(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 117440982 A
(43)申请公布日 2024.01.23

(21)申请号 202280040846.0
(22)申请日 2022.06.22
(30)优先权数据
2021-141812 2021.08.31 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2023.12.07
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2022/024981 2022.06.22
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2023/032429 JA 2023.03.09
(71)申请人 日本他喜龙希爱株式会社
地址 日本大阪府
(72)发明人 入船达也 金子琢磨 勘坂裕一郎 弓削秀太
(74)专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227
专利代理师 金世煜
(51)Int.Cl.
C08J 5/18(2006.01)
B29C 61/06(2006.01)

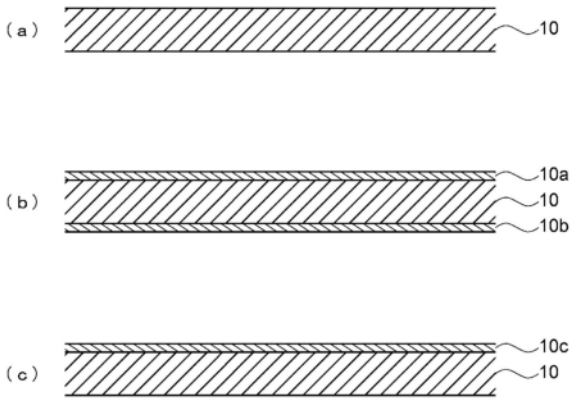
权利要求书1页 说明书25页 附图11页

(54)发明名称

聚酯系热收缩膜

(57)摘要

本发明提供一种聚酯系热收缩膜,能够有效地抑制回收利用时的粘连现象。本发明的聚酯系热收缩膜是来自作为结晶性不同的多种聚酯树脂的第1聚酯树脂和第2聚酯树脂的聚酯系热收缩膜,满足下述特性(A)~(E)。(A)、(B)第1聚酯树脂包含对苯二甲酸,乙二醇的反应量在50摩尔%以上且小于90摩尔%的范围,第2聚酯树脂包含对苯二甲酸,乙二醇的反应量为90摩尔%以上。(C)和(D)在进行规定的等温结晶化测定的情况下,包括冷却工序时间在内的从开始时起12分钟以内出现放热峰,放热峰的热量为5~35J/g。(E)以规定条件测定的主收缩方向的热收缩率为20%~60%。



CN 117440982 A

1.一种聚酯系热收缩膜,其特征在于,是来自多元羧酸与多元醇的反应产物、即作为结晶性不同的多种聚酯树脂的第1聚酯树脂和第2聚酯树脂的聚酯系热收缩膜,满足下述特性(A)～(E),

(A)所述第1聚酯树脂为所述多元羧酸至少包含对苯二甲酸,将所述多元醇的整体量设为100摩尔%时,乙二醇的反应量为50摩尔%以上且小于90摩尔%的范围的非晶性聚酯树脂,

(B)所述第2聚酯树脂为所述多元羧酸至少包含对苯二甲酸,将所述多元醇的整体量设为100摩尔%时,乙二醇的反应量为90摩尔%以上的结晶性聚酯树脂,

(C)是在利用DSC进行包括一定温度下的冷却工序在内的150℃时的等温结晶化测定的情况下,包括冷却工序时间在内的从开始时起12分钟以内出现放热峰的聚酯系热收缩膜,

(D)是在利用DSC进行包括一定温度下的冷却工序在内的150℃时的等温结晶化测定的情况下,相当于所得到的放热峰面积的热量在5～35J/g的范围内的聚酯系热收缩膜,

(E)是以在80℃的温水中浸渍10秒的热收缩条件测定的主收缩方向的热收缩率在20%～60%的范围内的聚酯系热收缩膜。

2.根据权利要求1所述的聚酯系热收缩膜,其特征在于,所述第1聚酯树脂/第2聚酯树脂的重量基准的混合比例为20/80～80/20的范围内的值。

3.根据权利要求1或2所述的聚酯系热收缩膜,其特征在于,所述第1聚酯树脂为如下非晶性聚酯树脂:至少包含1,4—环己烷二甲醇,且在将多元醇的整体量设为100摩尔%时,该1,4—环己烷二甲醇的反应量在1摩尔%以上且小于35摩尔%的范围内。

4.根据权利要求1～3中任一项所述的聚酯系热收缩膜,其特征在于,所述第2聚酯树脂为如下结晶性聚酯树脂:单独包含乙二醇或者包含乙二醇和二乙二醇这两者,在包含该乙二醇和二乙二醇这两者的情况下,将所述多元醇的整体量设为100摩尔%时,乙二醇的反应量为90摩尔%以上,并且二乙二醇的反应量在1～10摩尔%的范围内。

5.根据权利要求1～4中任一项所述的聚酯系热收缩膜,其特征在于,所述第2聚酯树脂为均聚酯树脂和消费后回收聚酯树脂、或者任一者。

6.根据权利要求1～5中任一项所述的聚酯系热收缩膜,其特征在于,将所述第1聚酯树脂和所述第2聚酯树脂的合计量设为100重量份时,在0.01～5重量份的范围内含有润滑剂。

7.根据权利要求1～6中任一项所述的聚酯系热收缩膜,其特征在于,进一步满足下述特性(F),

(F)以在80℃的温水中浸渍10秒的热收缩条件测定的与主收缩方向正交的方向的热收缩率为—3～10%的范围内的值。

8.根据权利要求1～7中任一项所述的聚酯系热收缩膜,其特征在于,进一步满足下述特性(G),

(G)以80℃、10秒的热收缩条件测定的主收缩方向的热收缩应力为8MPa以下。

聚酯系热收缩膜

技术领域

[0001] 本发明涉及一种聚酯系热收缩膜(有时简称为聚酯热收缩膜或热收缩膜)。

[0002] 更详细而言,涉及一种在维持对PET瓶的优异的安装性的状态下有效且定量地抑制回收利用时的粘连现象的聚酯系热收缩膜。

背景技术

[0003] 以往,作为饮料用保存容器、洗涤剂用保存容器等,多采用聚乙烯树脂(HDPE)制瓶、聚酯树脂(PET)制瓶(以下,有时简称为PET瓶)。

[0004] 特别是作为饮料用保存容器,从轻量性、耐久性优异,便利性非常高的方面出发,PET瓶已在世界上广泛普及。

[0005] 另一方面,这样的PET瓶在使用后被丢弃到河流中,其流出到海洋等而成为严重的环境问题。

[0006] 因此,为了解决这样的环境问题,正在积极进行提高这样的PET瓶的回收、回收利用技术的研究。

[0007] 另外,在PET瓶上,为了标记关于其名称、内容物的各种信息且提高装饰性等,在周围被覆有规定的显示标签。

[0008] 关于这点,以往,多采用将纸基材的标签作为显示标签用粘接剂进行贴附的方法,但近年来,将使用热收缩膜的显示标签对PET瓶进行整面包装成为主流。

[0009] 然而,在上述使用热收缩膜的整面包装的情况下,出于其密合结构等原因,在将PET瓶进行回收利用时,存在难以将使用热收缩膜的显示标签容易地分离的情况。

[0010] 因此,作为热收缩膜的材料,优选容易从PET瓶分离且不阻碍PET瓶的回收利用工序的材料。

[0011] 更具体而言,以往,多采用氯乙烯树脂(PVC)、聚苯乙烯树脂(PS)和改性聚酯(PETG)等。

[0012] 这里,饮料用保存容器等的主材料基本上为PET,由于其原材料近似,因此可以说能够使PETG膜作为热收缩膜与PET瓶一起熔融而回收利用的可能性高。

[0013] 然而,由于PETG基本上为非晶性,因此,作为热特性,基本上不具有熔点,或者仅具有放热量小的熔融峰,且在用热收缩膜包装的PET瓶的回收利用工序中,存在容易引起回收利用颗粒彼此互相粘着的粘连的问题。

[0014] 即,在使由热收缩膜包装的状态的PET瓶在回收利用工序中热熔融的情况下,发现如下问题:如图13(a)所示,作为粘连现象,起因于热收缩膜,来自包含热收缩膜的回收利用树脂的碎片彼此互相粘着而产生块,在配管的中途产生堵塞。

[0015] 因此,在通常情况下,在使包括热收缩膜在内的PET瓶熔融的情况下,发现如下问题:事实上难以在所得到的回收利用颗粒彼此不互相粘着的情况下使用造粒机如图13(b)所示有效且稳定地制作规定形状的回收利用颗粒。

[0016] 因此,提出了一种调整PETG膜的热特性,在差示扫描量热计(DSC)测定中具有规定

的熔融峰(熔点)的聚酯系热收缩膜(专利文献1和专利文献2)。

[0017] 上述专利文献1中公开的聚酯系热收缩膜的特征在于,为了提高PET瓶的回收利用性,减少非晶性聚酯树脂的配合量,例如,包含来自二醇成分和二羧酸成分的结晶性的共聚聚酯树脂,且在80℃的温水中浸渍10秒的热处理时,主收缩方向的热收缩率为30%以上,利用DSC测定的熔点为170℃以上。

[0018] 另外,专利文献2中公开的聚酯系热收缩膜还为了提高PET瓶的回收利用性,包含(1)可结晶化的聚酯5~95重量%和(2)非晶体聚酯组合物5~95重量%而构成。

[0019] 更具体而言,是(1)可结晶化的聚酯以对苯二甲酸为主成分,与其反应的多元醇包含规定量的乙二醇、以及新戊二醇、1,4—环己烷二甲醇和二乙二醇中的至少一种的结晶性聚酯系热收缩膜。

[0020] 另外,(2)非晶体聚酯组合物如下:二羧酸成分为对苯二甲酸残留物的约70~约100摩尔%,二醇成分为约40摩尔%以下的新戊二醇残基、约40摩尔%以下的1,4—环己烷二甲醇残留物,以及剩余部分为乙二醇、二乙二醇的残留物。

[0021] 现有技术文献

[0022] 专利文献

[0023] 专利文献1:日本特表2020—521823号公报(专利请求的范围等)

[0024] 专利文献2:WO2020/076749号(专利请求的范围等)

发明内容

[0025] 然而,在专利文献1、专利文献2中公开的聚酯系热收缩膜的情况下,由来自结晶性不同的多种聚酯树脂的聚酯系热收缩膜制成构成,并未有意对它们的混合比率等进行控制。

[0026] 此外,均没有对利用DSC进行等温结晶化测定时的出现放热峰的时间、相当于放热峰面积的热量有任何意图和控制。

[0027] 因此,发现如下问题:回收利用时产生的凝聚体的产生量发生偏差,无法有效且定量地控制粘连现象的问题。

[0028] 另一方面,专利文献1、专利文献2中的任一者均发现如下问题:为了进一步抑制粘连现象,提高聚酯系热收缩膜的结晶性而提高熔点时,难以调整热收缩率、热收缩应力,安装性明显降低。

[0029] 因此,以往采用如下方法:引入撕断线以使聚酯系热收缩膜容易取下,在将PET瓶回收利用时,采用手工作业预先除去安装的聚酯系热收缩膜。

[0030] 因此,本发明的发明人等鉴于上述课题而进行了深入研究,结果发现:通过在来自多种结晶性不同的聚酯树脂(至少第1聚酯树脂和第2聚酯树脂)的聚酯系热收缩膜中同时满足由规定温度下的等温结晶化产生的放热峰时间、放热峰面积、以及主收缩方向的热收缩率的诸特性,不仅可得到良好的安装性,而且能够有效且定量地抑制回收利用时的粘连现象。

[0031] 即,本发明的目的在于提供一种聚酯系热收缩膜,其在维持对PET瓶的优异的安装性的状态下,即便在将被覆有聚酯系热收缩膜的状态的PET瓶一起回收利用的情况下,也可分别平衡良好且定量地得到良好的安装性和优异的抗粘连性。

[0032] 根据本发明,提供一种聚酯系热收缩膜,其特征在于,是来自多元羧酸与多元醇的反应产物、即作为结晶性不同的多种聚酯树脂的第1聚酯树脂和第2聚酯树脂的聚酯系热收缩膜,满足下述特性(A)~(E),能够解决上述问题。

[0033] (A)第1聚酯树脂为多元羧酸至少包含对苯二甲酸,将多元醇的整体量设为100摩尔%时,乙二醇的反应量在50摩尔%以上且小于90摩尔%的范围的非晶性聚酯树脂。

[0034] (B)第2聚酯树脂为多元羧酸至少包含对苯二甲酸,将上述多元醇的整体量设为100摩尔%时,乙二醇的反应量为90摩尔%以上的结晶性聚酯树脂(以下,有时称为低结晶性聚酯树脂)。

