



(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 I616471 B

(45)公告日：中華民國 107 (2018) 年 03 月 01 日

(21)申請案號：103117015

(22)申請日：中華民國 103 (2014) 年 05 月 14 日

(51)Int. Cl. : C08G63/183 (2006.01)

C08J5/18 (2006.01)

(30)優先權：2013/05/16 日本

2013-104466

2014/02/14 日本

2014-026788

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

日本

(72)發明人：石丸慎太郎 ISHIMARU, SHINTARO (JP)；春田雅幸 HARUTA, MASAYUKI (JP)；向山幸伸 MUKOYAMA, YUKINOBU (JP)

(74)代理人：莊志強；陳家輝

(56)參考文獻：

TW 200631777A

TW 200819482A

審查人員：李嘉修

申請專利範圍項數：9 項 圖式數：3 共 54 頁

(54)名稱

熱收縮性聚酯系膜及包裝體

HEAT SHRINKABLE POLYESTER-BASED FILM AND PACKAGING ARTICLE

(57)摘要

本發明之課題在於提供一種抑制老化中性能降低所伴隨之收縮加工性惡化，且即使用作標籤後亦不會引起鬆弛之熱收縮性聚酯系膜。

本發明之熱收縮性聚酯系膜係由特定組成的聚酯所構成，並完全滿足以下條件：(1)利用偏光 ATR-FTIR 法測定之上述膜在 1340cm^{-1} 的吸光度 A1 與在 1410cm^{-1} 的吸光度 A2 之比 A1/A2，於膜寬度方向、長度方向均為 0.45 以上 0.75 以下，或是 0.40 以上且低於 0.45；(2)上述膜於 90°C 熱風中熱收縮 30 秒鐘時，30 秒後的收縮應力(30 秒後收縮應力)與最大收縮應力之比率(30 秒後收縮應力/最大收縮應力)為 75%以上 100%以下；(3)於 30°C 、85%RH 環境下將上述膜老化 672 小時後，該老化後的膜於 70°C 溫水中浸漬 10 秒鐘時，寬度方向的溫水熱收縮率為 30%以上 55%以下。

The object of the present invention is to provide a heat shrinkable polyester-based film which inhibits performance deterioration due to shrinkage as the film aging, and prevents loosening even after labeling. The heat shrinkable polyester-based film of the present invention consists of a specific composition of polyester that fully satisfies the following conditions: (1) The absorbance ratio A1/A2 of the heat-shrinkable polyester-based film is determined by polarized ATR-FTIR, in which A1 and A2 are respectively wavelengths of 1340 cm^{-1} and 1410 cm^{-1} , and the ratios, A1/A2, in a length and width direction range between 0.45 to 0.75, or above 0.40 and less than 0.45; (2) when the film is heat shrink in 90°C hot wind for 30 seconds (the shrinkage stress after 30 seconds), the film has a hot-wind heat shrinkage ratio (the shrinkage stress after 30 seconds/ the maximum shrinkage stress) that ranges between 75% and 100%; (3) after 672 hours of aging under an environment of 30°C and 85% RH, the aging film has a hot-water heat

shrinkage ratio that ranges between 30% and 55% in the width direction when immersed in 70°C hot water for 10 seconds.

指定代表圖：

符號簡單說明：

F . . . 膜

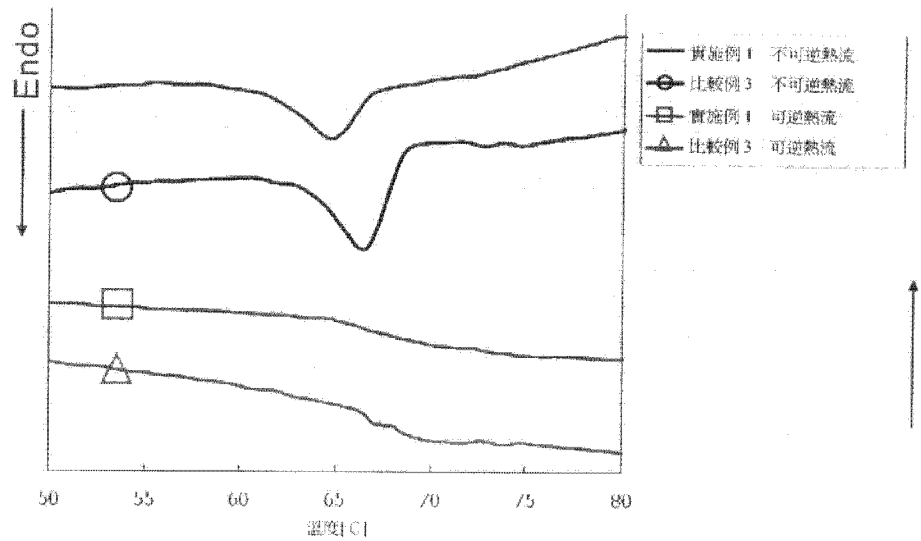


圖 3

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】

本發明係關於一種適用於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】

近年來，在兼具保護玻璃瓶或塑膠瓶等與商品表示之標籤包裝、瓶口封裝(cap seal)、積體包裝等用途上，已廣泛使用由聚氯乙烯系樹脂、聚苯乙烯系樹脂、聚酯系樹脂等所構成之延伸膜(亦即熱收縮性膜)。如此熱收縮性膜當中，聚氯乙烯系膜的耐熱性低，且存有燃燒時會產生氯化氫氣體、或導致戴奧辛產生等問題。又，聚苯乙烯系膜的耐溶劑性不佳，印刷時必須使用特殊組成的油墨，且存有必須於高溫燃燒，以及燃燒時伴隨有異臭並有大量黑煙產生之問題。因此，耐熱性高、燃燒容易、耐溶劑性優異之聚酯系的熱收縮性膜係廣泛地被利用作為收縮標籤，並隨著PET(聚對苯二甲酸乙二酯)瓶等的流通量增大而有使用量增加的傾向。

然而，習知的熱收縮性聚酯系膜係在其收縮特性上尋求進一步的改良。特別是若與熱收縮性聚苯乙烯系膜比較，當其被覆收縮於PET瓶或聚乙烯瓶、或者玻璃瓶等容器時，會產生收縮斑或皺紋使印刷於膜上的文字或圖案會歪斜，因此使用者端希望可盡可能減少該歪斜。

但是在容器的被覆加工使用熱收縮性膜時，視需要係將圖案等印刷於膜後加工成標籤或袋等形態，再裝貼於容器，並利用被稱為收縮隧道(shrink tunnel)之加熱裝置讓標籤等熱收縮而密合於容器上。該收縮隧道有噴出蒸氣使之熱收縮的蒸氣隧道、以及噴出熱風使之熱收縮的熱風隧道。

蒸氣隧道係較熱風隧道導熱效率更好，能更均勻地加熱收縮，並可獲得良好的加工外觀。然而，即便使用蒸氣隧道，若與聚氯乙烯系膜或聚苯乙烯系膜相比，聚酯系膜有加工性稍為不良的問題。

此外，若使用較蒸氣隧道容易產生溫度斑的熱風隧道來使聚酯系膜收縮，則容易發生收縮白化、收縮不均、皺紋、歪斜等，相較於聚氯乙烯系膜或聚苯乙烯系膜，有加工性不良的問題。

基於這些問題，為了改善熱收縮性聚酯系膜的收縮加工性，已有人提出在膜原料之聚酯樹脂中含有聚酯系彈性體之方法等(專利文獻1)。

然而，專利文獻1記載之熱收縮性聚酯系膜若使用作為聚乙烯製等容易熱膨脹的瓶體之標籤，則加熱收縮時即使標籤會密合於瓶體，由於在瓶體冷卻至室溫左右時加熱時膨脹之瓶體會恢復成通常的大小，故標籤會產生鬆弛，而有性能上、外觀上均不佳的問題。又，專利文獻1的熱收縮性聚酯系膜，其在與主收縮方向之寬度方向垂直的長度方向上幾乎沒有延伸，故亦有長度方向的機械性強度低且穿孔開封性不良的問題。

關於穿孔開封性，在專利文獻1申請後本案申請人等繼續進行研究，而成功提供如專利文獻2所示之穿孔開封性優異的熱收縮性聚酯系膜。

然而亦產生有許多問題。亦即，熱收縮性膜一般而言在製造後馬上使用的情況較少，大都是在保管或運送步驟等老化(長期保管)後使用，但由於

熱收縮性膜是一種藉由熱而收縮的膜，故即使是較常溫稍高的溫度中，也會在老化中引起自然收縮，導致性能降低而使收縮加工性惡化。

例如，專利文獻3雖著眼於膜的玻璃轉移點附近的吸熱峰量(焓鬆弛(enthalpy relaxation)量)而揭示一種提升收縮加工性的技術，然而其為10年前以上的技術，故專利文獻3所記載水準的收縮加工性已無法因應現在使用者的需求。

先行技術文獻

專利文獻1：日本特開20056-335111號公報

專利文獻2：國際公開第2010/137240號

專利文獻3：日本特開2001-192474號公報

【發明內容】

發明所欲解決之課題

本發明係克服上述問題點，其課題在於提供一種抑制老化中性能降低所伴隨之收縮加工性惡化，且即使用作標籤後亦不會引起鬆弛之熱收縮性聚酯系膜。

解決課題之技術手段

解決上述課題之本發明係一種熱收縮性聚酯系膜，其係具有對苯二甲酸乙二酯單元，且於全聚酯樹脂成分100莫耳%中，包含丁二醇由來的構成單元為1~25莫耳%、 ϵ -己內酯由來的構成單元為1~25莫耳%、以及丁二醇與 ϵ -己內酯由來的構成單元以外之可作為非晶質成分之1種以上的單體由來的構成單元為18莫耳%以上，其特徵在於滿足下述要件(1)~(3)：

(1)利用偏光ATR-FTIR法測定之上述膜在 1340cm^{-1} 的吸光度A1與在 1410cm^{-1}

的吸光度A2之比A1/A2(吸光度比)，於膜寬度方向、長度方向均為0.45以上0.75以下；

(2)上述膜於90℃熱風中熱收縮30秒鐘時，30秒後的收縮應力(30秒後收縮應力)與最大收縮應力之比率(30秒後收縮應力/最大收縮應力)為75%以上100%以下；

(3)於30℃、85%RH環境下將上述膜老化672小時後，該老化後的膜於70℃溫水中浸漬10秒鐘時，寬度方向的溫水熱收縮率為30%以上55%以下。

本發明亦包含一種熱收縮性聚酯系膜，其係具有對苯二甲酸乙二酯單元，且於全聚酯樹脂成分100莫耳%中，包含丁二醇由來的構成單元為1～25莫耳%、 ϵ -己內酯由來的構成單元為1～25莫耳%、以及丁二醇與 ϵ -己內酯由來的構成單元以外的可作為非晶質成分之1種以上的單體由來的構成單元為18莫耳%以上，其特徵在於滿足下述要件(1')、(2)及(3)：

(1')利用偏光ATR-FTIR法測定之上述膜在 1340cm^{-1} 的吸光度A1與在 1410cm^{-1} 的吸光度A2之比A1/A2(吸光度比)，於膜寬度方向、長度方向均為0.40以上且低於0.45；

(2)上述膜於90℃熱風中熱收縮30秒鐘時，30秒後的收縮應力(30秒後收縮應力)與最大收縮應力之比率(30秒後收縮應力/最大收縮應力)為75%以上100%以下；

(3)於30℃、85%RH環境下將上述膜老化672小時後，該老化後的膜於70℃溫水中浸漬10秒鐘時，寬度方向的溫水熱收縮率為30%以上55%以下。

其中較佳為於40℃、65%RH環境下將上述膜老化672小時後，寬度方向的自然收縮率為0.3%以上2%以下。

又，以下均為本發明之較佳的實施態樣，即膜寬度方向的上述吸光度比與膜長度方向的上述吸光度比之差為低於0.15；膜於70℃溫水中浸漬10秒鐘時，寬度方向的溫水熱收縮率為30%以上55%以下；膜於98℃溫水中浸漬10秒鐘時，寬度方向的溫水熱收縮率為40%以上75%以下，且長度方向的溫水熱收縮率為0%以上15%以下；膜長度方向的拉伸破壞強度為80MPa以上200MPa以下；膜於80℃溫水中使寬度方向收縮10%後，膜長度方向之每單位厚度的直角撕裂強度為180N/mm以上330N/mm以下。

又，本發明亦包含一種包裝體，其係將由本發明之熱收縮性聚酯系膜所得且具有穿孔或缺口的標籤，被覆於包裝對象物外周的至少一部分並進行熱收縮，藉此而形成者。

發明功效

本發明之熱收縮性聚酯系膜係因為將特定組成的聚酯以特定的製造方法進行膜化，藉此而顯示以下特性：構成膜的聚酯分子鏈，特別是認為與收縮相關的非晶分子鏈(以下有時單稱為分子鏈)中所存在的應力在熱收縮前或老化中幾乎不會鬆弛，而在熱收縮時分子鏈中存在的應力一口氣鬆弛(收縮)後，此時所產生之熱收縮應力的鬆弛會趨緩。因此可使老化中的性能降低減小，即便使用老化後的膜也可獲得收縮加工性優異之包裝體。

