

#### 四、聲明事項：

主張專利法第二十二條第二項  第一款或  第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

主張專利法第三十條生物材料：

須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

## 九、發明說明：

### 【發明所屬之技術領域】

本發明是有關於一種經改質的聚對苯二甲酸乙二酯共聚酯、利用該共聚酯製得的熱收縮聚酯膜(heat-shrinkable polyester film)，以及該熱收縮聚酯膜的製備方法。

### 【先前技術】

已知聚氯乙烯(PVC)因具有良好的熱收縮性，而被廣泛地用來做成包裝及標籤用的熱收縮膜，其能滿足各種形狀容器的包裝要求，但其光熱穩定性差且熱分解產物含有一種醫學界公認的致癌物質，也就是戴奧辛，因此，一些歐洲國家已經從法律規定著手來禁止使用 PVC 材料，尤其用來包裝食品與藥品。

聚酯因具有良好的機械、光學和印刷性能，也被廣泛地應用，當其被作成 PET 飲料瓶之外標籤時，可與飲料瓶本體一起回收，免去了將外標籤與瓶體剝離的程序，因此可節省回收成本，同時也減少污染。由於上述優點，聚酯材料應是 PVC 熱收縮膜的理想替代品。

聚對苯二甲酸乙二酯(polyethylene terephthalate，簡稱 PET)係為一種不含鹵素、成本低、易於獲得且應用性相當廣的飽和聚酯，然，純的 PET 薄膜收縮率很低，不超過 30%，無法滿足實際應用的要求，再者，常規 PET 屬於線性高分子，且分子量不高，使得熔融強度不夠大，往往無法透過成本較低且適於量產的吹膜加工，因此需要對 PET 進行共聚改質，來改善其熔融強度及熱收縮性。

目前常用於 PET 的改質單體包含間苯二甲酸 (isophthalic acid, 簡稱 IPA)、新戊二醇 (neopentyl glycol, 簡稱 NPG)、1,4-環己烷二甲醇 (1,4-cyclohexanedimethanol, 簡稱 CHDM)。其中以 CHDM 為改質單體的共聚酯薄膜的熱收縮性最佳, 可達 60% 以上, 其產品 PETG 已經商品化, 不僅可用於製備高收縮薄膜, 也可用來生產熱封膜、高透明膜片等, 用途十分廣泛, 但無論是成品和單體價格都比較昂貴, 不利於量產。IPA 的加入可改變聚酯對稱的緊密結構, 破壞大分子鏈的規整性, 從而降低大分子間的作用力, 使聚酯分子結構變得比較柔順。同時, 由於 IPA 的引入, 使聚酯難於成核結晶, 並且隨著 IPA 引入量的增加, 聚酯共聚物由部分結晶向非結晶聚合物過渡, 由於這種改質聚酯的結晶能力下降, 無定形區變大, 故可用於製造高收縮薄膜。雖然 20% IPA 改質的聚酯熱收縮率能夠接近 PETG 的水準 (> 60%), 但在實際應用至包裝時, 熱收縮處理所需溫度較高 (約 125°C) 且所需時間較長, 因此非常不適用於量產。

美國專利 US6,231,958 中揭示一種藉由同時導入莫耳分率為 5%-30% 的 1,3-丙二醇 (1,3-propane diol), 和莫耳分率為 5%-30% 的 2,2-二甲基-1,3-丙二醇 (2,2-dimethyl-1,3-propane diol, 即新戊二醇 (neopentyl glycol), 簡稱 NPG) 來改質 PET 所得的共聚酯所製得的熱收縮膜, 以使增加膜的印刷性、延伸加工性、機械物性以及熱收縮率。然, 經如後文所述之申請人實際實驗得知, 添加 NPG 改質而成的

PET 共聚酯在降低結晶速率的作用上，不如 CHDM 的改質，因此 NPG 改質的聚酯薄膜之熱收縮率一般不超過 50%，較不適於單獨作為熱收縮改質用，因此需要再添加其他改質劑才能使收縮率達到 50% 以上。

製備熱收縮聚酯膜時，除了需要考量其熱收縮性質之外，還有加工性質需考量。常規 PET 即使導入上述之改質單體之後，結構上仍屬於線性高分子，且一般熔融聚合反應的分子量並不特別高，使得熔融強度不大，往往無法滿足二次吹膜加工條件之需求。而相較於利用延伸機來延伸的製程，吹膜加工是成本較低且大量被使用的製程。

因此，在考量需求下，對於發展一環保無毒、成本較低、應用時熱收縮處理溫度較低且適用於二次吹膜加工或延伸加工的共聚酯及熱收縮膜，仍存在一需求。

### 【發明內容】

為解決上述習知經改質之共聚酯及熱收縮膜的缺點。本案申請人首先思及，當高分子薄膜被加熱到玻璃轉移溫度( $T_g$ )以上、熔點以下並接近玻璃轉移溫度的某個溫度區間時，藉助外力進行單向或雙向拉伸，會使非晶區大分子鏈沿外力方向充分地舒展和取向，接著將薄膜快速冷卻，使定向的高分子結構「凍結」定型，就可以使這種外力作用下的高彈形變具有熱收縮的「記憶效應」，當把這種具有記憶效應的薄膜再加熱到拉伸溫度以上時，被凍結的定向分子結構會開始鬆弛，巨觀上就會觀察到薄膜發生收縮。這種高分子薄膜熱的收縮主要是由取向的無定形部分所貢獻

