



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 113905958 B

(45) 授权公告日 2023.06.06

(21) 申请号 202080040954.9  
 (22) 申请日 2020.06.01  
 (65) 同一申请的已公布的文献号  
 申请公布号 CN 113905958 A  
 (43) 申请公布日 2022.01.07  
 (30) 优先权数据  
 2019-105417 2019.06.05 JP  
 (85) PCT国际申请进入国家阶段日  
 2021.12.02  
 (86) PCT国际申请的申请数据  
 PCT/JP2020/021580 2020.06.01  
 (87) PCT国际申请的公布数据  
 W02020/246420 JA 2020.12.10  
 (73) 专利权人 东洋纺株式会社  
 地址 日本大阪府  
 (72) 发明人 春田雅幸 多保田规  
 (74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事  
 务所(普通合伙) 11277  
 专利代理师 刘新宇 李茂家

*B65D 65/02* (2006.01)  
*B65B 53/06* (2006.01)  
*B65B 53/04* (2006.01)  
*B29C 61/06* (2006.01)  
*B29C 55/06* (2006.01)  
*C08G 63/181* (2006.01)  
*C08J 5/18* (2006.01)  
*G09F 3/04* (2006.01)  
 (56) 对比文件  
 CN 101175797 A, 2008.05.07  
 CN 107848194 A, 2018.03.27  
 CN 1960867 A, 2007.05.09  
 JP 2009298161 A, 2009.12.24  
 JP 2011001476 A, 2011.01.06  
 JP 2015199337 A, 2015.11.12  
 JP 2015199909 A, 2015.11.12  
 TW 201710093 A, 2017.03.16  
 WO 2009051167 A1, 2009.04.23  
 胡新颖; 李华帅; . 热收缩薄膜包装印前制作  
 分析. 今日印刷. 2018, (第09期), 全文.  
 审查员 石杨梦

(51) Int. Cl.

*B65D 65/38* (2006.01)

权利要求书1页 说明书16页

(54) 发明名称

将纵(长度)方向作为主收缩方向的热收缩性聚酯系薄膜

(57) 摘要

[课题]提供:通过在长度方向上具有充分的热收缩特性、长度方向的收缩应力低、且向薄膜非收缩方向的变化(所谓缩幅)小从而收缩精加工性良好的热收缩性聚酯系薄膜。[解决方案]一种纵(长度)方向热收缩性聚酯系薄膜,其为热收缩性聚酯系薄膜,满足下述特征(1)~(6)。(1)浸渍于80℃的热水中10秒后的长度方向的收缩率为45%以上且70%以下;(2)浸渍于80℃的热水中10秒后的与长度方向正交的方向(宽度方向)的收缩率为-8%以上且7%以下;(3)使长度方向

为定长状态,仅将长度方向固定,在90℃的热风下把持10秒而求出的薄膜宽度方向的变化率为5%以上且22%以下;(4)使长度方向为松弛10%的状态,仅将长度方向固定,在90℃的热风下把持10秒而求出的薄膜宽度方向的变化率为5%以上且20%以下;(5)在热风90℃下沿长度方向测得的最大热收缩应力为5MPa以上且15MPa以下;(6)在温度90℃的热风下测得的10%伸长时应力(所谓F10)如下:长度方向为1MPa以上且5MPa以下、宽度方向为0.5MPa以上且3MPa以下。

1. 一种热收缩性聚酯系薄膜,其特征在於,其为将纵方向、即长度方向作为主收缩方向的热收缩性聚酯系薄膜,其满足下述特征(1)~(6),

(1) 浸渍于80℃的热水中10秒后的长度方向的收缩率为35%以上且70%以下;

(2) 浸渍于80℃的热水中10秒后的与长度方向正交的方向、即宽度方向的收缩率为-8%以上且7%以下;

(3) 使长度方向为定长状态,仅将长度方向固定,在90℃的热风下把持10秒并测定而求出的薄膜宽度方向的变化率为5%以上且22%以下;

(4) 使长度方向为松弛10%的状态,仅将长度方向固定,在90℃的热风下把持10秒并测定而求出的薄膜宽度方向的变化率为5%以上且20%以下;

(5) 在90℃的热风下测得的长度方向的最大热收缩应力为2MPa以上且10MPa以下;

(6) 在温度90℃的热风下测得的10%伸长时应力、即F10如下:长度方向为1MPa以上且5MPa以下、宽度方向为0.5MPa以上且3MPa以下。

2. 根据权利要求1所述的热收缩性聚酯系薄膜,其中,薄膜厚度为6 $\mu$ m以上且30 $\mu$ m以下。

3. 根据权利要求1或2所述的热收缩性聚酯系薄膜,其特征在於,构成薄膜的聚酯的全部二醇成分中,含有11摩尔%以上且40摩尔%以下的丁二醇成分。

4. 根据权利要求1或2所述的热收缩性聚酯系薄膜,其中,在热风90℃下形成沿长度方向松弛10%的状态而测得的最大热收缩应力为1MPa以上且6MPa以下。

5. 根据权利要求1或2所述的热收缩性聚酯系薄膜,其特征在於,用于塑料容器的带标签包装用途。

6. 一种包装体,其覆盖有带标签,所述带标签是利用热封将权利要求1~5中任一项所述的热收缩性聚酯系薄膜粘接为环状而成的。

## 将纵(长度)方向作为主收缩方向的热收缩性聚酯系薄膜

### 技术领域

[0001] 本发明涉及收缩后的外观优异的沿纵(长度)方向热收缩的聚酯系薄膜、和包装体,详细地涉及一种热收缩性聚酯系薄膜,其适合于超级市场、便利店等的便当容器、面条容器等的带标签包装用途,沿薄膜卷长度方向收缩,沿长度方向收缩后的宽度方向的变化率为恒定的范围内,且加热时的收缩应力为恒定的范围内,因此能良好地进行收缩精加工。

### 背景技术

[0002] 近年来,由聚氯乙烯系树脂、聚苯乙烯系树脂、聚酯系树脂等形成的拉伸薄膜(所谓热收缩性薄膜)逐渐被广泛用于兼顾玻璃瓶、PET瓶等的保护与商品的表示的标签包装、出于固定便利店便当的容器和盖的目的的捆扎包装、带标签包装的用途。这种热收缩性薄膜内、聚氯乙烯系薄膜存在耐热性低,而且焚烧时产生氯化氢气体、或成为二恶英的原因的等问题。另外,聚苯乙烯系薄膜存在耐溶剂性差,印刷时必须使用特殊组成的墨,而且需要在高温下进行焚烧,焚烧时伴有恶臭而产生大量的黑烟的问题。因此,耐热性高、容易焚烧、耐溶剂性优异的聚酯系的热收缩性薄膜作为收缩标签逐渐被广泛利用,有用量增加的趋势。