又，本發明之熱收縮性聚酯系膜即使在收縮開始30秒後收縮應力仍大，故藉由裝貼在容易熱膨脹的容器而會使標籤收縮應力的衰減率變小，但這表示在標籤裝貼步驟之加熱時，即使容器熱膨脹，標籤仍會穩固地密合於容器上而可抑制該熱膨脹，因此，由於即使在容器冷卻後容器的收縮少，故不會發生標籤的鬆弛，而可獲得良好的外觀。此外，本發明之熱收

縮性聚酯系膜係在縱橫雙軸延伸而製造者，故可非常有效率地生產，可適用於如聚乙烯製之容易熱膨脹的瓶體等所使用之標籤為首之各種被覆標籤、瓶口封裝、收縮包裝等用途。

【圖式簡單說明】

圖1係表示直角撕裂強度測定中試驗片之形狀的說明圖(其中，圖中試驗片各部分的長度單位為mm，R表示半徑)。

圖2係實施例1與比較例1的膜的收縮應力曲線。

圖3係實施例1與比較例3之膜經溫度調變DSC測定所得的可逆熱流圖與不可逆熱流圖。

【實施方式】

1. 熱收縮性聚酯系膜的原料聚酯

本發明之熱收縮性聚酯系膜所用之聚酯，係具有對苯二甲酸乙二酯單元。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40莫耳%以上，更佳為50莫耳%以上，又更佳為55莫耳%以上。

又，本發明之熱收縮性聚酯系膜，其重點為在全聚酯樹脂成分100莫耳%中包含丁二醇(1,4-丁二醇)由來的構成單元1~25莫耳%、以及 ϵ -己內酯由來的構成單元1~25莫耳。藉由併用丁二醇和 ϵ -己內酯並採用後述的延伸方法，而使因熱收縮前的延伸而有一定程度拉伸的聚酯分子鏈中所存在的應力，即使在老化中亦不易鬆弛，故可提供一種在低溫區域中的熱收縮率不易降低，且自然收縮小的膜。

以往若為了確保低溫收縮性而增加聚酯中非晶質成分的量，則會有老化中的膜發生自然收縮的問題，但本發明之熱收縮性膜的特徵為熱收縮前

非晶分子鏈中存在的應力幾乎不會發生鬆弛，故可在確保低溫收縮率的同時抑制自然收縮。此外，該膜即使在熱收縮後，仍可發揮熱收縮力一定時間。亦即成功提供一種全新的熱收縮性膜，係如後述般熱收縮後收縮應力的衰減量小。

上述各種效果認為是藉由以下二條件而發現，即作為多元醇成分，除了乙二醇以外，也混合有丁二醇或 ϵ -己內酯之分子主鏈碳數不同的成分；以及在製膜後進行雙軸延伸。一般認為熱收縮性聚酯系膜中，聚酯之2個酯鍵結之間存在許多分子主鏈，該分子主鏈會有因延伸而被拉伸、成為存有應力的狀態、其應力鬆弛的情況，但由於丁二醇或 ϵ -己內酯相較於乙二醇其分子主鏈較長，故該等長度不同的分子主鏈在延伸或應力鬆弛時會分別有不同特性，又，一般認為藉由進行雙軸延伸，在膜面內長度不同的分子主鏈會往雙軸方向配向，使聚酯分子鏈每1條其應力鬆弛所需的能量會有所不同。即使對於如上所述之本發明之熱收縮性聚酯系膜賦予相同量的能量，由於在膜全體中大量的分子鏈中所存在的應力並不會同樣地鬆弛，故推測老化中的熵鬆弛或收縮時的應力衰減會有所趨緩。認為藉由該等機制，即使在老化後進行熱收縮後，亦可發揮優異收縮加工性之效果。

若丁二醇與 ϵ -己內酯分別在多元醇成分100莫耳%中低於1莫耳%，則不會展現上述的鬆弛抑制效果，而會引起收縮不足或收縮加工性不良。又，若分別超過25莫耳%，則由於擔當物理性強度之對苯二甲酸乙二酯單元會相對地變少，故耐破裂性、膜強度、耐熱性等會變得不充分，因此較為不佳。丁二醇與 ϵ -己內酯較佳為分別設為5莫耳%以上。 ϵ -己內酯較佳為設為20莫耳%以下。又，兩者的合計較佳為設為45莫耳%以下。其理由在於可

防止因對苯二甲酸乙二酯單元變得過少而使耐熱性或強度降低。

本發明之聚酯進一步的必要條件在於：丁二醇與 ϵ -己內酯由來的單元以外的可作為非晶質成分之1種以上的單體由來的單元(合計量)，在全聚酯樹脂成分100莫耳%中為18莫耳%以上。若非晶質成分少於18莫耳%，則熱收縮特性會不佳。可作為非晶質成分之單體，在全聚酯樹脂中之多元醇成分100莫耳%中或多元羧酸成分100莫耳%中，較佳為20莫耳%以上、25莫耳%以下。

可作為非晶質成分之單體的具體例，可列舉新戊二醇、1,4-環己烷二甲醇、間苯二甲酸、1,4-環己烷二羧酸、2,6-萘二羧酸、1,3-丙二醇、2,2-二乙基-1,3-丙二醇、2-n-丁基-2-乙基-1,3-丙二醇、2,2-異丙基-1,3-丙二醇、2,2-二-n-丁基-1,3-丙二醇、己二醇。該等之中較佳為新戊二醇、1,4-環己烷二甲醇、間苯二甲酸。

當可作為非晶質成分之單體為間苯二甲酸，二羧酸成分為併用對苯二甲酸與間苯二甲酸，二醇成分為併用乙二醇、丁二醇及 ϵ -己內酯時，構成膜的聚酯樹脂中係混合有對苯二甲酸與丁二醇所構成之構成單元、間苯二甲酸與丁二醇所構成之構成單元、以及間苯二甲酸與乙二醇所構成之構成單元等。

此情況下，間苯二甲酸與丁二醇所構成之構成單元，有丁二醇由來的構成單元且亦有可作為非晶質成分之1種以上的單體由來的構成單元。是以，本發明中，間苯二甲酸與丁二醇所構成之構成單元的含有率，除了要計算丁二醇由來的構成單元，亦要計算可作為非晶質成分之1種以上的單體由來的構成單元。因此，所謂丁二醇由來的構成單元的含有率，係指間苯

二甲酸與丁二醇所構成之構成單元的含有率、與對苯二甲酸與丁二醇所構成之構成單元的含有率的合計含有率。而可作為非晶質成分之1種以上的單體由來的構成單元的含有率，係包含間苯二甲酸與丁二醇所構成之構成單元的含有率、與間苯二甲酸與乙二醇所構成之構成單元的含有率，為所有可作為非晶質成分之1種以上的單體由來的構成單元的含有率的合計含有率。同樣地， ϵ -己內酯由來的構成單元的含有率、與可作為非晶質成分之1種以上的單體由來的構成單元的含有率之關係亦可套用。

構成本發明之聚酯之上述以外的二羧酸成分，可列舉鄰苯二甲酸等芳香族二羧酸；己二酸、壬二酸、癸二酸、十二烷二羧酸等脂肪族二羧酸；及脂環式二羧酸等。

當聚酯中含有脂肪族二羧酸(例如己二酸、癸二酸、十二烷二羧酸等)時，含有率較佳為低於3莫耳%(二羧酸成分100莫耳%中)。使用含有該等脂肪族二羧酸3莫耳%以上的聚酯所獲得的熱收縮性聚酯系膜，其高速裝貼時膜的勁度會不充分。

又，聚酯中較佳為不含3價以上的多元羧酸(例如偏苯三甲酸、均苯四甲酸及該等之酸酐等)。使用含有該等多元羧酸的聚酯所獲得的熱收縮性聚酯系膜，其不易達成必要的高收縮率。

構成聚酯之上述以外的多元醇成分，可舉出雙酚A等芳香族系二醇等。

本發明所用之聚酯，較佳為適當選擇丁二醇與 ϵ -己內酯的量、或可作為非晶質成分之單體量，且調整玻璃轉移點(Tg)為50~80°C之聚酯。

聚酯中較佳為不含碳數為8個以上的二醇(例如辛二醇等)、或3價以上的多元醇(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

等二醇或多元醇的聚酯所獲得的熱收縮性聚酯系膜，其不易達成必要的高收縮率。又，聚酯中較佳為盡量不含二乙二醇、三乙二醇、聚乙二醇。

最佳的聚酯為：在全聚酯構成單元100莫耳%中，對苯二甲酸丁二酯單元為1~25莫耳%， ϵ -己內酯與對苯二甲酸所構成之單元為1~25莫耳%，該等合計為2~50莫耳%，可作為非晶質成分之單體與對苯二甲酸所構成之單元為18~25莫耳%，剩餘部份為對苯二甲酸乙二酯單元。其中，亦可包含部份對苯二甲酸被取代為間苯二甲酸的非晶單元。

形成本發明之熱收縮性聚酯系膜之樹脂中，可視需要添加各種添加劑，例如蠟類、抗氧化劑、抗靜電劑、結晶核劑、減黏劑、熱安定劑、著色用顏料、抗著色劑、紫外線吸收劑等。

形成本發明之熱收縮性聚酯系膜之樹脂當中，較佳為添加作為使膜的作業性(潤滑性)良好之滑劑之微粒子。微粒子可選擇任意者，但例如無機系微粒子可列舉二氧化矽、氧化鋁、二氧化鈦、碳酸鈣、高嶺土、硫酸鋇等，有機系微粒子可列舉例如丙烯酸系樹脂粒子、三聚氰胺樹脂粒子、矽酮樹脂粒子、交聯聚苯乙烯粒子等。微粒子的平均粒徑可在0.05~3.0 μm 的範圍內(利用庫爾特計數器測定的情形)視需要適當選擇。

在形成熱收縮性聚酯系膜之樹脂中摻配上述粒子之方法，例如雖可在製造聚酯系樹脂的任意階段添加，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，以分散於乙二醇等之漿料的形式添加，並進行聚縮合反應。又，較佳為藉由使用附排氣口之混練擠壓機而混合分散於乙二醇或水等之粒子的漿料與聚酯系樹脂原料之方法、或是藉由使用混練擠壓機混合乾燥粒子與聚酯系樹脂原料之方法等而進行。

爲了使膜表面的接著性良好，亦可於本發明之熱收縮性聚酯系膜實施電暈處理、塗布處理或火炎處理等。

2. 本發明之熱收縮性聚酯系膜的特性

2.1 收縮應力比

本發明之熱收縮性聚酯系膜(未置於老化環境下者)，較佳爲於90℃熱風中測定主收縮方向(以下稱寬度方向)的收縮應力，即使測定開始經過30秒後，相對於最大收縮應力爲75%以上100%以下。亦即，本發明之熱收縮性聚酯系膜係顯示特異熱收縮特性，即在熱收縮開始30秒後亦顯示與最大熱收縮應力相同程度的收縮應力(圖2之實施例1)。其中，通常是在測定開始後10秒以內觀察到最大熱收縮應力。以往的熱收縮性膜中，觀察到最大熱收縮應力後，收縮應力會立即開始衰減(圖2之比較例1)。對瓶體被覆標籤並進行加熱收縮之際，瓶體因加熱膨脹時標籤的追隨性會變差，而若收縮後瓶體溫度下降使熱膨脹消失，則標籤會變得鬆弛，爲了防止此狀況發生，熱收縮性聚酯系膜的30秒後收縮應力/最大收縮應力(以下稱應力比)較佳爲75%以上。上述應力比更佳爲77%以上，又更佳爲80%以上，特佳爲85%以上。由於應力較大者追隨性良好，因此較佳，但30秒後收縮應力不可能超過最大收縮應力，故上限爲100%。

其中，上述最大收縮應力的絕對值較佳爲5.5MPa以上15MPa以下，更佳爲7MPa以上12MPa以下。熱收縮時，標籤會穩固地纏繞於瓶體而壓抑瓶體的熱膨脹，藉此可抑制瓶體冷卻後標籤的鬆弛，但若膜寬度方向的90℃最大收縮應力低於5.5MPa，則上述效果會不充分。90℃最大收縮應力更佳爲7MPa以上，又更佳爲8MPa以上。相反地，若90℃最大收縮應力超過15MPa

則會變得無法緩慢地收縮，熱收縮後的標籤會容易產生歪斜，因而不佳。

90°C 最大收縮應力更佳為12MPa以下。

2.2 吸光度比

本發明之熱收縮性聚酯系膜利用偏光ATR-FTIR法測定之熱收縮性聚酯系膜在 1340cm^{-1} 的吸光度A1、與在 1410cm^{-1} 的吸光度A2之比A1/A2(以下稱吸光度比)，於膜主收縮方向(寬度方向)和與主收縮方向垂直的方向(長度方向)必須各自為0.45以上0.75以下。