。目前，提高薄膜熱收縮率的研究發明主要就是基於這種熱收縮原理，利用各種方法來增加薄膜中取向無定形區，以達到薄膜熱收縮的目的。

因此，申請人朝向尋找對於 PET 聚酯結晶性的破壞力較大的改質單體著手，且如後文所討論的多方實際的結晶速率研究發現，利用 1,3-二羥基-2-甲基丙烷（1,3-dihydroxy-2-methylpropane, 簡稱 DHMP）及 1,3-二羥基-2-甲基丙烷烷氧基酯（1,3-dihydroxy-2-methylpropane alkoxyate）等二醇來改質 PET 時，共聚酯會兼具較低的成核速率與較低的結晶速率，而 2,5-二甲基-2,5-己二醇在結構上因有具有二個非對稱性甲基，所以與線性結構的 PET 共聚時，可以破壞其規則排列結晶效果，且己二醇比乙二醇的分子鏈長，分子鏈的運動也會比短鏈節的乙二醇來得大而破壞結晶。因此可合理地推測經這些二醇改質的 PET 共聚酯是非常適於作為熱收縮膜的材料，而申請人也透過實際實驗證實這些二醇的添加確實可提供 PET 共聚酯極佳的熱收縮性。

本發明除了針對常規 PET 導入第一改質劑，使有效降低結晶度、提高熱收縮性之外，為增加共聚酯的熔融強度，在共聚反應的同時也加入一支鏈劑，以提高分子支鏈結構，增大其熔融強度，不僅可符合一般鑄片（casting sheet）延伸成膜，也可以因應二次吹膜加工成形之需求。

再者，考量一般熱收縮膜製備過程中的延伸以及後續熱收縮包裝應用時皆需加熱至一定溫度，且一般延伸溫度

是設定在比  $T_g$  高出約  $10-15^\circ\text{C}$ ，而收縮熱處理溫度比延伸溫度再高約  $10-15^\circ\text{C}$ ，因此若要降低製造與包裝應用的成本並節省能源之耗損，首先必須適當調降共聚酯的  $T_g$  值，但也需考量後續的儲存，因為若  $T_g$  值太低，易於受環境溫度影響而軟化並變形，因此較佳是介於  $40-85^\circ\text{C}$  之間。

所以，本發明的目的在於：提供一種環保無毒、成本較低、應用時熱收縮處理溫度較低且適用於二次吹膜加工或延伸加工的共聚酯及熱收縮聚酯膜，及其製備方法。

在第一方面，本發明提供一種經改質的共聚酯，適用於一熱收縮膜的製備，該共聚酯是一個包含對苯二甲酸、乙二醇、一用於破壞結晶性之第一改質劑，以及一用於增加熔融強度之支鏈劑的一組成物的聚合產物，且該共聚酯具有一介於  $40-85^\circ\text{C}$  之間的玻璃轉移溫度；

其中，該第一改質劑是選自於 1,3-二羥基-2-甲基丙烷、1,3-二羥基-2-甲基丙烷烷氧酯、2,5-二甲基-2,5-己二醇，或此等之一組合；以及

該支鏈劑是一個本身具有或開環後具有至少三個反應基團的化合物，其中每一反應基團是選自於 OH、COOH、NCO、 $\text{NH}_2$ 、環氧基或 COOR，其中 R 是  $\text{C}_1-\text{C}_{18}$  的烷基。

在第二方面，本發明提供一種由該本發明之經改質的共聚酯製得的熱收縮聚酯膜。

在第三方面，本發明提供一種用於製備該熱收縮聚酯膜的方法，包含步驟為：

(i) 提供一藉由該經改質的共聚酯加工製成的片材或

薄膜；

- (ii) 在一個介於 55-120°C 的延伸溫度下，沿著該片材或薄膜之至少一個方向，將該片材或薄膜予以延伸，以使得該片材或薄膜之厚度變為原來的 0.20 至 0.93 倍，並形成一經延伸的薄膜；及
- (iii) 令該經延伸的薄膜冷卻並固化，即可製得該熱收縮聚酯膜。

本發明的功效在於：該第一改質劑於熱分解時不會生成有毒氣體，且成本比 CHDM 單體來得低很多，且實際應用於包裝時，所需的熱收縮處理溫度比經 IPA 改質的 PET 共聚酯來得低至少 10°C 且僅需約 10sec 就可產生優異的熱收縮效果，對於大量被使用的食品、飲料瓶罐等包裝製程而言，共聚酯與熱收縮膜本身成本的下降及進一步於熱收縮包裝時加熱能源耗損的降低，已可降低成本；再者，在製作共聚酯時添加該支鏈劑，可大幅提高熔融強度，可說是全面地解決經改質共聚酯無法適於二次吹膜加工的問題。

值得一提的是，透過該等二醇改質的 PET 共聚酯雖曾被申請人用於生產適於高週波可熔接的膠片或纖維並已獲准台灣公告號第 I255770 號發明專利，但由高週波可熔接的膠片或纖維轉而應用至製作收縮膜，卻是無意間發現，且二者所利用的原理、物性要求(熔點與 Tg)及製備方法卻是截然不同，特別地高週波應用主要考量的是共聚酯的電氣性質，而熱收縮膜考量的是如何破壞結晶度並如何調控適當範圍的 Tg 值，再者，高週波可熔接膠片係未經延伸的且

厚度一般是約 0.1mm 以上，而經延伸的熱收縮膜於熱收縮前後的厚度一般都是 100 $\mu\text{m}$  以下，且具有較膠片柔軟很多的特性。因此，將前述經改質共聚酯應用至熱收縮膜的應用確實已是不易思及的，如申請人於同日提申之發明名稱為「熱收縮聚酯膜及其製備方法」的發明專利申請案中所揭示的。本發明更進一步地藉由添加支鏈劑來提升熔融強度，並製得一新穎的經改質的共聚酯，更是使製備熱收縮膜時的方式不僅限於利用延伸機，更是可利用低成本吹膜製程來量產，對於熱收縮膜製造業者而言，實是利多。

