



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106163768 B

(45)授权公告日 2018.10.02

(21)申请号 201580017687.2

(22)申请日 2015.03.03

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 106163768 A

(43)申请公布日 2016.11.23

(30)优先权数据
2014-075842 2014.04.01 JP
2015-005593 2015.01.15 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2016.09.29

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2015/056204 2015.03.03

(87)PCT国际申请的公布数据
W02015/151695 JA 2015.10.08

(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 石丸慎太郎

(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

代理人 刘新宇 李茂家

(51)Int.Cl.
B29C 61/06(2006.01)
B29C 55/12(2006.01)
B65D 23/08(2006.01)
C08J 5/08(2006.01)
G09F 3/04(2006.01)
B29K 67/00(2006.01)
B29K 105/02(2006.01)
B29L 7/00(2006.01)

(56)对比文件
CN 101578174 A,2009.11.11,
CN 101918196 A,2010.12.15,
CN 102448705 A,2012.05.09,
JP 特开2014-24253 A,2014.02.06,
US 2013/0136906 A1,2013.05.30,

审查员 张静

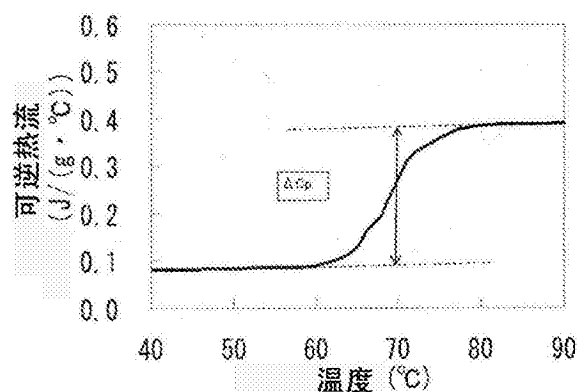
权利要求书1页 说明书18页 附图2页

(54)发明名称

热收缩性聚酯系薄膜及包装体

(57)摘要

本发明的课题在于,提供一种热收缩性聚酯系薄膜,其在宽度方向上具有高热收缩率,长度方向显示低热收缩率,长度方向的机械强度较大,打孔线启封性也良好,且收缩加工性也优异。一种热收缩性聚酯系薄膜,其满足以下的特征(1)~(4)。(1)98℃的热水热收缩率在薄膜主收缩方向上为55%以上且90%以下,(2)98℃的热水热收缩率在与薄膜主收缩方向正交的方向上为-5%以上且12%以下,(3)通过温度调制DSC测定可逆热流时的T_g前后的比热容差ΔC_p为0.1J/(g·℃)以上且0.7J/(g·℃)以下,(4)与薄膜主收缩方向正交的方向的拉伸断裂强度为70MPa以上且150MPa以下。



1. 一种热收缩性聚酯系薄膜, 其特征在于, 满足以下特征(1)~(4),

(1) 将薄膜浸渍于98℃的热水中10秒时的热水热收缩率在薄膜主收缩方向上为55%以上且90%以下,

(2) 将薄膜浸渍于98℃的热水中10秒时的热水热收缩率在与薄膜主收缩方向正交的方向上为-5%以上且12%以下,

(3) 通过温度调制DSC测定可逆热流时的T_g前后的比热容差 ΔC_p 为0.1J/(g·℃)以上且0.7J/(g·℃)以下,

(4) 与薄膜主收缩方向正交的方向的拉伸断裂强度为70MPa以上且150MPa以下。

2. 根据权利要求1所述的热收缩性聚酯系薄膜, 其在90℃的热风中测定的薄膜主收缩方向的最大收缩应力为2MPa以上且14MPa以下, 且自测定开始起30秒后的收缩应力为最大收缩应力的60%以上且100%以下。

3. 根据权利要求1或2所述的热收缩性聚酯系薄膜, 其在80℃的热水中使其沿主收缩方向收缩10%后的、与主收缩方向正交的方向的每单位厚度的直角撕裂强度为180N/mm以上且350N/mm以下。

4. 根据权利要求1或2所述的热收缩性聚酯系薄膜, 其是在主收缩方向、以及与主收缩方向正交的方向上双轴拉伸而得到的。

5. 根据权利要求3所述的热收缩性聚酯系薄膜, 其是在主收缩方向、以及与主收缩方向正交的方向上双轴拉伸而得到的。

6. 一种包装体, 其特征在于, 其是用由权利要求1~5中任一项所述的热收缩性聚酯系薄膜得到的标签被覆包装对象物的至少外周的一部分并使其热收缩而形成的。

热收缩性聚酯系薄膜及包装体

技术领域

[0001] 本发明涉及适合于热收缩性标签用途的热收缩性聚酯系薄膜、以及使用有标签的包装体。

背景技术

[0002] 近年来,在兼任玻璃瓶或塑料瓶等的保护和商品的显示的标签包装、帽形密封(cap seal)、集成包装等用途中,耐热性高、容易焚烧、且耐溶剂性优异的聚酯系的热收缩性薄膜被广泛用作收缩标签,随着PET(聚对苯二甲酸乙二醇酯)瓶容器等的增大而存在用量增加的倾向。

[0003] 迄今,作为热收缩性聚酯系薄膜,广泛利用沿宽度方向大幅收缩的薄膜。另外,还已知:为了使收缩加工性良好,而使作为非收缩方向的长度方向的收缩率为负值(即通过加热而延伸)(专利文献1)。宽度方向为主收缩方向的热收缩性聚酯系薄膜为了表现出沿宽度方向的收缩特性而在宽度方向上实施了高倍率的拉伸,但对于与主收缩方向正交的长度方向,往往仅实施了低倍率的拉伸,也有时未经拉伸。这样的在长度方向上实施了低倍率的拉伸的薄膜、仅在宽度方向上进行了拉伸的薄膜存在长度方向的机械强度差的缺点。另外,若为了改善长度方向的机械强度而沿长度方向拉伸,则长度方向的机械强度虽然变高,但长度方向的收缩率也会变高,而使收缩加工性变差。

[0004] 此外,目前的热收缩性薄膜是通过以使90℃中的热水热收缩率成为40~60%的方式调节聚酯的组成、拉伸条件而制造的(专利文献2)。另外,即使是更高收缩的薄膜,其在90℃中的热水热收缩率变为40~80%(专利文献3),仍未制造出超过80%的高收缩薄膜。

[0005] 然而,近来,为了保护内装物、提高外观性,期望以标签覆盖容器的大部分。因此,逐渐开始需要宽度方向的收缩率超过80%的高收缩薄膜。另外,若长度方向的收缩率高,则长度方向的标签长度变短,因此不符合想要以标签覆盖容器的大部分这样的期望。因此,更期望使长度方向的收缩率为0、负值(延伸)。然而,专利文献2、专利文献3等在长度方向上机械强度高的薄膜在长度方向的收缩率并非为负值。

[0006] 在长度方向上维持高机械强度与降低长度方向的收缩率直至成为负值是相矛盾的,故有困难,若想要进一步提高宽度方向的收缩率,则长度方向的收缩率也会变高而使收缩加工性变差。

[0007] 现有技术文献

[0008] 专利文献

[0009] 专利文献1:日本特公平5-33895号公报

[0010] 专利文献2:日本专利第5240387号公报

[0011] 专利文献3:日本专利第5339061号公报

发明内容

[0012] 发明要解决的问题

[0013] 本发明的课题在于,提供一种热收缩性聚酯系薄膜,其在宽度方向上具有高热收缩率,长度方向显示低热收缩率,长度方向的机械强度较大,打孔线启封性也良好,且收缩加工性也优异。

[0014] 用于解决问题的方案

[0015] 解决了上述课题的本发明为一种热收缩性聚酯系薄膜,其特征在于,满足以下特征(1)~(4)。

[0016] (1) 将薄膜浸渍于98℃的热水中10秒时的热水热收缩率在薄膜主收缩方向上为55%以上且90%以下,

[0017] (2) 将薄膜浸渍于98℃的热水中10秒时的热水热收缩率在与薄膜主收缩方向正交的方向上为-5%以上且12%以下,

[0018] (3) 通过温度调制DSC测定可逆热流时的T_g前后的比热容差 ΔC_p 为0.1J/(g·℃)以上且0.7J/(g·℃)以下,

[0019] (4) 与薄膜主收缩方向正交的方向的拉伸断裂强度为70MPa以上且150MPa以下。

[0020] 上述特征(3)中的T_g前后的比热容差相当于在T_g前后分子链开始移动的以往的非晶(柔性非晶;Mobile amorphous;以往的完全非晶)的量,详细如后所述。该柔性非晶可以与如果不达到高于T_g的温度则分子链不会变成可移动状态的刚性非晶(Rigid amorphous)区别,本发明人等发现:该柔性非晶的量会影响热收缩率、尽可能使柔性非晶不变化成刚性非晶、或者使大多数刚性非晶变化成柔性非晶,这些对用于得到高热收缩率且在长度方向上难以收缩的薄膜是重要的,从而完成了本发明。