[0035] (C)是在利用DSC进行包括一定温度下的冷却工序在内的150℃时的等温结晶化测定的情况下,包括冷却工序时间在内的从开始时起12分钟以内出现放热峰的聚酯系热收缩膜。

[0036] (D)是在利用DSC进行包括一定温度下的冷却工序在内的150℃时的等温结晶化测定的情况下,相当于放热峰面积的热量在5~35J/g的范围内的聚酯系热收缩膜。

[0037] (E)是以在80℃的温水中浸渍10秒的热收缩条件测定的主收缩方向的热收缩率在20%~60%的范围内的聚酯系热收缩膜。

[0038] 如此,通过在来自结晶性不同的规定的第1聚酯树脂(构成A)和第2聚酯树脂(构成B)的聚酯系热收缩膜中同时满足由等温结晶化产生的放热峰时间(构成C)、放热峰面积(构成D)、以及主收缩方向的热收缩率(构成E)的诸特性,能够在维持优异的安装性的状态下,在进行回收利用时有效且定量地抑制粘连现象。

[0039] 更具体而言,只要是满足构成(A)~(C)的聚酯系热收缩膜,能够制成分别平衡良好且定量地得到良好的安装性和优异的抗粘连性的聚酯系热收缩膜。

[0040] 另外,在构成本发明的聚酯系热收缩膜时,优选使第1聚酯树脂/第2聚酯树脂的重量基准的混合比例为20/80~80/20的范围内的值。

[0041] 通过如此将多种聚酯树脂的混合比例限制在规定范围,能够制成在维持对PET瓶的优异的安装性的状态下更有效且定量地抑制回收利用时的粘连现象的聚酯系热收缩膜。

[0042] 另外,在构成本发明的聚酯系热收缩膜时,第1聚酯树脂优选为如下非晶性聚酯树脂:至少包含1,4—环己烷二甲醇,且在将多元醇的整体量(反应量)设为100摩尔%时,该1,4—环己烷二甲醇的反应量在1摩尔%以上且小于35摩尔%的范围内。

[0043] 通过如此将作为第1聚酯树脂的聚合成分之一的多元醇的种类、含量限制在规定范围,能够更有效且定量地调整结晶性。

[0044] 因此,在第1聚酯树脂与第2聚酯树脂的规定关系下,良好的安装性与优异的抗粘连性的平衡变得良好,且能够定量地调整。

[0045] 另外,在构成本发明的聚酯系热收缩膜时,第2聚酯树脂优选为如下结晶性聚酯树脂:单独包含乙二醇或者包含乙二醇和二乙二醇这两者,在包含该乙二醇和二乙二醇这两者的情况下,将多元醇的整体量设为100摩尔%时,乙二醇的反应量为90摩尔%以上,并且二乙二醇的反应量在1~10摩尔%的范围内的。

[0046] 通过如此将作为第2聚酯树脂的聚合成分之一的多元醇的种类、反应量限制在规定范围,能够有效且定量地调整结晶部分的含有率。

[0047] 因此,在第1聚酯树脂与第2聚酯树脂的规定关系下,能够分别平衡良好且定量地

得到良好的安装性和优异的抗粘连性。

[0048] 另外,在构成本发明的聚酯系热收缩膜时,第2聚酯树脂优选均聚酯树脂和消费后回收聚酯树脂(有时称为PCRP)、或者任一者。

[0049] 通过如此限制第2聚酯树脂的种类,从而减少垃圾,有助于环境资源的再利用,并且廉价,在经济上也有利。

[0050] 因此,在第1聚酯树脂与第2聚酯树脂的规定关系下,能够平衡进一步良好且定量地得到良好的安装性和优异的抗粘连性。

[0051] 另外,在构成本发明的聚酯系热收缩膜时,将第1聚酯树脂和第2聚酯树脂的合计量设为100重量份时,优选使润滑剂的配合量为0.01～5重量份的范围内的值。

[0052] 通过如此配合润滑剂且限制其配合量,能够抑制对聚酯系热收缩膜的特性的影响,并且即便在制成长条卷状的情况下,也能够防止相接的聚酯系热收缩膜之间的熔接,进而,有时能够有助于进一步抑制回收利用时的粘连现象。

[0053] 另外,在构成本发明的聚酯系热收缩膜时,优选进一步满足下述特性(F)。

[0054] (F)以在80℃的温水中浸渍10秒的热收缩条件测定的与主收缩方向正交的方向的热收缩率为－3～10%的范围内的值。

[0055] 通过如此满足特性(F),从而不仅可得到适当的热收缩性且得到对PET瓶等的良好的安装性,而且进而能够有效且定量地抑制回收利用时的粘连现象。

[0056] 另外,在构成本发明的聚酯系热收缩膜时,优选进一步满足下述特性(G)。

[0057] (G)以在80℃的温水中浸渍10秒的热收缩条件测定的主收缩方向的热收缩应力为8MPa以下。

[0058] 通过如此满足特性(G),从而不仅可得到适当的热收缩应力且在不对PET瓶等造成损伤的情况下得到良好的安装性,而且进而能够有效且定量地抑制回收利用时的粘连现象。

附图说明

[0059] 图1(a)～(c)是用于分别对聚酯系热收缩膜的不同形态进行说明的图。

[0060] 图2(a)～(b)是分别用于对构成聚酯系热收缩膜的第1聚酯树脂/第2聚酯树脂的重量基准的混合比例与安装性的评价和抗粘连性的评价的关系进行说明的图。

[0061] 图3是用于对第1聚酯树脂/第2聚酯树脂的混合比例与热收缩应力的关系进行说明的图。

[0062] 图4是用于对第1聚酯树脂/第2聚酯树脂的混合比例与玻璃化转变温度的关系进行说明的图。

[0063] 图5是用于对第1聚酯树脂/第2聚酯树脂的混合比例与由等温结晶化产生的峰产生时间的关系进行说明的图。

[0064] 图6是用于对第1聚酯树脂/第2聚酯树脂的混合比例与在80℃的温水中浸渍10秒时的热收缩率的关系进行说明的图。

[0065] 图7是用于对等温结晶化时的峰产生时间与抗粘连性的评价的关系进行说明的图。

[0066] 图8(a)～(b)是分别用于对包括一定温度下的冷却工序在内进行等温结晶而成的

聚酯系热收缩膜(实施例1、比较例1)的DSC图进行说明的图。

[0067] 图9(a)～(b)是分别用于对聚酯系热收缩膜的相当于由等温结晶化产生的放热峰面积的热量与安装性的评价和抗粘连性的评价的关系进行说明的图。

[0068] 图10是用于对聚酯系热收缩膜的各热收缩温度与热收缩率的关系进行说明的图。

[0069] 图11(a)～(b)是分别用于对聚酯系热收缩膜的在80℃的温水中浸渍10秒的收缩条件下的热收缩率与安装性的评价和抗粘连性的评价的关系进行说明的图。

[0070] 图12是用于对由聚酯系热收缩膜被覆的PET瓶的回收利用工序进行说明的图。

[0071] 图13(a)是示出由以往的聚酯系热收缩膜被覆的PET瓶的回收利用工序中的产生粘连现象的状态的概略图,图13(b)是不产生粘连现象而在PET瓶的回收利用工序中得到的回收利用颗粒的概略图。

具体实施方式

[0072] [第1实施方式]

[0073] 如图1(a)～(c)所例示,第1实施方式提供一种聚酯系热收缩膜,其特征在于,是来自多元羧酸与多元醇的反应产物、即作为结晶性不同的多种聚酯树脂的第1聚酯树脂和第2聚酯树脂的聚酯系热收缩膜,满足下述特性(A)～(E),能够解决上述问题。

[0074] (A)第1聚酯树脂为多元羧酸至少包含对苯二甲酸,将多元醇的整体量设为100摩尔%时,乙二醇的反应量为50摩尔%以上且小于90摩尔%的范围的非晶性聚酯树脂。

[0075] (B)第2聚酯树脂为多元羧酸至少包含对苯二甲酸,将上述多元醇的整体量设为100摩尔%时,乙二醇的反应量为90摩尔%以上的结晶性聚酯树脂(有时称为低结晶性聚酯树脂)。

[0076] (C)是在利用DSC进行包括一定温度下的冷却工序在内的150℃时的等温结晶化测定的情况下,包括冷却工序时间在内的从开始时起12分钟以内出现放热峰的聚酯系热收缩膜。

[0077] (D)是在利用DSC进行包括一定温度下的冷却工序在内的150℃时的等温结晶化测定的情况下,相当于放热峰面积的热量在5～35J/g的范围内的聚酯系热收缩膜。

[0078] (E)是以在80℃的温水中浸渍10秒的热收缩条件测定的主收缩方向的热收缩率在20%～60%的范围内的聚酯系热收缩膜。

[0079] 以下,将第1实施方式的聚酯系热收缩膜分成各构成要件,适当地参照附图进行具体说明。

[0080] 1.第1聚酯树脂

[0081] (1)多元羧酸

[0082] 作为第1聚酯树脂的聚合成分(原料成分)之一即多元羧酸,只要是能够与多元醇反应而形成聚酯结构的化合物,就没有特别限制,例如,可举出己二酸、癸二酸、壬二酸等脂肪族二羧酸,对苯二甲酸、萘二甲酸、间苯二甲酸等芳香族二羧酸,1,4—环己烷二羧酸等脂环式二羧酸,或者它们的酯形成性衍生物等中的至少一种。

[0083] 特别是如果为对苯二甲酸,则与多元醇的反应性良好,且容易形成结晶性等聚酯结构,且比较廉价,在经济性上也有利,因而优选。

[0084] 因此,将所使用的多元羧酸的整体量设为100摩尔%时,优选使对苯二甲酸的反应

量为90摩尔%以上的值,更优选为95～100摩尔%的范围内的值。

[0085] (2)多元醇的种类

[0086] 另外,特征在于,作为属于第1聚酯树脂的聚合成分之一的多元醇(有时称为二醇成分),使用至少包含乙二醇的混合物。

[0087] 通过如此限制作为第1聚酯树脂的聚合成分之一的多元醇的种类,能够调整非晶性部分的比例,进而不仅可得到良好的安装性,而且在与第2聚酯树脂的关系下能够更有效地抑制粘连现象。

[0088] 另外,在制成包含规定量的乙二醇的混合物时,作为除乙二醇以外的多元醇,优选并用1,4—环己烷二甲醇等具有脂环结构的二醇、二乙二醇、丙二醇、丁二醇、新戊二醇、己二醇等脂肪族二醇、芳香族二醇等中的至少一种的其它多元醇。

[0089] 这是因为通过使用这样的多元醇,与多元羧酸适度反应,容易得到至少结晶性/非晶性得到控制的非晶性聚酯树脂。即,是因为通过使用不具有支链的直链状、或者具有支链的直链状的特定多元醇,能够进一步容易地将与多元羧酸反应而得到的聚酯树脂的熔点、热收缩率、热收缩应力等调整为规定范围内的值。

[0090] 因此,作为与乙二醇并用的其它多元醇,更优选为1,4—环己烷二甲醇和二乙二醇、或者任一者。

[0091] (3)多元醇的反应量

[0092] 另外,特征在于,在使用包含规定量的乙二醇的混合物时,至少使乙二醇的反应量为50摩尔%以上且小于90摩尔%的值。

[0093] 其原因是因为如果上述乙二醇的反应量小于50摩尔%,则有时产生熔融粘度高、流动性变差、不易成型等问题。

[0094] 另一方面,如果乙二醇的反应量为90摩尔%以上,则有时生成的结晶部分变得过多,所得到的聚酯系热收缩膜的安装性等特性明显降低。

[0095] 应予说明,对于包含乙二醇的各多元醇的反应量,实际上也可以根据各醇成分的残差量等来判断,可以简单地替代为各醇成分的投料量。

[0096] 另外,将包含规定量的乙二醇的混合物作为原料成分使用时,优选使1,4—环己烷二甲醇和二乙二醇、或任一者的反应量为1～35摩尔%的范围内的值。

[0097] 其原因在于,如果上述1,4—环己烷二甲醇等的反应量小于1摩尔%,则有时所生成的非晶性部分变少,相反而言,所生成的结晶部分变得过多,所得到的聚酯系热收缩膜的安装性等特性明显降低。

[0098] 另一方面,是因为如果上述1,4—环己烷二甲醇等的合计反应量超过35摩尔%,则有时产生熔融粘度高、流动性变差、不易成型等问题。另外,由于也有时结晶性、玻璃化转变温度、以及回收利用时的粘连现象的有效且定量的抑制变难。