### 【實施方式】

本發明經改質的共聚酯，是一經改質的 PET 共聚酯，其是一個包含對苯二甲酸、乙二醇、一用於破壞結晶性之第一改質劑，以及一用於增加熔融強度之支鏈劑的一組成物經過直接酯化或交酯化(interesterification)聚合而得的產物。

較佳地，該經改質的共聚酯具有一介於 60-80 $^{\circ}\text{C}$  間的 Tg 值，更佳地是具有一介於 65-75 $^{\circ}\text{C}$  間的 Tg 值。

較佳地，以乙二醇之莫耳數計，該第一改質劑之用量係介於 2 至 40%。當含量低於 2% 時，無法獲得需求的收縮率，而當含量高於 40% 時，因成本較低的乙二醇含量較少，會使成本升高，且原有 PET 膜具有的機械性質與抗熱性可能被犧牲。更佳地，該含量係介於 12 至 40%。

申請人經測試更發現，當該第一改質劑之用量係介於 2 至 20% 時，該經改質的共聚酯會具有一約介於 170-250 $^{\circ}\text{C}$  之

間的熔點。當該第一改質劑之用量係介於 20 大於至 40%時，該經改質的共聚酯是無定形的(無熔點)。該經改質的共聚酯不論是具有熔點或是無熔點的，只要具有一介於 40-85°C 之間的玻璃轉移溫度，皆可被用來製備本發明之熱收縮聚酯膜。在本發明之具體例中，該經改質的共聚酯是無定形的。

較佳地，該第一改質劑是 1,3-二羥基-2-甲基丙烷或 1,3-二羥基-2-甲基丙烷烷氧酯。且較佳地該 1,3-二羥基-2-甲基丙烷烷氧酯是 1,3-二羥基-2-甲基丙烷乙氧酯(1,3-dihydroxy-2-methylpropane ethoxylate，簡稱 DHMPEO)。在本發明之一具體例中，該第一改質劑是 1,3-二羥基-2-甲基丙烷(DHMP)。

較佳地，該支鏈劑是選自於 1,1,1-三(羥甲基)丙烷 [1,1,1-Tris(hydroxyl methyl)propane]、1,1,1-三(羥甲基)丙烷烷氧基酯 [1,1,1-Tris(hydroxyl methyl)propane alkoxyate]、季戊四醇(pentaerythritol)、季戊四醇烷氧基酯(pentaerythritol alkoxyate)、二季戊四醇(Di-pentaerythritol)、二季戊四醇烷氧基酯(Di-pentaerythritol alkoxyate)、三季戊四醇(Tri-pentaerythritol)、甘油(glycerol)，以及此等組合。更佳地，該支鏈劑是 1,1,1-三(羥甲基)丙烷、1,1,1-三(羥甲基)丙烷烷氧基酯、季戊四醇、季戊四醇烷氧基酯，或此等之一組合。在本發明之具體例中，該支鏈劑是 1,1,1-三(羥甲基)丙烷。

較佳地，以乙二醇之莫耳數計，該支鏈劑之用量係介

於 0.01% 至 2%，更佳地，係介於 0.05% 至 1%。

較佳地，該經改質的共聚酯具有一介於 0.6-1.2 間的極限黏度值。當極限黏度值低於 0.6 時，會因分子量過低而影響加工物性，當極限黏度值高於 1.2 時，反應中會因黏度過高，攪拌不易而造成熱分佈不均而影響品質。更佳地該極限黏度值是介於 0.6-1.0 間，最佳地是介於 0.7-0.9 間。

用於製備該經改質的共聚酯的組成物可進一步包含一個第二改質劑，且該第二改質劑為一個二酸或二醇。有關第二改質劑的添加量應以不影響需求的熱收縮性的程度為上限。

較佳地，該第二改質劑是一個二醇，且是選自於新戊二醇(neopentyl glycol)、異戊二醇(isopentyl diol)、聚乙二醇、雙酚 A 烷氧基酯(bisphenol A alkoxylate)、1,4-環己烷二甲醇，或此等之一組合。且較佳地，以乙二醇之莫耳數計，該二醇之用量係介於 1 至 40%。更佳地，是介於 1-30%。當添加的第二改質劑是聚乙二醇、雙酚 A 烷氧基酯與 1,4-環己烷二甲醇時，可分別增加膜的韌性、耐衝擊性與收縮性。

較佳地，該第二改質劑是一個二酸，且是選自於間苯二甲酸、己二酸、癸二酸、萘二酸，或此等之一組合。且較佳地，以對苯二甲酸之莫耳數計，該改質用二酸之用量係介於 1 至 30%。更佳地，是介於 2-20%。當添加的第二改質劑是間苯二甲酸時，可增加聚酯結晶的破壞。當添加的第二改質劑是己二酸或癸二酸時，可增加膜的柔軟度。當

添加的第二改質劑是萘二酸時，可提高 Tg 值並增加膜的耐熱性與耐衝擊性。

除了上述的第二改質劑，該共聚酯製備過程中可額外添加一添加劑，譬如為增加光滑性，可添加球狀二氧化矽 (silica)、膠狀二氧化矽、氧化鋁、高嶺土 (caoline) 或碳酸鈣。或為增加產品標籤的不透光性，可添加二氧化鈦或硫酸鋇。該添加劑的用量應以不影響熱收縮性、製程的實施及產品膜厚度的均勻性為考量。