[0021] 本发明的热收缩性聚酯系薄膜中,优选的是,在90℃的热风中测定的薄膜主收缩方向的最大收缩应力为2MPa以上且14MPa以下,且自测定开始起30秒后的收缩应力为最大收缩应力的60%以上且100%以下。另外,优选的是,在80℃的热水中使其沿主收缩方向收缩10%后的、与主收缩方向正交的方向的每单位厚度的直角撕裂强度为180N/mm以上且350N/mm以下。本发明的热收缩性聚酯系薄膜是在主收缩方向、以及与主收缩方向正交的方向上双轴拉伸而得到的。

[0022] 本发明中,还包括一种包装体,其是将用上述热收缩性聚酯系薄膜得到的标签被覆包装对象物的至少外周的一部分并使其热收缩而形成的。

[0023] 发明的效果

[0024] 本发明的热收缩性聚酯系薄膜中,有助于收缩的柔性非晶量较多,且以在热处理工序中使柔性非晶不变化为刚性非晶的条件制造,因此可提供热收缩率大于以往的热收缩性薄膜。

[0025] 另外,由于进行纵向-横向的双轴拉伸,故与宽度方向正交的长度方向的机械强度也较高,因此作为PET瓶等的标签使用时,可在短时间内非常有效地装贴于瓶等容器,在热收缩时也可表现出褶皱、收缩不足极少的良好加工性。另外,由于薄膜强度较大,因此在进行印刷加工、管道(Tubing)加工时的加工特性良好。

[0026] 进而,由于收缩应力的衰减率较小,自收缩开始起30秒后的收缩应力也较高,故在标签装贴工序的加热时即使容器发生热膨胀,追随性也良好,不易产生标签的松弛,而能够获得良好的外观。此外,作为标签的打孔线启封性良好,开封标签时从撕裂开始直至撕裂结束为止,可以整齐地沿着打孔线切割。

[0027] 另外,由于本发明的热收缩性聚酯系薄膜是在纵向横向的双轴拉伸而制造的,因此能够非常有效地生产。另外,本发明的热收缩性聚酯系薄膜通过溶剂使正面和背面(或者相同表面彼此)粘接时的粘接力极高,可以适用于以PET瓶等的标签为首的各种被覆标签等。

[0028] 而且,用由本发明的热收缩性聚酯系薄膜得到的标签包装的包装体具有良好的外观。

附图说明

[0029] 图1为实施例1的薄膜的利用温度调制DSC测定的可逆热流。

[0030] 图2为示出用于测定直角撕裂强度的试验片的形状的说明图。

[0031] 图3为实施例1与比较例1的薄膜的收缩应力曲线。

具体实施方式

[0032] 如专利文献2、专利文献3中记载,本发明人等得到如下见解:为了得到长度方向的机械强度高且打孔线启封性优异的热收缩性聚酯系薄膜,需要使“在长度方向上取向且无助于收缩力的分子”存在于薄膜中,其结果,采用沿薄膜纵向(长度方向)拉伸后并沿宽度方向拉伸的、所谓的纵向-横向拉伸法。该纵向-横向拉伸法中,为了在纵向的拉伸后缓和纵向的收缩力,在宽度方向的拉伸前进行中间热处理。

[0033] 对于用于得到更高收缩的薄膜的一种方法,有在薄膜中增加构成能成为非晶的单元的单体成分(以下,简称为非晶成分)的量的方法。通过以往的横向单轴拉伸法得到的薄膜中,能够确认到通过增加非晶分量而会对应地增加收缩率。然而,确认到:对于本发明人等发现的通过上述的纵向-横向拉伸法得到的薄膜,即使增加非晶分量,也观察不到收缩率对应于增加量而有所增大。若进一步增加非晶分量,则厚度不均会变大而使生产率变差。

[0034] 进而,本发明人等经过研究,结果还确认到:结晶度与热收缩率、或者熔解热与热收缩率之间几乎无相关性。由此认为:聚酯不是分为晶相和非晶相这两相,而是分为晶相、柔性非晶相和刚性非晶相这三相。

[0035] 该刚性非晶(Rigid amorphous)是指晶体与柔性非晶(Mobile amorphous;以往的完全非晶)的中间状态,在玻璃化转变温度(Tg)以上分子运动也会冻结,在高于Tg的温度下成为流动状态的非晶(例如,十时稔,“DSC(3)-高分子的玻璃化转变行为编-”,纤维学会志(纤维与工业),Vol.65, No.10(2009))。刚性非晶量(率)以100%-结晶度-柔性非晶量表示。

[0036] 而且,对柔性非晶量与热收缩率的关系进行了研究,结果可知:两者之间有相关性。进而,针对未拉伸片、纵向拉伸后的薄膜、最终热处理后的薄膜等,测定柔性非晶量,结果纵向拉伸与中间热处理后的薄膜中,与未拉伸薄膜相比柔性非晶量大幅减少的薄膜无法表现出高热收缩率,认为柔性非晶变化为刚性非晶。

[0037] 因此,本发明人等对纵向拉伸、中间热处理的条件、纵向的松弛条件进行研究,并同时持续研究发现通过拉伸工序、热处理而使柔性非晶变化为刚性非晶的比例较小,并通过拉伸工序中的松弛(relax)处理等而使刚性非晶变化为柔性非晶的变化量较大的非晶成分,从而完成了本发明。需要说明的是,柔性非晶量可以由通过温度调制DSC测定可逆热流

时的 T_g 前后的比热容差 ΔC_p 求得。详细的测定方法如后所述。

[0038] 本发明的热收缩性聚酯系薄膜中使用的聚酯将对苯二甲酸乙二醇酯单元作为主要构成成分。对苯二甲酸乙二醇酯单元在聚酯的构成单元100摩尔%中优选为50摩尔%以上、更优选为60摩尔%以上、进一步优选为70摩尔%以上。

[0039] 作为构成本发明的聚酯的其他二羧酸成分,可举出:间苯二甲酸、邻苯二甲酸、2,6-萘二羧酸等芳香族二羧酸、己二酸、壬二酸、癸二酸、癸烷二羧酸等脂肪族二羧酸、以及1,4-环己烷二羧酸等脂环式二羧酸等。这些当中,作为能成为使柔性非晶变化为刚性非晶的比例较小的非晶成分、或者使刚性非晶变化为柔性非晶的比例较大的非晶成分的非晶单体,适合的单体可举出:间苯二甲酸、邻苯二甲酸等。

[0040] 另外,优选在聚酯中不含有三元以上的多元羧酸(例如,偏苯三酸、均苯四酸及它们的酐等)。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难以实现所需的高收缩率。

[0041] 作为构成聚酯的二醇成分,除了乙二醇以外,还可举出: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-异丙基-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、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。

[0042] 它们当中,作为使柔性非晶变化为刚性非晶的比例较小的非晶成分、或者使刚性非晶变化为柔性非晶的比例较大的非晶成分,优选使用1,4-环己烷二甲醇等环状二醇、具有碳原子数3~6个的二醇(例如1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、新戊二醇、己二醇等)。特别是若使用1,4-丁二醇、新戊二醇,则容易得到满足本发明的必要技术特征的聚酯。

[0043] 另外,聚酯的总聚酯树脂中的多元醇成分100摩尔%中、以及多元羧酸成分100摩尔%中(即总和200摩尔%中)的非晶成分的总和为17摩尔%以上、优选为18摩尔%以上、更优选为19摩尔%以上、特别优选为20摩尔%以上。另外,对于非晶成分的总和的上限没有特别限制,但是优选设为30摩尔%以下。通过使非晶成分量为上述范围,能够得到使玻璃化转变温度(T_g)调节至60~80℃的聚酯。

[0044] 需要说明的是,优选在聚酯中不含有碳原子数8个以上的二醇(例如辛二醇等)、或三元以上的多元醇(例如三羟甲基丙烷、三羟甲基乙烷、甘油、双甘油等)。使用含有这些二醇、或多元醇的聚酯而得到的热收缩性聚酯系薄膜难以实现所需的高收缩率。另外,还优选在聚酯中尽可能不含有二乙二醇、三乙二醇、聚乙二醇。

[0045] 形成本发明的热收缩性聚酯系薄膜的树脂中,可根据需要添加各种添加剂,例如蜡类、抗氧化剂、抗静电剂、结晶成核剂、减粘剂、热稳定剂、着色用颜料、着色抑制剂、紫外线吸收剂等。

[0046] 形成本发明的热收缩性聚酯系薄膜的树脂中,优选添加作为改善薄膜的操作性(滑动性)的润滑剂的微粒。作为微粒,可以选择任意的微粒,例如作为无机系微粒,可举出: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根据需要在0.05~3.0 μm 的范围内(利用库尔特计数器测定的情况下)适当地选择。

[0047] 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进行添加,优选在酯化阶段、或者酯交换反应结束后且缩聚反应开始前的阶段以分散于乙二醇等而成的浆料的形式进行添加并推进缩聚反应。另外,还优选使用带有排气孔的混炼挤出机使分散于乙二醇或水等中的颗粒的浆料与聚酯系树脂原料共混的方法、或使用混炼挤出机使干燥的颗粒与聚酯系树脂原料共混的方法等而进行。

[0048] 为了使薄膜表面的粘接性良好,对于本发明的热收缩性聚酯系薄膜也可以实施电晕处理、涂布处理、火炎处理等。

[0049] 接着,对本发明的热收缩性聚酯系薄膜的特性进行说明。对于本发明的热收缩性聚酯系薄膜,在98℃的热水中以无载荷状态浸渍10秒,将薄膜立即浸渍于25℃±0.5℃的水中10秒后,由收缩前后的长度根据下述式1算出的薄膜的宽度方向(主收缩方向)的热收缩率(即98℃的热水热收缩率)为55%以上且90%以下。