[0099] 因此,更优选使上述1,4—环己烷二甲醇等的合计反应量为5摩尔%以上且小于30摩尔%的范围内的值,进一步优选为10～28摩尔%的范围内的值。

[0100] 而且,更优选在1,4—环己烷二甲醇和二乙二醇的合计反应量中使1,4—环己烷二甲醇和二乙二醇的摩尔比为9:1～1:9的范围内的值。

[0101] 此外,为了改变聚酯系热收缩膜的热特性、机械特性,也可以在不脱离本发明的目的的范围内单独使用其它二羧酸或羟基羧酸,或者混合使用2种以上的其它二羧酸或羟基

羧酸。

[0102] (4)非晶性

[0103] 第1聚酯树脂基本上为非晶性,作为该非晶性的标准,例如,可以通过在DSC测定中不出现规定的熔融峰,或者几乎检测不到放热量来判断。

[0104] 另外,也可以同样地在DSC测定中根据在规定温度范围出现表示玻璃化转变温度的比热的变化点来判断。

[0105] 进而,也可以根据依据JIS K 7112而测定的结晶度低来判断。

[0106] 即,可以通过JIS K 7112的密度梯度管法,使用硝酸钙水溶液来测定约3mm见方的样品的密度(d),且参照已知的聚对苯二甲酸乙二醇酯完全结晶的密度(dc)和聚对苯二甲酸乙二醇酯完全非结晶的密度(da)而算出聚酯树脂的结晶度,可以根据该结晶度对非晶性部分的比例具体地进行计算。

[0107] (5)玻璃化转变温度

[0108] 另外,优选使第1聚酯树脂的玻璃化转变温度为50~90℃的范围内的值。

[0109] 其原因是因为如果上述玻璃化转变温度小于50℃,则有时在将安装有聚酯系热收缩膜的PET瓶回收利用时的干燥工序中,使用聚酯系热收缩膜的显示标签容易表现出粘性,使作为回收利用片的碎片互相粘着,容易产生粘连现象。

[0110] 另一方面,是因为如果上述玻璃化转变温度超过90℃,则有时聚酯系热收缩膜的生坯片的挤出加工和拉伸加工所需的热量变得过高,加工本身变难,或者热收缩率的控制变难。

[0111] 因此,更有选使第1聚酯树脂的玻璃化转变温度为60~85℃的范围内的值,进一步优选为65~80℃的范围内的值。

[0112] 应予说明,第1聚酯树脂的玻璃化转变温度例如可以在DSC测定中通过以下的步骤进行测定(以下同样)。

[0113] 1)作为1st—Run,使第1聚酯树脂作为测定试样以10℃/分钟的加热速度从室温升温至300℃左右。

[0114] 2)接下来,以30℃/分钟左右急剧从300℃降温至室温。

[0115] 3)接下来,作为2nd—Run,以10℃/分钟的加热速度从室温升温至300℃左右。

[0116] 然后,可以取2nd—Run中得到的DSC图上出现的比热的变化点作为第1聚酯树脂的玻璃化转变温度。

[0117] (6)熔点

[0118] 另外,在第1聚酯树脂具有熔点的情况下,优选使该熔点为190~270℃的范围内的值。

[0119] 其原因是因为如果上述熔点小于190℃,则有时在将PET瓶等回收利用时的干燥工序中,使用聚酯系热收缩膜的显示标签会表现出粘性,使作为回收利用片的碎片互相粘着,容易产生粘连现象。

[0120] 另一方面,是因为如果上述熔点超过270℃,则有时聚酯系热收缩膜的生坯片的挤出加工和拉伸加工所需的热量变得过高,加工变难,或者热收缩率的控制变难,对PET瓶等的安装性明显降低。

[0121] 因此,在第1聚酯树脂具有熔点的情况下,更优选使该熔点为200~270℃的范围内

的值,进一步优选为210～270℃的范围内的值。

[0122] 应予说明,在第1聚酯树脂具有熔点的情况下,例如,可以确定为在使用DSC而得到的曲线中作为吸热反应而显示的熔融热的峰值温度(Tm)。

[0123] (7)特性粘度

[0124] 另外,优选使第1聚酯树脂的特性粘度(IV值)为0.6～0.85dL/g的范围内的值。

[0125] 其原因是因为如果上述特性粘度为小于0.6dL/g的值,则有时熔融粘度过低,在挤出成型性上产生问题,或者进而在回收利用中得不到良好的抗粘连性。

[0126] 另一方面,是因为如果上述特性粘度为超过0.85dL/g的值,则有时熔融粘度过高,反而在挤出成型性上产生问题,或者进而得不到良好的安装性。

[0127] 因此,更优选使上述特性粘度为0.65～0.83dL/g的范围内的值,进一步优选为0.7～0.8dL/g的范围内的值。

[0128] 应予说明,聚酯树脂的特性粘度可以依据JIS K 7390进行测定(以下同样)。

[0129] 即,更具体而言,上述特性粘度(IV值)在苯酚/1,1,2,2—四氯乙烷(重量比＝1/1)的混合溶剂中以温度30℃使用乌氏粘度计进行测定。

[0130] (8)添加剂

[0131] 另外,也优选在第1聚酯树脂中根据需要以规定量(例如,整体量的0.01～10重量份的比例)配合抗氧化剂、耐候稳定剂、抗静电剂、防雾剂、金属皂、蜡、防霉剂、抗菌剂、成核剂、阻燃剂、润滑剂(滑爽剂)等各种添加剂。

[0132] 而且,添加剂的添加方法没有特别限定,可以使用公知的方法。

[0133] 另外,为了提高膜表面的滑动性,优选含有碳酸钙系粒子、二氧化硅系粒子、玻璃系粒子等无机系润滑剂。

[0134] 进而,对于作为添加剂之一的润滑剂而言,种类没有特别限定,可以单独使用或混合使用通常在膜中使用的无机系润滑剂、有机系润滑剂。

[0135] 更具体而言,作为无机系润滑剂,例如,可举出由碳酸钙系粒子、二氧化硅系粒子、玻璃系粒子、沸石、滑石、高岭土等构成的微粒。

[0136] 另外,作为有机系润滑剂,例如,可举出由交联聚甲基丙烯酸甲酯、交联聚苯乙烯、硅酮橡胶、硅酮系共聚物、聚酰胺、具有三嗪环的缩合树脂等构成的微粒,其中,优选由硅酮橡胶和硅酮系共聚物构成的微粒。

[0137] 2.第2聚酯树脂

[0138] (1)多元羧酸

[0139] 作为第2聚酯树脂的聚合成分(原料成分)之一即多元羧酸,其特征在于,只要是能够与多元醇反应而形成聚酯结构的化合物,就没有特别限制,但至少包含对苯二甲酸。

[0140] 如此如果为对苯二甲酸,则与多元醇反应性良好,容易形成结晶性的聚酯结构,且比较廉价,在经济性上也有利。

[0141] 因此,将所使用的多元羧酸的整体量设为100摩尔%时,优选使对苯二甲酸的反应量为90摩尔%以上的值,更优选为95～100摩尔%的范围内的值。

[0142] 另外,为了改变聚酯系热收缩膜的热特性、机械特性,也优选在不脱离本发明的目的的范围包含规定量的己二酸、癸二酸、壬二酸等脂肪族二羧酸、萘二甲酸、间苯二甲酸等芳香族二羧酸、1,4—环己烷二羧酸等脂环式二羧酸、或者它们的酯形成性衍生物等中的至

少一种作为除对苯二甲酸以外的多元羧酸。

[0143] 特别是,如果除对苯二甲酸以外的多元羧酸为间苯二甲酸,则容易与对苯二甲酸均匀地混合,使聚酯系热收缩膜的透明性、热收缩率增大,进而能够更有效且定量地抑制回收利用时的粘连现象。

[0144] (2)多元醇的种类

[0145] 另外,特征在于,作为属于第2聚酯树脂的聚合成分之一的多元醇(有时称为二醇成分),至少使用乙二醇。

[0146] 通过如此限制多元醇的种类,能够将结晶性调整到期望范围,进而,在与第1聚酯树脂的关系下更有效且定量地抑制粘连现象。

[0147] 另外,作为除乙二醇以外的其它多元醇,也优选配合二乙二醇、丙二醇、丁二醇、新戊二醇、己二醇等脂肪族二醇、或者与1,4—环己烷二甲醇不同的脂环式二醇、芳香族二醇等中的至少一种。

[0148] 这是因为通过使用这样的多元醇,与多元羧酸适度反应,容易得到至少结晶性/非晶性得到控制的低结晶性聚酯树脂。

[0149] 特别是,作为其它多元醇,更优选选择二乙二醇或新戊二醇,形成乙二醇与二乙二醇的组合、或者乙二醇与新戊二醇的组合。

[0150] 即,这是因为通过使用不具有支链的直链状、或者具有支链的直链状的特定多元醇,能够进一步容易地将与多元羧酸反应而得到的聚酯树脂的熔点、热收缩率、热收缩应力等调整为规定范围内的值。

[0151] (3)多元醇的反应量

[0152] 将作为第2聚酯树脂的聚合成分之一使用的多元醇的整体量设为100摩尔%时,优选使乙二醇的反应量为90摩尔%以上的值。

[0153] 其原因是因为如果上述乙二醇等的反应量小于90摩尔%,则有时所生成的结晶部分变少,在与第1聚酯树脂混合时难以表现出良好的结晶性。即,有时难以有效且定量地抑制回收利用时的粘连现象。

[0154] 因此,更优选使上述乙二醇等反应量为95摩尔%以上的值,进一步优选为99~100摩尔%的范围内的值。

[0155] 而且,为了改变聚酯系热收缩膜的热特性、机械特性,也可以在不脱离本发明的目的的范围单独使用上述二乙二醇等、具有脂环结构的二醇、羟基羧酸等或者混合使用二种以上。

[0156] (4)其它聚酯树脂的种类

[0157] 另外,作为第2聚酯树脂,可以为如上述(1)~(3)所示使规定的多元羧酸和规定的多元醇以规定比例进行缩合反应而成的聚酯树脂,具体而言,也优选使用均聚酯树脂、即仅由对苯二甲酸和乙二醇构成的聚酯树脂。

[0158] 另外,作为第2聚酯树脂,也优选使用将消费后回收聚酯树脂、即、使用过的PET瓶等回收、清洗、粉碎、干燥和颗粒化而得的聚酯树脂。

[0159] 进而,也优选将未使用的聚酯树脂与均聚酯树脂、消费后回收聚酯树脂中的至少1种并用。

[0160] 利用这样的第2聚酯树脂,减少垃圾,有助于环境资源的再利用,并且廉价,在经济

性上也有利。

[0161] 因此,在第1聚酯树脂与第2聚酯树脂的规定关系下,能够平衡进一步良好且定量地得到良好的安装性和优异的抗粘连性。

[0162] (5)结晶性和熔点

[0163] 另外,作为第2聚酯树脂的结晶性的标准,可以与第1聚酯树脂同样地根据基于DSC的结晶部分的熔融峰(熔点)的位置、熔融峰的热量等来判断。

[0164] 另外,可以同样地测定依据JIS K 7112而测定的结晶度,并根据该结晶度进行判断。

[0165] 另外,特征在于,使第2聚酯树脂的熔点为190~270℃的范围内的值。

[0166] 其原因是因为如果上述熔点为小于190℃的值,则有时在安装有聚酯系热收缩膜的PET瓶回收利用时的干燥工序中,使用聚酯系热收缩膜的显示标签变得容易具有粘性,使作为回收利用片的碎片互相粘着,容易产生粘连现象。

[0167] 另一方面,是因为如果上述熔点为超过270℃的值,则有时标签中使用的聚酯系热收缩膜的生坯片的挤出加工和拉伸加工所需的热量变得过高,加工变难,或者使用时的安装性明显降低。

[0168] 因此,更优选使聚酯树脂的熔点为200~270℃的范围内的值,进一步优选为220~270℃的范围内的值。

[0169] 而且,聚酯树脂的熔点例如可以测定为在使用DSC而得到的曲线中作为吸热反应而示出的熔融热的峰值温度(Tm)(以下同样)。

[0170] 应予说明,可以根据上述熔融热的峰的面积、半峰宽等来推断聚酯树脂的结晶性。

[0171] (6)玻璃化转变温度

[0172] 另外,第2聚酯树脂具有玻璃化转变温度时,优选使该温度为50~90℃的范围内的值。

[0173] 其原因是因为如果上述玻璃化转变温度小于50℃,则有时在将安装有聚酯系热收缩膜的PET瓶回收利用时的干燥工序中,使用聚酯系热收缩膜的显示标签变得容易具有粘性,使回收利用片互相粘着,容易产生粘连现象。

[0174] 另一方面,是因为如果上述玻璃化转变温度超过90℃,则有时聚酯系热收缩膜的生坯片的挤出加工和拉伸加工所需的热量变得过高,加工变难,或者热收缩率的控制变难。