需注意的是，本發明利用前述本發明經改質的共聚酯製得的熱收縮聚酯膜的特色在於，在高於 Tg 值至少約 10-15°C 的延伸溫度下可被延伸到約 5 倍，且冷卻固化後，可再於高出延伸溫度約至少 10-15°C 的收縮溫度下產生熱收縮，且已熱收縮的膜可以重複被延伸並產生熱收縮一次，因此，只要是由該經改質的共聚酯所製成，不論是經延伸具收縮能力者，或為重新調整收縮率或被應用至包裝而進行熱收縮處理並喪失收縮力者，皆屬於本發明熱收縮聚酯膜的範疇。

較佳地，本發明的熱收縮聚酯膜具有至少一位於至少一收縮方向上且依據 JIS Z1709 標準為 30% 以上的收縮率。更佳地，當該至少一位於至少一收縮方向上的收縮率是 50% 以上時，特別適用於作為曲線或造型特殊之容器外標籤包裝用。當熱收縮聚酯膜在一第一方向上的收縮率為 50% 以上而另一正交於該第一方向的第二方向上的收縮率小於等於 10% 時，特別適於作為收縮標籤。當熱收縮聚酯膜在

互為正交之二方向上都有 30%以上的收縮率時，可被應用於包裝一般容器、電池與零件等物品。且當二互為正交之方向皆具有 50%以上的收縮率時，特別適於緊繃地包裝形狀較複雜不規則的物品。

較佳地，本發明的熱收縮聚酯膜具有一小於 100 $\mu\text{m}$  的厚度，且更佳地是具有一介於 20 $\mu\text{m}$  至 80 $\mu\text{m}$  間的厚度。在本發明之一具體例中，熱收縮聚酯膜的厚度約為 40 $\mu\text{m}$ 。

本發明用於製備該熱收縮聚酯膜的方法，包含步驟為

:

- (i) 提供一藉由如前述本發明之該經改質的共聚酯加工製成的片材或薄膜；
- (ii) 在一個介於 55-120 $^{\circ}\text{C}$  的延伸溫度下，沿著該片材或薄膜之至少一個方向，將該片材或薄膜予以延伸，以使得該片材或薄膜之厚度變為原來的 0.20 至 0.93 倍，並形成一經延伸的薄膜；及
- (iii) 令該經延伸的薄膜冷卻並固化，即可製得該熱收縮聚酯膜。

較佳地，該步驟(i)是藉由對該經改質的共聚酯進行吹膜而得到一薄膜，且該步驟(ii)是藉由再次吹膜來延伸該薄膜，而形成一經延伸的薄膜。有關吹膜加工所需的設備及操作參數皆為本領域非常習知的技術，所以在此不再贅述。在本發明之一具體例中，該步驟(i)與(ii)是利用二個連續的吹膜機來進行二次吹膜，且利用吹膜的延伸是不同於延伸機的延伸，是沿二個互為正交方向來延伸的。

較佳地，該步驟(i)是藉由對該經改質的共聚酯進行熔

融擠壓而得到一片材，且該步驟(ii)是藉由拉伸來延伸該片材，而形成一經延伸的薄膜。有關擠壓成片材時所需的設備譬如雙軸延伸機等及操作參數皆為本領域非常習知的技術，譬如 US6,231,958 中所揭示的，所以在此不再贅述。在本發明之一具體例中，該步驟(ii)是利用雙軸延伸機沿一個方向來延伸片材。有關適用於步驟(ii)之延伸的設備包含單軸或雙軸延伸機等。

較佳地，該步驟(ii)中的延伸溫度是介於 70-95°C，更佳地是介於 75-90°C。且較佳地，該延伸的倍率係使得片材的厚度變為原來的 0.2 至 0.5 倍。

有關步驟(iii)之冷卻並無特殊之限制，只要使經延伸的薄膜降至室溫或更低的溫度，即可達到冷卻並固化成形的效果。

選擇性地，為了調整膜的收縮率，本發明製備方法可更包含一在步驟(iii)之後的熱收縮步驟(iv)，該步驟(iv)是藉由令步驟(iii)所得的熱收縮聚酯膜於一高於 65°C 的收縮溫度下產生熱收縮，而獲得一收縮率低於 30%，甚至是接近 0% 的膜，以供後續重新延伸用。且該製備方法可在步驟(iv)後再進行一次步驟(ii)-(iii)，並獲得需求的延伸倍數與收縮率。較佳地，該收縮溫度是介於 65-115°C 之間，因為經實際測試，本發明熱收縮聚酯膜於 95°C 溫度下僅需約 10sec 就可產生需求的收縮率，因此在考量成本下，再高收縮溫度對於成本的降低並無幫助。

如前述地，本發明熱收縮聚酯膜在應用至實際物品的

在氮氣流量 50ml/min 條件下，以每分鐘 160°C 的升溫速率由 30°C 至 280°C，恆溫 5 分鐘，再以每分鐘 160°C 的降溫速率驟冷至結晶溫度，觀察其結晶半生期和結晶速率。結晶速率可由 Avrami 方程式，即  $X(t)=\exp(-kt^n)$  計算得到。

上式中， $X(t)$  代表  $t$  時間的結晶度， $K$  代表動力學結晶常數， $n$  代表 Avrami 指數， $\log \{-\ln [1-X(t)]\}=\log k + n \log t$ 。由  $\log \{-\ln [1-X(t)]\}$  與  $\log t$  作圖，可以求得  $k$  和  $n$  值。由  $k$  和  $n$  值可以計算出結晶半生期  $t_{1/2}$ （結晶達 50% 所需要的時間）， $t_{1/2}=(\ln 2/k)^{1/n}$  或結晶速率， $G=1/t_{1/2}$ 。