[0050] 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

[0051] 若98℃下的宽度方向的热水热收缩率低于55%,则不仅不能应对对于覆盖容器整体(所谓的整体标签)的高收缩的薄膜的要求,而且由于收缩量小,因此,作为标签使用时,热收缩后的标签会产生变形、收缩不足、褶皱、松弛等。98℃的热水热收缩率优选为65%以上、更优选为75%以上。需要说明的是,由于对于98℃下的宽度方向的热水热收缩率超过90%的薄膜的需求度低,故使热水热收缩率的上限为90%。

[0052] 另外,对于本发明的热收缩性聚酯系薄膜,与上述同样地操作而测得的薄膜长度方向(与主收缩方向正交的方向)的98℃的热水热收缩率为-5%以上且12%以下。若98℃下的长度方向的热水热收缩率低于-5%,则因加热而薄膜的伸长的量过多,且作为瓶的标签使用时,无法得到良好的收缩外观,故不优选,与此相对,若98℃下的长度方向的热水热收缩率超过12%,则热收缩后的标签变短(标签高度减少),标签面积变小,故作为整体标签不优选,而且,热收缩后的标签容易产生变形,故不优选。关于98℃下的长度方向的热水热收缩率的上限,优选为10%以下、更优选为7%以下、进一步优选为3%以下、特别优选为0%以下,最优选低于0%。

[0053] 专利文献2、3中,通过控制中间热处理温度和长度方向的松弛条件,将长度方向的收缩率调节至0%以上(实施例中最小为4%)且12%以下或15%以下。即,这些文献中记载的方法由于使薄膜沿长度方向拉伸,故非常难使长度方向的热水热收缩力成为负值。这是因为使纵向拉伸后薄膜沿宽度方向拉伸时,通过横向拉伸应力使颈缩力也作用于纵向,而变成沿纵向也稍稍收缩的薄膜。因此,本发明人等通过更适当地调节中间热处理温度、长度方向的松弛率,而成功地增加了柔性非晶量。柔性非晶为完全非晶质,因此,若柔性非晶较多,则横向拉伸时的颈缩应力变小,可减少纵向的收缩率。认为:本发明中,通过增加柔性非晶量,即使是沿长度方向拉伸的薄膜,也能够提供长度方向的收缩率为负值的薄膜。

[0054] 本发明的热收缩性聚酯系薄膜的通过温度调制DSC测定可逆热流时的T_g前后的比热容差ΔC_p(相当于柔性非晶量)必须为0.1J/(g·℃)以上且0.7J/(g·℃)以下。如图1所示,若对薄膜试样通过温度调制DSC测定可逆热流,则在相当于T_g的温度下基线会偏移。将偏移前后的值的差称为比热容差ΔC_p其可视为相当于柔性非晶量。若ΔC_p小于0.1J/(g·℃),则柔性非晶量较少,故无法实现高热收缩率,优选为0.15J/(g·℃)以上、更优选为0.2J/(g·℃)以上。ΔC_p即使超过0.7J/(g·℃)也可,但本发明的沿纵向-横向的双轴拉伸

的成膜方法中,0.7J/(g·°C)左右为上限。

[0055] 本发明的热收缩性聚酯系薄膜在长度方向的拉伸断裂强度优选为70MPa以上且150MPa以下。实施例中对拉伸断裂强度的测定方法进行说明。若上述拉伸断裂强度低于70MPa,则以标签的形式装贴于瓶等时的“硬挺度”(刚度)变弱,故不优选。另外,本发明的拉伸方法中,拉伸断裂强度难以超过150MPa。拉伸断裂强度更优选为90MPa、进一步优选为110MPa以上。需要说明的是,若不进行纵向拉伸工序,则长度方向的拉伸断裂强度无法落入上述范围。

[0056] 本发明的热收缩性聚酯系薄膜在90°C的热风中测定的薄膜宽度方向的最大收缩应力优选为2MPa以上且14MPa以下,且自测定开始起30秒后的收缩应力优选为最大收缩应力的60%以上且100%以下。需要说明的是,收缩应力的测定通过实施例中记载的方法进行。

[0057] 若薄膜宽度方向的90°C时的最大收缩应力低于2MPa,则作为瓶的标签使用时,有时标签会松弛而无法密合于瓶,故不优选。90°C时的最大收缩应力更优选为4MPa以上、进一步优选为5MPa以上。与此相对,若90°C时的最大收缩应力超过14MPa,则热收缩后的标签容易产生变形,故不优选。90°C的最大收缩应力更优选为13.5MPa以下、进一步优选为13MPa以下。

[0058] 在90°C的热风中自测定开始起30秒后的收缩应力相对于上述最大收缩应力优选为60%以上且100%以下。即,本发明的热收缩性聚酯系薄膜表现出自热收缩开始起30秒后也显示与最大热收缩应力同等程度的收缩应力这样的特别的热收缩特性。若30秒后的收缩应力/最大收缩应力(以下称为应力比)低于60%,则将标签被覆于瓶并使其加热收缩时,瓶因加热而膨胀时的标签追随性变差,若收缩后瓶的温度降低而热膨胀消失,则标签会松弛,故不优选。上述应力比更优选为75%以上、进一步优选为80%以上、特别优选为90%以上。应力比较大时,追随性变良好,故优选,但由于30秒后的收缩应力大于最大收缩应力的情况不会存在,故上限为100%。

[0059] 对于本发明的热收缩性聚酯系薄膜,在80°C的热水中使其沿宽度方向收缩10%后,求出薄膜长度方向的每单位厚度的直角撕裂强度时,其长度方向的直角撕裂强度优选为180N/mm以上且350N/mm以下。需要说明的是,实施例中对长度方向的直角撕裂强度的测定方法进行说明。

[0060] 若上述直角撕裂强度小于180N/mm,则作为标签使用时,可能会发生由于运输中的掉落等冲击而轻易破损的情况,故不优选,与此相对,若直角撕裂强度大于350N/mm,则撕裂标签时的切割性(撕裂容易度)变得不良,故不优选。直角撕裂强度更优选为250N/mm以上、进一步优选为280N/mm以上、更优选为330N/mm以下。

[0061] 对于本发明的热收缩性聚酯系薄膜没有特别限制,但优选的是,厚度为10 μ m以上且70 μ m以下,雾度值为2%以上且13%以下。若雾度值超过13%,则透明性变得不良,制作标签时存在外观性变差的可能性,故不优选。需要说明的是,雾度值更优选为11%以下、特别优选为9%以下。另外,雾度值越小越优选,但考虑到为了赋予实用上必要的滑动性而必须在薄膜中添加规定量的润滑剂等情况,2%左右变为下限。

[0062] 本发明的热收缩性聚酯系薄膜可以如下得到:将上述聚酯原料利用挤出机熔融挤出而形成未拉伸薄膜,将该未拉伸薄膜通过以下示出的规定方法进行双轴拉伸,并进行热

处理,从而得到。需要说明的是,聚酯可以通过将前述适宜的二羧酸成分和二醇成分以公知的方法缩聚来得到。另外,通常将2种以上片状的聚酯混合来作为薄膜的原料使用。

[0063] 将原料树脂熔融挤出时,优选将聚酯原料使用料斗干燥机、桨叶干燥机等干燥机或者真空干燥机进行干燥。如此,将聚酯原料干燥之后,利用挤出机在200~300℃的温度下将其熔融并挤出成薄膜状。挤出时,可以采用T模头法、管膜法等现有的任意方法。

[0064] 然后,通过将挤出后的片状的熔融树脂骤冷,能够得到未拉伸薄膜。需要说明的是,作为将熔融树脂骤冷的方法,可以适宜地采用如下方法:将熔融树脂从管头浇注到旋转滚筒上进行骤冷固化,由此得到实质上未取向的树脂片。

[0065] 进而,将得到的未拉伸薄膜如后述那样在规定条件下沿宽度方向拉伸,对其纵向拉伸后的薄膜进行退火处理之后骤冷,接着,进行热处理,在规定的条件下对该热处理后的薄膜进行冷却后,在规定的条件下沿宽度方向拉伸,再次进行热处理,由此可以得到本发明的热收缩性聚酯系薄膜。以下,对用于得到本发明的热收缩性聚酯系薄膜的优选的成膜方法进行说明。

[0066] [本发明的热收缩性聚酯系薄膜的成膜方法]

[0067] 本发明的热收缩性聚酯系薄膜按照下述步骤成膜。

[0068] (1) 纵向拉伸条件的控制

[0069] (2) 纵向拉伸后的中间热处理

[0070] (3) 中间热处理与横向拉伸之间的自然冷却(隔断加热)

[0071] (4) 自然冷却后的薄膜的强制冷却

[0072] (5) 横向拉伸条件的控制

[0073] (6) 横向拉伸后的热处理

[0074] (7) 上述制造工序中,设置在长度方向上进行2次以上的松弛的工序

[0075] 以下,针对上述各方法依次进行说明。

[0076] (1) 纵向拉伸条件的控制

[0077] 在本发明的利用纵向-横向拉伸法的薄膜的制造中,需要以使拉伸温度为 T_g 以上且 $T_g+30^\circ\text{C}$ 以下,且使拉伸倍率为3.3倍以上且4.6倍以下的方式进行纵向拉伸。纵向拉伸可以使用一步拉伸、二步以上的多步拉伸均可。