[0175] 因此,第2聚酯树脂具有玻璃化转变温度时,更优选使该温度为60~85℃的范围内的值,进一步优选为65~80℃的范围内的值。

[0176] (7)特性粘度

[0177] 另外,优选使第2聚酯树脂的特性粘度(IV值)为0.6~0.85dL/g的范围内的值。

[0178] 其原因是因为如果上述特性粘度为小于0.6dL/g的值,则有时熔融粘度过低,在挤出成型性上产生问题。

[0179] 另一方面,是因为如果上述特性粘度为超过0.85dL/g的值,则有时熔融粘度过高,在挤出成型性上也产生问题。

[0180] 因此,更优选使特性粘度为0.63~0.83dL/g的范围内的值,进一步优选为0.65~0.8dL/g的范围内的值。

[0181] (8)添加剂

[0182] 另外,也优选在第2聚酯树脂中与第1聚酯树脂同样地根据需要在规定量的范围配合抗氧化剂、耐候稳定剂、抗静电剂、防雾剂、金属皂、蜡、防霉剂、抗菌剂、成核剂、阻燃剂、润滑剂(滑爽剂)等各种添加剂。

[0183] 而且,添加剂的添加方法没有特别限定,可以使用公知的方法。

[0184] 3.聚酯系热收缩膜

[0185] (1)第1聚酯树脂/第2聚酯树脂的混合比例

[0186] 优选使第1聚酯树脂/第2聚酯树脂的重量基准的混合比例(以下,有时简称为混合比例)为20/80~80/20的范围内的值。

[0187] 其原因是因为通过将结晶性不同的多种聚酯树脂的混合比例限制在规定范围,能够在维持对PET瓶的优异的安装性的状态下更有效地抑制回收利用时的粘连现象。

[0188] 因此,更优选使第1聚酯树脂/第2聚酯树脂的混合比例为25/75~75/25的范围内的值,进一步优选为30/70~70/30的范围内的值。

[0189] 这里,提及图2中(a)~(b)对构成本发明的聚酯系热收缩膜的特定聚酯树脂的组合中第1聚酯树脂/第2聚酯树脂的混合比例与安装性的评价和抗粘连性的评价的关系进行说明。

[0190] 即,图2(a)在横轴采用构成聚酯系热收缩膜的第1聚酯树脂/第2聚酯树脂的混合比例、在纵轴采用安装性评价(相对值)而示出。

[0191] 另外,图中,将实施例1记载为Ex.1,将比较例1记载为CE.1,以下同样。

[0192] 然后,根据上述图2(a)中的特性曲线,在上述混合比例为100/0~70/30的范围中,不论上述混合比例,均可得到评价分为5这样的安装性的最高分评价。

[0193] 另外,如果上述混合比例超过70/30而成为50/50的范围,则发现安装性评价稍微降低的趋势,即评价分从5降低到3左右的趋势。

[0194] 进而,如果上述混合比例超过50/50而成为20/80以下的范围,则虽然安装性评价发生偏差,但发现明显降低的趋势,即评价分降低到1~2左右的趋势。

[0195] 因此,可理解为通过在本发明的聚酯系热收缩膜中使第1聚酯树脂/第2聚酯树脂的混合比例分别为20/80~80/20的较宽的范围内的值、更优选为30/70~70/30的范围内的值,可得到相对良好或能够充分接受的程度的安装性评价。

[0196] 另外,图2(b)在横轴采用构成聚酯系热收缩膜的第1聚酯树脂/第2聚酯树脂的混合比例、在纵轴采用抗粘连性的评价(相对值)而示出。

[0197] 然后,根据上述图2(b)中的特性曲线,在上述混合比例在100/0以上且小于80/20的范围中,存在第1聚酯树脂的混合比例越少,抗粘连性的评价越提高的趋势。

[0198] 另外,在上述混合比例为80/20~20/80的范围中,不论上述混合比例,均可得到良好的抗粘连性的评价。

[0199] 因此,可理解为在本发明的聚酯系热收缩膜中,即便使第1聚酯树脂/第2聚酯树脂的混合比例至少为20/80~80/20的较宽范围内的值,更优选为30/70~70/30的范围内的值,也分别可得到良好或能够充分接受的程度的抗粘连性。

[0200] 此外,图3中示出第1聚酯树脂/第2聚酯树脂的混合比例与聚酯系热收缩膜的热收缩应力(80℃)的关系。

[0201] 但是,由于80℃的热收缩率对80℃的热收缩应力有很大影响,因此,图3中,限制为

80℃的热收缩率为20～60％的范围内的实施例等中的测定数据进行记载。

[0202] 根据上述图3中的特性曲线,可理解为即便使上述混合比例为20/80～80/20的较宽范围内的值,更优选为30/70～70/30的范围内的值,也能够分别将热收缩应力的值控制为8MPa以下的低值,能够发挥被安装物等的防止变形等效果。

[0203] 另外,图4中示出第1聚酯树脂/第2聚酯树脂的混合比例与聚酯系热收缩膜的玻璃化转变温度的关系。

[0204] 根据上述图4中的特性曲线,可理解为即便使上述混合比例为20/80～80/20的较宽范围内的值,更优选为30/70～70/30的范围内的值,通过使第1聚酯树脂的配合比率相对降低,相反使第2聚酯树脂的配合比率相对变多,也能够精度极其良好且定量地控制为更高的玻璃化转变温度。

[0205] 另外,图5中示出第1聚酯树脂/第2聚酯树脂的混合比例与后述的等温结晶化的峰产生时间(以下,有时简称为峰产生时间)的关系。

[0206] 根据上述图5中的特性曲线,可理解为即便使上述混合比例为20/80～80/20的较宽范围内的值,更优选为30/70～70/30的范围内的值,也能够分别将峰产生时间精度极其良好且定量地控制为超过5分钟且为12分以内的值、更优选5.5分钟以上且9分钟以内的值。

[0207] 另外,图6中示出第1聚酯树脂/第2聚酯树脂的混合比例与在80℃的温水中浸渍10秒时的热收缩率的关系。

[0208] 但是,由于主收缩方向(TD方向)的拉伸倍率有可能对80℃的热收缩率有很大影响,因此,图5中限制为主收缩方向(TD方向)的拉伸倍率为4倍的测定数据进行记载。

[0209] 根据上述图6中的特性曲线,可理解为即便使上述混合比例为20/80～80/20的较宽范围内的值,更优选为30/70～70/30的范围内的值,也能够分别将规定温度下的热收缩率精度极其良好且定量地控制为20～60％的范围内的值,更优选为25～50％的范围内的值。

[0210] (2)等温结晶化的峰产生时间

[0211] 特征在于,是如下聚酯系热收缩膜:如图7所示,作为特性(C),在利用DSC进行包括一定温度(通常为－10～10℃,作为一个例子为0℃)下的冷却工序在内的150℃时的等温结晶化测定的情况下,包括一定温度下的冷却工序时间(通常为1～5分钟,5分钟为惯例)在内的从其开始起12分钟以内出现放热峰。

[0212] 例如,如图8(a)所示,进行包括一定温度(0℃)下的冷却工序时间(5分钟)在内的150℃时的等温结晶化测定,在从150℃的加热开始起3.8分钟后出现放热峰的情况下,峰产生时间为5+3.8＝8.8分钟。

[0213] 其原因是因为通过以比较短的时间出现与结晶化对应的放热峰,能够在将安装有聚酯系热收缩膜的状态下的PET瓶回收利用时的干燥工序中,能够有效且定量地抑制粘连现象。

[0214] 另一方面,是因为如图8中的(b)所示,进行包括一定温度(0℃)下的冷却工序时间(5分钟)在内的150℃时的等温结晶化测定,在即便从150℃的加热开始起经过12分钟后也不出现放热峰的情况下,判断为规定条件下的结晶化慢。

[0215] 因此,是因为在将PET瓶等回收利用时的干燥工序中,由于聚酯系热收缩膜的结晶化慢而容易产生作为回收利用片的碎片互相粘着的粘连现象。

[0216] 因此,作为特性(C),更优选使上述峰产生时间包括一定温度下的冷却工序时间在内为10分钟以内,更优选为9分钟以内。

[0217] 这里,返回到图7,分别对各聚酯系热收缩膜的由等温结晶化产生的放热峰的产生时间(包括一定温度下的冷却工序时间在内。以下,有时简称为峰产生时间)与抗粘连性的评价的关系进行说明。

[0218] 即,图7中在横轴采用峰产生时间、在纵轴采用抗粘连性的评价(相对值)而示出。

[0219] 然后,根据上述图7中的特性曲线,发现如果峰产生时间为12分钟以下,则得到良好的抗粘连性的评价,但如果峰产生时间超过12分钟,则出现抗粘连性的评价明显降低的趋势。

[0220] 因此,可理解为在本发明的聚酯系热收缩膜中,通过使等温结晶化时的峰产生时间为12分钟以下、更优选超过5分钟且为10分以内的值,能够有效且定量地抑制粘连现象。

[0221] (3)相当于由等温结晶化产生的放热峰面积的热量

[0222] 另外,其特征在于,是如下聚酯系热收缩膜:如图8(a)所示,作为特性(D),在利用DSC进行包括一定温度下的冷却工序在内的150℃时的等温结晶化测定的情况下,相当于放热峰面积的热量为5~35J/g的范围内的值。

[0223] 其原因是因为通过包括一定温度下的冷却工序在内以规定温度进行等温加热,以比较短的时间(例如,包括冷却工序时间的5分钟在内从其开始起8.8分钟)与树脂所具有的结晶性对应地发生结晶化。

[0224] 而且,是因为通过确认与其对应的放热峰的显现,在将安装有聚酯系热收缩膜的状态下的PET瓶回收利用时的干燥工序中,能够有效且定量地抑制粘连现象。

[0225] 即,是因为如果上述相当于放热峰面积的热量小于5J/g,则在将PET瓶回收利用时的干燥工序中,容易产生作为回收利用片的碎片互相粘着的粘连现象。

[0226] 另一方面,是因为如果上述相当于放热峰面积的热量超过35J/g,则意味着通过等温结晶化而形成的结晶部分大,有时回收利用而得到的PET树脂的用途被过度限制。因此,例如,有时无法应用于聚酯系热收缩膜的用途。

[0227] 应予说明,如图8(b)所示,比较例1等中,在规定时间内(例如,包括冷却工序时间的5分钟在内的从其开始起12分钟以内)未产生放热峰,因此在将安装有聚酯系热收缩膜的状态下的PET瓶回收利用时的干燥工序中产生粘连现象。

[0228] 此外,图8(a)中,线T为温度曲线,线H为与热流束对应的特性曲线。

[0229] 这里,提及图9中的(a)和(b)对聚酯系热收缩膜的相当于由等温结晶化产生的放热峰面积的热量与安装性的评价和抗粘连性的评价的关系进行说明。

[0230] 即,图9(a)是用于对相当于由等温结晶化产生的放热峰面积的热量与安装性的评价的关系进行说明的图,横轴采用相当于由等温结晶化产生的放热峰面积的热量(J/g),纵轴采用安装性的评价(相对值)而示出。

[0231] 但是,图9(a)中的数据虽然基于后述的实施例和比较例,但由于考虑到规定测定条件下的热收缩率对安装性评价有很大影响,因此限制为80℃的热收缩率为20~60%的范围内的实施例等的测定和安装性评价的数据进行记载。

[0232] 然后,根据上述图9(a)中的特性曲线,即便相当于放热峰面积的热量为小于5J/g的范围,即便超过5J/g且为35J/g以内,安装性评价也可得到以相对值计超过2的值。

[0233] 然而,如果相当于放热峰面积的热量超过35J/g,则得到安装性的评价小于2且降低的趋势。

[0234] 因此,可理解为通过在构成本发明的聚酯系热收缩膜的特定聚酯树脂的组合中使相当于放热峰面积的热量为8～32J/g的较宽范围内的值,更优选为11～29J/g的范围内的值,可分别有效且定量地得到良好的安装性。

[0235] 另外,图9(b)在横轴采用聚酯系热收缩膜的相当于由等温结晶化产生的放热峰面积的热量(J/g)、在纵轴采用抗粘连性的评价(相对值)而示出。

[0236] 然后,根据上述图9(b)中的特性曲线,在相当于放热峰面积的热量小于5J/g的范围中,发现抗粘连性的评价降低的趋势。

[0237] 另外,即便相当于放热峰面积的热量为5～35J/g、进而为其以上的值,无论上述热量,均存在得到良好的抗粘连性的评价的趋势。

[0238] 但是,如果上述热量过大,则有时安装性的评价降低。

[0239] 因此,可理解为通过使相当于放热峰面积的热量为8～32J/g的较宽范围内的值,更优选为11～29J/g的范围内的值,分别具有良好的安装性,并且也能够有效且定量地抑制粘连现象。