[0003] 另外,作为通常的热收缩性聚酯系薄膜,广泛利用沿宽度方向大幅收缩而成的薄膜。用作瓶的标签薄膜、便当的带标签的情况下,必须使薄膜形成环状并安装于瓶、便当容器后沿圆周方向进行热收缩,因此,安装沿宽度方向热收缩的热收缩性薄膜时,必须以薄膜的宽度方向成为圆周方向的方式形成环状体,而且将该环状体切成每规定的长度并通过手糊等安装于瓶、便当容器。因此,难以将沿宽度方向热收缩的热收缩性薄膜所形成的标签薄膜、带标签以高速安装于瓶、便当容器。因此,最近,寻求能将自薄膜卷退卷的薄膜直接卷绕于瓶、便当容器并安装的沿长度方向热收缩的薄膜。无需形成薄膜环状体并进行密封的中心密封工序、裁切、手糊等加工,还能以高速进行安装。

[0004] 近年来,便利店等中,煮熟的便当、乌冬面、拉面等面条商品有增加倾向。进行了如下努力:为了使便当的外观变良好,由完全覆盖便当容器整体的包装,通过仅在横侧收缩覆盖便当和容器的侧缩标签,使便当上部清楚可见内容物。而且,形成了如下包装形态:在有深度的塑料容器中放入煮熟的面条,从上方盖上盖,进一步利用环状的收缩薄膜从上下固定容器和盖的包装形态(所谓带标签包装)。带标签包装中,也寻求从薄膜卷直接卷绕于容器而使用的自动包装,将从2个薄膜卷退卷的收缩薄膜沿宽度方向热封,在该2张薄膜之间插入被包装(面条容器),将与被热封的部分为相反侧的薄膜热封,从而形成环状的薄膜,将该环状薄膜通过热风等进行加热并收缩,从而与被包装体密合,成为固定容器和盖的带标签。

[0005] 作为侧缩标签、带标签中使用的收缩薄膜的性能,固定容器和盖自不必说,但通过减小收缩时的非收缩方向的应变,可以使外观美丽,提高商品价值。而且,需要容器不会因收缩的应力而变形。如果容器变形,则在商品的外观上不优选,而且有内容物溢出、或混入异物的担心,是问题。进而,如果收缩应力高,则在薄膜收缩后,力向与收缩方向正交的方向

作用(所谓缩幅力),宽度方向的应变变大,外观不优选。另外,如果收缩应力低,则盖与容器的固定松弛,由于运输时的振动等而在盖与容器间产生间隙,有异物进入的可能性,故不优选。

[0006] 例如,专利文献1中记载了如下内容:用于电池单元覆盖用等的热收缩性薄膜中,通过抑制非收缩方向的收缩后的变形(缩幅)而热循环试验评价变得良好。然而,专利文献1中记载的该热收缩性薄膜的主收缩方向为宽度方向,未记载将长度方向作为主收缩方向的热收缩性薄膜。而且,80℃下的主收缩方向的热收缩率低,因此,作为标签向便当容器、家常菜容器收缩时,必须升高收缩的温度。收缩的温度高时,对内容物、容器造成影响,不优选。而且,收缩应力低,因此,用于侧缩标签、带标签的情况下,盖与容器的固定变松弛,由于运输时的振动等而在盖与容器间产生间隙,有异物进入的可能性,故不优选。

[0007] 现有技术文献

[0008] 专利文献

[0009] 专利文献1:国际公开W02018/003994号

## 发明内容

[0010] 发明要解决的问题

[0011] 本发明的目的在于,提供:适合于侧缩标签、带标签、沿薄膜长度方向具有充分的热收缩特性、宽度方向的变形率、长度方向的收缩应力成为规定的范围内的、收缩后的标签的外观优异的热收缩性聚酯系薄膜。

[0012] 用于解决问题的方案

[0013] 解决上述课题的本发明包含以下的构成。

[0014] 1.一种热收缩性聚酯系薄膜,其特征在于,其为将纵(长度)方向作为主收缩方向的热收缩性聚酯系薄膜,其满足下述特征(1)~(6)。

[0015] (1)浸渍于80℃的热水中10秒后的长度方向的收缩率为35%以上且70%以下;

[0016] (2)浸渍于80℃的热水中10秒后的与长度方向正交的方向(宽度方向)的收缩率为-8%以上且7%以下;

[0017] (3)使长度方向为定长状态,仅将长度方向固定,在90℃的热风下把持10秒并测定而求出的薄膜宽度方向的变化率为5%以上且22%以下;

[0018] (4)使长度方向为松弛10%的状态,仅将长度方向固定,在90℃的热风下把持10秒并测定而求出的薄膜宽度方向的变化率为5%以上且20%以下;

[0019] (5)在90℃的热风下测得的长度方向的最大热收缩应力为2MPa以上且10MPa以下;

[0020] (6)在温度90℃的热风下测得的10%伸长时应力(所谓F10)如下:长度方向为1MPa以上且5MPa以下、宽度方向为0.5MPa以上且3MPa以下。

[0021] 2.根据1.所述的热收缩性聚酯系薄膜,其中,薄膜厚度为6 $\mu$ m以上且30 $\mu$ m以下。

[0022] 3.根据1.~2.中任一项所述的热收缩性聚酯系薄膜,其特征在于,构成薄膜的聚酯的全部二醇成分中,含有8摩尔%以上且40摩尔%以下的丁二醇成分。

[0023] 4.根据1.~3.中任一项所述的热收缩性聚酯系薄膜,其中,在热风90℃下形成沿长度方向松弛10%的状态而测得的最大热收缩应力为1MPa以上且6MPa以下。

[0024] 5.根据1.~4.中任一项所述的热收缩性聚酯系薄膜,其特征在于,用于塑料容器

的带标签包装用途。

[0025] 6.一种包装体,其覆盖有带标签,所述带标签是利用热封将前述1.~5.中任一项所述的热收缩性聚酯系薄膜粘接为环状而成的。

[0026] 发明的效果

[0027] 本发明人等进行了深入研究,结果发现:通过将具有特定组成的聚酯组成的未拉伸片沿长度方向进行单轴拉伸,之后,沿长度方向进行松弛处理等,从而不仅在长度方向上具有充分的收缩率,而且可以使宽度方向的变化率、长度方向的收缩应力为恒定的范围,因此,防止在收缩时被包装体的变形,且收缩后的标签的外观优异,至此完成了本发明。

[0028] 即,本发明的热收缩性聚酯系薄膜在薄膜长度方向上具有充分的热收缩特性,可以适用于便当等的容器的侧缩标签、带标签用途,主收缩方向为长度方向,因此,可以在短时间内效率非常良好地安装,而且安装后进行热收缩的情况下,不引起收缩不足,收缩应力处于规定的范围,因此,容器的变形、容器安装后的标签的松弛极少,宽度方向的变形率低,因此,可以得到良好的精加工外观。

### 具体实施方式

[0029] 以下,对本发明的热收缩性聚酯系薄膜的构成详细地进行说明。

[0030] (本发明的将纵(长度)方向作为主收缩方向的热收缩性聚酯系薄膜的特性)