[0078] 在沿纵向拉伸时,若拉伸温度过高、或总纵向拉伸倍率变大,则存在因拉长非晶分子而长度方向的热收缩率变大的倾向。另外,若纵向拉伸倍率过大,则纵向拉伸后薄膜的取向结晶化推进,柔性非晶变化为刚性非晶,进一步刚性非晶发生结晶化,在横向拉伸工序中容易发生断裂,横向拉伸后的横向的收缩率也降低,故不优选。因此,使纵向拉伸倍率的上限为4.6倍。纵向拉伸倍率更优选为4.5倍以下、进一步优选为4.4倍以下。另一方面,若纵向拉伸倍率过小,则长度方向的收缩率变小,而长度方向的分子取向程度也变小,长度方向的直角撕裂强度变大,拉伸断裂强度变小,故不优选。纵向拉伸倍率优选为3.3倍以上、更优选为3.4倍以上、进一步优选为3.5倍以上。

[0079] (2) 纵向拉伸后的中间热处理

[0080] 为了使沿长度方向取向的分子热缓和,在纵向拉伸后进行热处理。此时,需要将未拉伸薄膜进行纵向拉伸后,在拉幅机内用夹具夹持宽度方向的两端的状态下,以 $T_g+40^\circ\text{C}$ 以上且 $T_g+60^\circ\text{C}$ 以下的温度在6.0秒以上且12.0秒以下的时间内进行热处理(以下称为中间热

处理)。

[0081] 需要说明的是,中间热处理的温度更优选为 $T_g+41^{\circ}\text{C}$ 以上、进一步优选为 $T_g+42^{\circ}\text{C}$ 以上、更优选为 $T_g+58^{\circ}\text{C}$ 以下、进一步优选为 $T_g+56^{\circ}\text{C}$ 以下。若中间热处理的温度过高,则通过纵向拉伸而取向的分子链向晶体变化,在横向拉伸后无法得到高热收缩率。另一方面,中间热处理的时间需要在6.0秒以上且12.0秒以下的范围内根据原料组成进行适当调节。中间热处理对薄膜施加的热量是重要的,中间热处理的温度低时,需要长时间的中间热处理。然而,中间热处理时间太长时,设备也变得庞大,故优选适当调节温度和时间。

[0082] 通过使中间热处理的温度保持在 $T_g+40^{\circ}\text{C}$ 以上,可使长度方向的分子取向程度变大,且能够将直角撕裂强度保持得较小并将长度方向的拉伸断裂强度保持得较大。另一方面,通过将中间热处理的温度控制在 $T_g+60^{\circ}\text{C}$ 以下,能够抑制薄膜的结晶化,可以不用通过结晶化,而使通过将柔性非晶转化为刚性非晶而使长度方向的收缩率降低。由于晶体是分子链折叠的拘束非常强的取向状态,因此,若结晶化,则即使变更后续的拉伸方法也不会减少晶体的量。然而,与晶体相比,刚性非晶为拘束较宽松的取向状态,故通过后续的拉伸工序中的松弛(relax)等,能够从刚性非晶变化为柔性非晶。因此,通过使中间热处理的温度为 $T_g+60^{\circ}\text{C}$ 以下,可抑制结晶化、提高在宽度方向的收缩率。另外,通过将中间热处理的温度抑制为 $T_g+60^{\circ}\text{C}$ 以下,可以抑制薄膜的表层的结晶化并保持溶剂粘接强度,也可以进一步减少长度方向的厚度不均。

[0083] (3) 中间热处理与横向拉伸之间的自然冷却(隔断加热)

[0084] 在本发明的利用纵向-横向拉伸法的薄膜的制造中,需要在纵向拉伸后实施中间热处理,而在该纵向拉伸与中间热处理后,需要用0.5秒以上且3.0秒以下的时间使薄膜通过不实施主动的加热操作的中间区域。即,优选事先在横向拉伸用的拉幅机的横向拉伸区域的前方设置中间区域,将纵向拉伸后的中间热处理后的薄膜导入至拉幅机中,用规定时间使其通过该中间区域后实施横向拉伸。此外,该中间区域中优选的是,在没有薄膜通过的状态下使长条状的纸片下垂时该纸片几乎完全沿铅直方向垂下的方式,隔断伴随薄膜行进的伴随流以及来自冷却区域的热风。需要说明的是,如果通过中间区域的时间低于0.5秒,则横向拉伸成为高温拉伸,无法充分提高横向的收缩率,故不优选。与此相对,通过中间区域的时间只要3.0秒就足够,设定得更长只会造成设备的浪费,故不优选。需要说明的是,通过中间区域的时间更优选为0.7秒以上、进一步优选为0.9秒以上,更优选为2.8秒以下、进一步优选为2.6秒以下。

[0085] (4) 自然冷却后的薄膜的强制冷却

[0086] 在本发明的利用纵向-横向拉伸法的薄膜的制造中,并非将自然冷却后的薄膜直接进行横向拉伸,而需要积极地进行强制冷却以使薄膜的温度成为 T_g 以上且 $T_g+40^{\circ}\text{C}$ 以下。通过实施上述强制冷却处理,能够得到形成标签时的打孔线启封性良好的薄膜。需要说明的是,强制冷却后的薄膜的温度更优选为 $T_g+2^{\circ}\text{C}$ 以上、进一步优选为 $T_g+4^{\circ}\text{C}$ 以上、更优选为 $T_g+35^{\circ}\text{C}$ 以下、进一步优选为 $T_g+30^{\circ}\text{C}$ 以下。

[0087] 对薄膜进行强制冷却时,若强制冷却后的薄膜的温度超过 $T_g+40^{\circ}\text{C}$,则薄膜的宽度方向的收缩率会变低,作成标签时的收缩性会变得不充分,通过以使强制冷却后的薄膜的温度变为 $T_g+40^{\circ}\text{C}$ 以下的方式进行控制,能够将薄膜的宽度方向的收缩率保持得较高。另外,若强制冷却后的薄膜的温度超过 $T_g+40^{\circ}\text{C}$,则冷却后进行的横向拉伸的应力变小,宽度

方向的收缩应力变小,对瓶的追随性变差。通过实施冷却后的薄膜的温度变为 $T_g+40^\circ\text{C}$ 以下这样的强制冷却,可使宽度方向的收缩应力保持为较大。

[0088] 进而,对薄膜进行强制冷却时,若强制冷却后的薄膜的温度超过 $T_g+40^\circ\text{C}$,则存在冷却后进行的横向拉伸的应力变小,且宽度方向的厚度不均容易变大的倾向,通过实施冷却后的薄膜的温度变为 $T_g+40^\circ\text{C}$ 以下这样的强制冷却,能够提高在冷却后进行的横向拉伸的应力,并使宽度方向的厚度不均变小。

[0089] (5) 横向拉伸条件的控制

[0090] 横向拉伸需要在拉幅机内用夹具夹持宽度方向的两端的状态、在 $T_g+10^\circ\text{C}$ 以上且 $T_g+40^\circ\text{C}$ 以下的温度下以3倍以上且7倍以下的倍率进行。通过实施上述规定条件下的横向拉伸,能够使分子向宽度方向取向而显现宽度方向的高收缩力,能够得到形成标签时的打孔线启封性良好的薄膜。需要说明的是,横向拉伸的温度更优选为 $T_g+13^\circ\text{C}$ 以上、进一步优选为 $T_g+16^\circ\text{C}$ 以上、更优选为 $T_g+37^\circ\text{C}$ 以下、进一步优选为 $T_g+34^\circ\text{C}$ 以下。另一方面,横向拉伸的倍率更优选为3.5倍以上、进一步优选为4倍以上、更优选为6.5倍以下、进一步优选为6倍以下。

[0091] 在沿横向拉伸时,若拉伸温度超过 $T_g+40^\circ\text{C}$,则宽度方向的收缩率变低,通过将拉伸温度控制在 $T_g+40^\circ\text{C}$ 以下,能够使宽度方向的收缩率变大。另外,若拉伸温度超过 $T_g+40^\circ\text{C}$,则横向拉伸的应力变小,宽度方向的收缩应力变小,且对瓶的追随性变差。通过实施控制以使横向拉伸温度变为 $T_g+40^\circ\text{C}$ 以下,可使宽度方向的收缩应力变大。进而,若薄膜的温度超过 $T_g+40^\circ\text{C}$,则存在横向拉伸的拉伸应力变小、宽度方向的厚度不均容易变大的倾向。通过实施控制以使横向拉伸温度变为 $T_g+40^\circ\text{C}$ 以下,则能够提高横向拉伸的应力,并使宽度方向的厚度不均变小。

[0092] 另一方面,若拉伸温度低于 $T_g+10^\circ\text{C}$,则向宽度方向的分子取向的程度变得过大,横向拉伸时容易断裂,且因薄膜的内部的空隙(void)增加而使薄膜的雾度变大,故不优选。

[0093] (6) 横向拉伸后的热处理(最终热处理)