上述吸光度比係表示分子定向的反式構形(trans conformation)比率。目前為止認為有關於收縮率的非晶配向為間扭式構形(gauche conformation)比率。然而，在上之町清巳氏的論文(「熱收縮性聚酯膜的收縮特性控制」、成形加工、第6卷、第10號、1994年、p679~682)中，即使變更製膜條件使收縮率變化，間扭式構形比率也幾乎沒有變化，因製膜條件變更而變化的是反式構形比率。該論文的熱收縮性膜係僅在主收縮方向之寬度方向延伸的單軸延伸膜，並非滿足熱收縮性聚酯系膜所要求各種特性者。因此，本發明者等關注於長度方向(MD方向)與寬度方向(TD方向)之雙軸延伸之膜中的分子定向(反式構形比率)，針對表示較佳熱收縮特性的分子定向究竟為何之課題，而檢討長度方向與寬度方向的反式構形比率，從而完成本發明。

亦即，本發明者等藉由變更延伸溫度等，而獲得反式構形比率的變化與收縮率有關之實驗結果。是以認為表現與熱收縮有關之分子定向的是反式構形比率。反式構形認為是表示分子鏈的配向狀態者，若反式構形比率高則分子鏈的配向狀態亦高。在上述論文中認為：當以使用非晶單體之聚酯作為原料時，因分子鏈構造(旋轉異構物的長度)的不同而會改變收縮難易

度。因此認為，在膜製造階段，若容易收縮的分子鏈的配向高，則加入充分的熱而可鬆弛(=收縮)分子鏈中存在的應力，藉此使分子鏈的應力鬆弛而變小(分子鏈的變化變大)，且收縮率亦提高。

又上述論文中反式構形的吸光度比係以 795cm^{-1} 與 975cm^{-1} 的比率求出。然而，測定反式構形比率之吸光度亦另有其他數個。本發明中係參考文獻 { Atlas of polymer and plastic analysis : Vch verlagsgesellschaft mbh, 370(1991) }，由複數吸光度比求出反式構形指數，結果 1340cm^{-1} 與 1410cm^{-1} 的吸光度比其差值最大，故以該吸光度比求出反式構形比率。

本發明中，較佳為不論在膜寬度方向、長度方向之吸光度比皆為0.45～0.75。膜寬度方向的吸光度比低於0.45時分子定向低，故老化前的70℃溫水熱收縮率會變小，而老化後的70℃溫水熱收縮率又較老化前更小，故老化後的70℃溫水熱收縮率會變得過小。膜寬度方向的吸光度比較佳為0.48以上，更佳為0.5以上。另一方面，當膜寬度方向的吸光度比超過0.75時會過度進行膜的配向(配向結晶化)，而引起膜的白化或收縮率降低，故不佳。寬度方向的吸光度比較佳為0.72以下，更佳為0.7以下。

另一方面，當膜長度方向的吸光度比低於0.45時分子定向低，故長度方向的拉伸破壞強度會變小，長度方向的強度會不充分。此外，當長度方向的吸光度比低於0.45時，因直角撕裂強度會變大且穿孔開封率會降低，故不佳。此外，上述之收縮應力比亦會變小，故不佳。一般認為藉由在長度方向亦將分子配向，而在加熱收縮時寬度方向分子的收縮會趨緩，故收縮應力的降低會變小，而可將收縮應力比保持在較高(75%以上)。膜長度方向的吸光度比較佳為0.48以上，更佳為0.5以上。又若膜長度方向的吸光度比高

於0.75則分子定向高，故長度方向的拉伸破壞強度亦會變大，這點雖然較佳，但若吸光度比過高則容易發生膜的白化，故不佳。長度方向的吸光度比較佳為0.73以下，更佳為0.71以下。

然而由之後研究的結果得知，即使膜的吸光度比在寬度方向、長度方向皆為0.40以上、低於0.45，卻依然有分子定向，在老化前及老化後的70°C溫水熱收縮率係呈現實用且充分的程度。因此，本發明亦包含寬度方向、長度方向的吸光度比為0.40以上且低於0.45的膜。以下說明中，當指稱本發明之熱收縮性聚酯系膜時，係指吸光度比為0.40以上0.75以下的膜。

本發明係如後所述，在往膜長度方向延伸後再往膜寬度方向延伸。以往之熱收縮性膜，一般為寬度方向的單軸延伸膜，如此單軸延伸膜只有在延伸方向的配向，亦即寬度方向的反式構形比率(吸光度比)較高，故未延伸方向的強度會不充分。本發明由於是往長度方向與寬度方向延伸，故兩方向的反式構形比率為接近的值，為強度平衡優異之膜。

膜寬度方向的吸光度比與膜長度方向的吸光度比之差，較佳為低於0.15。通常，往雙軸延伸的膜，如果第一軸與第二軸的延伸倍率接近，一般來講最終延伸方向之寬度方向的配向會變高，然而本發明之特徵為寬度方向與長度方向的配向差小。一般雙軸延伸膜的最終延伸方向的配向變高的理由在於，往第二軸延伸之方向的延伸應力較第一軸的延伸應力更高。

相對於此，本發明係如前所述，必須使用分子鏈較乙二醇長的丁二醇與 ϵ -己內酯，並混合有該等成分由來的單元，故第二軸的延伸應力會變小，寬度方向與長度方向的配向程度(吸光度比)之差推測為變小至低於0.15。又，該寬度方向與長度方向的配向程度(吸光度比)之差小，可作為表示本發

明之聚酯的分子鏈係如何被拉伸之指標，亦即往寬度方向與長度方向兩方向延伸之指標。該寬度方向與長度方向的吸光度比之差更佳為0.1以下，又更佳為0.07以下。

2.3 老化後的膜寬度方向的70°C溫水熱收縮率

本發明之熱收縮性聚酯系膜由於老化中的性能降低小，故於30°C、85%RH環境下老化672小時後，將該老化後的膜於70°C溫水中以無負重狀態浸漬10秒鐘，再立刻將膜於25°C±0.5°C水中浸漬10秒鐘，然後從收縮前後的長度利用下述式1算出膜寬度方向(主收縮方向)的熱收縮率(亦即70°C溫水熱收縮率)，較佳為30%以上55%以下。

溫水熱收縮率 = $\{(\text{收縮前的長度} - \text{收縮後的長度}) / \text{收縮前的長度}\} \times 100(\%)$ 式1

若上述膜寬度方向的70°C溫水熱收縮率小，則當被覆收縮於容器等時，膜的收縮力會不足而無法完好密合於容器上，有引起外觀不良的疑慮，故70°C溫水熱收縮率較佳為30%以上。另一方面，若膜寬度方向的70°C溫水熱收縮率過大，則在收縮初期會發生標籤的浮起，故70°C的溫水熱收縮率較佳為55%以下。上述熱收縮率更佳為32%以上，又更佳為34%以上；更佳為53%以下，又更佳為50%以下。

本發明之熱收縮性聚酯系膜(未置於老化環境下者)之寬度方向的70°C溫水熱收縮率，基於上述相同理由，較佳為30%以上55%以下。

2.4 老化後的烩鬆弛量的差

本發明之熱收縮性聚酯系膜較佳為於30°C、85%RH環境下老化672小時後的烩鬆弛量為4.0J/g以下。根據專利文獻3或十時稔氏的論文(「DSC(3)-高分子的玻璃轉移特性編一」、纖維與工業、第65卷、第10號、2009年、p385

~393)可知，由圖3所示之溫度調變DSC測定所得之不可逆熱流中，玻璃轉移點附近所見之吸熱峰表示焓鬆弛。焓鬆弛量可藉由積分峰面積而求出。詳細的測定方法如後述。焓鬆弛係非晶部的自由體積減少的結果，由於只有該部分的分子鏈變得不易移動，故在DSC升溫過程中會出現吸熱峰。一般認為熱收縮性聚酯系膜中的焓鬆弛量越大，則促進收縮的非晶分子鏈會越不易移動，收縮特性會有劣化的傾向。因此，本發明中，較佳為老化後的焓鬆弛量為4.0g/J以下。老化後的焓鬆弛量更佳為3.8g/J以下，又更佳為3.5g/J以下。其中，未進行上述條件之老化的膜，其焓鬆弛量為0.1g/J以下。

2.5 老化後的膜的自然收縮率

本發明之熱收縮性聚酯系膜較佳為於40°C、65%RH環境下老化672小時後，膜寬度方向的自然收縮率為0.3%以上2.0%以下。如目前為止之說明，本發明之熱收縮性聚酯系膜中，分子鏈長度不同的聚酯係往雙軸方向配向，故老化中不易發生焓鬆弛。是以，老化中的性能降低小，老化中膜的收縮量變小。因此，本發明中，自然收縮率的較佳範圍設定為0.3%以上2%以下。其中，自然收縮率係如後所述，從老化前的試樣的寬度方向長度、與於40°C、65%RH環境下放置672小時後的試樣的長度，利用下述式2求出。

$$\text{自然收縮率} = \{ (\text{老化前的長度} - \text{老化後的長度}) / \text{老化前的長度} \} \times 100(\%) \quad \text{式2}$$

當上述自然收縮率超過2%時，將捲繞成輥狀的熱收縮性聚酯系膜進行保管時會發生纏繞緊縮，膜輥會容易有皺紋，故不佳。自然收縮率更佳為1.8%以下，又更佳為1.6%以下。自然收縮率雖然越小越好，但實際上0.3%左右為限界。

2.6 膜長度方向的98°C溫水熱收縮率

本發明之熱收縮性聚酯系膜在98°C溫水中以無負重狀態浸漬10秒鐘，再立刻將膜於25°C±0.5°C水中浸漬10秒鐘，然後從收縮前後的長度利用上述式1算出膜長度方向(與主收縮方向垂直之方向)的熱收縮率，較佳為0%以上15%以下。該長度方向的熱收縮率小於0%(負)，係意指膜沿著容器的圓周方向延伸，會容易產生皺紋而引起外觀不良，故不佳。又，若超過15%則收縮時會容易發生歪斜，故不佳。膜長度方向的98°C溫水熱收縮率之更佳範圍為2%以上14%以下，又更佳為3%以上13%以下。

2.7 膜長度方向的拉伸破壞強度

本發明之熱收縮性聚酯系膜較佳為膜長度方向的拉伸破壞強度為80MPa以上200MPa以下。其中，拉伸破壞強度的測定方法係在實施例說明。若上述拉伸破壞強度低於80MPa，則作為標籤裝貼於瓶體等時的“勁度”(stiffness)會變弱，故不佳。拉伸破壞強度更佳為90MPa以上，又更佳為100MPa以上。拉伸破壞強度越高則標籤的“勁度”越強，雖較佳，但本發明之分子設計之膜難以超過200MPa，故上限為200MPa。

2.8 老化前的膜長度方向的直角撕裂強度

本發明之熱收縮性聚酯系膜較佳為在於80°C溫水中寬度方向收縮10%後求膜長度方向的每單元厚度的直角撕裂強度時，其長度方向的直角撕裂強度為180N/mm以上330N/mm以下。其中，長度方向的直角撕裂強度的測定方法係在實施例說明。

若上述直角撕裂強度小於180N/mm，則作為標籤使用時，有可能發生因運送中的摔落等衝擊而輕易破裂之事態，故不佳。又，為了使標籤撕裂時的初期階段中的切斷性(撕裂容易性)不會不良，直角撕裂強度較佳為

330N/mm以下。直角撕裂強度若為185N/mm以上則更佳，190N/mm以上則又更佳。又，直角撕裂強度若為325N/mm以下則更佳，320N/mm以下則又更佳。

2.9 膜寬度方向的98℃溫水熱收縮率

本發明之熱收縮性聚酯系膜於98℃溫水中以無負重狀態浸漬10秒鐘，再立即將膜於25℃±0.5℃水中浸漬10秒鐘，然後從收縮前後的長度利用上述式1算出膜寬度方向的熱收縮率(亦即98℃溫水熱收縮率)，較佳為40%以上75%以下。

若98℃之寬度方向的溫水熱收縮率低於40%，則因收縮量小，使用作為標籤時，熱收縮後標籤會有產生皺紋或鬆弛的疑慮。98℃溫水熱收縮率較佳為44%以上，更佳為45%以上。相反地，若98℃之寬度方向的溫水熱收縮率超過75%，則收縮後的標籤有時會產生歪斜。98℃溫水熱收縮率較佳為73%以下，更佳為71%以下。

2.10 其他特性

本發明之熱收縮性聚酯系膜雖無特別限定，厚度以10μm以上200μm以下為較佳，20μm以上100μm為更佳。又，霧度值以2%以上13%以下較佳。若霧度值超過13%則透明性會不良，製作標籤時有外觀變差的可能性，故不佳。其中，霧度值若為11%以下則更佳，9%以下特佳。又，霧度值雖越小越佳，但考量基於實用上要賦予必要潤滑性之目的而不得不對膜添加既定量潤滑劑等，下限為2%左右。

3. 熱收縮性聚酯系膜的製造方法

本發明之熱收縮性聚酯系膜可藉由以下方法獲得：將上述聚酯原料以

擠壓機進行熔融擠壓而形成未延伸膜，並將其未延伸膜再藉由以下所示既定方法加以雙軸延伸，並進行熱處理。其中，聚酯可藉由將上述較佳的二羧酸成分與二醇成分利用公知的方法進行聚縮合而獲得。又，通常係混合2種以上薄片狀之聚酯而使用作為膜的原料。構成薄片之聚酯的固有黏度並無特別限定，通常為0.50～1.30dl/g。