#### < 測試例 1 >

將對苯二甲酸、乙二醇依 1 : 1.25 之莫耳比例倒入攪拌槽中攪拌成糊狀物，並添加 75ppm 之熱安定劑（磷酸），繼而將該糊狀物倒入酯化槽中升溫攪拌，同時進行酯化反應，歷時 6~7 小時，槽內壓力並控制在  $3\text{kg/cm}^2$  以內，同時讓反應生成的水經由精餾管餾出收集。最終酯化末溫至 250°C，隨後將反應槽內的酯化物移行至縮合反應槽，加入 300ppm 之三氧化二錫以及 50ppm 之醋酸鈷作為觸媒，並逐步升溫至 285°C，同時在 2 小時內抽真空至 1torr 左右。至極限黏度（intrinsic viscosity, IV）介於 0.7 ~ 0.9 為止，歷時 4~5 小時，隨後進行排流、冷卻、切粒即製得一常規 PET 酯粒。

#### < 測試例 2 >

將對苯二甲酸、乙二醇、1,3-二羥基-2-甲基丙烷 (DHMP) 依 1 : 1.175 : 0.075 之莫耳比例倒入攪拌槽中攪拌

成糊狀物，並添加 75ppm 之熱安定劑（磷酸），繼而將該糊狀物倒入酯化槽中升溫攪拌，同時進行酯化反應，歷時 6~7 小時，槽內壓力並控制在 3kg/cm<sup>2</sup> 以內，同時讓反應生成的水經由精餾管餾出收集。最終酯化末溫至 250°C，隨後將反應槽內的酯化物移行至縮合反應槽，加入 300ppm 之三氧化二銻以及 50ppm 之醋酸鈷作為觸媒，並逐步升溫至 285°C，同時在 2 小時內抽真空至 1torr 左右。至極限黏度（intrinsic viscosity, IV）介於 0.7 至 0.9 為止，歷時 4~5 小時，隨後進行排流、冷卻、切粒即製得一改質 PET 共聚酯。

#### <測試例 3-6>

比照測試例 2 的方法，但是將改質用二醇由 1,3-二羥基-2-甲基丙烷分別改為 1,3-二羥基-2-甲基丙烷烷氧基酯 (DHMPEO)、聚乙二醇 600(PEG600)、新戊二醇(NPG)與 1,4-環己烷二甲醇(CHDM)。

#### <測試例 7>

比照測試例 2 的方法，但是不添加改質用二醇，而是以改質用二酸間苯二甲酸(IPA)取代部分對苯二甲酸，且莫耳分率為對苯二甲酸：間苯二甲酸：乙二醇 = 1：0.064：1.330。

#### <測試例 8>

比照測試例 7 的方法，但是將改質用二酸以己二酸(AA)取代間苯二甲酸，即莫耳分率為對苯二甲酸：己二酸：乙二醇 = 1：0.064：1.330。

結果：

由下表 1 與表 2 可知，經 DHMP 及 DHMPEO 改質的 PET 共聚酯具有相當低的成核速率，其  $\tan\alpha$  值是所有改質共聚酯中最低的二個，再者，其結晶半生期( $t_{1/2}$ )是所有改質共聚酯中最大的二個，因此非常適於作為熱收縮改質用，且其效果可媲美 CHDM，甚至更佳。其中 IPA、NPG 與 CHDM 的改質已被開發來做成收縮膜，缺點如前述地，至於聚乙二醇(PEG600)因成核速率稍高，且結晶半生期太短，所以也不適宜單獨作為熱收縮改質的主要成分。

表 1

測試例	1 常規 PET	2 DHMP	3 DHMPEO	4 PEG600	5 NPG	6 CHDM	7 IPA	8 AA
$T_{cc}-T_{onset}$ °C	9.1	20	27.6	9.0	16.6	15.8	15.0	12.6
$\alpha$	84°	55°	38°	70°	60°	75°	75°	80°
$\tan\alpha$	9.51	1.41	0.78	2.74	1.73	3.73	3.73	5.67

表 2

測試例	1 常規 PET	2 DHMP	3 DHMPEO	4 PEG600	5 NPG	6 CHDM	7 IPA	8 AA
$t_{1/2}$ min	1.47	4.296	5.118	1.876	3.443	4.321	4.238	3.409
G l/min	0.68	0.23	0.20	0.53	0.29	0.23	0.24	0.29

## &lt;實施例 1&gt;

## I. 有添加第一改質劑與支鏈劑之經改質的共聚酯之製備

將對苯二甲酸、乙二醇、1,3-二羥基-2-甲基丙烷、1,1,1-三(羥甲基)丙烷依 1 : 0.998 : 0.249 : 0.003 之莫耳

比例倒入攪拌槽中攪拌成糊狀物，並添加 75ppm 之熱安定劑（磷酸），繼而將該糊狀物倒入酯化槽中升溫攪拌，同時進行酯化反應，歷時 6~7 小時，槽內壓力並控制在  $3\text{kg}/\text{cm}^2$  以內，同時讓反應生成的水經由精餾管餾出收集。最終酯化末溫至  $250^\circ\text{C}$ ，隨後將反應槽內的酯化物移行至縮合反應槽，加入 300ppm 之三氧化二銻以及 50ppm 之醋酸鈷作為觸媒，並逐步升溫至  $285^\circ\text{C}$ ，同時在 2 小時內抽真空至 1torr 左右。至極限黏度（intrinsic viscosity, IV）介於 0.7 ~ 0.9 為止，歷時 4~5 小時，隨後進行排流、冷卻、切粒即製得一經改質之無定型 PET 共聚合組成物（ $T_g$  為  $70^\circ\text{C}$ ）。

其中玻璃轉移溫度是以熱差掃描分析儀 (DDSC 2910 Modulated DSC, TA Instruments) 來測試。極限黏度 (intrinsic viscosity, IV) 的測試方式：1g 的共聚酯溶解在 100g 且重量比為 50/50 的酚/四氯乙烷 (phenol/tetrachloroethane) 混合溶劑，並使用烏氏黏度計 (Ubelode-viscosimeter) 在  $30^\circ\text{C}$  下測得。