[0094] 横向拉伸后的薄膜需要在拉幅机内用夹具夹持宽度方向的两端的状态、在 $T_g^\circ\text{C}$ 以上且 $T_g+50^\circ\text{C}$ 以下的温度下用1秒以上且9秒以下的时间进行最终的热处理。若热处理温度高于 $T_g+50^\circ\text{C}$,则柔性非晶变少,宽度方向的收缩率降低,98℃的热收缩率变得小于55%,不优选。另外,若热处理温度低于 $T_g^\circ\text{C}$,则无法向宽度方向充分地松弛,在常温下保管最终的产品时,经时的宽度方向的收缩(所谓自然收缩率)变大,不优选。另外,热处理时间越长越优选,但太长时设备变得庞大,因此优选设为9秒以下。

[0095] (7) 在长度方向上的松弛(relax)工序

[0096] 为了使柔性非晶增加且使长度方向的收缩率变小,优选使通过纵向拉伸而沿长度方向取向的分子进行热缓和(松弛)。若纵向拉伸后的薄膜的长度方向的残留收缩应力大,则存在如下缺点:横向拉伸后的薄膜长度方向的热收缩率变大,收缩加工性变差。在横向拉伸工序中进行热处理对降低薄膜长度方向的热收缩率是有效的,但仅仅利用热进行的松弛会使薄膜中的晶体变多,而不利于提高宽度方向的收缩率。

[0097] 因此,本发明人等进行了研究,结果发现:对于因拉伸、热处理而由柔性非晶变化为刚性非晶的物体(bulk),可通过松弛使其由刚性非晶变化为柔性非晶。因此,为了提高宽度方向的收缩率且降低长度方向的收缩率,有效的方法之一为沿长度方向拉伸后并在长度

方向上进行松弛。另外,已研究出如下方法:即使沿长度方向松弛,也可通过将一定程度的刚性非晶、晶体赋予长度方向的分子链,从而控制长度方向的直角撕裂强度和拉伸断裂强度。而且,发现通过以下所示的方法来使薄膜沿长度方向松弛(relax),能够进行控制。需要说明的是,在如下(i)~(iii)中,进行任意2个工序、或者进行全部3个工序是理想的。

[0098] 工序(i),将纵向拉伸后的薄膜在 T_g 以上且 $T_g+60^\circ\text{C}$ 以下的温度下进行加热,使用具有速度差的辊,以0.05秒以上且5秒以下的时间沿长度方向实施10%以上且50%以下的松弛。对于加热方法,温控辊、近红外线、远红外线、热风加热器等均可以使用。

[0099] 工序(ii),在中间热处理工序中,通过缩短对置的拉幅机内的夹持用夹具间的距离,以0.1秒以上且12秒以下的时间沿长度方向实施21%以上且40%以下的松弛。

[0100] 工序(iii),在最终热处理工序中,通过缩短对置的拉幅机内的夹持用夹具间的距离,以0.1秒以上且9秒以下的时间沿长度方向实施21%以上且40%以下的松弛。

[0101] 以下,对各工序进行说明。

[0102] (i)纵向拉伸后的松弛

[0103] 理想的是,将纵向拉伸后的薄膜在 T_g 以上且 $T_g+60^\circ\text{C}$ 以下的温度下进行加热,使用具有速度差的辊,以0.05秒以上且5.0秒以下的时间沿长度方向实施10%以上且50%以下的松弛。若温度低于 T_g ,则纵向拉伸后的薄膜未收缩而无法实施松弛,故不优选。另一方面,若高于 $T_g+60^\circ\text{C}$,则薄膜结晶化,透明性等变差,故不优选。松弛时的薄膜温度更优选为 $T_g+10^\circ\text{C}$ 以上且 $T_g+55^\circ\text{C}$ 以下、进一步优选为 $T_g+20^\circ\text{C}$ 以上且 $T_g+50^\circ\text{C}$ 以下。

[0104] 另外,进行纵向拉伸后的薄膜的长度方向的松弛的时间优选为0.05秒以上且5秒以下。若低于0.05秒,则松弛时间短,若不使温度高于 T_g 就会产生松弛不均,故不优选。另外,若松弛的时间长于5秒,则虽然能够在较低的温度下进行松弛,作为薄膜没有问题,但是设备变得庞大,因此优选适当调节温度和时间。松弛时间更优选为0.1秒以上且4.5秒以下、进一步优选为0.5秒以上且4秒以下。

[0105] 另外,若纵向拉伸后薄膜的长度方向的松弛率低于10%,则长度方向的分子取向的缓和无法充分进行,由刚性非晶变化为柔性非晶的变化量变少,不优选。另外,若纵向拉伸后薄膜的长度方向的松弛率大于50%,则长度方向的直角撕裂强度变大,拉伸断裂强度变小,故不优选。纵向拉伸后薄膜的松弛率更优选为15%以上且45%以下、进一步优选为20%以上且40%以下。

[0106] 作为使纵向拉伸后的薄膜松弛的方法,可以通过以下方法实施:将纵向拉伸后的薄膜用配置于辊间的加热装置(加热炉)进行加热,利用辊间的速度差来实施的方法;将纵向拉伸后的薄膜用配置于辊与横向拉伸机间的加热装置(加热炉)进行加热,使横向拉伸机的速度比辊慢的方法等。作为加热装置(加热炉),温控辊、近红外线加热器、远红外线加热器、热风加热器等均可以使用。

[0107] (ii)中间热处理工序中的松弛

[0108] 理想的是,在中间热处理工序中,通过缩短对置的拉幅机内的夹持用夹具间的距离,以0.1秒以上且12秒以下的时间沿长度方向实施21%以上且40%以下的松弛。若松弛率低于21%,则长度方向的分子取向的缓和无法充分进行,由刚性非晶变化为柔性非晶的变化量变少,不优选。另外,若松弛率大于40%,则长度方向的直角撕裂强度变大,且拉伸断裂强度变小,故不优选。松弛率更优选为22%以上、更优选为38%以下、进一步优选为36%以

下。

[0109] 另外,中间热处理工序中进行长度方向的松弛的时间优选为0.1秒以上且12秒以下。若低于0.1秒,则松弛时间变短,若不使温度高于 $T_g+40^{\circ}\text{C}$ 就会产生松弛不均,故不优选。另外,若松弛时间长于12秒,则作为薄膜没有问题,但是设备变得庞大,因此优选适当调节温度和时间。松弛时间更优选为0.3秒以上且11秒以下、进一步优选为0.5秒以上且10秒以下。

[0110] (iii) 最终热处理工序中的松弛

[0111] 理想的是,在最终热处理工序中,通过缩短对置的拉幅机内的夹持用夹具间的距离,以0.1秒以上且9秒以下的时间沿长度方向实施21%以上且40%以下的松弛。若松弛率低于21%,则长度方向的分子取向的缓和无法充分进行,由刚性非晶变化为柔性非晶的变化量变少,不优选。另外,若松弛率大于40%,则长度方向的直角撕裂强度变大,且拉伸断裂强度变小,故不优选。松弛率更优选为22%以上、更优选为38%以下、进一步优选为36%以下。

[0112] 另外,最终热处理工序中进行长度方向的松弛的时间优选为0.1秒以上且9秒以下。若低于0.1秒,则松弛时间变短,若不使温度高于 T_g 就会产生松弛不均,故不优选。另外,若松弛时间长于9秒,则作为薄膜没有问题,但是设备变得庞大,因此优选适当调节温度和时间。松弛时间更优选为0.3秒以上且8秒以下、进一步优选为0.5秒以上且7秒以下。

[0113] 本发明的包装体是将由本发明的热收缩性聚酯系薄膜得到的具有打孔线或切口的标签被覆于包装对象物的至少外周的一部分并使其热收缩而形成的。作为包装对象物,以饮料用的PET瓶为代表,可以举出:各种瓶、罐、点心、盒饭等的塑料容器、纸制的箱等。需要说明的是,通常使由热收缩性聚酯系薄膜得到的标签热收缩而被覆于这些包装对象物上时,使该标签热收缩约5~70%左右而密合于包装体上。需要说明的是,对于被覆于包装对象物的标签,可以施加印刷,也可以不施加印刷。

[0114] 作为制作标签的方法,在长方形状的薄膜的单面的距离端部稍稍内侧,涂布有机溶剂,并立即将薄膜卷成圆筒使端部重叠并粘接而形成标签状;或者在卷绕成卷状的薄膜的单面的距离端部稍稍内侧,涂布有机溶剂,并立即将薄膜卷成圆筒使端部重叠并粘接,然后对形成的管状体进行切割,制成标签状。作为粘接用的有机溶剂,优选1,3-二氧戊环或四氢呋喃等环状醚类。此外,可以使用苯、甲苯、二甲苯、三甲苯等芳香族烃、二氯甲烷、氯仿等卤代烃、苯酚等酚类、或者它们的混合物。

[0115] 本申请要求基于2014年4月1日申请的日本专利申请第2014-075842号和2015年1月15日申请的日本专利申请第2015-005593号的优先权的权益。2014年4月1日申请的日本专利申请第2014-075842号和2015年1月15日申请的日本专利申请第2015-005593号的说明书的全部内容作为参考引入本申请。