[0240] (4)热收缩率1

[0241] 聚酯系热收缩膜的特征在于,关于规定温度条件下的热收缩率,具有下述特性(E)。

[0242] 即,特征在于,以在80℃的温水中浸渍10秒的热收缩条件测定的主收缩方向(通常为制造时的TD方向)的热收缩率(有时称为热收缩率1)为20～60%的范围内的值。

[0243] 其原因是因为通过如此将以规定温度进行热收缩时的TD方向的热收缩率控制为规定范围内的值,从而不易产生褶皱,且缩痕的产生变少,作为结果,容易得到良好的外观。

[0244] 另外,是因为通过限制较高温度下的TD方向的热收缩率,从而取得聚酯系热收缩膜整体的热收缩性的平衡,使所产生的热收缩应力减少,且即便与PET瓶一起回收利用,也能够进一步稳定地得到颗粒。

[0245] 因此,更优选使上述TD方向的热收缩率为25～55%的范围内的值,进一步优选为30～50%的范围内的值。

[0246] 这里,图10中示出实施例1～6和比较例1～5的聚酯系热收缩膜的各热收缩温度(70℃、80℃、90℃、100℃)与该温度下得到的热收缩率的关系。

[0247] 根据上述图10,对于实施例1～6的聚酯系热收缩膜,热收缩温度越高,所得到的热收缩率的值也越大,例如,在热收缩温度为70～80℃的范围中,存在热收缩率的值变得相当大的趋势。但是,在热收缩温度超过80℃、特别是90℃～100℃的范围,发现在热收缩率的值为约30～50%的范围中饱和的趋势。

[0248] 与此相对,至少对于比较例1～3的聚酯系热收缩膜,热收缩温度越高,所得到的热收缩率的值也越大,即便为90℃～100℃的范围,也发现所得到的热收缩率的值进一步变大的趋势。

[0249] 因此,如果为本发明的实施例1～6的聚酯系热收缩膜,则即便在热收缩温度的值稍微偏差这样的情况下,也能够得到恒定的热收缩率。

[0250] 另外,图11(a)～(b)为示出聚酯系热收缩膜的规定收缩条件下的热收缩率与安装

性的评价和抗粘连性的评价的关系的图。

[0251] 即,图11(a)在横轴采用在80℃的温水中浸渍10秒时的聚酯系热收缩膜的热收缩率(%)、纵轴采用安装性的评价(相对值)而示出。

[0252] 然后,根据上述图11(a)中的特性曲线,上述热收缩率小于20%时,发现安装性的评价明显低的趋势。

[0253] 另外,即便上述热收缩率为20~60%的范围、进而超过60%,不论上述80℃的热收缩率,均可得到良好的安装性的评价。

[0254] 因此,可理解为通过在本发明的聚酯系热收缩膜中使上述热收缩率为20~60%的范围内,更优选为25~50%的范围内的值,可稳定地得到良好的安装性的评价。

[0255] 另外,图11(b)在横轴采用在80℃的温水中浸渍10秒时的聚酯系热收缩膜的热收缩率(%)、在纵轴采用抗粘连性的评价(相对值)而示出。

[0256] 然后,根据上述图11(a)中的特性曲线,即便上述热收缩率小于20%,也可得到良好的抗粘连性的评价,如果为20%以上且小于50%的范围,则可大致同样地得到良好的抗粘连性的评价。

[0257] 另一方面,上述热收缩率超过50%且为60%左右以下时,抗粘连性的评价明显降低,但得到在实际业务上能够使用的程度的抗粘连性的评价。

[0258] 因此,可理解为通过在本发明的聚酯系热收缩膜中使上述热收缩率为20~60%的范围内,更优选为25~50%的范围内的值,能够分别有效且定量地抑制粘连现象。

[0259] (5)热收缩率2

[0260] 另外,作为特性(F),优选使以在80℃的温水中浸渍10秒的热收缩条件测定的与主收缩方向正交的方向(通常为制造时的MD方向)的热收缩率(有时称为热收缩率2)为-3~10%的范围内的值。

[0261] 其原因是因为通过将以规定热收缩条件测定的MD方向的热收缩率控制在规定范围,从而不易产生褶皱,且缩痕的产生变少,作为结果,容易得到良好的外观。

[0262] 另外,是因为通过对上述MD方向的热收缩率进行限制,从而取得聚酯系热收缩膜整体的热收缩性的平衡,使所产生的热收缩应力减少,且即便与PET瓶一起回收利用,也能够抑制粘连现象的产生,进一步定量且稳定地得到回收利用颗粒。

[0263] 因此,作为特性(F),更优选使上述MD方向的热收缩率为-2~8%的范围内的值,进一步优选为0~5%的范围内的值。

[0264] (6)热收缩应力

[0265] 另外,作为特性(G),优选使以在80℃的温水中浸渍10秒的热收缩条件测定的主收缩方向的热收缩应力为8MPa以下的值。

[0266] 其原因是因为如果上述热收缩应力为超过8MPa的值,则得不到与聚氯乙烯系热收缩膜同样的热收缩应力,其结果,有时无法得到能够应对从薄壁到厚壁的各种PET瓶的通用性。

[0267] 因此,更优选使上述热收缩应力为1~7MPa的范围内的值,进一步优选为2~6MPa的范围内的值。

[0268] 另外,80℃时的热收缩应力可以通过将依据ISO14616-1997使用膜热收缩试验仪测定的关于长条状试验片的85℃时的热收缩力(N/15mm)除以该试验片的厚度而算出。

[0269] (7)厚度和雾度

[0270] (7)—1厚度

[0271] 另外,聚酯系热收缩膜的厚度可以与各种PET瓶的形态对应地进行变更,通常优选为20～100μm的范围内的值。

[0272] 其原因是因为如果上述聚酯系热收缩膜的厚度为小于20μm的值,则有时难以处理,断裂强度等明显降低。

[0273] 另一方面,如果上述聚酯系热收缩膜的厚度为超过100μm的值,则在以规定温度进行加热的情况下,有时不均匀地进行热收缩,或者有时难以制造成均匀的厚度。

[0274] 因此,更优选使聚酯系热收缩膜的厚度为25～70μm的范围内的值,进一步优选为30～50μm的范围内的值。

[0275] 应予说明,聚酯系热收缩膜的厚度可以依据ISO4593使用测微计(三丰株式会社公司制,产品名"测厚仪547—401")进行测定。

[0276] (7)—2雾度

[0277] 另外,对于收缩前的聚酯系热收缩膜,优选使依据ASTM D1003而测定的雾度值为10%以下的值。

[0278] 其原因是因为通过将雾度值限制为规定值以下,能够制成包含如下聚酯系热收缩膜的PET瓶:对PET瓶等的对准、内容探查变得容易,且热收缩前自不必言,即便在热收缩后,透明性、外观性、以及装饰性等也优异。

[0279] 相反而言,是因为如果上述雾度值超过10%,则有时对PET瓶等的对准、内容识别性降低,且即便设置装饰层,显色性等也明显降低。

[0280] 但是,如果上述雾度值过小,则有时可使用的聚合成分的种类、配合量等受到限制,在制造上难以控制,生产效率过度降低。

[0281] 因此,更优选使上述雾度值为1～8%的范围内的值,进一步优选为2～5%的范围内的值。

[0282] (8)功能层、添加剂

[0283] (8)—1功能层

[0284] 在不损害本发明的目的等的范围内,聚酯系热收缩膜也优选根据需要在表面、内面具有用于赋予各种功能的功能层。

[0285] 作为上述功能层,可举出用于赋予表面光滑性、耐污染性、耐久性等的涂覆层、转印层、用于赋予设计性的印刷层等。

[0286] 而且,这些之中,特别是如果为使用表面活性剂的涂覆层,则大幅有助于提高抗静电性和表面光滑性,因此是作为功能层优选的方式。

[0287] 例如,如图1(b)所示,也优选将包含这些各种添加剂中的至少一种的其它树脂层10a、10b层叠于聚酯系热收缩膜10的单面或两面。

[0288] 在该情况下,将聚酯系热收缩膜的厚度设为100%时,优选使追加层叠的其它树脂层的单层厚度或合计厚度通常为0.1～10%的范围内的值。

[0289] 而且,作为构成其它树脂层的主成分的树脂可以为与聚酯系热收缩膜相同的聚酯树脂,或者优选为与其不同的丙烯酸系树脂、烯烃系树脂、聚氨酯系树脂、橡胶系树脂等中的至少一种。

[0290] 进而,也优选以将聚酯系热收缩膜制成多层结构而进一步实现抗水解效果、机械保护、或者如图1中(c)所示,以聚酯系热收缩膜的收缩率在面内均匀的方式在聚酯系热收缩膜10的表面设置收缩率调整层10c。

[0291] 上述收缩率调整层可以根据聚酯系热收缩膜的收缩性等通过粘接剂、涂布方式或者加热处理等而层叠为由聚酯树脂等构成的规定层。

[0292] (8)—2添加剂

[0293] 另外,也优选在聚酯系热收缩膜的内部或表面根据需要以规定量(例如,整体量的0.01~10重量份的比例)配合抗氧化剂、耐候稳定剂、抗静电剂、防雾剂、金属皂、蜡、防霉剂、抗菌剂、成核剂、阻燃剂、润滑剂(滑爽剂)等各种添加剂,或者涂布涂料(油墨)、润湿性提高剂、抗静电剂等。

[0294] 特别是,优选以提高聚酯系热收缩膜的光滑性、制成长条状的卷时能够容易卷绕等的方式含有无机系润滑剂和有机系润滑剂、或者任一者。

[0295] 更具体而言,作为无机系润滑剂,例如,可举出由碳酸钙系粒子、二氧化硅系粒子、玻璃系粒子、沸石、滑石、高岭土等构成的至少一种微粒。

[0296] 另外,作为有机系润滑剂,例如,可举出由交联聚甲基丙烯酸甲酯、交联聚苯乙烯、硅酮橡胶、硅酮系共聚物、聚酰胺、具有三嗪环的缩合树脂等构成的至少一种微粒,其中,由硅酮橡胶、硅酮系共聚物构成的微粒适度变形,能够发挥良好的抗粘连性,因此是更优选的有机系润滑剂。

[0297] [第2实施方式]

[0298] 第2实施方式为第1实施方式的聚酯系热收缩膜的制造方法。

[0299] 另外,如图12所示,对由聚酯系热收缩膜被覆的PET瓶的回收利用工序一并进行说明。

[0300] 以下,分为各工序进行具体的说明。

[0301] 1.原材料的准备和混合工序

[0302] 作为原材料,准备第1聚酯树脂和第2聚酯树脂、根据需要的添加剂、其它添加树脂。

[0303] 接下来,优选一边称量一边将上述原材料投入到搅拌容器内,使用搅拌装置混合搅拌至均匀。

[0304] 2.生坯片的制作工序

[0305] 接下来,优选将得到的原材料加热到规定温度(通常,比结晶温度低—10℃的温度),在绝干状态下进行干燥。

[0306] 接下来,优选利用挤出成型(T型模头法)、或者吹胀法、流延成型法进行来制作规定厚度的生坯片。

[0307] 更具体而言,优选使用规定的挤出机,例如在挤出温度245℃的条件下对原材料进行挤出成型而得到规定厚度(通常,200~300μm)的生坯片。

[0308] 3.聚酯系热收缩膜的制作

[0309] 接下来,优选对得到的生坯片使用热收缩膜制造装置(拉幅机)一边使其在辊上、辊间移动,一边进行加热挤压而制成聚酯系热收缩膜。

[0310] 而且,作为用于表现出上述收缩性的拉伸处理方法,优选采用吹胀法、辊拉伸法、

拉幅机拉伸法和它们的组合。

[0311] 其中,从生产率更良好的方面出发,进一步优选基于流延成型法的片材成型和辊拉伸与拉幅机拉伸的组合。

[0312] 另外,优选在制作聚酯系热收缩膜时,通过以规定的拉伸温度、拉伸倍率使膜宽基本上扩大,一边加热挤压一边在规定方向拉伸,从而使构成聚酯系热收缩膜的聚酯分子结晶化为规定结构。

[0313] 然后,通过以该状态使其固化,能够制作作为装饰、标签等使用的热收缩性的聚酯系热收缩膜。

[0314] 应予说明,通常,优选利用T型模头法、吹胀法等来制造膜的生坯片后,将膜的生坯片加热到树脂的玻璃化转变温度以上的温度,在主拉伸方向(膜的生坯片的宽度方向,即,TD方向)拉伸为3~8倍、优选4~6倍左右。