## II. 熱收縮聚酯膜之製作

將 I. 製得的 PET 共聚酯進行低溫 ( $60^\circ\text{C}$ ) 乾燥處理 12 小時以上，然後加入擠出機 ( $L/D=32$ ,  $\phi=45$ , 壓縮比 3.0) 中設定溫度  $180 \sim 215^\circ\text{C}$  熔融擠出，並通過模頭/冷鼓鑄片。隨後將裁邊後幅寬 1650mm、厚度  $110\mu\text{m}$  之鑄片加熱到溫度  $78^\circ\text{C}$  進行橫向之單方向拉伸 2.7 倍，即製得厚度  $40\mu\text{m}$  之聚酯熱收縮膜，將該收縮膜沿 TD 方向對切成二等份，繼而將二等份的膜再沿 MD 方向等距地切成 3 份，共裁切成 6 個

劑或其組合，以及一可增加熔融強度的支鏈劑來改質 PET 而得的。該三種二醇類改質劑不僅單價上低於高價不適於量產的 CHDM，再者本發明透過調控該共聚酯之  $T_g$  於適當範圍來降低後續延伸溫度與應用時的收縮溫度，相較於 IPA 改質共聚酯的收縮膜可於較低之溫度下延伸或熱收縮，能大幅降低成本並且非常適於量產，另，由上述實施例可知本發明收縮膜的收縮率可高達 70% 並可依需求的收縮率來調整製程，再者，該等改質劑於熱分解後所得產物是環保無害的，因此本發明之熱收縮聚酯膜可取代 PVC 收縮膜，亦可作為其他材質收縮膜極極佳的替代品。再者，該支鏈劑之添加使得經改質的共聚酯可應用低成本的吹膜製程來進行延伸，使得本案熱收縮膜是非常適於量產的。同時，本發明用於製備該熱收縮聚酯膜的方法亦同樣具有前述之優點，而為一非常適合商業化的製程。

惟以上所述者，僅為本發明之較佳實施例而已，當不能以此限定本發明實施之範圍，即大凡依本發明申請專利範圍及發明說明書內容所作之簡單的等效變化與修飾，皆應仍屬本發明專利涵蓋之範圍內。

### 【圖式簡單說明】

圖 1 是一 DSC 圖，說明如何透過熔融後非等溫冷卻結晶曲線來求得  $\tan \alpha$  值；及

圖 2 是一示意圖，說明實施例 1 中製得的熱收縮聚酯膜所裁切成的 A-F 樣品的對應位置關係。

【主要元件符號說明】

無

## 五、中文發明摘要：

本發明揭示一種經改質的共聚酯，其是一個包含對苯二甲酸、乙二醇、一用於破壞結晶性之第一改質劑，以及一用於增加熔融強度之支鏈劑的一組成物的聚合產物，且該共聚酯具有一介於 40-85°C 之間的玻璃轉移溫度，其中，該第一改質劑是選自於 1,3-二羥基-2-甲基丙烷、1,3-二羥基-2-甲基丙烷烷氧酯、2,5-二甲基-2,5-己二醇，或此等之一組合，並且該支鏈劑是一個本身具有或開環後具有至少三個反應基團的化合物，其中每一反應基團是選自於 OH、COOH、NCO、NH<sub>2</sub>、環氧基或 COOR，其中 R 是 C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> 的烷基，本發明還揭示一種透過將一由該經改質的共聚酯製得的片材或薄膜予以延伸、冷卻及固化來製作該熱收縮聚酯膜的方法。

## 六、英文發明摘要：

十一、圖式：

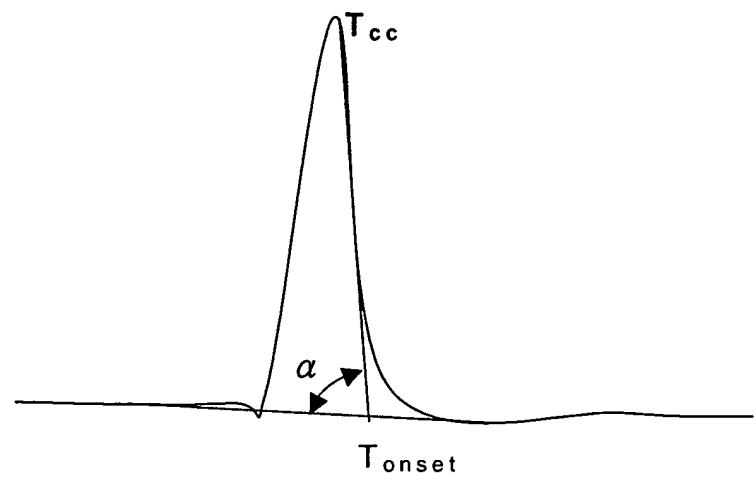


圖 1

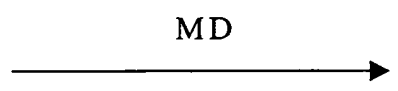
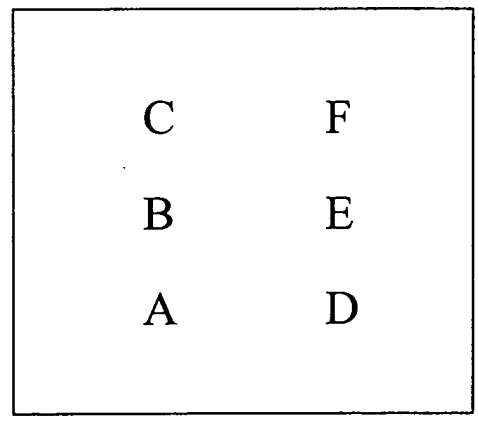


