向)，以拉伸速度 200mm/分的條件進行拉伸試驗，測定膜在長度方向完全撕裂時的最大荷重。將該最大荷重除以膜的厚度，並算出每單位厚度的直角撕裂強度。

[0089]

[標籤的收縮變形]

以二氧戊環接著熱收縮性膜的兩邊部，藉此製作圓筒狀的標籤(熱收縮性膜的主收縮方向為周方向之標籤)。將標籤披覆於 500ml 的角型 PET 瓶(瓶體周長 215mm，頸部的最小長度 87mm)，並通過區域溫度 90℃ 的 Fuji Astec Inc 製的蒸氣通道(型號：SH-1500-L)內 5 秒，藉此使標籤熱收縮並安裝於瓶子。此外，安裝時，將頸部中周長 103mm(標籤高度 170mm 的位置)之部分調整成為標籤的一邊邊緣。收縮後的完成性評價係使用量規測定已安裝之標籤上部在 360 度方向的變形，並求出變形的最大值。依以下的標準進行評價。標籤上部收縮不足時，則測定標籤下部的變形。

◎：最大變形未滿 2.0mm

○：最大變形為 2.0mm 以上未滿 3.0mm

×：最大變形為 3.0mm 以上

[0090]

[標籤高度]

在與上述標籤收縮變形的條件相同之條件下，將標籤(高度 170mm)安裝於 PET 瓶。測定標籤高度，並依以下的標準進行評價。

◎：標籤高度為 169mm 以上

○：標籤高度為 167mm 以上未滿 169mm

×：標籤高度未滿 167 mm

[0091]

[標籤收縮不足]

在與上述標籤收縮變形的條件相同之條件下，將標籤安裝於 PET 瓶。依以下的標準對標籤收縮狀態進行評價。

◎：已安裝的標籤與 PET 瓶之間並無鬆弛，標籤收縮直到瓶子上部。

○：標籤與 PET 瓶的頸部之間因收縮不足而鬆弛(在標籤高度方向未滿 1mm)。

×：標籤與 PET 瓶的頸部之間因收縮不足而鬆弛(在標籤高度方向為 1mm 以上)。

[0092]

[標籤的皺褶]

在與上述標籤收縮變形的條件相同之條件下，將標籤安裝於 PET 瓶。依以下的標準對皺褶的發生狀態進行評價。

◎：大小為 2mm 以上的皺褶數為零。

○：大小為 2mm 以上的皺褶數為 1 個以上 2 個以下。

×：大小為 2mm 以上的皺褶數為 3 個以上。

[0093]

[開孔開封性]

以與上述標籤的收縮變形的條件相同之條件，將在與主收縮方向垂直之方向預先設置有開孔的標籤安裝於 PET 瓶。但是，開孔係以 1mm 間隔設置長度 1mm 的孔之方式而形成，並在標籤的縱向方向(高度方向)以寬度 22mm、長度 185mm 之方式設置 2 條。之後，將 500ml 的水填充於該瓶子內，於 5℃ 冷藏，從冷藏櫃取出後立即以指尖撕裂瓶子上標籤的開孔，計算在縱向方向未沿著開孔乾淨俐落地裂開或無法將標籤從瓶子上去除之瓶數，算出相對於全部樣本 50 瓶的開孔開封性不良率(%)。開孔開封性不良率若在 20%以下，則實用上是合格的。

[0094]

<聚酯原料的調製>

於具備攪拌機、溫度計以及部分環流式冷卻器的不銹鋼製高壓釜(autoclave)中裝填 100 莫耳%的對苯二甲酸二甲酯(DMT)作為二元酸成分、100 莫耳%的乙二醇(EG)作為二元醇成分，乙二醇的莫耳比為對苯二甲酸二甲酯的 2.2 倍，並使用 0.05 莫耳%(相對於酸成分)的醋酸鋅作為酯交換觸媒，一邊將生成的甲醇蒸餾去除至系統外，一邊進行酯交換反應。之後，添加 0.025 莫耳%(相對於酸成分)的三氧化二銻作為聚縮合觸媒，在 280℃、26.6Pa(0.2 托(torr))的減壓條件下進行聚縮合反應，以獲得固有黏度為