[0031] 对于本发明的热收缩性聚酯系薄膜,在80℃的热水中、在无载荷状态下经10秒进行处理时,由收缩前后的长度,根据下式1算出的薄膜的长度方向的热收缩率(即,80℃的热水热收缩率)为35%以上且70%以下。

[0032] 热收缩率 = { (收缩前的长度 - 收缩后的长度) / 收缩前的长度 } × 100 (%) • • 式1

[0033] 80℃下的长度方向的热水热收缩率如果低于35%,则用作侧缩标签、带标签的情况下,收缩量小,因此,热收缩后的标签中会产生褶皱、松弛,故不优选。而且,如果想要提高收缩率而在高温下进行收缩时,容器变形,内容物被加热,而变得容易损伤,不优选,因此,80℃的长度方向的热水热收缩率优选高。长度方向的热水热收缩率更优选38%以上、进一步优选41%以上。

[0034] 另一方面,80℃下的长度方向的热水热收缩率大于70%的情况下,同时收缩应力也变高,产生被包装容器变形的的问题。长度方向的热水热收缩率更优选67%以下、进一步优选64%以下。

[0035] 对于本发明的热收缩性聚酯系薄膜,在80℃的热水中、在无载荷状态下经10秒进行处理时,由收缩前后的长度,根据上式1算出的薄膜的宽度方向的热收缩率(即,80℃的热水热收缩率)为-8%以上且7%以下。80℃下的宽度方向的热水热收缩率即使低于-8%也没有问题,但本发明中为下限,因此,设为-8%。而且,如果高于7%,则用作侧缩标签、带标签的情况下,收缩后的非收缩方向的变化率变大,破坏收缩后的作为标签的外观,故不优选。宽度方向的80℃的热水热收缩率更优选6%以下、进一步优选4%以下。

[0036] 对于本发明的热收缩性聚酯系薄膜,在90℃的热风中、仅固定长度方向,经10秒进行处理时,根据下式2算出的薄膜的宽度方向的变化率为5%以上且22%以下。

[0037] 薄膜的宽度方向的变化率 = { (热处理前的长度 - 热处理后的长度) / 热处理前的长度 } × 100 (%) • • 式2

[0038] 根据上式2求出的变化率如果高于22%，则用作侧缩标签、带标签的情况下，收缩后的非收缩方向的变化率变大，破坏收缩后的作为标签的外观，故不优选。宽度方向的变形率更优选20%以下、进一步优选18%以下。变形率的下限优选0%，但本发明中无法实现，因此，将下限设为5%。

[0039] 对于本发明的热收缩性聚酯系薄膜，使长度方向为松弛10%的状态，仅将长度方向固定，在90℃的热风中经10秒进行处理时（即，沿长度方向收缩10%时），根据上式2算出的薄膜的宽度方向的变化率为5%以上且20%以下。

[0040] 根据上式2求出的变化率如果高于20%，则用作侧缩标签、带标签的情况下，收缩后的非收缩方向的变化率变大，破坏收缩后的作为标签的外观，故不优选。宽度方向的变形率更优选20%以下、进一步优选18%以下。变形率的下限优选0%，但本发明中无法实现，因此，将下限设为5%。

[0041] 对于本发明的热收缩性聚酯系薄膜，在温度90℃的热风下测得的10%伸长时应力（所谓F10）优选长度方向为1MPa以上且5MPa以下。长度方向的F10如果高于5MPa，则收缩时长度方向的弹性模量高，产生由于缩颈而向宽度方向拖拽的现象，收缩时的宽度方向变形变大，故不优选。长度方向的F10更优选4.5MPa以下、进一步优选4MPa以下。长度方向的温度90℃下的F10越小越优选，但如果小于1MPa，则热收缩率不足，不适于作为热收缩薄膜，因此，本发明中将1MPa设为下限。

[0042] 在温度90℃的热风下测得的10%伸长时应力（所谓F10）优选宽度方向为0.5MPa以上且3MPa以下。宽度方向的F10如果低于0.5MPa，则收缩时的弹性模量低，产生向长度方向拖拽的现象，收缩时的宽度方向变形变大，故不优选。宽度方向的F10更优选1MPa以上、进一步优选1.5MPa以上。宽度方向的温度90℃下的F10如果与长度方向的F10等同则优选，但本发明中无法高于3MPa，因此，将3MPa设为上限。

[0043] 对于本发明的热收缩性聚酯系薄膜，在90℃的热风下测得的薄膜长度方向的收缩应力的最大值优选2MPa以上且10MPa以下。90℃热风下的收缩应力如果低于2MPa，则收缩精加工后不会作为带标签而完成紧贴的精加工，变得无法发挥固定容器与盖的原本的目的，是问题。在90℃的热风下测得的薄膜长度方向的收缩应力更优选2.2MPa以上、进一步优选2.4MPa以上。而且，收缩应力如果超过10MPa，则由于该力而容器会变形，在外观上不优选，而且成为内容物溢出、或异物混入的原因，是问题。在90℃的热风下测得的薄膜长度方向的收缩应力更优选9.8MPa以下、进一步优选9.6MPa以下。

[0044] 对于本发明的热收缩性聚酯系薄膜，在90℃的热风下、形成沿长度方向松弛10%的状态而测得的（即，沿长度方向收缩10%测得的）薄膜长度方向的收缩应力的最大值优选1MPa以上且6MPa以下。松弛10%的状态下的90℃热风下的收缩应力如果低于1MPa，则收缩精加工后不会作为带标签而完成紧贴的精加工，变得无法发挥固定容器与盖的原本的目的，是问题。

[0045] 进而，放入了煮熟的面条的商品连同带标签一起在微波炉等中有时被再加热，此时再加热后的带标签会再次收缩，产生收缩应力。在90℃的热风下、沿长度方向形成松弛10%的状态测得的薄膜长度方向的收缩应力更优选5.8MPa以下、进一步优选5.6MPa以下。

[0046] 对于本发明的热收缩性聚酯系薄膜的厚度，作为标签用途、包含带标签的捆扎用途的热收缩性薄膜，优选6~30μm。另外，更优选8~28μm、特别优选10μm~26μm。厚度过度厚

的情况下,收缩应力的绝对值变大,在捆扎用途中容器有时会变形。

[0047] (本发明的热收缩性聚酯系薄膜中使用的聚酯)

[0048] 本发明的热收缩性聚酯系薄膜所使用的聚酯中,作为二羧酸成分,优选将对苯二甲酸作为主要构成成分。将对苯二甲酸作为主要构成成分是指,构成聚酯的二羧酸成分100摩尔%中、50摩尔%以上为对苯二甲酸。对苯二甲酸更优选60摩尔%以上、进一步优选70摩尔%以上。

[0049] 作为构成本发明的热收缩性聚酯系薄膜的聚酯中所含的对苯二甲酸以外的其他二羧酸成分,可以举出间苯二甲酸、萘二羧酸、邻苯二甲酸等芳香族二羧酸、己二酸、壬二酸、癸二酸、癸烷二羧酸等脂肪族二羧酸、和脂环式二羧酸等。