圖 2

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(1)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無

八、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

99年3月8日修正(10)正(11)正

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號： 95132327  
 ※ 申請日期： 95.9.1      ※IPC 分類： C08G 63/183  
 一、發明名稱：(中文/英文)      B29C 55/02  
 熱收縮聚酯膜及該聚酯膜的製備方法

## 二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

遠東新世紀股份有限公司

代表人：(中文/英文)

徐旭東

住居所或營業所地址：(中文/英文)

(10602)台北市敦化南路 2 段 207 號 36 樓

國 籍：(中文/英文)

中華民國

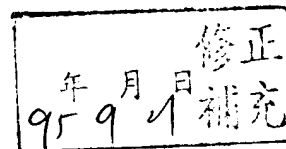
## 三、發明人：(共 4 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 劉邦錦
2. 吳志恆
3. 褚智偉
4. 吳汝瑜

國 籍：(中文/英文)

1. 中華民國
2. 中華民國
3. 中華民國
4. 中華民國



包裝時，僅需施予一至少為高於延伸溫度約 10-15°C 的收縮溫度，即可使產生理想的熱收縮效果，較佳的收縮溫度如前段步驟(iv)所述。

本發明熱收縮聚酯膜可被廣泛地用於取代 PVC 收縮標籤、聚丙烯珍珠膜及透明膜彩印標籤、低密度聚乙烯熱縮型集合式包裝膜、多層共擠壓熱收縮膜等。有關該等收縮膜的具體應用及需求的直向與橫向收縮率係為業界習知的，在此不再贅述。

本發明將就以下測試例與實施例來作進一步說明，但應瞭解的是，該等實施例僅為例示說明之用，而不應被解釋為本發明實施之限制。

#### 測試例：PET 共聚酯之結晶速率探討

##### 測試方法：

取下面各個測試例的共聚酯進行熱差掃描分析儀(DSC)測試(DSC 2910 Modulated DSC, TA Instruments)：

##### (1)非等溫結晶測試：

測試條件為以每分鐘 10°C 的升溫速率由 30°C 至 300°C，再以每分鐘 10°C 的降溫速率由 300°C 至 30°C。結晶峰的成核速率是透過如示意圖圖 1 所示之 DSC 圖中表示為  $\tan \alpha$  的數值來判斷， $\tan \alpha$  愈大表示成核速率愈快，即愈容易結晶。圖 1 中的  $T_{cc}$  代表由高溫熔融冷卻過程中的結晶溫度，而  $T_{onset}$  代表基準線(base line)與結晶峰的上升曲線的切線之交點的溫度。

##### (2)等溫結晶測試：

95年9月1日 修正  
補充

大小一樣的樣品 A-F，如圖 2 所示位置關係。

### III. 熱收縮聚酯膜之收縮率測試

#### 熱收縮率測試方法：

參照 JIS Z1709 標準，將薄膜分別沿 MD(機器方向)和 TD(垂直於機器方向的方向)方向切取尺寸為 100 mm×100 mm 矩形樣條並進行標記。將樣品放置於 95°C 的恆溫水浴中歷時 10 秒鐘進行熱處理。熱收縮率的計算方式如下：

$$\text{熱收縮率} = [(L-l)/L] \times 100\%$$

式中，L 表示樣品原始長度，l 表示樣品收縮後長度

#### 測試結果：

如表 3 所示的，A-F 樣品之 TD 收縮率分佈在 62-70% 之間且 MD 收縮率皆小於 4%，代表這些單向拉伸而得的熱收縮膜不僅具有一個方向上優異的熱收縮效果，且大面積(寬度為 1650mm)製作而得的薄膜的收縮率分佈是非常均勻的，已達量產的規格與標準，且延伸溫度可低至 78°C，並在 95°C 的收縮溫度下於 10sec 內即達到收縮效果。

表 3

樣品編號	A		B		C		D		E		F	
	MD	TD	MD	TD	MD	TD	MD	TD	MD	TD	MD	TD
(%)	4	62	4	62	0	62	1	70	2	69	3	68

#### <實施例 2>

##### I. 經改質之共聚酯之製備

本實施例的共聚酯以與實施例 1 相同的方式製備，不同處在於進一步添加間苯二甲酸以作為第二改質劑，且對苯

修正  
95年9月21日  
補充

二甲酸、間苯二甲酸、乙二醇、1,3-二羥基-2-甲基丙烷、1,1,1-三(羥甲基)丙烷之莫耳比例為 1 : 0.053 : 1.118 : 0.197 : 0.003，且測得的 Tg 值是 74°C。

<實施例 3>

### I. 二次吹膜製作熱收縮聚酯膜

將實驗例 1 製得的 PET 共聚酯進行低溫 (60°C) 乾燥處理 12 小時以上，然後加入擠出機(L/D=25,  $\phi=65$ )中(設定溫度分別為 185°C, 190°C, 195°C; Die 1 溫度 180°C, Die 2 溫度 190°C)，以二連續之吹膜機進行吹膜，即先以乾式延伸、上吹風環冷卻來進行，接著捲取膜到上方後往下再經電熱烘箱進行延伸，並最後再將經延伸的薄膜後捲取。其中延伸溫度設定為三段，分別為 110°C, 100°C, 90°C。第一吹膜的風環(bubble 1)之寬度為 200mm，第二吹膜的風環(bubble 2)之寬度為 400mm。