[0116] 实施例

[0117] 以下,使用实施例及比较例具体地说明本发明,但本发明并不受这些实施例的方案的任何限定,在不超出本发明的主旨的范围内可以进行适当变更。需要说明的是,以下示出薄膜的评价方法。

[0118] [热收缩率(热水热收缩率)]

[0119] 将薄膜裁切成 $10\text{cm}\times 10\text{cm}$ 的正方形,在 $98^{\circ}\text{C}\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ 的热水中以无载荷状态浸渍

10秒而使其热收缩后,在 $25^{\circ}\text{C}\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ 的水中浸渍10秒,从水中取出并测定薄膜的纵向尺寸和横向尺寸,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。

[0120] 热收缩率 = $\{(\text{收缩前的长度} - \text{收缩后的长度}) / \text{收缩前的长度}\} \times 100(\%) \cdots$ 式(1)

[0121] [T_g前后的比热容差 ΔC_p]

[0122] 使用温度调制差示扫描量热仪(TM DSC)“Q100”(TA instruments公司制),将薄膜在密闭式铝盘内称量10mg,以Heat-only mode、在平均升温速度 $1^{\circ}\text{C}/\text{分钟}$ 、调制周期40秒下得到可逆热流。将得到的可逆热流的T_g前后的值的差作为比热容差 ΔC_p 。

[0123] [收缩应力]

[0124] 由热收缩性薄膜切取主收缩方向的长度为200mm、宽度为20mm的样品,使用Toyo Baldwin Co.,Ltd.制造(现名ORIENTEC Co.,Ltd.)的带加热炉的强伸度测定仪(Tensilon (ORIENTEC Co.,Ltd.的注册商标))进行测定。加热炉预先加热至 90°C ,卡盘间距离设为100mm。暂时停止加热炉的送风,并打开加热炉的门,将样品安装于卡盘,然后迅速地关闭加热炉的门,再打开送风。对收缩应力30秒以上测定,求出30秒后的收缩应力(MPa),将测定中的最大值作为最大收缩应力(MPa)。另外,将30秒后的收缩应力相对于最大收缩应力的比率(百分率)作为应力比(%)。

[0125] [拉伸断裂强度]

[0126] 制作测定方向(薄膜长度方向)为140mm、与测定方向正交的方向(薄膜宽度方向)为20mm的长条状的试验片。使用万能拉伸试验机“DSS-100”(株式会社岛津制作所制造),用卡盘以每侧20mm夹持试验片的两端(卡盘间距离100mm),在气氛温度 23°C 、拉伸速度 $200\text{mm}/\text{分钟}$ 的条件下进行拉伸试验,将拉伸断裂时的强度(应力)作为拉伸断裂强度。

[0127] [直角撕裂强度]

[0128] 将薄膜在预先松弛了的状态下安装于具有规定长度的矩形状的框架(即用框架夹持薄膜的两端)。然后,使其在 80°C 的热水中浸渍约5秒,直至松弛的薄膜在框架内成为紧张状态(直至不再松弛),由此使薄膜沿宽度方向收缩10%。根据JIS-K-7128-3,由该收缩10%后的薄膜切取图2所示形状的试验片。另外,图2中,长度单位为mm,R表示半径。需要说明的是,切取试验片时,使薄膜长度方向成为撕裂方向。接着,用万能拉伸试验机(株式会社岛津制作所制造的“Autograph”)握住试验片的两端(宽度方向),在拉伸速度 $200\text{mm}/\text{分钟}$ 的条件下进行拉伸试验,测定薄膜沿长度方向完全撕裂时的最大载荷。将该最大载荷除以薄膜的厚度,计算出每单位厚度的直角撕裂强度。

[0129] [标签的收缩应变]

[0130] 通过将热收缩性薄膜的两个端部用二氧戊环粘接,制作圆筒状的标签(以热收缩性薄膜的主收缩方向为圆周方向的标签)。将标签覆盖在500ml的方型PET瓶(瓶身周长215mm、颈部的最小长度87mm)上,以5秒通过区域温度 90°C 的Fuji Astec Inc制造的蒸汽隧道(型号;SH-1500-L)内,由此使标签热收缩并装贴于瓶。需要说明的是,在装贴时,以颈部的周长103mm(标签高度170mm的位置)的部分成为标签的一端的方式进行调节。作为收缩后的加工性的评价,使用测量仪器(gauge)对装贴的标签上部的360度方向的应变进行测定,求出应变的最大值。按照以下基准进行评价。标签上部收缩不足时,测定标签下部的应变。

[0131] ◎:最大应变低于2.0mm

[0132] ○:最大应变为2.0mm以上且低于3.0mm

[0133] ×:最大应变为3.0mm以上

[0134] [标签高度]

[0135] 在与上述标签收缩应变的条件相同的条件下,使标签(高度170mm)装贴于PET瓶。测定标签的高度,按照以下基准进行评价。

[0136] ◎:标签高度为169mm以上

[0137] ○:标签高度为167mm以上且低于169mm

[0138] ×:标签高度低于167mm

[0139] [标签收缩不足]

[0140] 在与上述标签的收缩应变的条件相同的条件下,使标签装贴于PET瓶。按照以下基准对标签收缩状态进行评价。

[0141] ◎:装贴后的标签与PET瓶之间无松弛,标签收缩直至瓶上部为止。

[0142] ○:标签与PET瓶的颈部之间因收缩不足而有松弛(在标签高度方向低于1mm)。

[0143] ×:标签与PET瓶的颈部之间因收缩不足而有松弛(在标签高度方向为1mm以上)。

[0144] [标签的褶皱]

[0145] 在与上述标签的收缩应变的条件相同的条件下,使标签装贴于PET瓶,按照以下基准对褶皱的产生状态进行评价。

[0146] ◎:大小2mm以上的褶皱数为零。

[0147] ○:大小2mm以上的褶皱数为1个以上且2个以下。

[0148] ×:大小2mm以上的褶皱数为3个以上。

[0149] [打孔线启封性]

[0150] 在与上述标签的收缩应变的条件相同的条件下,将预先在与主收缩方向正交的方向上设有打孔线的标签装贴于PET瓶。其中,打孔线通过以1mm间隔设置长度1mm的孔而形成,在标签的纵向(高度方向)上以宽度22mm、长度185mm设置2条。然后,在该瓶中填充500ml水,冷藏于5℃,将刚刚从冰箱取出后的瓶的标签的打孔线用指尖撕裂,计数能够在纵向上未沿打孔线整齐地撕裂、无法将标签从瓶上去除的条数,算出相对于全部样品50条的打孔线启封不良率(%)。如果打孔线启封不良率为20%以下,则实用上是合格的。

[0151] <聚酯原料的制备>

[0152] 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,投入作为二元酸成分的对苯二甲酸二甲酯(DMT)100摩尔%、作为二元醇成分的乙二醇(EG)100摩尔%,以使乙二醇以摩尔比计达到对苯二甲酸二甲酯的2.2倍,并使用作为酯交换催化剂的乙酸锌0.05摩尔%(相对于酸成分),一边将生成的甲醇馏出到体系外一边进行酯交换反应。然后,添加三氧化铋0.025摩尔%(相对于酸成分)作为缩聚催化剂,在280℃、26.6Pa(0.2托(torr))的减压条件下进行缩聚反应,得到特性粘度为0.70dl/g的聚酯(A)。该聚酯为聚对苯二甲酸乙二醇酯。需要说明的是,在制造上述聚酯(A)时,以相对于聚酯为8000ppm的比例添加作为润滑剂的SiO₂(Fuji Silysia Chemical Ltd.制造的SILYSIA 266)。另外,通过与上述相同的方法,合成表1中示出的聚酯(A、B、C、D、E、F)。需要说明的是,表中,IPA为间苯二甲酸、NPG为新戊二醇、CHDM为1,4-环己烷二甲醇、BD为1,4-丁二醇。聚酯A、B、C、D、E、F的特性粘度分别为0.70dl/g、0.70dl/g、0.73dl/g、0.73dl/g、0.70dl/g、0.80dl/g。需要说明的

是,各聚酯适当制成片状。

[0153] 将实施例、比较例中使用的聚酯原料的组成、实施例、比较例中的薄膜得树脂组成与制造条件分别示于表1、表2。

[0154] [表1]

	聚酯的原料组成 (摩尔%)										润滑剂 添加量 (ppm)
	二元酸成分					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				

[0156] [表2]

[0157]

树脂组成	非晶成分量 (mol%)	原料的 Tg (°C)	纵向拉伸		长度方向的松弛工序			中间热处理工序		中间区域的有无	冷却工序的温度 (°C)	横向拉伸工序		
			温度 (°C)	倍率	加热温度 (°C)	纵向拉伸后松弛率 (%)	中间热处理工序中的松弛率 (%)	最终热处理工序中的松弛率 (%)	温度 (°C)			时间 (秒)	拉伸温度 (°C)	倍率
实施例1	24	67	78	4	95	30	28.6	0	123	8	有	95	5	98
实施例2	24	67	78	4	95	30	28.6	0	123	8	有	95	5	98
实施例3	22	67	78	4	105	30	28.6	0	123	8	有	95	5	98
实施例4	24	67	78	4	105	30	0	28.6	123	8	有	95	5	98
实施例5	27	71	78	4	105	40	0	33.3	118	8	有	95	5	98
实施例6	27	71	78	4	105	40	0	33.3	118	8	有	95	6	98
实施例7	18	67	78	4	105	30	28.6	0	123	8	有	95	5	98
实施例8	24	75	80	4.5	100	15	24.7	21.9	120	10	有	95	7	98
实施例9	24	67	78	4	50	0	30	28.6	123	8	有	95	5	98
比较例1	24	67	无纵向拉伸											
比较例2	24	67	78	4	95	20	0	12.5	140	8	有	100	5	80
比较例3	21	75	78	4	105	30	0	7.1	145	8	有	100	5	101
比较例4	18	67	78	4	105	0	0	0	123	8	有	95	5	98