原料樹脂進行熔融擠壓之際，較佳為使用漏斗式乾燥機、槳式乾燥機等乾燥機、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，利用擠壓機以200～300℃的溫度進行熔融並擠壓成膜狀。在擠壓時，可採用T字模法、管狀法等既存的任意方法。

接著將擠壓後的片狀熔融樹脂急速冷卻，藉此可獲得未延伸膜。其中，急速冷卻熔融樹脂的方法，可適合採用將熔融樹脂從管口澆鑄於旋轉桶上再急速冷卻固化，藉此獲得實質上未配向的樹脂片之方法。

接著，將所得之未延伸膜如後所述般，以既定條件往長度方向延伸後進行退火處理，然後再進行中間熱處理，將該中間熱處理後的膜冷卻後，以既定條件往寬度方向延伸，然後再一次進行最終熱處理，藉此可獲得本發明之熱收縮性聚酯系膜。以下考量與以往之熱收縮性聚酯系膜之製膜方法之差異，同時詳細說明用以獲得本發明之熱收縮性聚酯系膜之較佳製膜方法。

如上所述，熱收縮性聚酯系膜通常係將未延伸膜僅於欲收縮的方向(亦即主收縮方向，通常是寬度方向)進行延伸而製造。本發明者等針對以往之製造方法進行研究，結果發現以往的熱收縮性聚酯系膜的製造中有如以下的問題點。

- 當使用構成原料聚酯之醇成分為碳數最多3個之分子長度較短者且非晶分子鏈長度集中之聚酯時，由於延伸後的分子定向為比較單純的構造，故分子鏈中存在的應力容易藉由老化而鬆弛。

- 又，若使用如此分子鏈的長度為某種程度集中之聚酯，則分子鏈每1條的收縮所需的能量幾乎相等。因此，在膜的收縮初期，寬度方向的收縮力會一口氣展現，而剛收縮結束時幾乎不會殘留收縮應力，結果會無法抑制容器的加熱膨脹，收縮後的標籤會發生鬆弛。

- 若採用往寬度方向延伸後再往長度方向延伸之方法，則無論採用怎樣的延伸條件，寬度方向的收縮力都無法充分展現。此外，長度方向的收縮力會同時展現，作為標籤時收縮裝貼後的加工會變差。

- 若採用往長度方向延伸後再往寬度方向延伸之方法，則雖然寬度方向可展現收縮力，但長度方向的收縮力亦會同時展現，作為標籤時收縮裝貼後的加工會變差。

- 然而，一般認為若採用往長度方向延伸後，進行熱處理，接著再往寬度方向延伸之方法，則因延伸而配向之分子鏈會固定其周邊的分子鏈，故會阻礙老化所引起分子鏈的鬆弛。若單純僅往寬度方向延伸，則分子鏈的配向只有寬度方向會產生，故上述的固定效果會不充分，老化所致分子鏈的鬆弛會變大。

此外，基於上述以往之熱收縮性聚酯系膜的製造中的問題點，本發明者針對獲得耐老化性良好，且收縮後標籤不會發生鬆弛之熱收縮性聚酯系膜進行了進一步的考察，結果獲得以下見解。

- 為了使耐老化性良好，需要事先將長度不同的分子鏈往寬度方向與長度

方向有某種程度的配向。

- 爲了減少收縮所致容器與標籤的鬆弛，藉由將長度不同的分子鏈往寬度方向與長度方向配向，而可抑制往寬度方向收縮時所產生的收縮應力隨時間的減少，則可改善標籤的追隨性。

- 爲了使作爲標籤時收縮裝貼後的加工良好，使長度方向的收縮力不展現爲必要條件，因此有需要減低往長度方向配向之分子的收縮能力。

本發明者基於上述知識而有以下構想：爲了使耐老化性良好且兼具收縮加工性與追隨性，必須使長度不同的分子鏈往寬度方向與長度方向配向，並且必須存在有在往長度方向配向同時不促進收縮力的分子鏈。因而著眼於要實施怎樣的延伸才能使膜中存在“在往長度方向配向同時不促進收縮力的分子”，又著眼於其可否調控而採用試錯法。其結果，藉由往長度方向延伸後再往寬度方向延伸之所謂縱－橫延伸法來製造膜之際，藉由採取以下手段而得以在膜中存在“往長度方向配向同時不促進收縮力的分子”並實現調控，可獲得同時滿足耐老化性、良好收縮加工性、追隨性、穿孔開封性等之熱收縮性聚酯系膜，從而完成本發明。

(1)縱延伸條件的調節

(2)縱延伸後之中間熱處理

(3)中間熱處理與橫延伸之間之自然冷卻(阻斷加熱)

(4)自然冷卻後膜的強制冷卻

(5)橫延伸條件的調節

(6)橫延伸後的熱處理

(7)上述製造步驟中，增設在長度方向鬆弛的步驟

以下，針對上述各手段依序說明。

(1)縱延伸條件的調節

以本發明之縱一橫延伸法而製造膜之中，需要將實質上未配向的膜以 T_g 以上 $T_g + 30^\circ\text{C}$ 以下、3.0倍以上4.5倍以下的方式進行縱延伸。縱延伸可為一段延伸亦可為二段以上的多段延伸，可使用任一者。

往縱方向延伸之際，有整體縱延伸倍率變大則長度方向收縮率變大的傾向，但藉由縱延伸後之中間熱處理、或往長度方向的鬆弛，而仍可控制長度方向的分子定向。然而若縱延伸倍率過大，縱延伸後膜會進行配向結晶化，在橫延伸步驟會容易發生斷裂，故不佳。縱延伸倍率的上限更佳為4.5倍，又更佳為4.4倍。另一方面，若縱延伸倍率過小則長度方向的收縮率會變小，但長度方向的分子定向程度亦會變小，長度方向的直角撕裂強度會變大且拉伸破壞強度會變小，故不佳。縱延伸倍率的下限更佳為3.3倍，又更佳為3.4倍。藉由以上述範圍之倍率往長度方向延伸，縱延伸後膜長度方向的吸光度比會成為0.40以上0.80以下。

其中，例如專利文獻1揭示一種不易引起收縮白化的熱收縮性聚酯系膜，為 ϵ -己內酯1～30莫耳%、新戊二醇1莫耳%以上且亦可包含丁二醇之膜，但該技術中完全沒有考慮對長度方向的分子定向的重要性，對縱方向的延伸倍率也僅不過1.05～1.2倍(〔0060〕)。該技術並無法獲得本發明所重視之使分子於長度方向適當配向，且在老化中性能降低小之熱收縮性聚酯系膜。

(2)縱延伸後之中間熱處理

為了使膜內存在“在往長度方向配向同時不促進收縮力的分子”，較佳

為使得往長度方向配向之分子熱鬆弛，但以往膜的雙軸延伸中，若在第一軸的延伸與第二軸的延伸之間將膜實施高溫的熱處理，則熱處理後的膜會結晶化，故無法再為延伸，此為業界的技術常識。然而，本發明者進行試錯法的結果，發現了以下驚人的事實：縱－橫延伸法中，進行某種特定條件的縱延伸，並配合該縱延伸後膜的狀態以既定條件進行中間熱處理，進而再配合該中間熱處理後膜的狀態以既定條件實施橫延伸，藉此橫延伸時不會引起斷裂，而可使得膜內存在“在往長度方向配向同時不促進收縮力的分子”。

本發明之縱－橫延伸法之膜的製造中，未延伸膜在縱延伸之後，必須於拉幅機內且寬度方向兩端被夾子把持之狀態下，以 $T_g + 40^\circ\text{C}$ 以上 $T_g + 90^\circ\text{C}$ 以下的溫度進行熱處理(以下稱中間熱處理)。若中間熱處理溫度低於 $T_g + 40^\circ\text{C}$ ，則膜長度方向的收縮力會殘留，橫延伸後膜的長度方向收縮率會變高，故不佳。又，中間熱處理溫度高於 $T_g + 90^\circ\text{C}$ ，則膜表層會變粗糙而損及透明性，故不佳。中間熱處理的溫度，更佳為 $T_g + 45^\circ\text{C}$ 以上，又更佳為 $T_g + 50^\circ\text{C}$ 以上；更佳為 $T_g + 85^\circ\text{C}$ 以下，又更佳為 $T_g + 80^\circ\text{C}$ 以下。又，較佳為隨著原料組成或縱方向的延伸倍率而適當調整中間熱處理的溫度。

藉由將中間熱處理的溫度設為 $T_g + 40^\circ\text{C}$ 以上，可將長度方向的分子定向程度維持某種程度的大的值，故可使直角撕開強度保持在小的值，長度方向的拉伸破壞強度保持在大的值。另一方面，藉由將中間熱處理的溫度控制在 $T_g + 90^\circ\text{C}$ 以下，可阻止膜的結晶化而維持長度方向的延伸性，抑制斷裂所致之麻煩。又可阻止膜表層的結晶化使溶劑接著強度保持在大的值，亦可進而減少長度方向的厚度斑。其中，中間熱處理的時間可於3.0秒

以上12.0秒以下的範圍內，因應原料組成進行適當調整。中間熱處理的重點是供給於膜的熱量，若中間熱處理的溫度較低則需要長時間的中間熱處理。然而中間熱處理時間過長則設備也會巨型化，較佳為適當調整溫度與時間。

藉由進行該中間熱處理，可使膜內存在“在往長度方向配向同時不促進收縮力的分子”，由於該往長度方向配向之分子鏈具有固定寬度方向分子鏈的作用，故於老化中特別是往寬度方向延伸之分子鏈中存在的應力不會鬆弛，而可獲得耐老化性優異、收縮加工性亦良好的膜。其中，並非進行任何縱延伸的情形皆能使膜內存在“在往長度方向配向同時不促進收縮力的分子”，藉由實施前述既定的縱延伸，而於中間熱處理後才首次使膜內存在“在往長度方向配向同時不促進收縮力的分子”。

此外，藉由中間熱處理，在配向方向之膜長度方向中，配向之分子鏈因加熱受到拘束而進行結晶化，其結果使得膜長度方向的吸光度比增加。若中間熱處理前膜長度方向的配向高，則中間熱處理後膜長度方向的吸光度比的增加亦會變大。又，中間熱處理的溫度較高者，因結晶化容易進行，故膜長度方向的吸光度比的增加亦會變大。另一方面，若實施後述之長度方向的鬆弛，則因長度方向的配向會降低，故吸光度比會降低。如上所述，利用調整中間熱處理溫度或長度方向的鬆弛率後(後述)，而可調整中間熱處理後膜的長度方向的吸光度比。較佳的實施態樣中，若在長度方向的延伸後實施鬆弛，並在之後以既定溫度實施中間熱處理，則中間熱處理後膜長度方向的吸光度比會成為0.45以上0.80以下。其中，有關於膜寬度方向，在中間熱處理階段為未延伸且並無分子定向，故中間熱處理中膜寬度方向的

吸光度比的變化小，吸光度比亦變小至0.3以下。

接著，藉由實施後述之既定的自然冷卻、強制冷卻、橫延伸，而可保持膜內所形成之“在往長度方向配向同時不促進收縮力的分子”，並使分子往寬度方向配向而展現寬度方向的收縮力。

(3)中間熱處理與橫延伸之間之自然冷卻(加熱的阻斷)

以本發明之縱－橫延伸法而製造膜之中，必須於縱延伸後實施中間熱處理，而在該縱延伸與中間熱處理之後，必須使膜通過未實行積極加熱操作之中間帶0.5秒以上3.0秒以下的時間。亦即，較佳為於橫延伸用拉幅機的橫延伸帶的前方設置中間帶，將縱延伸後之中間熱處理後的膜導引至拉幅機，以既定時間通過該中間帶後，再實施橫延伸。此外，該中間帶之中，較佳為在膜未通過狀態下垂設有長條狀紙片時該紙片幾乎完全往鉛直方向垂下，而將膜的移動所伴隨之伴隨流及來自冷卻帶的熱風加以阻斷。其中，若通過中間帶的時間低於0.5秒則橫延伸會變成高溫延伸，無法使橫方向的收縮率充分地提高，故不佳。相反地通過中間帶的時間只要3.0秒即充分，即便設定成為比更長也是設備的浪費，故不佳。其中，通過中間帶的時間更佳為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。

(4)自然冷卻後膜的強制冷卻

本發明之縱－橫延伸法之膜的製造中，並非將自然冷卻之膜直接進行橫延伸，而是必須進行急速冷卻使膜的溫度成為 $T_g + 5^{\circ}\text{C}$ 以上 $T_g + 40^{\circ}\text{C}$ 以下。藉由實施該急速冷卻處理，可獲得即使在老化後 70°C 的溫水熱收縮率仍高的膜。其中，急速冷卻後膜的溫度較佳為 $T_g + 10^{\circ}\text{C}$ 以上，更佳為 $T_g +$