0.70dl/g 的聚酯(A)。該聚酯為聚對苯二甲酸乙酯。此外，在生產上述聚酯(A)時，相對於聚酯以 8,000ppm 的比例添加 SiO₂(富士 SILYSIA 公司製 SYLYSIA 266)作為潤滑劑。又，藉由與上述相同的方法合成表 1 所表示的聚酯(A、B、C、D、E、F)。此外，表中的 IPA 為間苯二甲酸，NPG 為新戊二醇，CHDM 為 1,4-環己烷二甲醇，BD 為 1,4-丁二醇。聚酯 A、B、C、D、E、F 的固有黏度分別為 0.70dl/g、0.70dl/g、0.73dl/g、0.73dl/g、0.70dl/g、0.80dl/g。此外，每個聚酯係形成為適宜的片狀。

[0095]

實施例、比較例中所使用的聚酯原料的組成，以及實施例、比較例中膜的樹脂組成與製造條件係分別表示於表 1、表 2。

[0096]

[表 1]

	聚酯的原料組成(莫耳%)						潤滑劑添加量 (ppm)
	二羧酸成分		多元醇成分				
	DMT	IPA	EG	NPG	CHDM	BD	
聚酯 A	100	0	100	-	-	-	8000
聚酯 B	100	0	100	-	-	-	0
聚酯 C	100	0	70	30	-	-	0
聚酯 D	100	0	70	-	30	-	0
聚酯 E	80	20	100	-	-	-	0
聚酯 F	100	0	-	-	-	100	0

[0097]

[表 2]

	樹脂組成	非晶成分量 (莫耳 %)	原料 的 T _g (°C)	縱向拉伸		長度方向的放鬆步驟				中間熱處理 步驟		有 無 止 電 壓	合計 步驟 的溫度 (°C)	橫向拉伸步驟		
				拉伸條件		縱向拉伸後		中間熱處 理步驟中 的放鬆率 (%)	最終熱處 理步驟中 的放鬆率 (%)	溫度 (°C)	時間 (秒)			拉伸 溫度 (°C)	倍率	最終 熱處 理溫度 (°C)
				溫度 (°C)	倍率	加熱 溫度 (°C)	放鬆 率 (%)									
實施例 1	A/B/C/F=5 5 80 10	24	67	78	4	95	30	28.6	0	123	8	有	100	95	5	98
實施例 2	A/B/D/F=5 5 80 10	24	67	78	4	95	30	28.6	0	123	8	有	100	95	5	98
實施例 3	A/B/C/E/F =5 5 60 20 10	22	67	78	4	105	30	28.6	0	123	8	有	100	95	5	98
實施例 4	A/B/C/F=5 5 80 10	24	67	78	4	105	30	0	28.6	123	8	有	100	95	5	98
實施例 5	B/C/F=5 90 5	27	71	78	4	105	40	0	33.3	118	8	有	100	95	5	98
實施例 6	B/C/F=5 90 5	27	71	78	4	105	40	0	33.3	118	8	有	100	95	6	98
實施例 7	A/B/C/F=5 25 60 10	18	67	78	4	105	30	28.6	0	123	8	有	100	95	5	98
實施例 8	A/B/C/E=5 5 60 30	24	75	80	4.5	100	15	24.7	21.9	120	10	有	100	95	7	98
實施例 9	A/B/C/F=5 5 80 10	24	67	78	4	50	0	30	28.6	123	8	有	100	95	5	98
比較例 1	A/B/C/F=5 5 80 10	24	67	無縱向拉伸						100	8	有	100	70	5	80
比較例 2	A/B/C/F=5 5 80 10	24	67	78	4	95	20	0	12.5	140	8	有	100	95	4	98
比較例 3	A/B/C=5 2 5 70	21	75	78	4	105	30	0	7.1	145	8	有	100	100	5	101
比較例 4	A/B/C/F=5 25 60 10	18	67	78	4	105	0	0	0	123	8	有	100	95	5	98

[0098]