[0050] 使聚酯含有脂肪族二羧酸(例如己二酸、癸二酸、癸烷二羧酸等)的情况下,含有率优选低于3摩尔%(二羧酸成分100摩尔%中)。

[0051] 另外,优选使聚酯不含有三元以上的多元羧酸(例如偏苯三酸、均苯四酸和它们的酐等)。使用含有这些多元羧酸的聚酯而得到的热收缩性聚酯系薄膜中,变得不易实现所需的高收缩率。

[0052] 作为构成本发明的热收缩性聚酯系薄膜中使用的聚酯的多元醇成分,可以举出乙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、新戊二醇、己二醇等脂肪族二醇、1,4-环己烷二甲醇等脂环式二醇、双酚A等芳香族系二醇等。上述中,优选含有最多的乙二醇作为多元醇成分。乙二醇的优选含量在多元醇成分100摩尔%中为40摩尔%以上、更优选45摩尔%以上。

[0053] 本发明的热收缩性聚酯系薄膜中使用的聚酯优选含有1,4-丁二醇。通过含有1,4-丁二醇,从而可以降低薄膜的玻璃化转变温度(Tg),但由于玻璃化转变温度的降低而可以降低拉伸时的拉伸应力,结果薄膜的收缩应力降低。另外,由于玻璃化转变温度的降低而还有热封后的剥离强度变高的效果。认为这是由于,由于玻璃化转变温度的降低而分子链的运动性变高,由于热封时的热和压力而分子链彼此交织的效果变高。1,4-丁二醇成分的含量在多元醇成分100摩尔%中优选8摩尔%以上且40摩尔%以下。1,4-丁二醇成分如果低于8摩尔%,则得不到低收缩应力和高的热封性,不优选。而且,如果超过40摩尔%,则拉伸应力过度变低,拉伸后的薄膜的厚度精度变差,不优选。1,4-丁二醇的含量优选10摩尔%以上且38摩尔%以下、更优选12摩尔%以上且36摩尔%以下、特别优选14摩尔%以上且34摩尔%以下。

[0054] 如上述,通过含有8摩尔%以上且40摩尔%以下的1,4-丁二醇,从而热封强度增加,收缩应力降低。即,实际形成标签并收缩时,还变得不易产生由于收缩导致的热封部的破损,优选。

[0055] 另外,对于聚酯,在具有高的收缩性的方面,优选全部聚酯树脂中的多元醇成分100摩尔%中或者多元羧酸成分100摩尔%中的能成为非晶质成分的1种以上的单体成分的总计10摩尔%以上。如果低于10摩尔%,则得不到所需的收缩率,收缩精加工时成为收缩不足。能成为非晶质成分的单体成分为10摩尔%以上、优选11摩尔%以上、更优选12摩尔%以上、特别优选13摩尔%以上。另外,能成为非晶质成分的单体成分的总计的上限没有特别限定,上限优选40摩尔%。

[0056] 此处,对上述“能成为非晶质成分”的术语的解释详细地进行说明。

[0057] 本发明中,“非晶性聚合物”具体而言是指,DSC差示扫描量热分析装置的测定中不

具有基于熔解的吸热峰的情况。非晶性聚合物实质上不进行结晶,无法取结晶状态,或即使结晶,结晶度也极低。

[0058] 通常,对于为单体单元大量结合的状态的聚合物,具有聚合物的立构规整性低、聚合物的对象性差、聚合物的侧链大、聚合物的分支多、聚合物彼此的分子间聚集力小等各条件的情况下,成为非晶性聚合物。然而,根据存在状态而结晶充分进行,有时成为结晶性聚合物。例如,即使为侧链大的聚合物,聚合物由单一的单体单元构成的情况下,结晶也充分进行,能成为结晶性。因此,即使为相同的单体单元,如果聚合物也有时成为结晶性,则也有时成为非晶性,因此,本发明中使用所谓“源自能成为非晶质成分的单体的单元”的表达。

[0059] 此处,本发明中,单体单元是指,构成由1个多元醇分子和1个多元羧酸分子衍生的聚合物的重复单元,另外, $\epsilon$ -己内酯的情况下,表示由内酯环的开环得到的结构单元。

[0060] 由对苯二甲酸和乙二醇形成的单体单元为构成聚合物的主要单体单元的情况下,可以举出由间苯二甲酸和乙二醇形成的单体单元、由对苯二甲酸和新戊二醇形成的单体单元、由对苯二甲酸和1,4-环己烷二甲醇形成的单体单元、由间苯二甲酸和丁二醇形成的单体单元等作为源自上述能成为非晶质成分的单体的单元。

[0061] 作为能成为非晶质成分的单体的单元,例如可以举出新戊二醇、1,4-环己烷二甲醇、间苯二甲酸、1,4-环己烷二羧酸、2,6-萘二羧酸、2,2-二乙基-1,3-丙二醇、2-正丁基-2-乙基-1,3-丙二醇、2,2-异丙基-1,3-丙二醇、2,2-二正丁基-1,3-丙二醇、己二醇。其中,优选使用新戊二醇、1,4-环己烷二甲醇或间苯二甲酸。另外,也优选使用 $\epsilon$ -己内酯。更优选新戊二醇或1,4-环己烷二甲醇,进一步优选新戊二醇。

[0062] 形成本发明的热收缩性聚酯系薄膜的树脂中,根据需要可以添加各种添加剂,例如蜡类、抗氧化剂、防静电剂、结晶成核剂、减稠剂、热稳定剂、着色用颜料、防着色剂、紫外线吸收剂等。

[0063] 形成本发明的热收缩性聚酯系薄膜的树脂中,优选添加作为使薄膜的作业性(滑动性)良好的润滑剂的微粒。作为微粒,可以选择任意微粒,例如,作为无机系微粒,可以举出二氧化硅、氧化铝、二氧化钛、碳酸钙、高岭土、硫酸钡等,作为有机系微粒,例如可以举出丙烯酸类树脂颗粒、三聚氰胺树脂颗粒、有机硅树脂颗粒、交联聚苯乙烯颗粒等。微粒的平均粒径可以在0.05~3.0 $\mu\text{m}$ 的范围内(用库尔特计数器测定时)根据需要适宜选择。

[0064] 作为在形成热收缩性聚酯系薄膜的树脂中配混上述颗粒的方法,例如可以在制造聚酯系树脂的任意阶段添加,但优选在酯化的阶段、或酯交换反应结束后、缩聚反应开始前的阶段,制成分散于乙二醇等的浆料而添加,进行缩聚反应。另外,也优选通过如下方法等进行:用带排气口的混炼挤出机将分散于乙二醇或水等的颗粒的浆料与聚酯系树脂原料进行共混的方法;或用混炼挤出机将干燥后的颗粒与聚酯系树脂原料进行共混的方法。

[0065] [本发明的收缩后的外观优异的纵(长度)方向上热收缩的聚酯系薄膜的制造方法]

[0066] 本发明的热收缩性聚酯系薄膜对其制造方法没有任何限制,但例如,将上述聚酯原料利用挤出机进行熔融挤出而形成未拉伸薄膜,通过以下所示的方法制造该未拉伸薄膜,从而可以得到。