### II. 熱收縮聚酯膜之收縮率測試

熱收縮率測試方法：同上述之 JIS Z1709 標準。

測試結果：

所得之熱收縮膜之第一方向收縮率為 15%，正交於該第一方向的第二方向的收縮率為 58%。且本實施例的延伸溫度只有 90°C，並在 95°C 的收縮溫度下於 10sec 內即可達到收縮效果。

綜上所述，本發明透過實際的結晶速率研究，提供一種經改質之共聚酯並用來製成熱收縮聚酯膜。該共聚酯是一種透過三種對 PET 共聚酯結晶具相當破壞力的第一改質

99年3月8日修(改)正本

## 十、申請專利範圍：

1. 一種熱收縮聚酯膜，其係藉由將一經改質的共聚酯予以吹膜延伸並定型所製成，且其係具有熱收縮性，其中該經改質的共聚酯是無定形的且是一個包含對苯二甲酸、乙二醇、一用於破壞結晶性之第一改質劑，以及一用於增加熔融強度之支鏈劑的一組成物的聚合產物，且該共聚酯具有一介於 40-85°C 之間的玻璃轉移溫度；

其中，該第一改質劑是選自於 1,3-二羥基-2-甲基丙烷、1,3-二羥基-2-甲基丙烷烷氧酯、2,5-二甲基-2,5-己二醇，或此等之一組合；以及

該支鏈劑是一個本身具有或開環後具有至少三個反應基團的化合物，其中每一反應基團是選自於 OH、COOH、NCO、NH<sub>2</sub>、環氧基或 COOR，其中 R 是 C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> 的烷基，其中，以乙二醇之莫耳數計，該支鏈劑之用量係介於 0.3% 至 2%。

2. 根據申請專利範圍第 1 項之熱收縮聚酯膜，其中，該第一改質劑是 1,3-二羥基-2-甲基丙烷或 1,3-二羥基-2-甲基丙烷烷氧酯。
3. 根據申請專利範圍第 1 項之熱收縮聚酯膜，其中，以乙二醇之莫耳數計，該第一改質劑之用量係介於 2 至 40%。
4. 根據申請專利範圍第 3 項之熱收縮聚酯膜，其中，以乙二醇之莫耳數計，該第一改質劑之用量係介於 12 至 40%。

5. 根據申請專利範圍第 1 項之熱收縮聚酯膜，其中該支鏈劑是選自於 1,1,1-三(羥甲基)丙烷、1,1,1-三(羥甲基)丙烷烷氧基酯、季戊四醇、季戊四醇烷氧基酯、二季戊四醇、二季戊四醇烷氧基酯、三季戊四醇、甘油，或此等之一組合。
6. 根據申請專利範圍第 5 項之熱收縮聚酯膜，其中該支鏈劑是 1,1,1-三(羥甲基)丙烷、1,1,1-三(羥甲基)丙烷烷氧基酯、季戊四醇、季戊四醇烷氧基酯，或此等之一組合。
7. 根據申請專利範圍第 1 項之熱收縮聚酯膜，其中該經改質的共聚酯具有一介於 0.6-1.2 間的極限黏度值。
8. 根據申請專利範圍第 1 項之熱收縮聚酯膜，其中該組成物係進一步包含一個第二改質劑，且該第二改質劑為一個二酸或二醇。
9. 根據申請專利範圍第 8 項之熱收縮聚酯膜，其中該第二改質劑是一個二醇，且是選自於新戊二醇、異戊二醇、聚乙二醇、雙酚 A 烷氧基酯、1,4-環己烷二甲醇，或此等之一組合。
10. 根據申請專利範圍第 8 項之熱收縮聚酯膜，其中該第二改質劑是一個二醇，且以乙二醇之莫耳數計，該二醇之用量係介於 1 至 40%。
11. 根據申請專利範圍第 8 項之熱收縮聚酯膜，其中，該第二改質劑是一個二酸，且是選自於間苯二甲酸、己二酸、癸二酸、萘二酸，或此等之一組合。
12. 根據申請專利範圍第 8 項之熱收縮聚酯膜，其中，該第

二改質劑是一個二酸，以對苯二甲酸之莫耳數計，該改質用二酸之用量係介於 1 至 30%。

13. 根據申請專利範圍第 1 項之熱收縮聚酯膜，其中該聚酯膜具有至少一位於至少一收縮方向上且依據 JIS Z1709 標準為 30%以上之的收縮率。
14. 根據申請專利範圍第 1 項之熱收縮聚酯膜，其中該聚酯膜具有至少一位於至少一收縮方向上且依據 JIS Z1709 標準為 50%以上之的收縮率。
15. 根據申請專利範圍第 1 項之熱收縮聚酯膜，其中該聚酯膜具有一位於一第一方向上且 JIS Z1709 標準為 50%以上的收縮率，以及一位於一正交於該第一方向之第二方向上且 JIS Z1709 標準為 10%以下的收縮率。
16. 一種以吹膜延伸技術製備如申請專利範圍第 1 項所述之熱收縮聚酯膜的方法，包含步驟為：
  - (i) 藉由對一如申請專利範圍第 1 項所述之經改質的共聚酯進行吹膜而得到一薄膜；
  - (ii) 在一個介於 55-120°C 的延伸溫度下，沿著薄膜之至少一個方向，藉由再次吹膜來延伸該薄膜，以使得薄膜之厚度變為原來的 0.20 至 0.93 倍，並形成一經延伸的薄膜；及
  - (iii) 令該經延伸的薄膜冷卻並固化，即可製得該熱收縮聚酯膜。
17. 根據申請專利範圍第 16 項之製備方法，其中，該步驟 (ii) 中的延伸溫度是介於 70-95°C。

18. 根據申請專利範圍第 16 項之製備方法，其中，該步驟 (ii) 中的延伸是使該薄膜之厚度變為原來的 0.2-0.5 倍。