[0315] 4.聚酯系热收缩膜的检查工序

[0316] 为了对所制作的聚酯系热收缩膜连续或间断地测定下述特性等,优选设置规定的检查工序。

[0317] 即,通过规定的检查工序来测定下述特性等并确认落入规定范围内的值的情况,从而能够提供具有更均匀的收缩性等的聚酯系热收缩膜。

[0318] 1)对聚酯系热收缩膜的外观的目视检查

[0319] 2)厚度的偏差测定

[0320] 3)拉伸强度测定(ASTM D882)

[0321] 4)拉伸伸长率测定(ASTM D882)

[0322] 5)表面光滑性检查(ASTM D1894)

[0323] 6)比重测定(ASTM D792)

[0324] 7)环压试验(TAPPI T882)

[0325] 8)撕裂强度测定(ASTM D1922)

[0326] 5.聚酯系热收缩膜的安装工序

[0327] 优选对得到的聚酯系热收缩膜按照下述步骤实施对PET瓶的安装工序。

[0328] 1)准备市售的填充有饮用水的状态的PET瓶。

[0329] 2)接下来,将聚酯系热收缩膜的宽度方向端部用脉冲密封机(FUJI IMPULSE公司制)进行熔敷,得到筒状标签。

[0330] 3)接下来,将该筒状标签包覆于准备好的圆柱状PET瓶。

[0331] 4)作为一个例子,在保持为80℃的蒸气隧道中,一边载置于传送带上一边以6m/min的通过速度移动,进行热收缩以使筒状标签密合于圆柱状PET瓶。

[0332] 应予说明,也可以使用红外线灯、温浴等作为其它加热工具代替蒸气隧道或者与蒸气隧道并用。

[0333] 6.PET瓶的回收利用工序

[0334] 提及图12的流程图对安装有使用过的聚酯系热收缩膜的状态的PET瓶的回收利用工序的一个例子进行更具体的说明。

[0335] 图12中,S1表示的工序是将使用过的PET瓶进行压缩梱包、所谓打捆化的工序。利用这样的工序,能够确保使用过的PET瓶的良好的保存性、运输性等。

[0336] 接下来,S2表示的工序是将暂时打捆化的使用过的PET瓶利用拆捆装置碎解为长度几cm单位的块片,并且分拣并除去氯乙烯瓶、彩色瓶等的工序。利用这样的工序,能够有效地仅对作为对象的使用过的PET瓶进行回收利用处理。

[0337] 接下来,S3表示的工序是对使用过的PET瓶进行清洗,去除污染物、附着物的工序。

[0338] 接下来,S4表示的工序是使用规定的粉碎装置将清洗好的PET瓶制成长度几毫米单位的碎片的工序。通过这样的粉碎工序,进行虽然平均粒径为几毫米单位,但厚度为微米单位的碎片化,能够使下一工序的操作性良好。

[0339] 接下来,S5表示的工序是除去设置于热收缩膜的油墨层的工序。例如,是将S4中得到的碎片浸渍于氢氧化钠水溶液等碱性热水等油墨除去液中,除去油墨层的工序。即,能够在后续工序的干燥工序中进一步减少由油墨层引起的粘连现象的产生。

[0340] 接下来,S6表示的工序是分离油墨、油墨除去液并对分离出的碎片进行清洗的工序。

[0341] 接下来,S7表示的工序是对S6中得到的清洗后的碎片进行干燥的工序。通过如此进行干燥,能够使下一工序中的操作性进一步良好。

[0342] 最后,S8表示的工序是将S7中得到的碎片加热熔融并使用造粒机等制成例如平均粒径为1～8mm的回收利用颗粒的工序。通过如此制成平均粒径一致的回收利用颗粒,能够使在各种用途中的再利用容易。

[0343] 如此,与以往相比,能够省略预先通过手工作业从PET瓶除去安装的聚酯系热收缩膜、或者在粉碎后除去的工序,因此工序数减少,制造成本降低,在经济性上和回收利用时间的缩短上也极其有利。

[0344] 因此,如果为本发明的聚酯系热收缩膜,则即便在安装于PET瓶的状态下也能够抑制粘连现象,有效且经济地制作回收利用颗粒。

[0345] 实施例

[0346] 以下,基于实施例对本发明的聚酯系热收缩膜进行更详细的说明。

[0347] 其中,没有特别理由,本发明的权利范围并不因实施例的记载而变窄。

[0348] 另外,实施例中使用的非晶性聚酯树脂和结晶性聚酯树脂(低结晶性聚酯树脂)如下。

[0349] (第1聚酯树脂:PET1)

[0350] 由二羧酸:对苯二甲酸100摩尔%、二醇:乙二醇63摩尔%、1,4—环已烷二甲醇24摩尔%、二乙二醇13摩尔%构成的非晶性聚酯树脂

[0351] 玻璃化转变温度(Tg):69℃

[0352] 熔点:无

[0353] (第2聚酯树脂:PET2)

[0354] 由二羧酸:对苯二甲酸100摩尔%、二醇:乙二醇100摩尔%构成的作为均聚PET的低结晶性聚酯树脂

[0355] 玻璃化转变温度(Tg):78℃

[0356] 熔点:253℃

[0357] (其它第2聚酯树脂:PET3)

[0358] 由二羧酸:对苯二甲酸98摩尔%、间苯二甲酸2%、二醇:乙二醇97摩尔%、二乙二

醇3摩尔％构成的作为消费后回收聚酯树脂(PCRP)的结晶性聚酯树脂

[0359] 玻璃化转变温度(Tg):78℃

[0360] 熔点:251℃

[0361] [实施例1]

[0362] 1.聚酯系热收缩膜的制作

[0363] 分别准备作为第1聚酯树脂的PET1和作为第2聚酯树脂的PET2。

[0364] 接下来,向搅拌容器内投入称量好的PET1 700g、PET2 300g和润滑剂10g,均匀混合,制成成型用原料。

[0365] 接下来,使用排气式双轴挤出机将该成型用用原料以挤出温度245℃的条件进行挤出成型,得到厚度250μm的生坯片。

[0366] 最后,使用热收缩膜制造装置,由生坯片在预热加热温度120℃、拉伸温度84℃、热固定温度86.5℃、拉伸倍率(MD方向:1.06倍,TD方向:4倍)以厚度40μm得到该厚度的偏差小于5％的聚酯系热收缩膜。

[0367] 2.聚酯系热收缩膜的评价

[0368] (1)等温结晶化的峰产生时间

[0369] 使用DSC(PerkinElmer公司制,输入补偿型双炉式差示扫描量热仪,产品名“DSC8500”,以下同样)对得到的聚酯系热收缩膜通过以下的前工序进行热处理后,进行等温结晶化测定。即,基于等温结晶化测定中得到的DSC图测定包括一定温度(0℃)下的冷却工序(5分钟)在内的从开始起直到产生由等温结晶化产生的放热峰为止的时间。

[0370] (前工序)

[0371] 1)将测定试样以30℃、1分钟的条件保持等温。

[0372] 2)接下来,以750℃/分钟的升温速度从30℃升温到300℃。

[0373] 3)接下来,以300℃保持等温5分钟。

[0374] 4)接下来,骤冷至0℃。

[0375] (等温结晶化测定)

[0376] 1)以0℃保持等温5分钟。

[0377] 2)接下来,以750℃/分钟的升温速度从0℃升温到150℃。

[0378] 3)接下来,以150℃保持等温至少10分钟以上(包括前工序在内为15分钟以上),进行结晶化。

[0379] (2)相当于由等温结晶化产生的放热峰面积的热量

[0380] 基于上述(1)的等温结晶化的峰产生时间的测定中得到的DSC图测定相当于等温结晶化的峰的面积的放热量。

[0381] (3)热收缩率

[0382] 依据ASTM D2732－08对得到的聚酯系热收缩膜测定热收缩率。

[0383] 即,切断成沿着主收缩方向(TD方向)的长度为100mm、沿着与主收缩方向正交的方向(MD方向)的长度为100mm的四方形状,将其作为测定试样。

[0384] 接下来,将聚酯系热收缩膜的测定试样在收容有80℃的温水的恒温槽中分别浸渍10秒,使其热收缩。

[0385] 接下来,在各温度下,根据加热处理前后的尺寸变化,依据下式(1)分别算出主收

缩方向和与该主收缩方向正交的方向的热收缩率(%)。

[0386] $$热收缩率（%）=\frac{100mm-热收缩后的膜的长度}{100mm}\times 100 \quad （1）$$

[0387] (4)热收缩力和热收缩应力

[0388] 依据ISO14616—1997对得到的聚酯系热收缩膜测定热收缩力。

[0389] 即,将得到的聚酯系热收缩膜切断成沿着主收缩方向的长度为90mm、沿着与主收缩方向正交的方向的长度为15mm的长条状,将其作为试验片。

[0390] 接下来,使用膜热收缩试验仪来测定试验片在80℃的温水中浸渍10秒的热收缩力(N/15mm)。

[0391] 接下来,将得到的热收缩力除以厚度(40μm),作为80℃时的热收缩应力(MPa)。

[0392] (5)抗粘连性

[0393] 依据APR Document Code:PET—S—08,按照下述步骤对得到的聚酯系热收缩膜评价抗粘连性。

[0394] 1)将聚酯系热收缩膜安装于筒状瓶的周围,将容器内排空并进行清洗。接下来,在安装有聚酯系热收缩膜的状态下将瓶粉碎成直径12.5mm以下的碎片状物。

[0395] 2)接下来,在耐热容器内收容粉碎后的1kg的碎片状物,将其在210℃的烘箱内加热。

[0396] 3)接着,经过90分钟后,将收容有碎片状物的耐热容器从烘箱中取出,自然冷却至室温。

[0397] 4)接下来,使用12.5mm目的筛子进行分级。

[0398] 5)然后,测定无法通过筛子的凝聚体的质量,由下述式(2)算出凝聚率(%)。

[0399] 凝聚率(%)＝凝聚体的质量(kg)(kg)×100(2)

[0400] 6)基于算出的凝聚率,按照下述基准进行抗粘连性的评价。

[0401] ○:凝聚体的质量为小于5%的值。

[0402] △:凝聚体的质量为5%以上且小于10%的值。

[0403] ×:凝聚体的质量为10%以上的值。

[0404] (6)安装性

[0405] 按照下述基准对得到的聚酯系热收缩膜评价对PET瓶的安装性。

[0406] 即,准备10个市售的填充有饮用水的状态的圆柱状PET瓶(商品名:依云,容积:500ml)。

[0407] 接下来,与圆柱状PET瓶对应地将聚酯系热收缩膜的宽度方向端部用脉冲密封机(FUJI IMPULSE公司制)进行熔敷,制作10个筒状标签。

[0408] 接下来,将得到的10个筒状标签分别包覆于10个圆柱状PET瓶,作为测定试样。

[0409] 接下来,在保持为85℃的蒸气隧道中,在载置于传送带上的状态下以6m/min的通过速度移动,进行热收缩以使筒状标签密合于圆柱状PET瓶。

[0410] 最后,目视观察筒状标签热收缩的状态的润饰性,即,有无褶皱、收缩不足、标签折入、收缩白化等缺陷,按照以下基准评价聚酯系热收缩膜的安装性。

[0411] ◎:10个测定试样中完全没有缺陷。

[0412] ○:10个测定试样中,缺陷为平均1处～平均3处。

[0413] △:10个测定试样中,缺陷为平均4处～平均5处。

[0414] ×:10个测定试样中,缺陷为平均6处以上。

[0415] [实施例2]

[0416] 实施例2中,如表1所示,使用PET3代替PET2作为第2聚酯树脂,除此以外,与实施例1同样地制作聚酯系热收缩膜并进行评价。将得到的结果示于表2。

[0417] [实施例3]

[0418] 实施例3中,如表1所示,使第1聚酯树脂/第2聚酯树脂的混合比例为50/50,除此以外,与实施例1同样地制作聚酯系热收缩膜并进行评价。将得到的结果示于表2。

[0419] [实施例4]

[0420] 实施例4中,如表1所示,使用PET3代替PET2作为第2聚酯树脂,并且使第1聚酯树脂/第2聚酯树脂的混合比例为50/50,除此以外,与实施例1同样地制作聚酯系热收缩膜并进行评价。将得到的结果示于表2。

[0421] [实施例5]

[0422] 实施例5中,如表1所示,使第1聚酯树脂/第2聚酯树脂的混合比例为30/70,并且使TD方向的拉伸倍率为2.5,除此以外,与实施例1同样地制作聚酯系热收缩膜并进行评价。将得到的结果示于表2。

[0423] [实施例6]