[0067] 将原料树脂进行熔融挤出时,优选用料斗干燥机、桨叶干燥机等干燥机、或真空干燥机将聚酯原料进行干燥。如此使聚酯原料干燥后,利用挤出机,在200~300 $^{\circ}\text{C}$ 的温度下进

行熔融以薄膜状挤出。上述挤出时,可以采用T模头法、管式法等现有任意方法。

[0068] 然后,将挤出后的片状的熔融树脂进行骤冷,从而可以得到未拉伸薄膜。需要说明的是,作为将熔融树脂进行骤冷的方法,可以适合采用如下方法:将熔融树脂从喷嘴浇铸至转鼓上进行骤冷固化,从而得到实质上未取向的树脂片。

[0069] 进而,将得到的未拉伸薄膜如后述在规定的条件下沿长度方向进行拉伸,可以得到本发明的热收缩性聚酯系薄膜。

[0070] 通常的热收缩性聚酯系薄膜通过沿想要收缩的方向将未拉伸薄膜进行拉伸而制造。本发明中优选沿作为主收缩方向的长度方向进行单轴拉伸。沿长度方向进行单轴拉伸的情况下,将未拉伸薄膜导入至连续地配置有多个辊组的纵向拉伸机,在预热辊上(低速辊)将薄膜加热至规定的温度后,在预热辊的下游设置比预热辊的速度快的辊(高速辊),利用低速辊与高速辊的速度差将薄膜沿长度方向进行拉伸。需要说明的是,基于长度方向的单轴拉伸的制造手段不使用横向的拉伸设备,因此,具有能以简易的设备进行制造的优点,故优选。

[0071] 此时的纵向拉伸方式没有特别限制,优选二段拉伸等多段拉伸。通过设为多段拉伸,从而拉伸时的应力分散,残留于薄膜的应力降低。

[0072] 此时的拉伸倍率没有特别限制,优选2倍以上且6倍以下。拉伸倍率如果低于2倍,则物质平衡上不易得到高的收缩率,而且厚度精度变差。而且拉伸倍率如果高于6倍,则促进面取向,不仅热封剥离强度降低,而且收缩应力变高,不优选。另外,本发明的薄膜中,不优选进行双轴拉伸。例如,考虑了用拉幅机将未拉伸薄膜沿宽度方向进行拉伸后、沿主收缩方向的长度方向进行拉伸的方法,但长度方向的拉伸时的拉伸应力变高,收缩应力会变高。

[0073] 另外,将薄膜在拉伸前和拉伸中进行加热的方法没有特别限制,除上述的在辊上进行加热的方法以外,也可以在低速辊与高速辊之间用红外线加热器、聚光红外线加热器进行加热。

[0074] 另外,长度方向的拉伸温度如果低于 $T_g+5^{\circ}\text{C}$ ,则拉伸时变得容易产生断裂,不优选。而且,如果高于 $T_g+40^{\circ}\text{C}$ ,则薄膜的热结晶推进,收缩率降低,故不优选。更优选 $T_g+8^{\circ}\text{C}$ 以上且 $T_g+37^{\circ}\text{C}$ 以下、进一步优选 $T_g+11^{\circ}\text{C}$ 以上且 $T_g+34^{\circ}\text{C}$ 以下。

[0075] 而且,在上述长度方向的上述长度方向的拉伸后,出于以长度方向的收缩率不过度变高的方式进行调整的目的和降低收缩应力的目的,优选实施沿长度方向进行松弛和加热处理。沿长度方向进行松弛的方法没有特别限定,例如可以举出:将纵向拉伸工序后的辊加热,将薄膜加热的方法。而且,作为另一方法的例子,还可以举出:将纵向拉伸后的薄膜的薄膜两端用夹具固定并导入至能加热的拉幅机装置中,进行加热处理。

[0076] 本发明中,优选将纵向拉伸后的薄膜以拉伸后的卷在高于预热辊的温度下进行热处理,利用辊的速度差沿长度方向进行松弛(relax)。进行松弛的辊中,优选在将辊间的距离扩大至500mm以上且1500mm以下的部位进行松弛。而且进行松弛时,优选接触加热至 $90\sim 120^{\circ}\text{C}$ 的热风将薄膜加热。松弛后的薄膜在表面温度 $30^{\circ}\text{C}$ 的冷却辊上进行冷却。

[0077] 松弛时,辊间的距离如果低于500mm,则松弛时的变形速度变快,产生松弛不足所导致的褶皱等,不优选。优选550mm以上、进一步优选600mm以上。而且,如果辊间的距离长于1500mm,则沿宽度方向的薄膜收缩(所谓缩幅)变大,宽度方向的薄膜物性差、厚度精度变差,故不优选。优选1450mm以下、进一步优选1400mm以下。

[0078] 没有特别限定,沿长度方向的松弛率优选2%以上且20%以下。如果松弛率低于2%,则沿长度方向的松弛不充分,收缩应力变高,不优选。优选4%以上、进一步优选6%以上。如果松弛率高于20%,则沿长度方向的缓和大,长度方向的收缩率不足,故不优选。优选18%以下、进一步优选16%以下。

[0079] 实施例

[0080] 以下,根据实施例对本发明更详细地进行说明,但本发明不受这些实施例的方式的任何限定,在不脱离本发明的主旨的范围内可以适宜变更。

[0081] 另外,薄膜的评价方法如下述。

[0082] [Tg(玻璃化转变点)]

[0083] 用差示扫描量热分析装置(Seiko Instrument Inc.制、DSC220),将未拉伸薄膜5mg放入样品盘,盖上盘的盖子,在氮气气氛下,从-40℃以10℃/分钟的升温速度升温至120℃进行测定。Tg(℃)基于JIS-K7121-1987而求出。

[0084] [特性粘度(IV)]

[0085] 使聚酯0.2g溶解于苯酚/1,1,2,2-四氯乙烷(60/40(重量比))的混合溶剂50ml中,在30℃下用奥斯特瓦尔德粘度计进行测定。单位为dl/g。

[0086] [热收缩率(热水热收缩率)]

[0087] 将薄膜裁切成10cm×10cm的正方形,在规定温度±0.5℃的热水中、在无载荷状态下浸渍10秒进行热收缩后,浸渍在25℃±0.5℃的水中10秒,从水中提出,测定薄膜的纵向和横向的尺寸,依据下述式1,分别求出热收缩率。将热收缩率大的方向作为主收缩方向。

[0088] 热收缩率 = { (收缩前的长度 - 收缩后的长度) / 收缩前的长度 } × 100 (%) 式1

[0089] [10%伸长时的应力(F10)]

[0090] 将岛津制的THERMO STATIC CHAMBER(型号TCH-220)的炉内加热至90℃。温度稳定后,切出薄膜测定方向的长度为200mm、宽度为20mm的样品,在卡盘间距100mm下以薄膜不松弛的方式进行安装。将薄膜加热20秒后,在THERMO STATIC CHAMBER中,依据JIS K7127,用Autograph(型号AG-I)进行拉伸。将此时的10%伸长时的应力作为90℃下的10%伸长时的应力(F10)。