實施例 1

將上述聚酯 A、聚酯 B、聚酯 C 與聚酯 F 以質量比 5:5:80:10 混合並投入擠出機。將該混合樹脂以 280°C 熔融並自 T 型模頭擠出，並捲附至表面溫度冷卻至 30°C 的旋轉金屬輥且急速冷卻，藉此獲得厚度 200μm 的未拉伸膜。此時未拉伸膜之捲取速度(金屬輥的旋轉速度)約為 20m/min。未拉伸膜的 Tg 為 67°C。

[0099]

將所獲得的未拉伸膜導引至連續配置有複數個輥群的縱向拉伸機，並利用輥的旋轉速度差以 78°C 在縱向方向拉伸 4 倍。

[0100]

使縱向拉伸之後的膜通過加熱爐。在加熱爐內以熱風加熱器加熱，並設定溫度在 95°C 。而且利用加熱爐的入口與出口之輥間的速度差，在長度方向進行 30% 的放鬆處理。放鬆處理時間為 0.6 秒。

[0101]

將放鬆處理後的膜導引至橫向拉伸機(拉幅機)，並使其連續地通過中間熱處理區域、中間區域(自然冷卻區域)、冷卻區域(強制冷卻區域)、橫向拉伸區域、最終熱處理區域。此外，拉幅機的中間區域中，在膜未通過的狀態下使籤狀的紙片垂下時，該紙片係以幾乎完全在垂直方向垂下的方式遮斷來自中間熱處理區域的熱風、以及來自冷卻區域的冷卻風。膜行進時，調整膜與遮蔽板之間的距離，使大部分伴隨膜行進的伴隨流被設置於中間熱處理區域與中間區域之間的遮蔽板遮斷。此外，膜行進時，調整膜與遮蔽板之間的距離，使中間區域與冷卻區域之邊界之大部分伴隨膜行進的伴隨流被遮蔽板遮斷。

[0102]

將導引至拉幅機之縱向拉伸後之施以放鬆的膜，在中間熱處理區域中以 123°C 熱處理 8 秒鐘。此時，長度方向的放鬆率為 28.6%。其次，將該中間熱處理後的膜導引至中間區域，使其通過中間區域(通過時間=約 1 秒)而自然冷卻。接著，將自然冷卻後的膜導引至冷卻區域，吹入低溫的風以積極地強制冷卻直至膜的表面溫度達到 100°C ，之後於 95°C 在寬度方向(橫向方向)拉伸 5 倍。

[0103]

將該橫向拉伸後的膜導引至最終熱處理區域，在最終熱處理區域中以 98℃ 進行 5 秒鐘的熱處理。之後，藉由冷卻、將兩邊緣部截斷除去並以寬度 500mm 捲取為輥狀，在預定的長度範圍內連續地製造厚度 20 μ m 的雙軸拉伸膜。所獲得的膜之特性以上述方法進行評價。評價結果表示於表 3。又，以溫度調變 DSC 測定之可逆熱流表示於圖 1，收縮應力曲線表示於圖 3。

[0104]

實施例 2

除了將聚酯 C 變更爲聚酯 D 之外，其他以與實施例 1 相同的方法製造厚度爲 20 μ m 的膜。未拉伸膜的 T_g 爲 67℃。評價結果表示於表 3。

[0105]

實施例 3

除了聚酯 A、聚酯 B、聚酯 C、聚酯 E 與聚酯 F 以質量比 5:5:60:20:10 混合，以及將縱向拉伸後的加熱爐的溫度變更爲 105℃ 之外，其他以與實施例 1 相同的方法製造厚度爲 20 μ m 的膜。未拉伸膜的 T_g 爲 67℃。評價結果表示於表 3。

[0106]

實施例 4

除了聚酯 A、聚酯 B、聚酯 C 與聚酯 F 以質量比 5:5:80:10 混合，以及中間熱處理步驟中不進行放鬆，而在

最終熱處理區域進行 28.6%之放鬆之外，其他以與實施例 3 相同的方法製造厚度為 20 μm 的膜。未拉伸膜的 T_g 為 67 $^{\circ}\text{C}$ 。評價結果表示於表 3。