15°C以上；較佳為 $T_g + 35^\circ\text{C}$ 以下，更佳為 $T_g + 30^\circ\text{C}$ 以下。

將膜急速冷卻時，若急速冷卻後膜的溫度高於 $T_g + 40^\circ\text{C}$ ，則膜寬度方向的收縮率會變低，作為標籤時的收縮性會變得不充分，但藉由將急速冷卻後膜的溫度控制在 $T_g + 40^\circ\text{C}$ 以下，而可保持高的膜寬度方向的收縮率。又，若急速冷卻後膜的溫度低於 $T_g + 5^\circ\text{C}$ ，則橫延伸時的延伸應力會變大，膜會容易斷裂，故不佳。

(5)橫延伸條件的調節

本發明之縱－橫延伸法之膜的製造中，必須將經縱延伸、中間熱處理、自然冷卻、急速冷卻後的膜以既定條件進行橫延伸。橫延伸係於拉幅機內且寬度方向的兩端被夾子把持之狀態下，以 $T_g + 10^\circ\text{C}$ 以上 $T_g + 30^\circ\text{C}$ 以下的溫度進行，而成為3倍以上6倍以下的倍率。藉由實施該既定條件之橫延伸，可保持縱延伸及中間熱處理所形成之“在往長度方向配向同時不促進收縮力的分子”，並使分子往寬度方向配向而展現寬度方向的收縮力，可獲得長度方向的強度亦良好之膜。其中，橫延伸的溫度更佳為 $T_g + 12^\circ\text{C}$ 以上，又更佳為 $T_g + 14^\circ\text{C}$ 以上；更佳為 $T_g + 28^\circ\text{C}$ 以下，又更佳為 $T_g + 26^\circ\text{C}$ 以下。另一方面，橫延伸的倍率更佳為3.5倍以上，又更佳為3.7倍以上；更佳為5.5倍以下，又更佳為5倍以下。

當往橫方向進行延伸時，若延伸溫度高於 $T_g + 30^\circ\text{C}$ ，則長度方向的收縮率會變高，且寬度方向的收縮率會容易變低，藉由將延伸溫度控制於 $T_g + 30^\circ\text{C}$ 以下，可輕易地使得長度方向的收縮率抑制在低的值，且寬度方向的收縮率保持在高的值，故較佳。又，若延伸溫度高於 $T_g + 30^\circ\text{C}$ ，則寬度方向的厚度斑會有容易變大的傾向，藉由將延伸溫度控制於 $T_g + 30^\circ\text{C}$ 以

下，可縮小寬度方向的厚度斑。

另一方面，若延伸溫度低於 $T_g + 10^\circ\text{C}$ ，則寬度方向的配向會變得過大，橫延伸時容易斷裂，藉由將延伸溫度控制在 $T_g + 10^\circ\text{C}$ 以上，可減低橫延伸時膜的斷裂。

以上述溫度及倍率往寬度方向進行延伸，藉此使膜寬度方向的吸光度比成為0.40以上0.75以下。另一方面，藉由將膜往寬度方向進行延伸，而膜長度方向的配向的一部分會往寬度方向配向，故膜長度方向的配向會稍微降低，膜長度方向的吸光度比會成為0.40以上0.75以下。

(6)橫延伸後的熱處理

橫延伸後的膜必須在拉幅機內且寬度方向兩端被夾子把持之狀態下，以 $T_g^\circ\text{C}$ 以上 $T_g + 50^\circ\text{C}$ 以下的溫度歷經1秒以上9秒以下的時間而進行最終熱處理。若熱處理溫度高於 $T_g + 50^\circ\text{C}$ ，則寬度方向的收縮率會降低， 70°C 熱收縮率會小於30%，故不佳。又，若熱處理溫度低於 $T_g^\circ\text{C}$ ，則寬度方向無法充分弛緩，最終製品在常溫下保管時，隨著時間經過寬度方向的收縮(所謂自然收縮率)會變大，故不佳。又，熱處理時間雖越長越好，但若太長則設備會巨型化，故較佳為9秒以下。該熱處理步驟中，膜的長度方向、寬度方向在 $T_g + 50^\circ\text{C}$ 以下的溫度雖稍引發結晶化使分子定向受到拘束，但吸光度比幾乎沒有變化，膜的長度方向、寬度方向的吸光度比分別為0.40以上0.75以下。

(7)長度方向的弛緩(鬆弛)步驟

如上所述，為了使膜內存在“在往長度方向配向同時不促進收縮力的分子”，較佳為將配向在長度方向的分子熱鬆弛。若縱延伸後膜的長度方向的

殘留收縮應力大，則橫延伸後的膜長度方向的溫水熱收縮率會變大，而有收縮加工性變差的缺點。在橫延伸步驟中加入熱處理對於降低膜長度方向的溫水熱收縮率有效，但僅藉熱而鬆弛不能說可充分降低膜長度方向的溫水熱收縮率，且需要大量的熱量。然而，若在藉由熱而鬆弛時而賦予大量熱量，則膜會結晶化，將膜往寬度方向延伸時之延伸應力會變大，在橫延伸時膜有斷裂的疑慮。

對此，本發明者研究將膜長度方向的分子定向下降至滿足直角撕裂強度或拉伸破壞強度的程度的手段，並研究控制寬度方向收縮率差與收縮應力、長度方向的直角撕裂強度與拉伸破壞強度的手段。因此發現藉由進行1個以上以下所示步驟而使膜往長度方向弛緩(鬆弛)，可得以實現上述控制。

(i)將縱延伸後的膜以 T_g 以上 $T_g + 90^\circ\text{C}$ 以下的溫度加熱，使用具有速度差的輥，以0.05秒以上5秒以下的時間在長度方向實施10%以上60%以下的鬆弛之步驟。加熱手段可使用調溫輥、近紅外線、遠紅外線、熱風加熱器等任一者。

(ii)中間熱處理步驟中，藉由縮短拉幅機內把持用夾子間的距離，而以0.1秒以上12秒以下的時間在長度方向實施5%以上20%以下的鬆弛之步驟。

(iii)最終熱處理步驟中，藉由縮短拉幅機內把持用夾子間的距離，而以0.1秒以上9秒以下的時間在長度方向實施5%以上20%以下的鬆弛之步驟。

上述(i)~(iii)之中，最佳為進行(i)之縱延伸後的鬆弛，亦可於(i)中組合(ii)或(iii)。以下說明各步驟。

(i)縱延伸後的鬆弛

較佳為將縱延伸後的膜以 T_g 以上 $T_g + 90^\circ\text{C}$ 以下的溫度加熱，使用具有

速度差之輥，以0.05秒以上5.0秒以下的時間往長度方向實施10%以上60%以下的鬆弛。若溫度較 T_g 低則縱延伸後的膜會不收縮而無法實施鬆弛，故不佳。另一方面，若高於 $T_g + 90^\circ\text{C}$ ，則膜會結晶化，透明性等會變差，故不佳。縱延伸後的鬆弛時的膜溫度，較佳為 $T_g + 10^\circ\text{C}$ 以上 $T_g + 80^\circ\text{C}$ 以下，更佳為 $T_g + 20^\circ\text{C}$ 以上 $T_g + 70^\circ\text{C}$ 以下。

又縱延伸後的膜進行長度方向的鬆弛的時間較佳為0.05秒以上5秒以下。若低於0.05秒則鬆弛成為短時間，溫度若沒有高於 $T_g + 90^\circ\text{C}$ 則會產生鬆弛不均，故不佳。又若鬆弛時間長於5秒仍可以低溫度鬆弛，對於膜而言並無問題但設備會大型化，故較佳為適當調整溫度與時間。鬆弛時間更佳為0.1秒以上4.5秒以下，又更佳為0.5秒以上4秒以下。

又若縱延伸後膜的長度方向的鬆弛率低於10%，則長度方向的分子定向的鬆弛會無法充分進行，長度方向的收縮率會增加， 98°C 之熱收縮率會超過15%，故不佳。又若縱延伸後膜的長度方向的鬆弛率大於60%，則長度方向的直角撕裂強度會變大，拉伸破壞強度會變小，故不佳。縱延伸後膜的鬆弛率更佳為15%以上55%以下，又更佳為20%以上50%以下。

使縱延伸後的膜鬆弛的手段可利用以下方法實施，即將縱延伸後的膜以配設於輥間之加熱裝置(加熱爐)進行加熱，並藉由輥間的速度差來實施的方法；或是利用將縱延伸後的膜以配設於輥與橫延伸機間之加熱裝置(加熱爐)進行加熱，使橫延伸機的速度慢於輥的方法。加熱裝置(加熱爐)可使用調溫輥、近紅外線加熱器、遠紅外線加熱器、熱風加熱器等任一者。

(ii)中間熱處理步驟中的鬆弛

較佳為中間熱處理步驟中，藉由縮短拉幅機內把持用夾子間的距離，

而以0.1秒以上12秒以下的時間實施長度方向5%以上20%以下的鬆弛。若鬆弛率低於5%，則長度方向的分子定向的鬆弛無法充分進行，長度方向的收縮率會增加，98°C之熱收縮率會超過15%，故不佳。又若鬆弛率大於20%，雖可調整膜物性，但由於設備上限界為20%，故上限為20%。鬆弛率更佳為8%以上，又更佳為11%以上。

又中間熱處理步驟中進行長度方向的鬆弛的時間較佳為0.1秒以上12秒以下。若低於0.1秒則鬆弛成為短時間，溫度若沒有高於 $T_g + 90^\circ\text{C}$ 則會產生鬆弛不均，故不佳。又若鬆弛時間長於12秒，對於膜而言雖無問題但設備會大型化，故較佳為適當調整溫度與時間。鬆弛時間更佳為0.3秒以上11秒以下，又更佳為0.5秒以上10秒以下。

(iii)最終熱處理步驟中的鬆弛

較佳為最終熱處理步驟中，藉由縮短拉幅機內把持用夾子間的距離，以0.1秒以上9秒以下的時間在長度方向實施5%以上20%以下的鬆弛。若鬆弛率低於5%，則長度方向的分子定向的鬆弛無法充分進行，長度方向的收縮率會增加，98°C之熱收縮率會超過15%，故不佳。又若鬆弛率大於20%，則雖可調整膜物性，但由於設備上限界為20%，故上限為20%。鬆弛率更佳為8%以上，又更佳為11%以上。

又最終熱處理步驟中進行長度方向的鬆弛的時間較佳為0.1秒以上9秒以下。若低於0.1秒則鬆弛成為短時間，溫度若沒有高於 $T_g + 50^\circ\text{C}$ 則會產生鬆弛不均，故不佳。又若鬆弛時間長於9秒，對於膜而言雖無問題但設備會大型化，故較佳為適當調整溫度與時間。鬆弛時間更佳為0.3秒以上8秒以下，又更佳為0.5秒以上7秒以下。

藉由上述(i)~(iii)之任一者的鬆弛，長度方向的分子定向會鬆弛，故吸光度比會減少。最佳實施形態之往長度方向延伸後實施鬆弛的情形，鬆弛後中間熱處理前的膜長度方向的吸光度比為0.30以上0.60以下。

4. 包裝體

本發明之包裝體，係將由本發明之熱收縮性聚酯系膜而得之具有穿孔或缺口之標籤，被覆於包裝對象物之至少外周的一部分上並進行熱收縮而形成者。包裝對象物以如飲料用PET瓶為首，可列舉洗髮乳或潤髮乳等所用之聚乙烯製容器、各種瓶、罐、點心或便當等塑膠容器、紙製箱等。其中，通常將由熱收縮性聚酯系膜而得之標籤進行熱收縮而被覆於該等包裝對象物時，係將該標籤以約2~15%左右進行熱收縮而密合於包裝對象物上。其中，被覆於包裝對象物的標籤上亦可施以印刷，亦可不施以印刷。

作為製作標籤之方法，係於較長方形狀膜單面的端部稍微內側處塗布有機溶劑，再立刻將膜捲成圓筒形並將端部重疊黏接而成為標籤狀；或者，於較捲繞成輓狀之膜單面的端部稍微內側處塗布有機溶劑，再立刻將膜捲成圓筒形並將端部重疊進行黏接，然後將形成之管狀體切割成標籤狀。黏接用之有機溶劑較佳為1,3-二氧戊環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、三氯甲烷等鹵化烴；或酚等酚類；或該等之混合物。

本申請案係根據2013年5月16日所申請之日本特許出願第2013-104466號與2014年2月14日所申請之日本特許出願第2014-026788號而主張優先權的利益。本申請案援用2013年5月16日所申請之日本特許出願第2013-104466號與2014年2月14日所申請之日本特許出願第2014-026788號說明書的所有

內容以資參考。

實施例

接著利用實施例及比較例具體說明本發明，但本發明並無限定於該等實施例之態樣，在不脫離本發明主旨的範圍內可適當變更。其中，聚酯或膜的評價方法如以下所示。

〔T_g〕

使用示差掃描熱量計(「DSC220」，SEIKO電子工業公司製)，以升溫速度10℃/分將未延伸膜10mg從-40℃升溫至120℃，測定吸熱曲線。在所得之吸熱曲線的反曲點的前後畫出切線，其交點作為玻璃轉移點(T_g；℃)。