[0158] 实施例1

[0159] 将上述的聚酯A、聚酯B、聚酯C和聚酯F以质量比5:5:80:10混合后投入到挤出机中。使该混合树脂在280°C下熔融后由T模头挤出，卷绕在表面温度冷却至30°C的旋转的金

属辊上来进行骤冷,得到厚度200 μm 的未拉伸薄膜。此时的未拉伸薄膜的牵引速度(金属辊的转速)为约20m/分钟。未拉伸薄膜的 T_g 为67 $^{\circ}\text{C}$ 。

[0160] 将得到的未拉伸薄膜向连续配置有多个辊组的纵向拉伸机引导,利用辊的转速差,在78 $^{\circ}\text{C}$ 下沿纵向拉伸4倍。

[0161] 将刚纵向拉伸后的薄膜通向加热炉。加热炉内预先用热风加热器进行加热,设定温度为95 $^{\circ}\text{C}$ 。利用加热炉的入口与出口的辊间的速度差,沿长度方向进行30%松弛处理。松弛处理时间为0.6秒。

[0162] 将松弛处理后的薄膜引导至横向拉伸机(拉幅机)中,并使其连续通过中间热处理区域、中间区域(自然冷却区域)、冷却区域(强制冷却区域)、横向拉伸区域、最终热处理区域。需要说明的是,在拉幅机的中间区域中,以在没有通过薄膜的状态下使长条状的纸片下垂时该纸片几乎完全沿铅直方向垂下的方式,隔断来自中间热处理区域的热风、来自冷却区域的冷却风。调整薄膜与遮蔽板的距离,以使薄膜行进时,伴随薄膜行进的随伴流的大部分被设置于中间热处理区域与中间区域之间的遮蔽板隔断。此外,调整薄膜与遮蔽板的距离,以使薄膜行进时,在中间区域与冷却区域的边界、伴随薄膜行进的随伴流的大部分被遮蔽板隔断。

[0163] 将引导至拉幅机的纵向拉伸后的实施了松弛的薄膜在中间热处理区域以123 $^{\circ}\text{C}$ 进行热处理8秒。此时,将长度方向的松弛率设为28.6%。接着,将该中间热处理后的薄膜引导至中间区域,使其通过中间区域(通过时间=约1秒)而自然冷却。接着,将自然冷却后的薄膜引导至冷却区域,吹送低温的风以积极地强制冷却直至薄膜的表面温度达到100 $^{\circ}\text{C}$,然后,在95 $^{\circ}\text{C}$ 下沿宽度方向(横向)拉伸5倍。

[0164] 将该横向拉伸后的薄膜引导至最终热处理区域,在最终热处理区域中,在98 $^{\circ}\text{C}$ 下进行热处理5秒。然后,进行冷却,裁切去除两个边缘部,以宽度500mm卷绕成卷状,由此连续地以规定长度制造厚度20 μm 的双轴拉伸薄膜。通过上述的方法评价所得到的薄膜的特性。将评价结果示于表3。另外,将通过温度调制DSC测定的可逆热流示于图1、将收缩应力曲线示于图3。

[0165] 实施例2

[0166] 将聚酯C变更为聚酯D,除此以外,通过与实施例1相同的方法制造厚度20 μm 的薄膜。未拉伸薄膜的 T_g 为67 $^{\circ}\text{C}$ 。将评价结果示于表3。

[0167] 实施例3

[0168] 将聚酯A、聚酯B、聚酯C、聚酯E和聚酯F以质量比5:5:60:20:10混合,以及将纵向拉伸后的加热炉的温度变更为105 $^{\circ}\text{C}$,除此以外,通过与实施例1相同的方法制造厚度20 μm 的薄膜。未拉伸薄膜的 T_g 为67 $^{\circ}\text{C}$ 。将评价结果示于表3。

[0169] 实施例4

[0170] 将聚酯A、聚酯B、聚酯C和聚酯F以质量比5:5:80:10混合,以及在中间热处理工序中未进行松弛,在最终热处理区域中进行28.6%的松弛,除此以外,通过与实施例3相同的方法制造厚度20 μm 的薄膜。未拉伸薄膜的 T_g 为67 $^{\circ}\text{C}$ 。将评价结果示于表3。

[0171] 实施例5

[0172] 将聚酯B、聚酯C和聚酯F以质量比5:90:5混合,以及将未拉伸薄膜的厚度设为160 μm ,将纵向拉伸后的松弛率设为40%,将中间热处理温度设为118 $^{\circ}\text{C}$,在最终热处理区域中进

行33.3%的松弛,除此以外,通过与实施例4相同的方法制造厚度20 μm 的薄膜。未拉伸薄膜的T_g为71 $^{\circ}\text{C}$ 。将评价结果示于表3。

[0173] 实施例6

[0174] 将未拉伸薄膜的厚度设为192 μm ,将横向拉伸倍率设为6倍,除此以外,通过与实施例5相同的方法制造厚度20 μm 的薄膜。将评价结果示于表3。

[0175] 实施例7

[0176] 将聚酯A、聚酯B、聚酯C和聚酯F以质量比5:25:60:10混合,除此以外,通过与实施例3相同的方法制造厚度20 μm 的薄膜。未拉伸薄膜的T_g为67 $^{\circ}\text{C}$ 。将评价结果示于表3。

[0177] 实施例8

[0178] 将聚酯A、聚酯B、聚酯C和聚酯E以质量比5:5:60:30混合,以及将未拉伸薄膜的厚度设为315 μm ,将纵向拉伸时的温度设为80 $^{\circ}\text{C}$,将倍率设为4.5倍,将纵向拉伸后的加热炉的温度设为100 $^{\circ}\text{C}$,将松弛率设为15%,将中间热处理工序的条件设为120 $^{\circ}\text{C}$ 、24.7%的松弛、10秒,将横向拉伸倍率设为7倍,将在最终热处理工序中的松弛率设为21.9%,除此以外,通过与实施例1相同的方法制造厚度20 μm 的薄膜。未拉伸薄膜的T_g为75 $^{\circ}\text{C}$ 。将评价结果示于表3。

[0179] 实施例9

[0180] 将在实施例1中的纵向拉伸后的加热炉温度由95 $^{\circ}\text{C}$ 变更为50 $^{\circ}\text{C}$,将加热炉中的长度方向的松弛率由30%变更为0%(即,未进行松弛)。另外,将在中间热处理工序中的松弛率由28.6%变更为30%,将在最终热处理工序中的松弛率由0%变更为28.6%。除了变更这些条件以外,通过与实施例1相同的方法,制造厚度20 μm 的薄膜。将评价结果示于表3。

[0181] 比较例1

[0182] 将未拉伸薄膜的厚度设为100 μm ,未进行纵向拉伸与沿长度方向的松弛,将中间热处理区域的温度设为100 $^{\circ}\text{C}$,将横向拉伸温度设为70 $^{\circ}\text{C}$,将最终热处理温度变更为80 $^{\circ}\text{C}$,除此以外,通过与实施例1相同的方法制造厚度20 μm 的薄膜。将评价结果示于表3。该薄膜的应力比小、最大收缩应力与30秒后的收缩应力的差较大(参见图3)。

[0183] 比较例2

[0184] 将未拉伸薄膜的厚度设为224 μm ,将纵向拉伸后在加热炉中的沿长度方向的松弛率设为20%,在中间热处理工序中未进行松弛,将中间热处理区域的温度设为140 $^{\circ}\text{C}$,将横向拉伸倍率设为4倍,将在最终热处理区域中的松弛率设为12.5%,除此以外,通过与实施例1相同的方法制造厚度20 μm 的薄膜。将评价结果示于表3。

[0185] 比较例3

[0186] 将聚酯A、聚酯B和聚酯C以质量比5:25:70混合,以及将未拉伸薄膜的厚度设为260 μm ,将中间热处理区域的温度设为145 $^{\circ}\text{C}$,在中间热处理工序中未进行松弛,将横向拉伸温度设为100 $^{\circ}\text{C}$,将最终热处理温度设为101 $^{\circ}\text{C}$,将在最终热处理工序中的松弛率变更为7.1%,除此以外,通过与实施例3相同的方法制造厚度20 μm 的薄膜。未拉伸薄膜的T_g为75 $^{\circ}\text{C}$ 。将评价结果示于表3。

[0187] 比较例4

[0188] 将实施例7中的未拉伸薄膜的厚度设为100 μm ,将纵向拉伸后在加热炉中的松弛率由30%变更为0%,将在中间热处理工序中的松弛率由28.6%变更为0%,除此以外,通过与

实施例7相同的方法制造厚度20 μm 的薄膜。将评价结果示于表3。

[0189] [表3]