[0091] [收缩应力]

[0092] 从热收缩性薄膜切出主收缩方向的长度为200mm、宽度为20mm的样品,用Toyo Baldwin公司制(目前公司名称ORIENT TECH)的带加热炉的强度伸长率测定机(Tesilon(ORIENT TECH公司的注册商标))进行测定。加热炉预先加热至90℃,卡盘间距设为100mm。暂时停止加热炉的送风,打开加热炉的门,将样品安装于卡盘,之后迅速地关闭加热炉的门,再次开始送风。

[0093] 测定收缩应力30秒以上,将测定中的最大值作为最大收缩应力(MPa)。

[0094] [收缩应力(松弛10%)]

[0095] 从热收缩性薄膜切出主收缩方向的长度为200mm、宽度为20mm的样品,用Toyo Baldwin公司制(目前公司名称ORIENT TECH)的带加热炉的强度伸长率测定机(Tesilon(ORIENT TECH公司的注册商标))进行测定。加热炉预先加热至90℃,卡盘间距设为100mm。而且,卡盘间的薄膜长度设为111.1mm,比卡盘间距长11.1mm,从而能进行松弛10%的状态下的收缩应力的测定。暂时停止加热炉的送风,打开加热炉的门,将样品安装于卡盘,之后

迅速地关闭加热炉的门,再次开始送风。

[0096] 测定收缩应力30秒以上,将测定中的最大值作为最大收缩应力(MPa)。

[0097] [薄膜宽度方向的变化率]

[0098] 从热收缩性薄膜切出主收缩(长度)方向的长度为260mm、与主收缩方向正交的方向(宽度方向)为150mm的样品,向纵/横的长度为200mm的框以薄膜长度方向在框上成为拉紧状态(无松弛的状态)的方式进行安装。而且以非收缩方向从框的两侧每隔25mm地产生间隙的方式,安装于框的中央。

[0099] 将粘贴有薄膜的框从加热至90℃的热风烘箱(ESPEC公司制型号PHH-102)的小窗放入至烘箱内,加热10秒后取出。在安装于框的薄膜的宽度方向上测定宽度变得最短的部位的长度,依据式2求出。

[0100] 薄膜宽度方向的变化率 =  $\{(\text{热处理前的长度} - \text{热处理后的长度}) / \text{热处理前的长度}\} \times 100(\%)$  式2

[0101] [薄膜宽度方向的变化率(松弛10%)]

[0102] 从热收缩性薄膜切出主收缩(长度)方向的长度为290mm、与主收缩方向正交的方向(宽度方向)为150mm的样品,向纵/横的长度为200mm的框以薄膜长度方向的框内的长度成为222mm(松弛为22mm)的方式进行安装。而且,以非收缩方向从框的两侧每隔25mm产生间隙的方式,安装于框的中央。将粘贴有薄膜的框从加热至90℃的热风烘箱(ESPEC公司制型号PHH-102)的小窗放入烘箱内,加热10秒后取出。此时,是安装于框的薄膜长度方向收缩而无松弛的状态。测定安装于框的薄膜的宽度方向上宽度变得最短的部位的长度,依据式2求出。

[0103] [收缩精加工性]

[0104] 对于便利店中市售的塑料制的面条容器(长边220mm×短边150mm×高度50mm),以用薄膜固定容器的主体部和盖部的方式,在容器上下设置宽100mm的2张薄膜,将薄膜端彼此(2个部位)在130℃下进行热封。即,此时形成进行热封成为环状的薄膜覆盖于面条容器的状态。此时,以薄膜的收缩方向(长度方向)成为环状薄膜的圆周方向的方式,以面条容器的长边处于彼此用环状薄膜固定的方式,使得环状薄膜的宽度方向中点与容器长边的中点一致。另外,对容器的环状薄膜的松弛量设为10%。使该面条容器和环状薄膜用热风收缩隧道(日本Technology Solutions制TORNAD 2500)在设定温度100℃的热风中进行加热收缩,评价收缩精加工性。此时,炉内的滞留时间为8秒。炉内的收缩精加工性的评价中,在标签的宽度的变形率、容器的变形、热封部的破损这3点进行评价。

[0105] (标签宽度的变形)

[0106] 根据上式2求出标签宽度的变化率。按以下的基准判断。

[0107] ○:  $0\% \leq \text{变化率} \leq 20\%$

[0108] △:  $20\% < \text{变化率} \leq 25\%$

[0109] ×:  $25\% < \text{变化率}$

[0110] (容器的变形)

[0111] 对于容器的变形,将从容器的一个长边的中点至另一个长边的中点的距离A的收缩前与收缩后的变化作为变形量R(下述的式3)。

[0112] 变形量  $R = A(\text{收缩前}) - A'(\text{收缩后}) \dots$  式3

[0113] 将上述变化量大者判断为容器变形大,基准设为以下。

[0114] ○:  $0\text{mm} \leq R < 3\text{mm}$

[0115] △:  $3\text{mm} \leq R < 5\text{mm}$

[0116] :  $5\text{mm} \leq R$

[0117] (热封部的破损)

[0118] 以目视确认热收缩后的标签,对于是否无热封部的破损进行确认。基准设为以下。

[0119] ○: 无破损

[0120] ×: 稍有破损

[0121] <聚酯原料的制备>

[0122] [合成例1]

[0123] 在具备搅拌机、温度计和部分回流式冷凝器的不锈钢制高压釜中,以乙二醇按照摩尔比计成为对苯二甲酸二甲酯的2.2倍的方式投入作为二羧酸成分的对苯二甲酸二甲酯(DMT)100摩尔%、和作为多元醇成分的乙二醇(EG)100摩尔%,添加作为酯交换催化剂的乙酸锌0.05摩尔%(相对于酸成分)、作为缩聚催化剂的三氧化铟0.225摩尔%(相对于酸成分),边将生成的甲醇蒸馏去除至体系外边进行酯交换反应。之后,在280℃下、基于26.7Pa的减压条件进行缩聚反应,得到特性粘度0.69dl/g的聚酯1。将组成示于表1。

[0124] [合成例2~4]

[0125] 通过与合成例1同样的方法,得到表1所示的聚酯2~4。制造聚酯2时,以相对于聚酯为10000ppm的比例添加作为润滑剂的SiO<sub>2</sub>(Fuji Silysia Chemical Ltd.制Sylysia 266;平均粒径1.5μm)。需要说明的是,表中,TPA为对苯二甲酸,EG为乙二醇,NPG为新戊二醇,BD为1,4-丁二醇。需要说明的是,聚酯的特性粘度分别为0.69dl/g。需要说明的是,各聚酯适宜形成小片状。将各聚酯的组成示于表1。

[0126] [合成例5]

[0127] 得到表1所示的聚酯5。制造聚酯5时,含有粒径为0.5~1μm左右的均匀且微细的包含钙、锂和磷元素的析出颗粒500ppm,特性粘度为0.67dl/g,玻璃化转变温度为63℃。需要说明的是,聚酯适宜形成小片状。将各聚酯的组成示于表1。