〔收縮應力〕

從未置於老化環境下之熱收縮性膜(以下若無特別限定，單獨稱熱收縮性膜時指的是未置於老化環境下之熱收縮性膜)切割出主收縮方向長度為200mm、寬度20mm的試樣，使用附加熱爐的強伸度測定機(TENSILON(ORIENTEC公司的註冊商標))進行測定。加熱爐預先加熱至90℃，夾具間距離設為100mm。將加熱爐的送風暫時停止，並打開加熱爐的門，將試樣安裝於夾具上，然後立即關閉加熱爐的門，再打開送風。收縮應力測定30秒以上，求出30秒後收縮應力(MPa)，將測定中的最大值作為最大收縮應力(MPa)。又，將30秒後收縮應力相對於最大收縮應力的比率(百分率)作為應力比(%)。

〔吸光度比〕

使用FT-IR裝置「FTS 60A/896」(VARIAN公司製)，於測定波長區域650～4000cm⁻¹、累積次數128次之條件，藉由ATR法照射偏光並測定熱收縮性

膜的紅外線吸收光譜。將在 1340cm^{-1} 的吸光度 A_1 與在 1410cm^{-1} 的吸光度 A_2 之比 A_1/A_2 作為吸光度比。

〔熱收縮率(溫水熱收縮率)〕

將熱收縮性膜，或於 30°C 、85%RH老化672小時之膜裁切成 $10\text{cm}\times 10\text{cm}$ 的正方形，在既定溫度 $\pm 0.5^\circ\text{C}$ 溫水中以無負重狀態浸漬10秒鐘進行熱收縮，然後於 $25^\circ\text{C}\pm 0.5^\circ\text{C}$ 水中浸漬10秒鐘，再將其從水中取出測定膜的縱及橫方向的尺寸，並依據下述式1求出分別的熱收縮率。將熱收縮率較大的方向作為主收縮方向(寬度方向)。

熱收縮率 = $\{(\text{收縮前的長度} - \text{收縮後的長度}) / \text{收縮前的長度}\} \times 100(\%)$ 式1

〔焓鬆弛量〕

使用溫度調變示差掃描熱量計(DSC)「Q100」(TA Instruments公司製)，將於 30°C 、85%RH環境下老化672小時後的膜試樣量秤4.0mg於密閉式鋁盤內，以MDSC(註冊商標)Heat Only Mode、平均升溫速度 $2.0^\circ\text{C}/\text{min}$ 、調制周期50秒之條件測定不可逆熱流的玻璃轉移點附近的焓鬆弛部分的峰面積，並作為焓鬆弛量(J/g)。

又，與上述不可逆熱流相同方式測定所得之可逆熱流中，由於 T_g 附近的基線移位係規律地發生，故確認不可逆熱流的測定亦正常進行。

〔自然收縮率〕

將切割成 $200\text{mm}\times 200\text{mm}$ 正方形狀的膜試樣於 40°C 、65%RH環境下放置672小時進行老化。自然收縮率(主收縮方向)係利用下述式2求出。

自然收縮率 = $\{(\text{老化前的長度} - \text{老化後的長度}) / \text{老化前的長度}\} \times 100(\%)$ 式2

〔拉伸破壞強度〕

依照JIS K7113製作出測定方向(膜長度方向)為140mm、與測定方向垂直之方向(膜寬度方向)為20mm的長條狀膜試樣。使用萬能拉伸試驗機「DSS-100」(島津製作所製)，將試驗片的兩端以每側20mm之方式用夾具加以把持(夾具間距離100mm)，並以環境溫度23℃、拉伸速度200mm/min的條件進行拉伸試驗，將拉伸破壞時的強度(應力)作為拉伸破壞強度(MPa)。

〔直角撕裂強度〕

將膜以預先鬆弛的狀態裝貼於具有既定長度的矩形框架(亦即將膜的兩端藉由框架把持)。然後將其浸漬於80℃溫水中約5秒鐘，使鬆弛的膜於框架內呈現緊張狀態為止(鬆弛消失為止)，藉此使膜往寬度方向收縮10%。從該10%收縮後的膜依照JIS K7128-3而切割出圖1所示形狀的試驗片。其中，切割出試驗片時，係使膜長度方向成為撕開方向。接著利用萬能拉伸試驗機(島津製作所製「AUTOGRAPH」)抓住試驗片的兩端(寬度方向)，以拉伸速度200mm/分的條件進行拉伸試驗，測定當膜在長度方向完全被撕開時的最大負重。將該最大負重除以膜的厚度，算出每單位厚度的直角撕裂強度(N/mm)。

〔收縮後的標籤鬆弛(老化前)〕

藉由將熱收縮性膜的兩端部以二氧戊環進行接著，而製作圓筒狀的標籤(熱收縮性膜的主收縮方向為圓周方向的標籤)，再將該標籤被覆在聚乙烯製容器(胴直徑160mm，頸部的最小直徑70mm)，以120℃(風速12m/秒)的熱風接觸60秒使之熱收縮而裝貼於容器上。將標籤裝貼後的容器冷卻至室溫之後，針對容器與標籤間的鬆弛，係以手扭轉時的感覺並根據以下基準進行評價。

3：裝貼後標籤與容器間沒有鬆弛，以手固定容器蓋部而欲轉動標籤時，標籤不會動。

2：以手固定容器蓋部而欲轉動標籤時，雖然標籤不會動，但標籤與容器間有些許鬆弛。

1：以手固定容器蓋部而欲轉動標籤時，標籤會轉動。

〔老化後的收縮加工性〕

熱收縮性膜用金色進行印刷後，再以二氧戊環溶接端部，獲得圓筒狀標籤(熱收縮性膜的主收縮方向為圓周方向的標籤)。該標籤於30℃、85%RH環境下老化672小時。然後，將其被覆於溫度調整為60℃之前述聚乙烯製容器，以120℃(風速12m/秒)的熱風接觸60秒使之熱收縮。標籤的收縮加工性係根據以下基準，以目視進行5階段評價。

5：加工性最佳(無缺點)

4：加工性佳(缺點1處)

3：缺點2處

2：缺點3～5處

1：多個缺點(6處以上)

其中，所謂缺點係指浮起、皺紋、收縮不足、標籤端部折入、收縮白化等。

〔穿孔開封性〕

將已經預先於與主收縮方向垂直的方向穿孔之標籤被覆於前述聚乙烯製容器上，並以與上述收縮加工性相同條件進行加熱收縮。穿孔係以長度1mm的孔、1mm間隔的方式形成，於標籤的縱方向(高度方向)相隔寬度

22mm、長度120mm之範圍穿出2條。然後於該瓶體中填充500ml的水，然後冷藏於5℃，再將剛從冷藏庫取出的瓶體的標籤的穿孔以指尖撕開，於縱方向沿著穿孔完整地撕開，計算可將標籤從瓶體卸下的瓶數，從全試樣50瓶中扣除該瓶數，算出穿孔開封不良率(%)。

〔霧度〕

膜的霧度係依照JIS K7136，使用霧值測定儀「500A」(日本電色工業公司製)進行測定。其中測定進行2次，以平均值作為霧度。

< 聚酯原料的調製 >

合成例1

於具備攪拌機、溫度計及部分迴流式冷卻器之不鏽鋼製高壓釜中，置入二羧酸成分之對苯二甲酸二甲酯(DMT)100莫耳%、多元醇成分之乙二醇(EG)100莫耳%，使得乙二醇的莫耳比為對苯二甲酸二甲酯的2.2倍，再添加酯交換觸媒之醋酸鋅0.05莫耳%(相對於酸成分)、聚縮合觸媒之三氧化二銻0.225莫耳%(相對於酸成分)，一邊將生成之甲醇餾除至系統外一邊進行酯交換反應。然後於280℃、26.7Pa的減壓條件下進行聚縮合反應，獲得固有黏度0.75dl/g的聚酯A。組成示於表1。

合成例2~7

以與合成例1相同的方法而獲得表1所示之聚酯B~G。當製造聚酯F時，添加滑劑之SiO₂(富士SILYSIA公司製SYLYSIA266；平均粒徑1.5μm)使其相對於聚酯為7,000ppm之比率。其中，表中之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，ε-CL為ε-己內酯，DEG為副產物之二乙二醇。各聚酯的固有黏度分別為B：0.72dl/g，C：

0.80dl/g，D：1.20dl/g，E：0.77dl/g，F：0.75dl/g，G：0.78dl/g。其中，各
 聚酯為適當的薄片狀。

表1

聚酯原料	聚酯的原料組成（莫耳%）								滑劑添 加量 （ppm）
	酸成分		多元醇成分					酯成分	
	TPA	IPA	EG	BD	NPG	CHDM	DEG	ε-CL	
A	100	0	99	—	—	—	1	—	—
B	100	0	68	—	30	—	2	—	—
C	100	0	67	—	—	30	3	—	—
D	100	0	—	100	—	—	—	—	—
E	100	0	—	55	—	—	—	45	—
F	100	0	99	—	—	—	1	—	7000
G	80	20	85	0	14	0	1	—	

實施例1

將上述之聚酯A、聚酯B、聚酯E及聚酯F之質量比以5：75：15：5的比
 率混合並投入擠壓機。將該混合樹脂於280℃熔融而從T字模擠出，再將其
 捲繞於表面溫度冷卻至30℃之旋轉金屬輥急速冷卻，藉此獲得厚度400μm
 的未延伸膜。未延伸膜的Tg為60℃。

將所得之未延伸膜導引至連續配置有複數輥群之縱延伸機，藉由預熱
 輥將膜溫度預備加熱至80℃之後，再於表面溫度設定為86℃之低速旋轉輥
 與表面溫度設定為86℃之高速旋轉輥之間，利用旋轉速度差往縱方向延伸
 4.1倍。

將縱延伸後的膜立刻通過加熱爐。加熱爐內係以熱風加熱器進行加
 熱，設定溫度為95℃。利用加熱爐的入口與出口的輥間的速度差，進行長
 度方向45%鬆弛處理。鬆弛時間為0.6秒。

將鬆弛處理後的膜導引至橫延伸機(拉幅機)，於123℃進行中間熱處理。將中間熱處理後的膜導引至第1中間帶，以1.0秒通過進行自然冷卻。其中，在拉幅機的第1中間帶中，在膜未通過之狀態下垂設有長條狀紙片時該紙片幾乎完全往鉛直方向垂下，而將來自中間熱處理帶的熱風、來自冷卻帶的冷卻風加以阻斷。在膜移動時，調整膜與遮蔽板之間的距離，使膜的移動所伴隨之伴隨流大部分受到設置於中間熱處理帶與第1中間帶之間之遮蔽板而阻斷。除此之外，在膜移動時，在第1中間帶與冷卻帶的交界調整膜與遮蔽板之間的距離，使膜的移動所伴隨之伴隨流大部分受到遮蔽板而阻斷。

接著將自然冷卻後的膜導引至冷卻帶，並吹以低溫的風藉此積極地急速冷卻至膜表面溫度成為87℃為止。將該膜以1.0秒通過第2中間帶，再度自然冷卻。然後，於橫延伸帶將膜的表面溫度預備加熱至86℃之後，於86℃往寬度方向(橫方向)延伸4.0倍。

該橫延伸後的膜導引至最終熱處理帶，於最終熱處理帶中，以86℃熱處理後進行冷卻，接著將兩邊緣部裁切去除再捲繞成寬500mm的輥狀，藉此在既定長度範圍內連續地製造出厚度40 μ m的雙軸延伸膜。其中，該例之中，中間熱處理時及最終熱處理時的鬆弛率設為0%。所得膜的特性係藉由上述方法進行評價。製造條件示於表2，評價結果示於表3。又，收縮應力曲線示於圖2，溫度調變DSC測定結果示於圖3。圖3中，無記號者表示實施例1的不可逆熱流的結果，□表示可逆熱流的結果。在不可逆熱流中觀察到清楚的吸熱峰，可知有進行焓鬆弛。其中，由於在可逆熱流中T_g附近的基線有位移，故可確認DSC的測定係正常地進行。

實施例2

將與實施例1相同的聚酯原料以與實施例1相同方式進行熔融擠壓，並以與實施例1相同的方法進行縱延伸。然後以95°C的加熱爐進行膜長度方向15%的鬆弛處理。接著，除了於140°C進行中間熱處理之外，自然冷卻、強制冷卻、橫延伸、最終熱處理係以與實施例1相同方式進行，而最終熱處理步驟中於86°C進行膜長度方向5%的鬆弛處理。因此，膜長度方向的鬆弛率累計為20%。獲得寬500mm、厚度40 μ m的雙軸延伸膜。製造條件示於表2，評價結果示於表3。

實施例3

將與實施例1相同的聚酯原料以與實施例1相同方式進行熔融擠壓，並以與實施例1相同的方法進行縱延伸。然後，以95°C的加熱爐進行膜長度方向50%的鬆弛處理，接著，除了在中間熱處理時進行20%的鬆弛處理之外，自然冷卻、強制冷卻、橫延伸、最終熱處理係以與實施例1相同方式進行。因此，膜長度方向的鬆弛率累計為60%。獲得寬500mm、厚度40 μ m的雙軸延伸膜。製造條件示於表2，評價結果示於表3。