薄膜与标签的特性评价结果

厚度 (μm)	热收缩率(%) 98 $^{\circ}\text{C}$		T _g 前后的 比热容差 (J/(g $\cdot^{\circ}\text{C}$))	宽度方向的收 缩应力(MPa)		应力比 (%)	直角撕裂 强度 (N/mm)	拉伸断裂 强度 (MPa) 长度方向	标签 收缩 应变	标签 收缩 不足	标签 褶皱	标签 高度	打孔线 启封 不良率 (%)
	长度 方向	宽度 方向		最大 应力	30秒后 应力								
实施例1	3	70	0.31	7.3	7	96	280	145	◎	◎	◎	◎	14
实施例2	0	72	0.36	4.3	4	93	280	140	◎	◎	◎	◎	14
实施例3	0	75	0.41	5.5	5.3	96	280	140	◎	◎	◎	◎	14
实施例4	4	69	0.25	7.7	7.4	96	280	145	◎	◎	◎	◎	14
实施例5	-4	77	0.46	5.8	5.4	93	330	110	◎	◎	◎	◎	18
实施例6	-1	81	0.50	10.2	10	98	350	110	◎	◎	◎	◎	20
实施例7	8	65	0.11	13.5	13	97	280	130	○	○	○	○	18
实施例8	0	83	0.53	9.9	8.7	98	340	115	◎	◎	◎	◎	18
实施例9	4	66	0.26	7.5	7.2	96	280	148	◎	◎	◎	◎	14
比较例1	1	72	0.48	7.7	4	52	430	60	×	◎	×	◎	44
比较例2	8	54	0.09	10	9.8	98	250	170	◎	×	◎	○	10
比较例3	20	13	0.06	18.2	18	99	260	150	×	×	◎	×	12
比较例4	20	25	0.09	17.5	17	97	205	197	×	×	×	×	6

[0191] 产业上的可利用性

[0192] 本发明的热收缩性聚酯系薄膜具有高热收缩率,具有如上所述的优异特性,因此可以适用于瓶等的标签用途。使用本发明的热收缩性聚酯系薄膜作为标签而得到的瓶等包装体具有良好的外观。

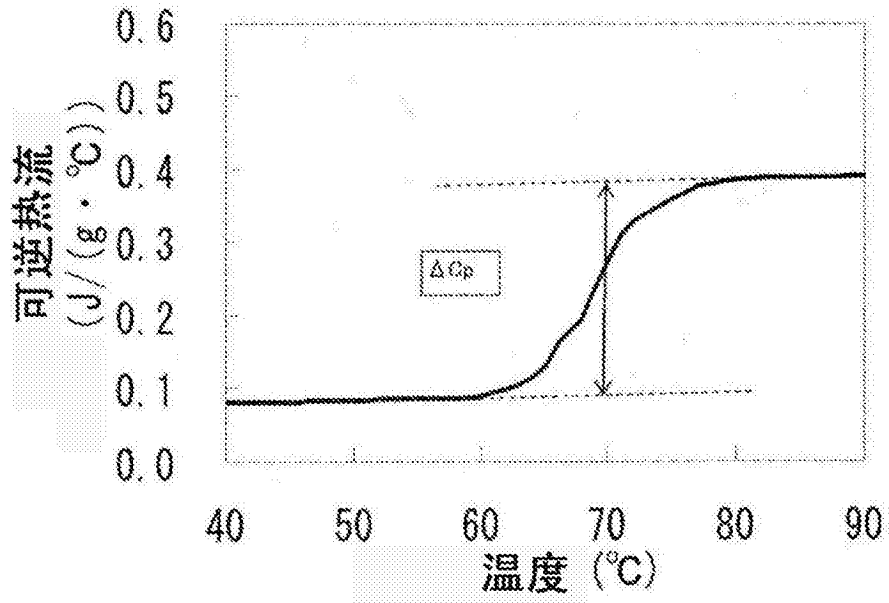


图1

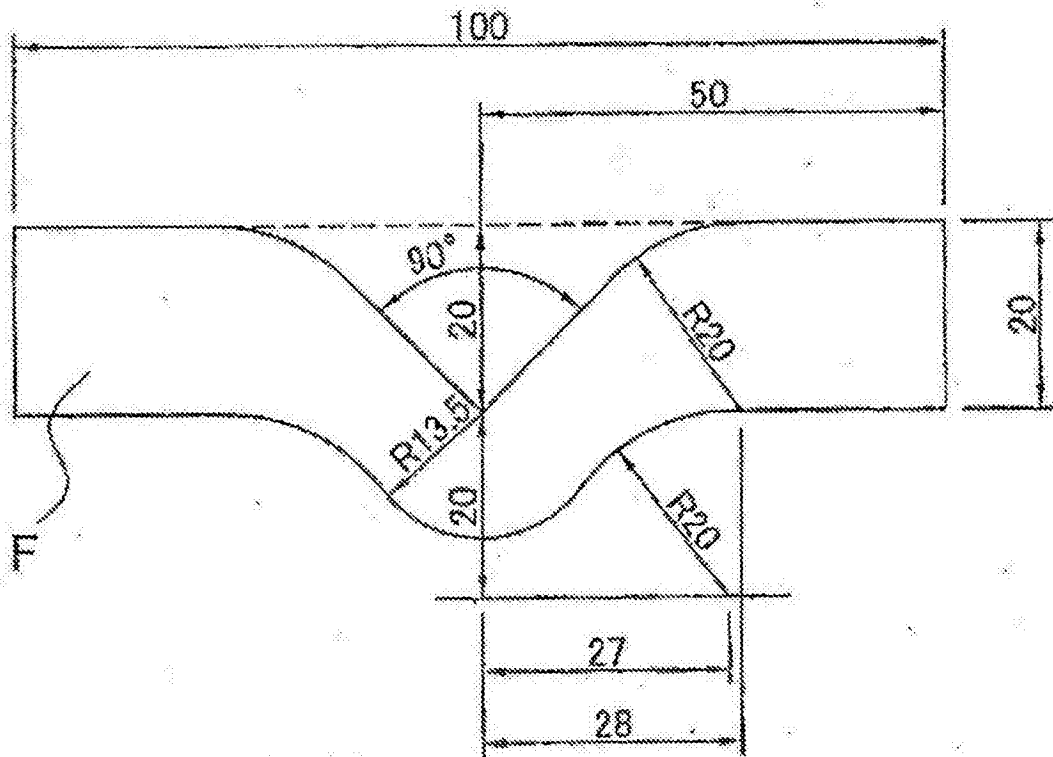


图2

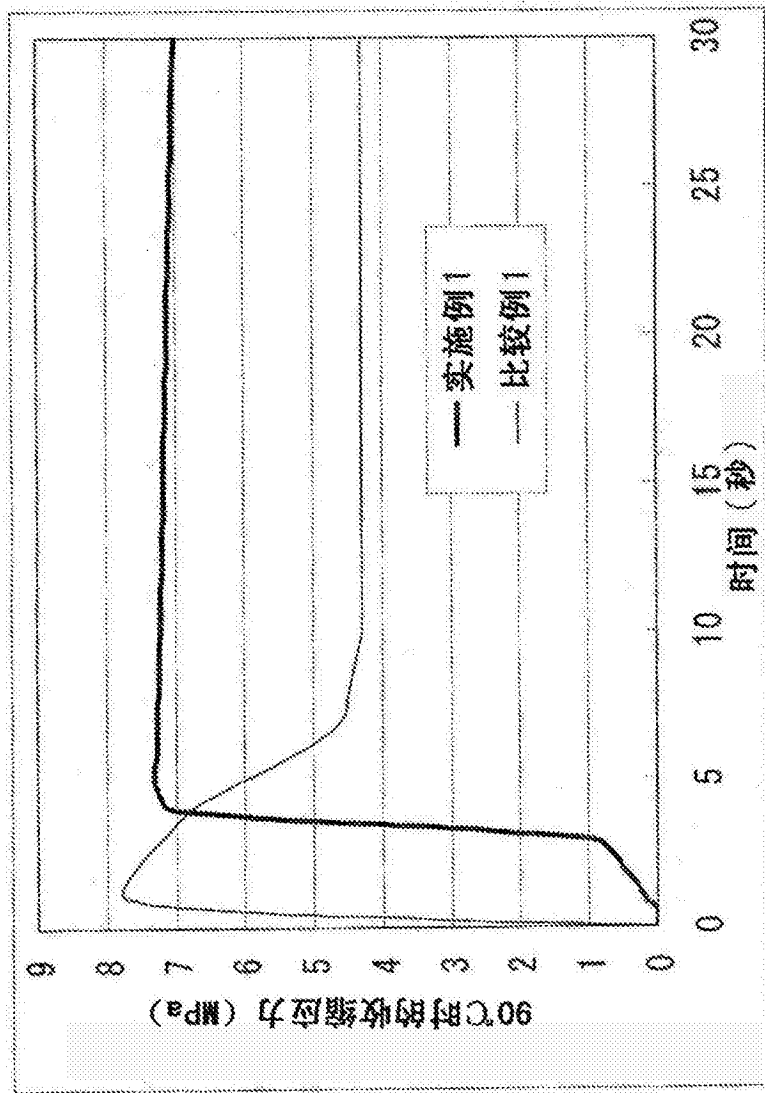


图3