[0424] 实施例6中,如表1所示,使用PET3代替PET2作为第2聚酯树脂,并且使第1聚酯树脂/第2聚酯树脂的混合比例为30/70且使TD方向的拉伸倍率为2.5,除此以外,与实施例1同样地制作聚酯系热收缩膜并进行评价。将得到的结果示于表2。

[0425] [比较例1]

[0426] 比较例1中,如表1所示,仅使用作为第1聚酯树脂的PET1,使第1聚酯树脂/第2聚酯树脂的混合比例为100/0,除此以外,与实施例1同样地制作聚酯系热收缩膜并进行评价。将得到的结果示于表2。

[0427] [比较例2]

[0428] 比较例2中,如表1所示,使第1聚酯树脂/第2聚酯树脂的混合比例为90/10,除此以外,与实施例1同样地制作聚酯系热收缩膜并进行评价。将得到的结果示于表2。

[0429] [比较例3]

[0430] 比较例3中,如表1所示,使用PET3代替PET2作为第2聚酯树脂,并且使第1聚酯树脂/第2聚酯树脂的混合比例为90/10,除此以外,与实施例1同样地制作聚酯系热收缩膜并进行评价。将得到的结果示于表2。

[0431] [比较例4]

[0432] 比较例4中,如表1所示,仅使用PET3代替PET2作为第2聚酯树脂,使第1聚酯树脂/第2聚酯树脂的混合比例为0/100,除此以外,与实施例1同样地制作聚酯系热收缩膜并进行评价。将得到的结果示于表2。

[0433] [比较例5]

[0434] 比较例5中,如表1所示,仅使用PET3代替PET2作为第2聚酯树脂,使第1聚酯树脂/第2聚酯树脂的混合比例为30/70且使相当于特性(E)的热收缩率的值为小于20％的值,除

此以外，与实施例1同样地制作聚酯系热收缩膜并进行评价。将得到的结果示于表2。

[0435] [表1]

[0436]

	配合				TD方向的拉伸倍率
	第1聚酯系树脂	第2聚酯系树脂		添加剂（重量份）	
	PET1（重量份）	PET2（重量份）	PET3（重量份）		
实施例 1	70	30		1	4
实施例 2	70		30	1	4
实施例 3	50	50		1	4
实施例 4	50		50	1	4
实施例 5	30	70		1	2.5
实施例 6	30		70	1	2.5
比较例 1	100			1	4
比较例 2	90	10		1	4
比较例 3	90		10	1	4
比较例 4			100	1	4
比较例 5	30	70		1	4

[0437] [表2]

[0438]

	TD方向的80℃热收缩率(%)	MD方向的80℃热收缩率(%)	热收缩应力(MPa)	雾度(%)	150℃等温化		玻璃化转变温度(℃)	抗粘连性	安装性
					峰面积(J/g)	峰产生时间(分钟)			
实施例1	40	-2	6.7	4.6	12.9	8.8	71	○	◎
实施例2	37	-1	7.3	4.1	16.9	6.7	70.9	○	◎
实施例3	22	3	7.8	5.3	26	6.1	72.6	○	○
实施例4	29	2	5.9	4.5	24.9	5.7	72.7	○	○
实施例5	45	4	3.0	4.0	23.4	5.6	75.1	○	◎
实施例6	49	5	3.5	3.7	21.3	5.6	74	○	◎
比较例1	59	-4	6.4	3.3	-	>15	68.8	×	◎
比较例2	48	6	5.6	4.1	-	>15	69.7	△	◎
比较例3	49	5	6.9	4.9	<1	12.9	69.8	△	◎
比较例4	8	5	8.2	4.3	15.3	5.3	78	○	×
比较例5	17	8	8.2	4.5	14.3	5.7	75.1	○	△

[0439] 产业上的可利用性

[0440] 根据本发明,通过至少满足特性(A)~(E),从而在保持优异的安装性的状态下,即便将被覆有聚酯系热收缩膜的状态的PET瓶一起回收利用,也能够抑制粘连现象。

[0441] 即,特别是通过将特性(C)的由等温结晶化产生的放热峰时间、特性(D)的相当于由等温结晶化产生的放热峰面积的热量控制为规定范围内的值,能够有效且稳定地制作规定形状的回收利用颗粒。

[0442] 因此,利用本发明的聚酯系热收缩膜,不论薄壁或厚壁、进而即便为复杂形状,也是不仅各种PET瓶等的被覆能够回收利用,而且能够与各种PET瓶等一起回收利用。

[0443] 因此,省略以往依赖手工作业的经安装的聚酯系热收缩膜的除去工序,降低制造成本,在经济性上或回收利用时间的缩短上也极其有利,可以说产业上的可利用性极高。

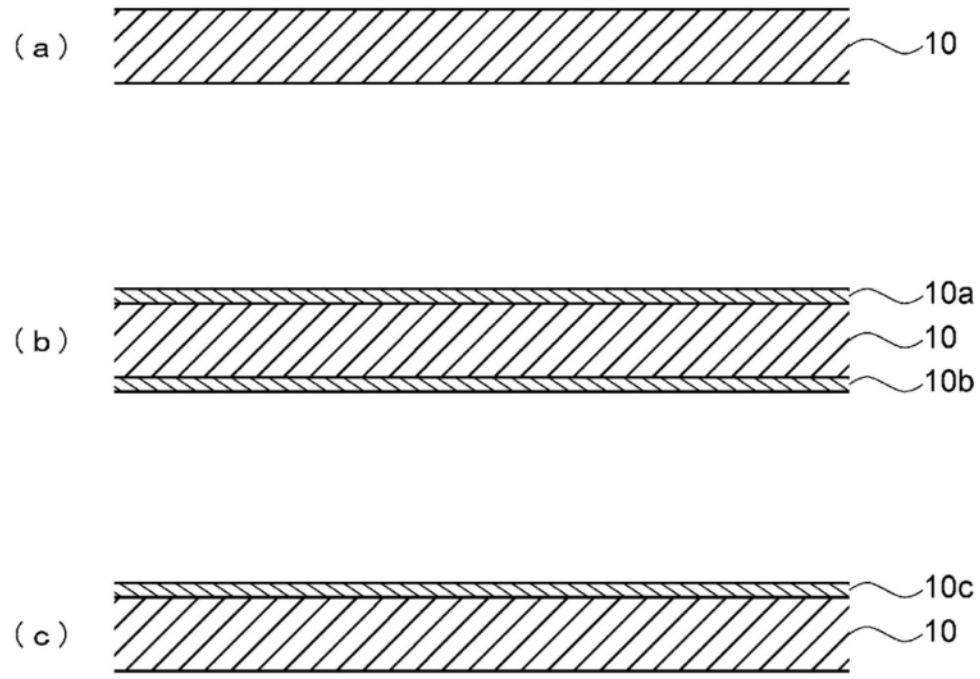


图1

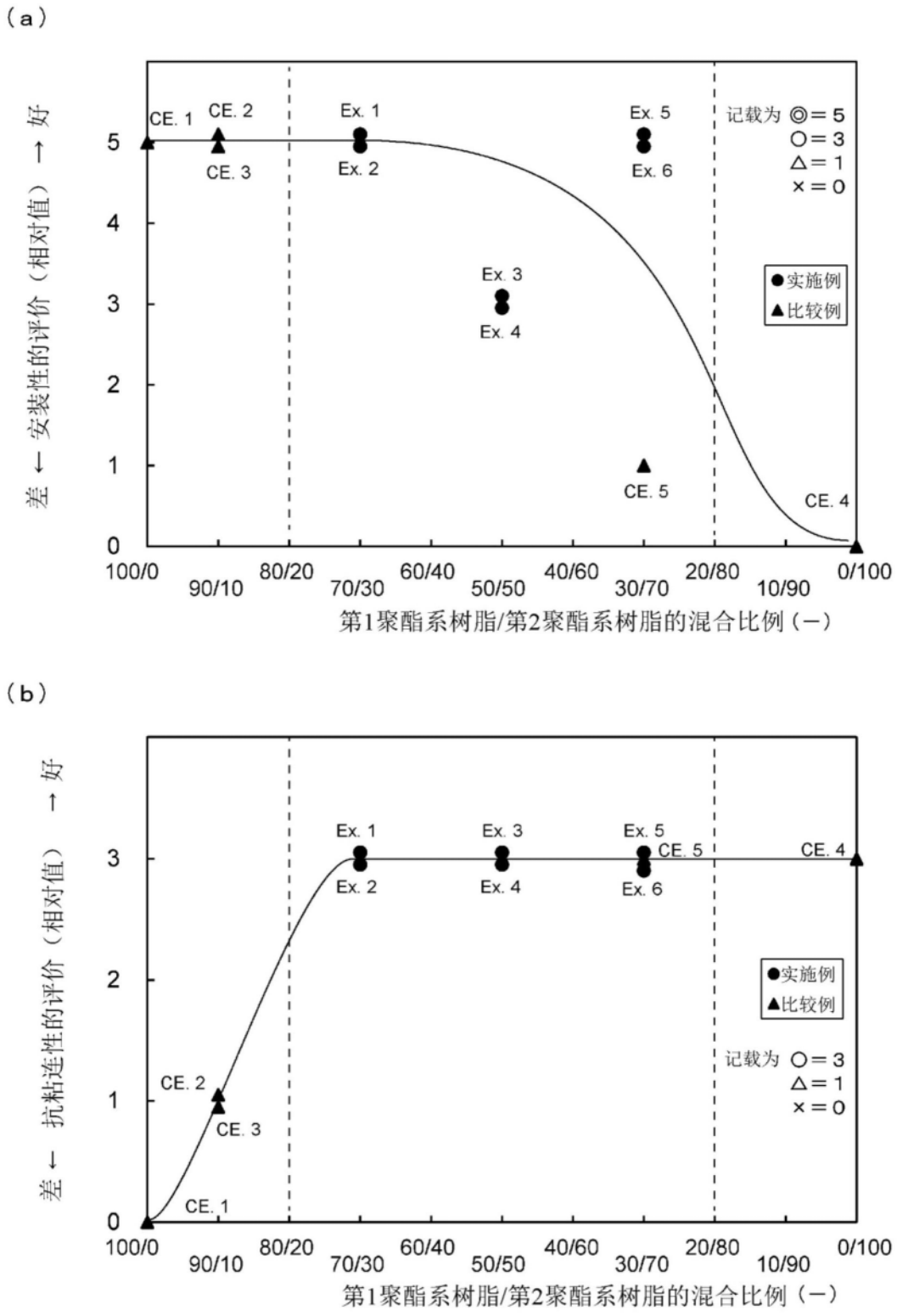

(a)
差 ← 安装性的评价（相对值） → 好
CE. 1
CE. 2
CE. 3
Ex. 1
Ex. 2
Ex. 3
Ex. 4
Ex. 5
Ex. 6
CE. 5
CE. 4
记载为 ◎＝5
○＝3
△＝1
×＝0
●实施例
▲比较例
100/0
90/10
80/20
70/30
60/40
50/50
40/60
30/70
20/80
10/90
0/100
第1聚酯系树脂/第2聚酯系树脂的混合比例（一）
(b)
差 ← 抗粘连性的评价（相对值） → 好
CE. 1
CE. 2
CE. 3
Ex. 1
Ex. 2
Ex. 3
Ex. 4
Ex. 5
Ex. 6
CE. 5
CE. 4
●实施例
▲比较例
记载为 ○＝3
△＝1
×＝0
第1聚酯系树脂/第2聚酯系树脂的混合比例（一）