實施例4

將與實施例1相同的聚酯原料以與實施例1相同方式進行熔融擠壓，並以與實施例1相同的方法進行縱延伸。然後，除了於140°C進行中間熱處理，且最終熱處理的溫度設為90°C之外，以與實施例1相同方式連續地製造出寬500mm、厚度40 μ m的雙軸延伸膜。製造條件示於表2，評價結果示於表3。

實施例5

將聚酯B、聚酯E、聚酯F以質量比65：30：5的比率混合並投入擠壓機。

將該混合樹脂以與實施例1相同條件進行熔融擠壓，形成未延伸膜。該未延伸膜的T_g為55℃。除了將該未延伸膜設定縱延伸時的膜溫度80℃、中間熱處理的溫度140℃、橫延伸帶的膜溫度83℃之外，其餘以與實施例1相同方式連續地製造出寬500mm、厚度40μm的雙軸延伸膜。製造條件示於表2，評價結果示於表3。

實施例6

將聚酯B、聚酯C、聚酯E、聚酯F以質量比18：62：15：5的比率混合並投入擠壓機。將該混合樹脂以與實施例1相同條件進行熔融擠壓，形成厚度400μm的未延伸膜。該未延伸膜的T_g為61℃。除了將該未延伸膜的中間熱處理溫度設為140℃之外，其餘以與實施例1相同方式連續地製造出寬500mm、厚度40μm的雙軸延伸膜。製造條件示於表2，評價結果示於表3。

實施例7

除了將聚酯A、聚酯C、聚酯E、聚酯F之質量比變更為5：80：10：5，且中間熱處理的溫度變更為140℃之外，其餘以與實施例1相同的方法連續地製造出寬500mm、厚度40μm的雙軸延伸膜。其中，未延伸膜的T_g為61℃。製造條件示於表2，評價結果示於表3。

實施例8

除了將聚酯A、聚酯E、聚酯F、聚酯G之質量比變更為5：15：5：75之外，其餘以與實施例1相同的方法連續地製造出寬500mm、厚度40μm的雙軸延伸膜。其中，未延伸膜的T_g為59℃。製造條件示於表2，評價結果示於表3。

實施例9

將與實施例1相同的聚酯原料以與實施例1相同方式進行熔融擠壓，並以與實施例1相同的方法進行縱延伸及鬆弛處理。接著，除了將縱延伸後的鬆弛處理後的膜設為橫延伸倍率3.0倍、橫延伸溫度90°C、最終熱處理溫度90°C之以外，其餘以與實施例1相同的方法進行橫延伸，而連續地製造出寬500mm、厚度40 μ m的雙軸延伸膜。製造條件示於表2，評價結果示於表3。

實施例10

將與實施例1相同的聚酯原料以與實施例1相同方式進行熔融擠壓，除了將縱延伸倍率設為3.5倍之外，其餘以與實施例1相同的方法進行縱延伸及鬆弛處理。接著，除了將縱延伸後的鬆弛處理後的膜設為橫延伸溫度與最終熱處理溫度均為83°C之外，其餘以與實施例9相同方式進行橫延伸，而連續地製造出寬500mm、厚度40 μ m的雙軸延伸膜。製造條件示於表2，評價結果示於表3。

比較例1

將與實施例6相同的聚酯原料以與實施例6相同方式進行熔融擠壓時，調整擠壓機的吐出量，使未延伸膜的厚度成為180 μ m。除此之外，以與實施例6相同方式而獲得未延伸膜。然後不進行縱延伸，而於拉幅機內預熱至76°C後，於67°C延伸4.0倍，再於76°C實施最終熱處理後進行冷卻，接著將兩邊緣部裁切去除再捲繞成寬500mm的輥狀，藉此在既定長度範圍內連續地製造出厚度40 μ m的單軸延伸膜。製造條件示於表2，評價結果示於表3。又，收縮應力曲線示於圖2。

比較例2

除了將聚酯A、聚酯B、聚酯D、聚酯F之質量比變更為10：75：10：5

之外，其餘以與實施例1相同的方法獲得未延伸膜。再將該未延伸膜設定為縱延伸後的鬆弛處理溫度105℃、鬆弛率40%、中間熱處理溫度130℃、冷卻後的膜表面溫度103℃、橫延伸溫度100℃、最終熱處理溫度95℃之外，其餘以與實施例1相同方式連續地製造出寬500mm、厚度40μm的雙軸延伸膜。其中，未延伸膜的T_g為70℃。製造條件示於表2，評價結果示於表3。

比較例3

除了將與比較例2相同的聚酯原料以與比較例2相同方式而獲得未延伸膜，並設定冷卻後的膜表面溫度95℃、橫延伸溫度90℃、最終熱處理溫度101℃之外，其餘以與比較例2相同的方法製造出寬500mm、厚度40μm的雙軸延伸膜。製造條件示於表2，評價結果示於表3，溫度調變DSC測定結果示於圖3。圖3中，○表示實施例1之不可逆熱流的結果，△表示可逆熱流的結果。在不可逆熱流中觀察到清楚的吸熱峰，可知有進行焓鬆弛，且可知與實施例1的吸熱峰相比面積較大(焓鬆弛量大)。即使在比較例3的測定中，由於可逆熱流的基線在T_g附近有位移，故可確認DSC的測定係正常地進行。

比較例4

將與比較例2相同的聚酯原料以與比較例2相同方式獲得未延伸膜，並以與比較例2相同的方法進行縱延伸。除了之後膜長度方向的鬆弛處理設為0%之外，以與比較例2相同的方法製造寬500mm、厚度40μm的雙軸延伸膜。製造條件示於表2，評價結果示於表3。

表2

		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	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
膜的原料組成 (質量%)	聚酯A	5	5	5	5	—	—	5	5	5	5	—	10	10	10
	聚酯B	75	75	75	75	65	18	—	—	75	75	18	75	75	75
	聚酯C	—	—	—	—	—	62	80	—	—	—	62	—	—	—
	聚酯D	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	聚酯E	15	15	15	15	30	15	10	15	15	15	15	10	10	10
	聚酯F	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	聚酯G	0	0	0	0	0	0	0	75	0	0	0	0	0	0
非晶質成分的單體量 (mol%)		22.0	22.0	22.0	22.0	18.6	23.3	23.5	26.7	22.0	22.0	23.2	22.7	22.7	22.7
丁二醇量 (mol%)		9.5	9.5	9.5	9.5	21.4	9.9	6.4	8.3	9.5	9.5	9.9	9.4	9.4	9.4
ε-己內酯量 (mol%)		7.8	7.8	7.8	7.8	18.3	8.1	5.2	6.8	7.8	7.8	8.1	0.0	0.0	0.0
乙二醇單體量 (mol%)		59.7	59.7	59.7	59.7	46.8	56.8	63.6	74.3	59.7	59.7	46.8	66.9	66.9	66.9
玻璃轉移溫度 Tg (°C)		60	60	60	60	55	61	61	59	60	60	61	70	70	70
滑劑	平均粒徑 (μm)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	添加量 (質量%)	0.042	0.042	0.042	0.042	0.042	0.042	0.042	0.042	0.042	0.042	0.042	0.042	0.042	0.042
縱延伸	延伸溫度 (°C)	86	86	86	86	80	86	86	86	86	86	—	86	86	86
	延伸倍率	4.1	4.1	4.1	4.1	4.1	4.1	4.1	4.1	4.1	3.5	—	4.1	4.1	4.1
縱延伸後鬆弛	加熱爐溫度 (°C)	95	95	95	95	95	95	95	95	95	95	—	105	105	105
	鬆弛率 (%)	45	15	50	45	45	45	45	45	45	45	—	40	40	0
橫延伸	中間熱處理溫度	123	140	123	140	140	140	140	123	123	123	76	130	130	130
	(預熱) 鬆弛率 (%)	0	0	20	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	冷卻帶溫度	87	87	87	87	87	87	87	87	87	87	—	103	95	103
	延伸帶溫度	86	86	86	86	83	86	86	86	90	83	67	100	90	100
	倍率	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	3.0	3.0	4.0	4.0	4.1	4.0
	溫度	86	86	86	90	86	86	86	86	90	83	76	95	101	95
	最終熱處理 鬆弛率 (%)	0	5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

表3

		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	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
熱收縮壓力	90°C最大 (MPa)	10.1	13.9	8.9	8.2	6.5	9.3	9.3	9.9	7.9	7.1	5.2	9.6	15.3	14.3
	30秒後 (MPa)	9.0	10.8	8.2	7.5	5.7	8.3	8.1	8.4	6.4	5.4	3.2	8.2	12.2	10.9
	應力比 (%)	89.1	77.7	92.1	91.5	87.7	89.2	87.1	84.8	81.0	76.1	61.5	85.4	79.7	76.2
70°C的溫水熱收縮率 (%)		43.0	44.5	42.9	35.2	51.2	44.0	41.3	39.3	34.6	33.4	44.0	13.8	28.3	18.7
98°C的溫水熱收縮率 (%)		68.2	69.0	68.5	67.9	63.7	70.2	69.6	69.1	57.4	55.1	74.0	56.4	64.2	57.5
98°C的溫水熱收縮率 (%)		9.8	13.2	8.3	8.3	5.3	9.9	9.8	10.5	8.9	6.2	7.6	9.6	10.3	46.4
收縮後作無縫電池		3	3	2	3	2	3	3	3	3	3	1	1	2	2
吸光率比	長度方向	0.59	0.70	0.55	0.59	0.51	0.58	0.64	0.57	0.52	0.41	0.15	0.58	0.63	0.78
	寬度方向	0.62	0.70	0.61	0.63	0.53	0.62	0.65	0.60	0.43	0.42	0.70	0.81	0.89	0.83
寬度方向的角度及光量比與長度方向的角度比之差		0.03	0.00	0.06	0.04	0.02	0.04	0.01	0.03	0.09	0.01	0.55	0.23	0.26	0.05
老化後 70°C的溫水熱收縮率 (%)		41.3	42.5	41.0	33.8	49.3	43.2	38.2	34.2	32.2	30.5	42.2	11.7	22.0	12.1
老化前 熱收縮量 (J/g)		0.1	0.1	0.1	0.0	0.1	0.0	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.1
老化後 熱收縮量 (J/g)		2.6	2.3	2.2	1.8	2.3	1.1	3.5	3.8	2.8	3.1	1.8	2.0	4.3	3.6
老化後 自然收縮率 (%)		1.1	1.3	1.1	1.0	1.1	0.5	1.7	0.7	0.9	0.8	0.6	0.4	2.4	1.2
老化後的工作性評價		5	4	5	4	4	5	4	5	4	4	4	1	1	1
拉伸破壞強度 (MPa)		107	170	91	110	85	110	122	92	95	82	53	134	142	246
直角撕裂強度 (N/mm)		280	210	300	275	315	270	270	290	280	320	440	230	230	180
穿孔阻封不良率 (%)		12	9	20	12	20	13	13	13	12	20	45	11	10	5
霧值 (%)		4.6	5.3	4.4	5.3	5.3	5.7	5.2	5.5	4.2	4.0	5.6	5.1	5.4	6.9

本發明實施例的熱收縮性膜係使用既定量的丁二醇與 ϵ -己內酯，並經過既定鬆弛步驟的雙軸延伸膜，其無標籤的鬆弛，老化中熱收縮特性的劣化亦少，且老化後標籤的收縮加工性優異。

比較例1中未實施縱延伸，故90°C之收縮應力在30秒後減少為61.5%，確認出有標籤的鬆弛。又，由於在長度方向並無分子鏈配向，故長度方向的吸光度比或拉伸破壞強度並未滿足本發明之規定範圍。比較例2與3係未使用 ϵ -己內酯，且未進行縱延伸後長度方向的鬆弛，故寬度方向的吸光度比會變得過高。尤其是比較例3由於橫方向的延伸溫度較低($T_g + 20^\circ\text{C}$)，故橫方向的配向變得極端地高，推測分子鏈中存在的應力高。可說在膜老化的期間中，分子鏈中所存在應力鬆弛的趨勢會增強，並導致烱鬆弛量的增加或自然收縮率的增加。

另一方面，比較例4亦為未使用 ϵ -己內酯之系統，但為進行縱橫雙軸延伸之例。然而，由於未進行長度方向的鬆弛，故老化中會引起性能降低，導致老化後70°C溫水熱收縮率低、加工性不佳的結果。

產業利用性

本發明之熱收縮性聚酯系膜具有如上述之優異特性，故可適用於瓶體等標籤用途。使用本發明之熱收縮性聚酯系膜作為標籤所得之瓶體等的包裝體，係具有美麗的外觀。

【符號說明】

F 膜

發明摘要

※ 申請案號：103117015

※ 申請日：103/05/14

※IPC 分類：C08G 63/183 (2006.01)
C08J 5/18 (2006.01)

【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抑制老化中性能降低所伴隨之收縮加工性惡化，且即使用作標籤後亦不會引起鬆弛之熱收縮性聚酯系膜。

本發明之熱收縮性聚酯系膜係由特定組成的聚酯所構成，並完全滿足以下條件：(1)利用偏光ATR-FTIR法測定之上述膜在 1340cm^{-1} 的吸光度A1與在 1410cm^{-1} 的吸光度A2之比A1/A2，於膜寬度方向、長度方向均為0.45以上0.75以下，或是0.40以上且低於0.45；(2)上述膜於 90°C 熱風中熱收縮30秒鐘時，30秒後的收縮應力(30秒後收縮應力)與最大收縮應力之比率(30秒後收縮應力/最大收縮應力)為75%以上100%以下；(3)於 30°C 、85%RH環境下將上述膜老化672小時後，該老化後的膜於 70°C 溫水中浸漬10秒鐘時，寬度方向的溫水熱收縮率為30%以上55%以下。

【英文】

The object of the present invention is to provide a heat shrinkable polyester-based film which inhibits performance deterioration due to shrinkage as the film aging, and prevents loosening even after labeling. The heat shrinkable polyester-based film of the present invention consists of a specific composition of polyester that fully satisfies the following conditions: (1) The absorbance ratio $A1/A2$ of the heat-shrinkable polyester-based film is determined by polarized ATR-FTIR, in which $A1$ and $A2$ are respectively wavelengths of 1340 cm^{-1} and 1410 cm^{-1} , and the ratios, $A1/A2$, in a length and width direction range between 0.45 to 0.75, or above 0.40 and less than 0.45; (2) when the film is heat shrink in 90°C hot wind for 30 seconds (the shrinkage stress after 30 seconds), the film has a hot-wind heat shrinkage ratio (the shrinkage stress after 30 seconds/ the maximum shrinkage stress) that ranges between 75% and 100%; (3) after 672 hours of aging under an environment of 30°C and 85% RH, the aging film has a hot-water heat shrinkage ratio that ranges between 30% and 55% in the width direction when immersed in 70°C hot water for 10 seconds.