[0107]

實施例 5

除了將聚酯 B、聚酯 C 與聚酯 F 以質量比 5:90:5 混合，未拉伸膜的厚度設為 160 μm ，縱向拉伸後的放鬆率設為 40%，中間熱處理溫度設為 118 $^{\circ}\text{C}$ ，以及在最終熱處理區域進行 33.3%之放鬆之外，其他以與實施例 4 相同的方法製造厚度為 20 μm 的膜。未拉伸膜的 T_g 為 71 $^{\circ}\text{C}$ 。評價結果表示於表 3。

[0108]

實施例 6

除了將未拉伸膜的厚度設為 192 μm ，橫向拉伸倍率設為 6 倍之外，其他以與實施例 5 相同的方法製造厚度為 20 μm 的膜。評價結果表示於表 3。

[0109]

實施例 7

除了聚酯 A、聚酯 B、聚酯 C 與聚酯 F 以質量比 5:25:60:10 混合之外，其他以與實施例 3 相同的方法製造厚度為 20 μm 的膜。未拉伸膜的 T_g 為 67 $^{\circ}\text{C}$ 。評價結果表示於表 3。

[0110]

實施例 8

除了聚酯 A、聚酯 B、聚酯 C 與聚酯 E 以質量比 5:5:60:30 混合，將未拉伸膜的厚度設為 $315\mu\text{m}$ ，縱向拉伸時的溫度設為 80°C 、倍率為 4.5 倍，縱向拉伸後的加熱爐溫度設為 100°C 、放鬆率為 15%，將中間熱處理步驟的條件設為 120°C 、24.7%的放鬆、10 秒，將橫向拉伸倍率設為 7 倍，以及在最終熱處理步驟之放鬆率設為 21.9%之外，其他以與實施例 1 相同的方法製造厚度為 $20\mu\text{m}$ 的膜。未拉伸膜的 T_g 為 75°C 。評價結果表示於表 3。

[0111]

實施例 9

將實施例 1 中縱向拉伸後的加熱爐溫度自 95°C 變更為 50°C ，加熱爐中長度方向的放鬆率自 30%變更為 0%(亦即不進行放鬆)。又，中間熱處理步驟之放鬆率自 28.6%變更為 30%，最終熱處理步驟之放鬆率自 0%變更為 28.6%。除了這些條件變更之外，其他以與實施例 1 相同的方法製造厚度為 $20\mu\text{m}$ 的膜。評價結果表示於表 3。

[0112]

比較例 1

將未拉伸膜的厚度設為 $100\mu\text{m}$ ，不進行縱向拉伸與長度方向的放鬆，中間熱處理溫度設為 100°C ，橫向拉伸溫度為 70°C ，最終熱處理溫度變更為 80°C 之外，其他以與實施例 1 相同的方法製造厚度為 $20\mu\text{m}$ 的膜。評價結果表示於表 3。該膜應力比較小、最大收縮應力與 30 秒後的收縮應力之差較大(參照圖 3)。

[0113]

比較例 2

除了將未拉伸膜的厚度設為 $224\mu\text{m}$ ，縱向拉伸後在加熱爐中朝長度方向的放鬆率設為 20%，中間熱處理步驟中不進行放鬆，中間熱處理區域的溫度設為 140°C ，橫向拉伸倍率設為 4 倍，最終熱處理區域的放鬆率設為 12.5% 之外，其他以與實施例 1 相同的方法製造厚度為 $20\mu\text{m}$ 的膜。評價結果表示於表 3。

[0114]

比較例 3

除了聚酯 A、聚酯 B 與聚酯 C 以質量比 5:25:70 混合，將未拉伸膜的厚度設為 $260\mu\text{m}$ ，中間熱處理區域的溫度設為 145°C ，中間熱處理步驟中不進行放鬆，橫向拉伸溫度為 100°C ，最終熱處理溫度為 101°C ，最終熱處理步驟之放鬆率變更為 7.1% 之外，其他以與實施例 3 相同的方法製造厚度為 $20\mu\text{m}$ 的膜。未拉伸膜的 T_g 為 75°C 。評價結果表示於表 3。