[0128] [表1]

	聚酯的原料组成 (摩尔%)						润滑剂添加量 (ppm)
	二羧酸成分		二醇成分				
	TPA	IPA	EG	NPG	BD	DEG	
[0129] 聚酯1	100	0	100	0	0	0	0
聚酯2	100	0	100	0	0	0	10000
聚酯3	100	0	70	30	0	0	0
聚酯4	100	0	0	0	100	0	0
聚酯5	80	20	85	0	0	15	500

[0130] TPA: 对苯二甲酸

[0131] IPA: 间苯二甲酸

[0132] EG: 乙二醇

[0133] NPG: 新戊二醇

[0134] BD: 丁二醇

[0135] DEG: 二乙二醇

[0136] [实施例1]

[0137] 将上述聚酯1、聚酯2、聚酯3和聚酯4以质量比20:5:57:18进行混合投入至挤出机。之后,使该混合树脂在270℃下进行熔融,从T模头挤出,卷绕在速度20m/分钟、表面温度冷却至25℃的旋转的金属辊上进行骤冷,从而得到厚度为48μm的未拉伸薄膜。未拉伸薄膜的T<sub>g</sub>为69℃。将该未拉伸薄膜导入至连续地配置有多个辊组的纵向拉伸机,以预热卷状加热直至薄膜温度成为85℃(T<sub>g</sub>+16℃)后,通过辊拉伸法以长度方向的拉伸倍率成为4.4倍、拉伸后的薄膜的厚度成为11μm的方式进行纵向拉伸。纵向拉伸后,在表面温度设定为90℃(T<sub>g</sub>+21℃)的热处理辊上进行加热后,在辊间的间隙为1000mm的部位,边接触110℃的热风边利用辊间的速度差进行10%的松弛。接着,将薄膜的两缘部裁切去除后,卷取为厚度12μm、宽度900mm的卷状。通过上述方法评价得到的薄膜的特性。将制造条件示于表2、评价结果示于表3。由得到的薄膜制成的标签的收缩精加工性优异。

[0138] [实施例2]

[0139] 使长度方向的拉伸倍率为3.3倍,以得到的薄膜的厚度成为16μm的方式调整生产的条件,除此之外,与实施例1同样地操作。将制造条件示于表2、评价结果示于表3。由得到的薄膜制成的标签的收缩精加工性优异。

[0140] [实施例3]

[0141] 由实施例2将聚酯1、聚酯2、聚酯3和聚酯4变更为质量比5:5:65:25。得到的未拉伸薄膜的T<sub>g</sub>为65℃。将预热辊温度由85℃变更为81℃(T<sub>g</sub>+16℃)、热处理辊的温度由90℃变更为86℃(T<sub>g</sub>+21℃),除此之外,以与实施例2相同的方法进行,得到厚度16μm的薄膜。通过上述方法评价得到的薄膜的特性。将制造条件示于表2、评价结果示于表3。由得到的薄膜制成的标签的收缩精加工性优异。

[0142] [实施例4]

[0143] 由实施例1将聚酯1、聚酯2、聚酯3和聚酯4变更为质量比28:5:57:10。得到的未拉伸薄膜的T<sub>g</sub>为71℃。将预热辊温度由85℃变更为87℃(T<sub>g</sub>+16℃)、热处理辊的温度由90℃变更为92℃(T<sub>g</sub>+21℃),长度方向的拉伸倍率由4.4倍变更为4.2倍、长度方向的松弛率由10%变更为5%,除此之外,以与实施例1相同的方法进行,得到厚度12μm的薄膜。通过上述方法评价得到的薄膜的特性。将制造条件示于表2、评价结果示于表3。由得到的薄膜制成的标签的收缩精加工性优异。

[0144] [实施例5]

[0145] 由实施例1将纵向拉伸的条件变更为2段拉伸而进行。纵向拉伸工序中,第1段中,使预热辊温度为85℃,进行1.5倍拉伸,第2段中,在预热辊温度95℃(T<sub>g</sub>+24℃)下进行2.2倍拉伸。长度方向的总拉伸倍率为3.3倍。

[0146] 将沿长度方向拉伸至3.3倍的薄膜在表面温度设定为90℃(T<sub>g</sub>+21℃)的热处理辊上进行加热后,在辊间的间隙为1000mm的部位,接触90℃的热风,得到厚度30μm的薄膜。通过上述方法评价得到的薄膜的特性。将制造条件示于表2、评价结果示于表3。由得到的薄膜制成的标签的收缩精加工性优异。

[0147] [比较例1]

[0148] 将上述聚酯1、聚酯2、聚酯3和聚酯4以质量比40:5:45:10进行混合投入至挤出机。

之后,使该混合树脂在270℃下进行熔融,从T模头挤出,卷绕于速度20m/分钟、表面温度冷却至25℃的旋转的金属辊并进行骤冷,从而得到厚度为50μm的未拉伸薄膜。未拉伸薄膜的T<sub>g</sub>为71℃。将该未拉伸薄膜导入至连续地配置有多个辊组的纵向拉伸机,以预热卷状进行加热直至薄膜温度成为87℃(T<sub>g</sub>+16℃)后,通过辊拉伸法,以长度方向的拉伸倍率成为4.4倍、拉伸后的薄膜的厚度成为11μm的方式进行纵向拉伸。纵向拉伸后,在表面温度设定为92℃(T<sub>g</sub>+21℃)的热处理辊上进行加热后,在辊间的间隙为1000mm的部位,边接触100℃的热风边利用辊间的速度差进行5%的松弛。接着,将薄膜的两缘部裁切去除后,卷取为厚度12μm、宽度900mm的卷状。通过上述方法评价得到的薄膜的特性。将制造条件示于表2、评价结果示于表3。由得到的薄膜制成的标签是收缩精加工性差的标签。

[0149] [比较例2]

[0150] 由比较例1将未拉伸薄膜的厚度由50μm变更为55μm、长度方向的拉伸倍率由4.4倍变更为4.8倍,除此之外,以与比较例1同样的方法进行。通过上述方法评价得到的薄膜的特性。将制造条件示于表2、评价结果示于表3。由得到的薄膜制成的标签是收缩精加工性差的标签。

[0151] [比较例3]

[0152] 以与实施例4相同的原料组成,将未拉伸薄膜的厚度变更为58μm、长度方向的拉伸倍率变更为4.8倍,不进行长度方向上的热处理、松弛,除此之外,以与实施例4同样的方法进行。通过上述方法评价得到的薄膜的特性。将制造条件示于表2、评价结果示于表3。由得到的薄膜制成的标签是收缩精加工性差的标签。

[0153] [比较例4]

[0154] 用聚酯原料5,沿长度方向拉伸3.5倍后,与80℃的加热辊接触0.5秒进行热处理,得到厚度60μm的薄膜。将制造条件示于表2、评价结果示于表3。由得到的薄膜制成的标签是收缩精加工性差的标签。而且,薄膜厚度厚,因此收缩力增加,也产生容器变形。