圖式

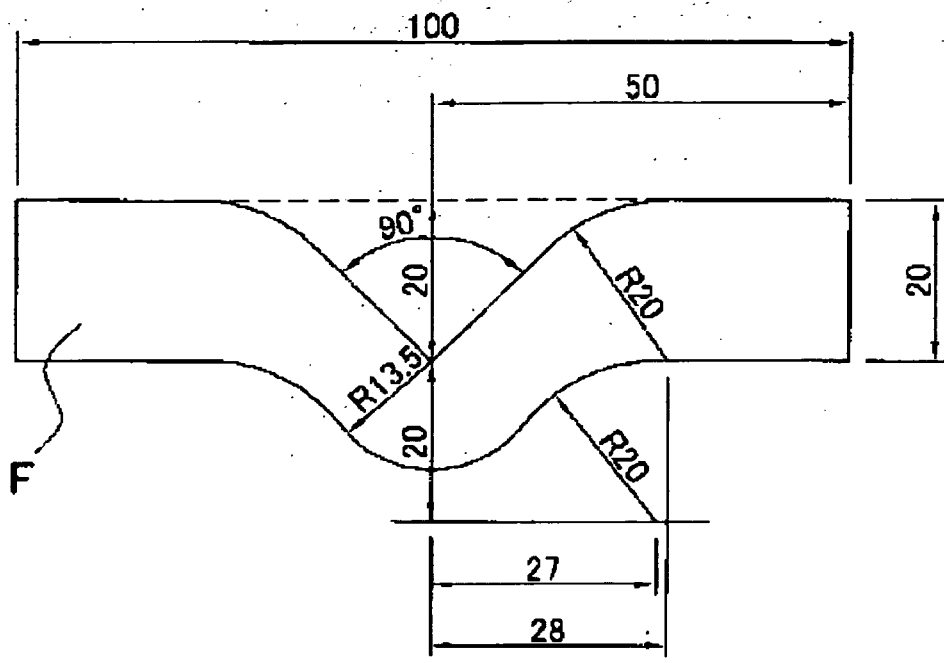


圖 1

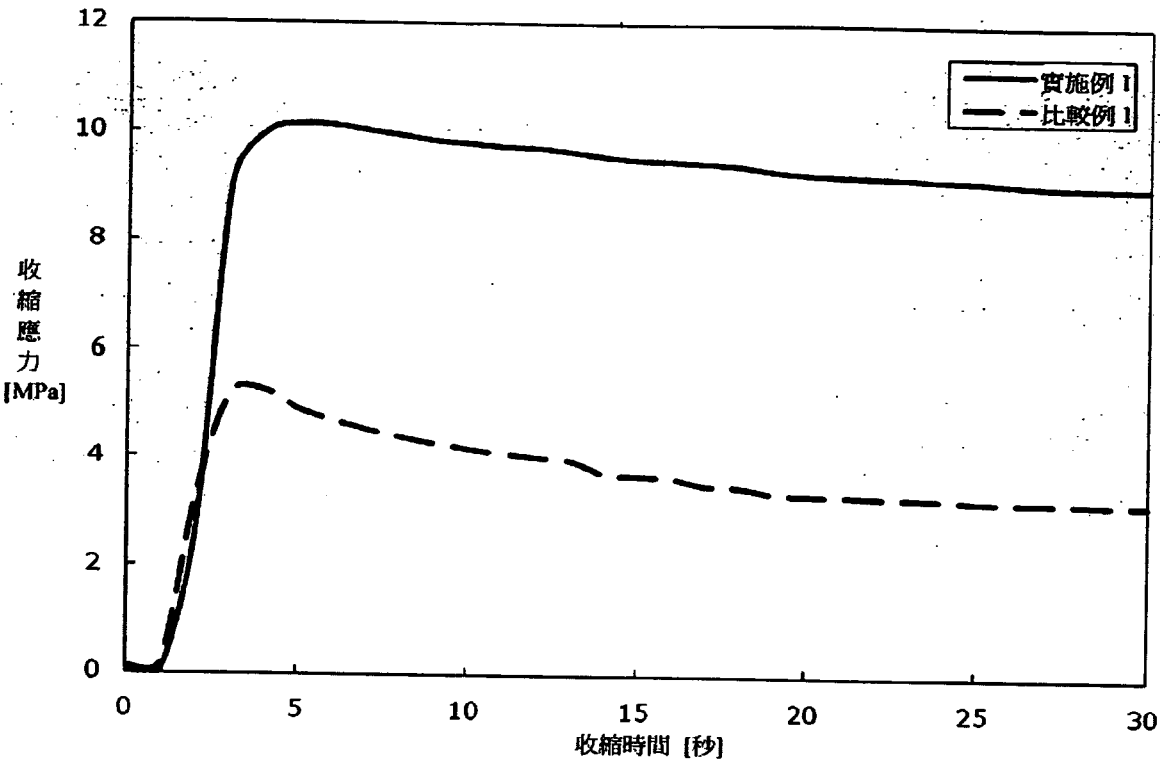


圖 2

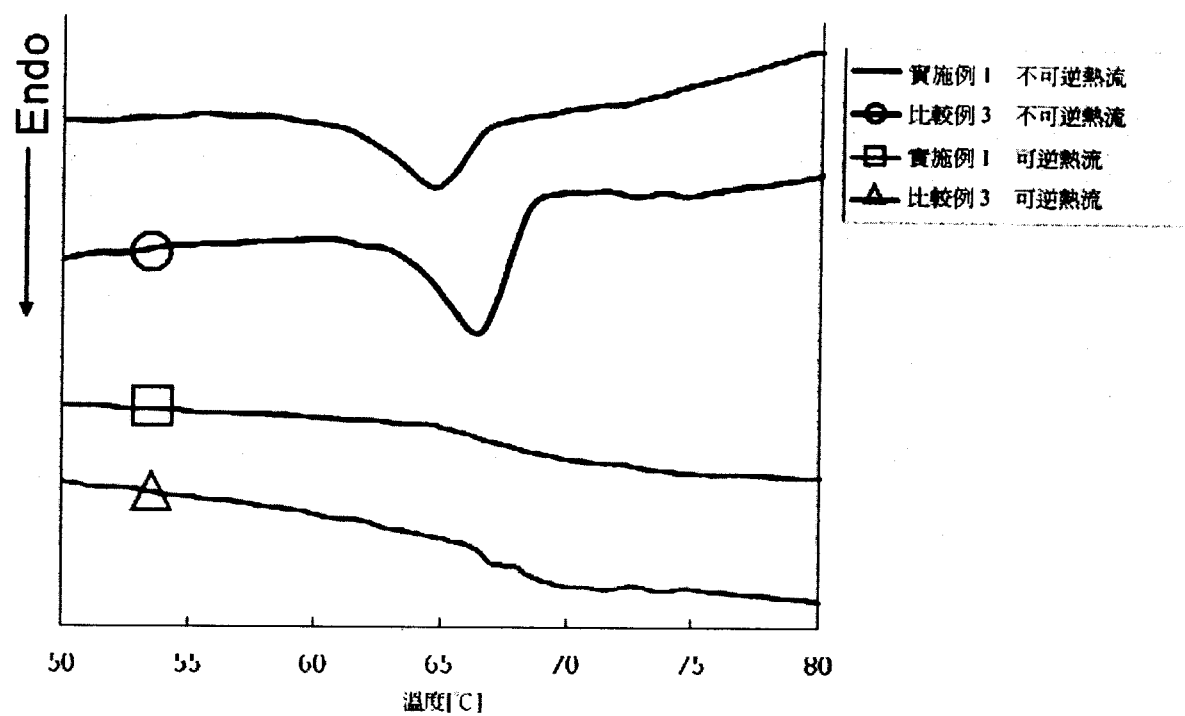


圖 3

【代表圖】

【本案指定代表圖】：圖 3。

【本代表圖之符號簡單說明】：

F 膜

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無。

申請專利範圍

1. 一種熱收縮性聚酯系膜，係具有對苯二甲酸乙二酯單元，且於全聚酯樹脂成分100莫耳%中，包含丁二醇構成單元為1~25莫耳%、 ϵ -己內酯構成單元為1~25莫耳%、丁二醇與 ϵ -己內酯構成單元以外的可作為非晶質成分之1種以上單體構成單元為18莫耳%以上，其特徵在於滿足下述要件

(1)~(3)：

(1)利用偏光ATR-FTIR法測定之上述膜在 1340cm^{-1} 的吸光度A1與在 1410cm^{-1} 的吸光度A2之比A1/A2(吸光度比)，於膜寬度方向、長度方向均為0.45以上0.75以下；

(2)上述膜於 90°C 熱風中熱收縮30秒鐘時，30秒後的收縮應力(30秒後收縮應力)與最大收縮應力之比率(30秒後收縮應力/最大收縮應力)為75%以上100%以下；

(3)於 30°C 、85%RH環境下將上述膜老化672小時後，該老化後的膜於 70°C 溫水中浸漬10秒鐘時，寬度方向的溫水熱收縮率為30%以上55%以下。

2. 一種熱收縮性聚酯系膜，係具有對苯二甲酸乙二酯單元，且於全聚酯樹脂成分100莫耳%中，包含丁二醇構成單元為1~25莫耳%、 ϵ -己內酯構成單元為1~25莫耳%、丁二醇與 ϵ -己內酯構成單元以外的可作為非晶質成分之1種以上單體構成單元為18莫耳%以上，其特徵在於滿足下述要件

(1')、(2)及(3)：

(1')利用偏光ATR-FTIR法測定之上述膜在 1340cm^{-1} 的吸光度A1與在 1410cm^{-1} 的吸光度A2之比A1/A2(吸光度比)，於膜寬度方向、長度方向均

為0.40以上且低於0.45；

(2)上述膜於90℃熱風中熱收縮30秒鐘時，30秒後的收縮應力(30秒後收縮應力)與最大收縮應力之比率(30秒後收縮應力/最大收縮應力)為75%以上100%以下；

(3)於30℃、85%RH環境下將上述膜老化672小時後，該老化後的膜於70℃溫水中浸漬10秒鐘時，寬度方向的溫水熱收縮率為30%以上55%以下。

3. 如請求項1或2所述之熱收縮性聚酯系膜，其中於40℃、65%RH環境下將上述膜老化672小時時，寬度方向的自然收縮率為0.3%以上2%以下。
4. 如請求項1或2所述之熱收縮性聚酯系膜，其中膜寬度方向的上述吸光度比與膜長度方向的上述吸光度比之差係低於0.15。
5. 如請求項1或2所述之熱收縮性聚酯系膜，其中上述膜於70℃溫水中浸漬10秒鐘時，寬度方向的溫水熱收縮率為30%以上55%以下。
6. 如請求項1或2所述之熱收縮性聚酯系膜，其中上述膜於98℃溫水中浸漬10秒鐘時，寬度方向的溫水熱收縮率為40%以上75%以下，且長度方向的溫水熱收縮率為0%以上15%以下。
7. 如請求項1或2所述之熱收縮性聚酯系膜，其中上述膜的長度方向的拉伸破壞強度為80MPa以上200MPa以下。
8. 如請求項1或2所述之熱收縮性聚酯系膜，其中上述膜於80℃溫水中使寬度方向收縮10%後，膜長度方向之每單位厚度的直角撕裂強度為180N/mm以上330N/mm以下。
9. 一種包裝體，其係藉由將由請求項1～8中任一項所述之熱收縮性聚酯系膜所得且具有穿孔或缺口的標籤，被覆於包裝對象物外周的至少一部

分，並進行熱收縮而形成者。