[0115]

比較例 4

除了將實施例 7 的未拉伸膜的厚度設為 $100\mu\text{m}$ ，縱向拉伸後在加熱爐中的放鬆率自 30% 變更為 0%，中間熱處理步驟之放鬆率自 28.6% 變更為 0% 之外，其他以與實施例 7 相同的方法製造厚度為 $20\mu\text{m}$ 的膜。評價結果表示於表 3。

[0116]

[表 3]

	膜與標籤特性的評價結果													
	厚度 (μm)	熱水熱收縮率 (%) 98℃		Tg附近的比 熱容量差 (J/(g·℃))	寬度方向的收 縮應力(MPa)		應力比 (%)	垂直撕 裂強度 (N/mm)	拉伸 破裂 強度 (MPa) 長度方向	標籤 收縮 變形	標籤 收縮 不足	標籤 皺褶	標籤 硬度	開孔開 封不良 率(%)
		長度 方向	寬度 方向		最大 應力	30秒 後的 應力								
實施例 1	20	3	70	0.31	7.3	7	96	290	145	○	○	○	○	14
實施例 2	20	0	72	0.36	4.3	4	93	290	140	○	○	○	○	14
實施例 3	20	0	75	0.41	5.5	5.3	96	290	140	○	○	○	○	14
實施例 4	20	4	69	0.25	7.7	7.4	96	280	145	○	○	○	○	14
實施例 5	20	-4	77	0.46	5.8	5.4	93	330	110	○	○	○	○	18
實施例 6	20	-1	81	0.50	10.2	10	98	350	110	○	○	○	○	20
實施例 7	20	8	65	0.11	13.5	13	97	280	130	○	○	○	○	18
實施例 8	20	0	83	0.53	9.9	9.7	98	340	115	○	○	○	○	18
實施例 9	20	4	66	0.26	7.5	7.2	96	280	148	○	○	○	○	14
比較例 1	20	1	72	0.48	7.7	4	52	430	60	×	○	×	○	44
比較例 2	20	8	54	0.09	10	9.8	98	250	170	○	×	○	○	10
比較例 3	20	13	61	0.06	18.2	18	99	260	150	×	×	○	×	12
比較例 4	20	25	54	0.09	17.5	17	97	205	197	×	×	×	×	6

(產業可利用性)

[0117]

本發明之熱收縮性聚酯系膜係具有高熱收縮率，因具有如上述優良特性，可適用於在瓶子等的標籤用途。使用本發明之熱收縮性聚酯系膜作為標籤所得之瓶子等的包裝體系具有美麗的外觀。

【符號說明】

無。

申請專利範圍

1. 一種熱收縮性聚酯系膜，係滿足以下要件(1)~(4)：
 - (1)將膜浸漬於 98℃ 的熱水中 10 秒鐘後的熱水熱收縮率在膜主收縮方向為 55%以上 90%以下；
 - (2)將膜浸漬於 98℃ 的熱水中 10 秒鐘後的熱水熱收縮率在與膜主收縮方向垂直之方向為 -5%以上 12%以下；
 - (3)以溫度調變 DSC 測定可逆熱流時的 T_g 前後的比熱容量差 ΔC_p 為 0.1J/(g · °C)以上 0.7J/(g · °C)以下；
 - (4)與膜主收縮方向垂直之方向的拉伸破裂強度為 70MPa 以上 150MPa 以下。
2. 如請求項 1 所記載之熱收縮性聚酯系膜，其中以 90℃ 熱風測定之膜主收縮方向的最大收縮應力為 2 MPa 以上 14MPa 以下，且自測定開始 30 秒後的收縮應力為最大收縮應力的 60%以上 100%以下。
3. 如請求項 1 或 2 所記載之熱收縮性聚酯系膜，其中於 80℃ 的熱水中在主收縮方向收縮 10%後，與主收縮方向垂直的方向之每單位厚度的直角撕裂強度為 180N/mm 以上 350N/mm 以下。
4. 如請求項 1 或 2 所記載之熱收縮性聚酯系膜，其係在主收縮方向、以及垂直於主收縮方向的方向之雙軸拉伸者。