[0155] [比较例5]

[0156] 将聚酯1、聚酯2、聚酯3和聚酯4以质量比25:5:60:10进行混合,作为表皮层用的树脂混合物。将上述聚酯1、聚酯2、聚酯3和聚酯4以质量比25:5:30:40进行混合,作为芯层用的树脂混合物。使用2台的双螺杆挤出机,用具备2层歧管的T模头模具,在280℃的温度下,将上述表皮层和芯层的各层用的树脂混合物进行共挤出,迅速地在冷却辊上进行冷却,得到表皮层/芯层的2层的厚度为48μm的未拉伸薄膜。未拉伸薄膜的T<sub>g</sub>为62℃。此时,以表皮层与芯层的厚度比成为表皮层:芯层=1:4的方式进行共挤出。接着,将该未拉伸薄膜导入至连续地配置有多个辊组的纵向拉伸机,以预热卷状进行加热直至薄膜温度成为95℃后,通过辊拉伸法使长度方向的拉伸倍率为4.0倍进行纵向拉伸,纵向拉伸后,在表面温度设定为25℃的冷却辊上进行冷却卷取为卷状,得到2种2层且厚度12μm的薄膜。将评价结果示于表3。由得到的薄膜制成的标签是收缩精加工性差的标签。

[0157] [比较例6]

[0158] 将聚酯1、聚酯2、聚酯3和聚酯4以质量比25:5:60:10进行混合投入至挤出机。之后,使该混合树脂在280℃下进行熔融,从T模头挤出,卷绕于表面温度冷却至30℃的旋转的金属辊并进行骤冷,从而得到厚度为42μm的未拉伸薄膜。未拉伸薄膜的T<sub>g</sub>为75℃。将该未拉伸薄膜导入至连续地配置有多个辊组的纵向拉伸机,以预热卷状进行加热直至薄膜温度成

为80℃后,通过辊拉伸法的2段拉伸,使第1段的拉伸为1.5倍、第2段的拉伸为3.0倍、第1段的拉伸距离为160mm、第2段的拉伸距离为31mm,纵向拉伸后,在表面温度设定为25℃的冷却辊上进行冷却,接着,卷取为卷状,进行熔融,从T模头挤出,卷绕于表面温度冷却至30℃的旋转的金属辊并进行骤冷,从而得到厚度为42μm的未拉伸薄膜。未拉伸薄膜的T<sub>g</sub>为75℃。将该未拉伸薄膜导入至连续地配置有多个辊组的纵向拉伸机,以预热卷状进行加热直至薄膜温度成为80℃后,通过辊拉伸法的1段拉伸,以使长度方向的拉伸倍率为3.5倍、拉伸后的薄膜的厚度成为12μm的方式进行纵向拉伸。此时拉伸距离为31mm。纵向拉伸后,在表面温度设定为25℃的冷却辊上进行冷却,接着,卷取为卷状。得到厚度12μm的薄膜。将评价结果示于表3。由得到的薄膜制成的标签是收缩精加工性差的标签。

[0159] [表2]

[0160]

	层构成	原料										纵向拉伸				沿长度方向的松弛 (relax)		
		聚酯混合比率						非晶量 (摩尔%)	B D比率 (摩尔%)	第1段		第2段		总 拉伸 倍率	热处理温度 (°C)	热风温度 (°C)	长度方向松 弛率(%)	
		1	2	3	4	5	5			预热温度 (°C)	拉伸 倍率	预热温度 (°C)	拉伸 倍率					
实施例 1	单层	20	5	57	18	—	17.1	18	85	4.4	—	—	—	90	110	10		
实施例 2	单层	20	5	57	18	—	17.1	18	85	3.3	—	—	—	90	110	10		
实施例 3	单层	5	5	65	25	—	19.5	25	81	3.3	—	—	—	86	110	10		
实施例 4	单层	28	5	57	10	—	17.1	10	87	4.2	—	—	—	92	110	5		
实施例 5	单层	20	5	57	18	—	17.1	18	85	1.5	95	2.2	3.3	90	110	0		
比较例 1	单层	40	5	45	10	—	13.5	10	87	4.4	—	—	4.4	92	110	5		
比较例 2	单层	40	5	45	10	—	13.5	10	87	4.8	—	—	4.8	92	110	5		
比较例 3	单层	28	5	57	10	—	17.1	10	87	4.8	—	—	4.8	30	30	0		
比较例 4	单层	—	—	—	—	100	15.0	—	73	3.5	—	—	—	80	—	—		
比较例 5	表皮层	25	5	60	10	—	18.0	10	95	4.0	—	—	—	25	—	—		
	芯层	25	5	30	40	—	9.0	40	—	—	—	—	—	—	—	—		
比较例 6	单层	25	5	60	10	—	18.0	10	80	1.5	—	—	1.5	25	—	—		

[0161] [表3]

[0162]

	厚度 ( $\mu\text{m}$ )	80℃热水热收缩率(%)		收缩应力(MPa)		宽度方向的变化率(%)		90℃下的F10(MPa)		收缩精加工评价		
		长度方向	宽度方向	松弛	松弛10%	松弛	松弛10%	长度方向	宽度方向	标签宽度的 变形	容器的变形	热封部的 破损
实施例 1	12	53	-2	7	5.2	15	12	3.3	1.8	○	○	○
实施例 2	16	46	-2	4.9	3.6	13	10	2.5	1.5	○	○	○
实施例 3	16	55	-5	3	2.1	9	6	1.5	1.1	○	○	○
实施例 4	12	45	2	9	5.8	20	18	4.5	2.1	○	○	○
实施例 5	30	58	5	5.4	3.7	17	14	2	1.4	○	○	○
比较例 1	12	45	4	11	6.4	28	25	5.5	1.2	△	△	○
比较例 2	12	46	5	13	8	34	31	6	1.3	×	×	○
比较例 3	12	46	3	9.5	6	25	22	4.8	0.3	×	○	○
比较例 4	60	51	0	8.8	5.7	19	21	4.3	0.3	×	×	×
比较例 5	12	53	1	8	6.3	18	21	3.2	0.4	×	○	○
比较例 6	12	53	0.5	10.5	6	22	20	5.3	1	×	○	○

[0163] 评价的结果如下：实施例1~5的薄膜具有充分的收缩精加工性，收缩精加工时不发生标签的变形、容器的变形、热封的剥离，带标签用途中品质高，是实用上优异的薄膜。

[0164] 另一方面,比较例1、2、6的薄膜的收缩应力高、且宽度方向的变形率也高,因此,在标签宽度的变形、容器变形中成为差的结果。而且,比较例3、4、5的薄膜宽度方向的90℃下的F10低,10%收缩后的宽度方向的变化率大,在标签宽度的变形上成为差的结果。

[0165] 产业上的可利用性

[0166] 本发明的热封性优异的热收缩性聚酯系薄膜如上述具有优异的特性,因此,可以适合用于便当容器、面条容器等的带标签用途。