5. 一種包裝體，係以由請求項 1 至 4 中任一項所記載之熱收縮性聚酯系膜所獲得的標籤，披覆於包裝對象物之至少外周的一部分並進行熱收縮而形成。

圖式

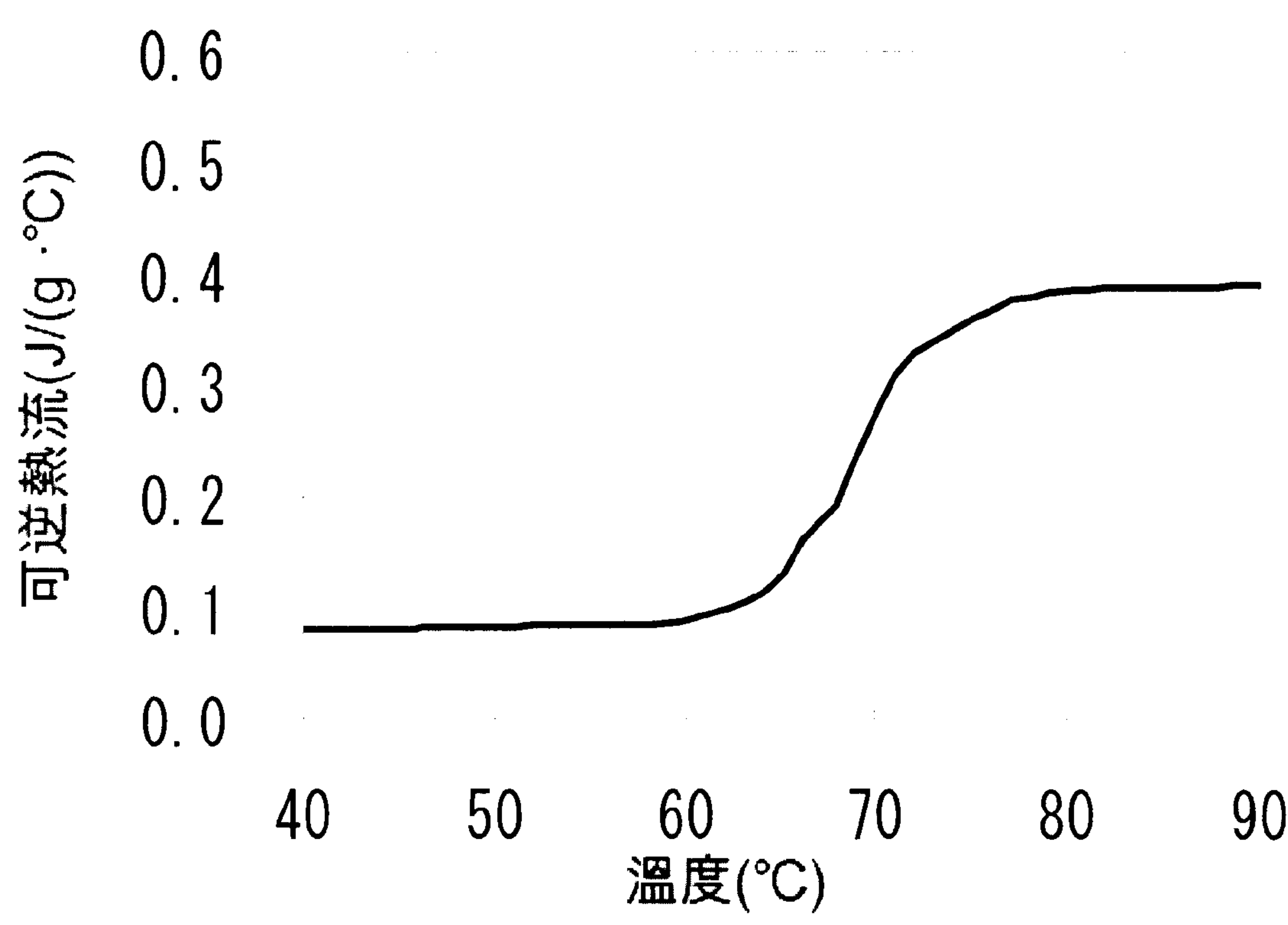


圖 1

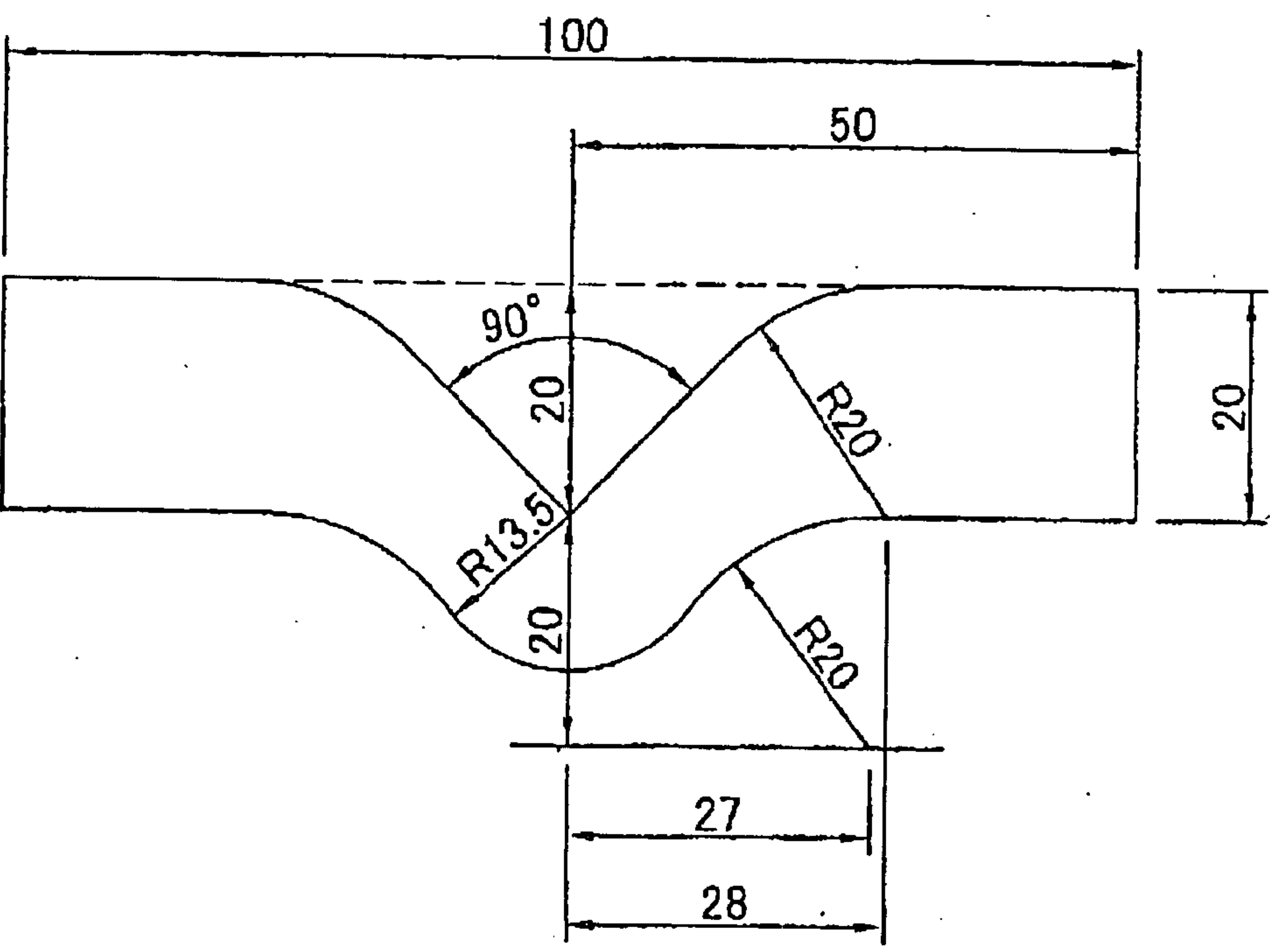


圖 2

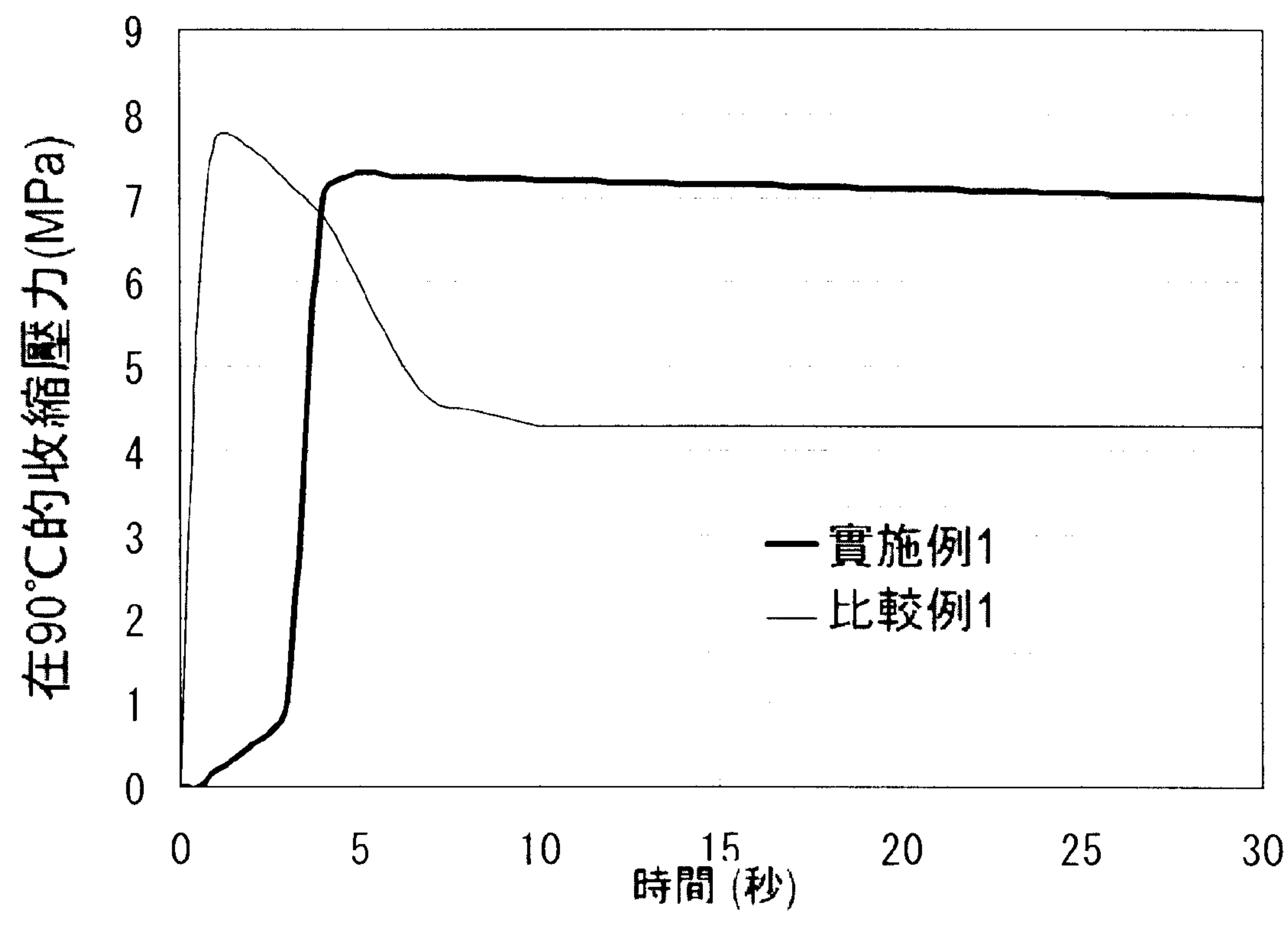


圖 3