图2

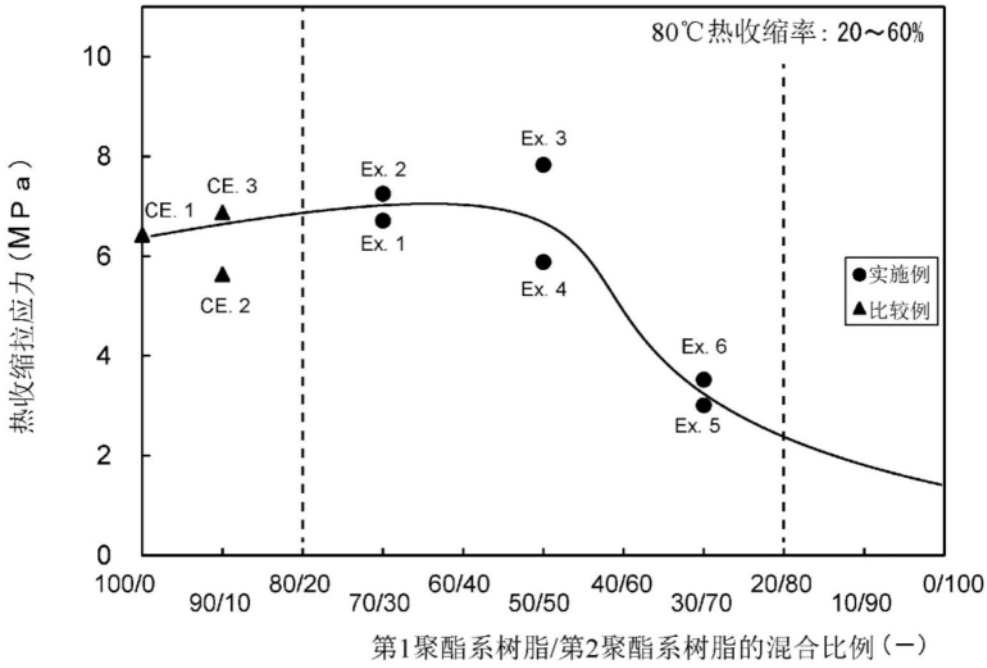

80℃热收缩率：20～60%
热收缩拉应力（MPa）
10
8
6
4
2
0
CE. 1
CE. 3
CE. 2
Ex. 2
Ex. 1
Ex. 3
Ex. 4
Ex. 6
Ex. 5
●实施例
▲比较例
100/0
90/10
80/20
70/30
60/40
50/50
40/60
30/70
20/80
10/90
0/100
第1聚酯系树脂/第2聚酯系树脂的混合比例（一）

图3

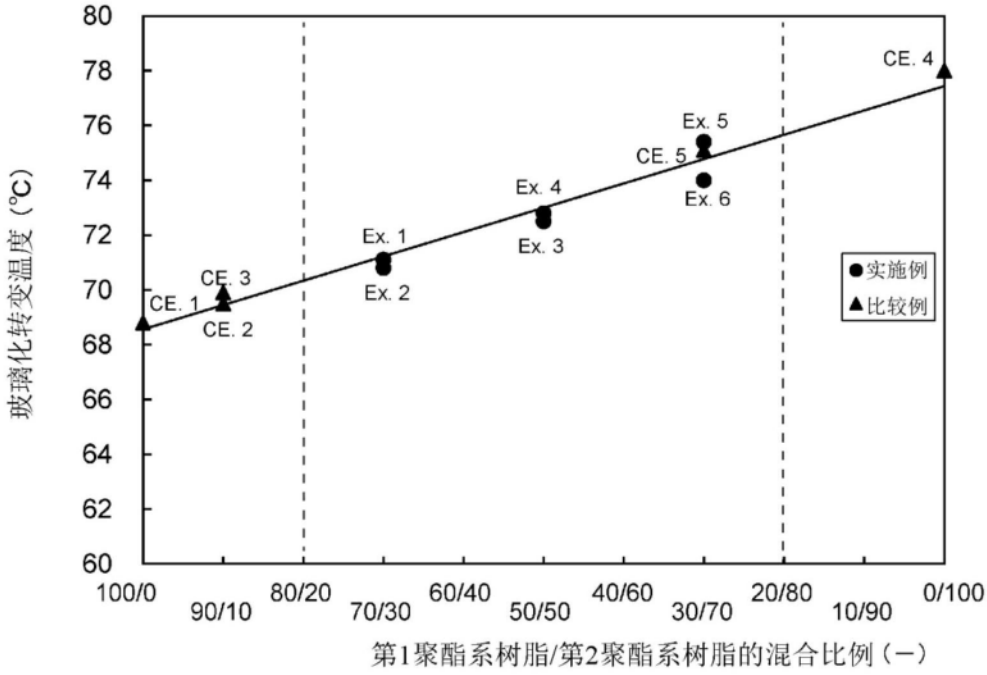

玻璃化转变温度（℃）
80
78
76
74
72
70
68
66
64
62
60
CE. 1
CE. 3
CE. 2
Ex. 1
Ex. 2
Ex. 4
Ex. 3
Ex. 5
CE. 5
Ex. 6
CE. 4
●实施例
▲比较例
100/0
90/10
80/20
70/30
60/40
50/50
40/60
30/70
20/80
10/90
0/100
第1聚酯系树脂/第2聚酯系树脂的混合比例（一）

图4

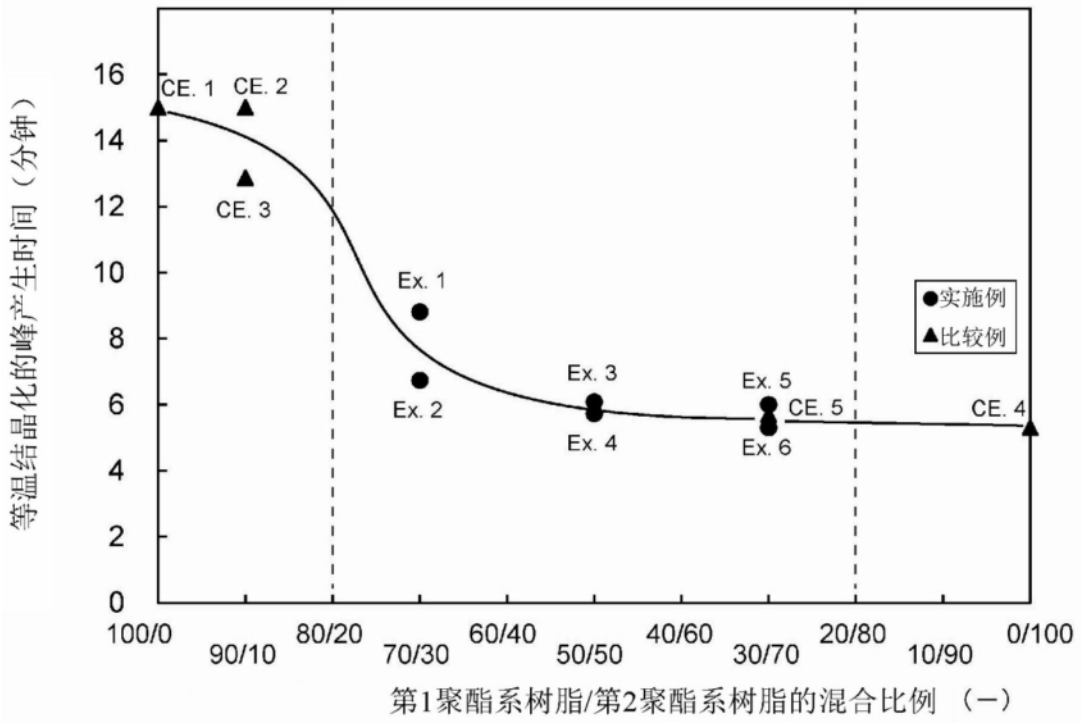

等温结晶化的峰产生时间（分钟）
16
14
12
10
8
6
4
2
0
CE. 1
CE. 2
CE. 3
Ex. 1
Ex. 2
Ex. 3
Ex. 4
Ex. 5
Ex. 6
CE. 5
CE. 4
●实施例
▲比较例
100/0
90/10
80/20
70/30
60/40
50/50
40/60
30/70
20/80
10/90
0/100
第1聚酯系树脂/第2聚酯系树脂的混合比例 （一）

图5

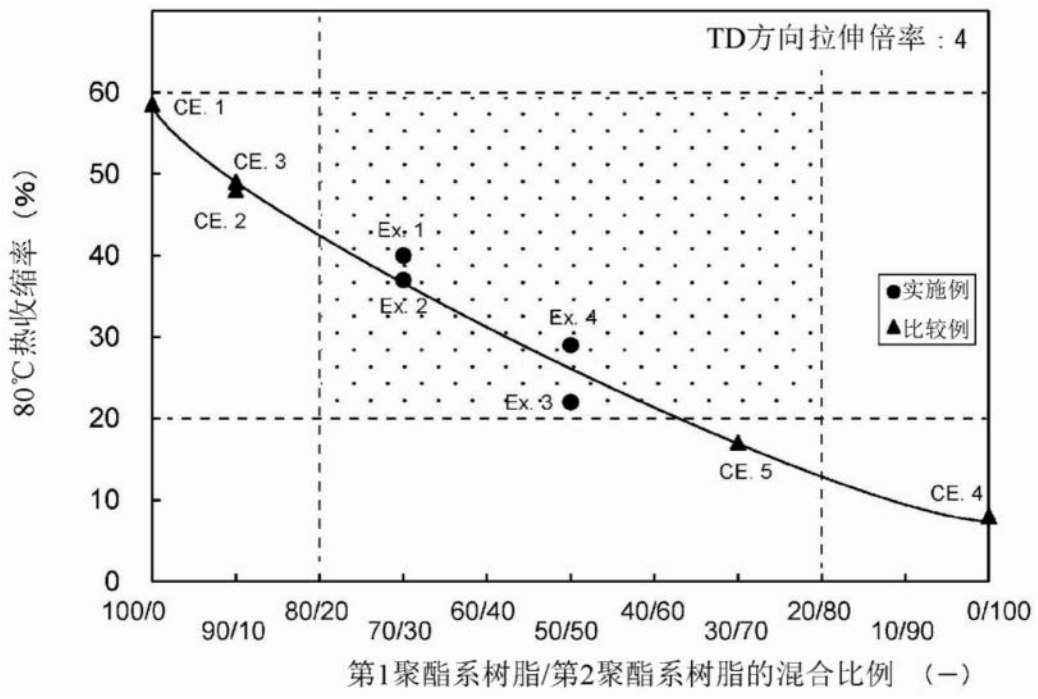

TD方向拉伸倍率：4
80℃热收缩率（%）
60
50
40
30
20
10
0
CE. 1
CE. 3
CE. 2
Ex. 1
Ex. 2
Ex. 4
Ex. 3
CE. 5
CE. 4
●实施例
▲比较例
100/0
90/10
80/20
70/30
60/40
50/50
40/60
30/70
20/80
10/90
0/100
第1聚酯系树脂/第2聚酯系树脂的混合比例 （一）

图6

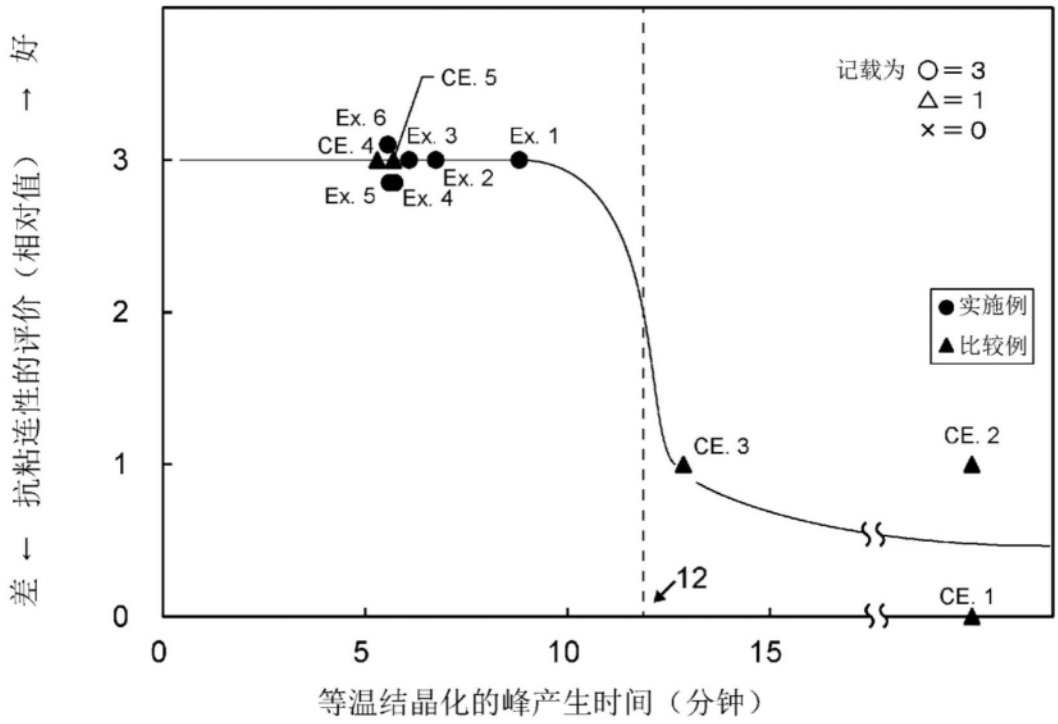

差 ← 抗粘连性的评价（相对值） → 好
记载为 ○＝3
△＝1
×＝0
●实施例
▲比较例
CE. 5
Ex. 6
CE. 4
Ex. 3
Ex. 1
Ex. 2
Ex. 5
Ex. 4
CE. 3
CE. 2
CE. 1
12
0
1
2
3
0
5
10
15
等温结晶化的峰产生时间（分钟）

图7

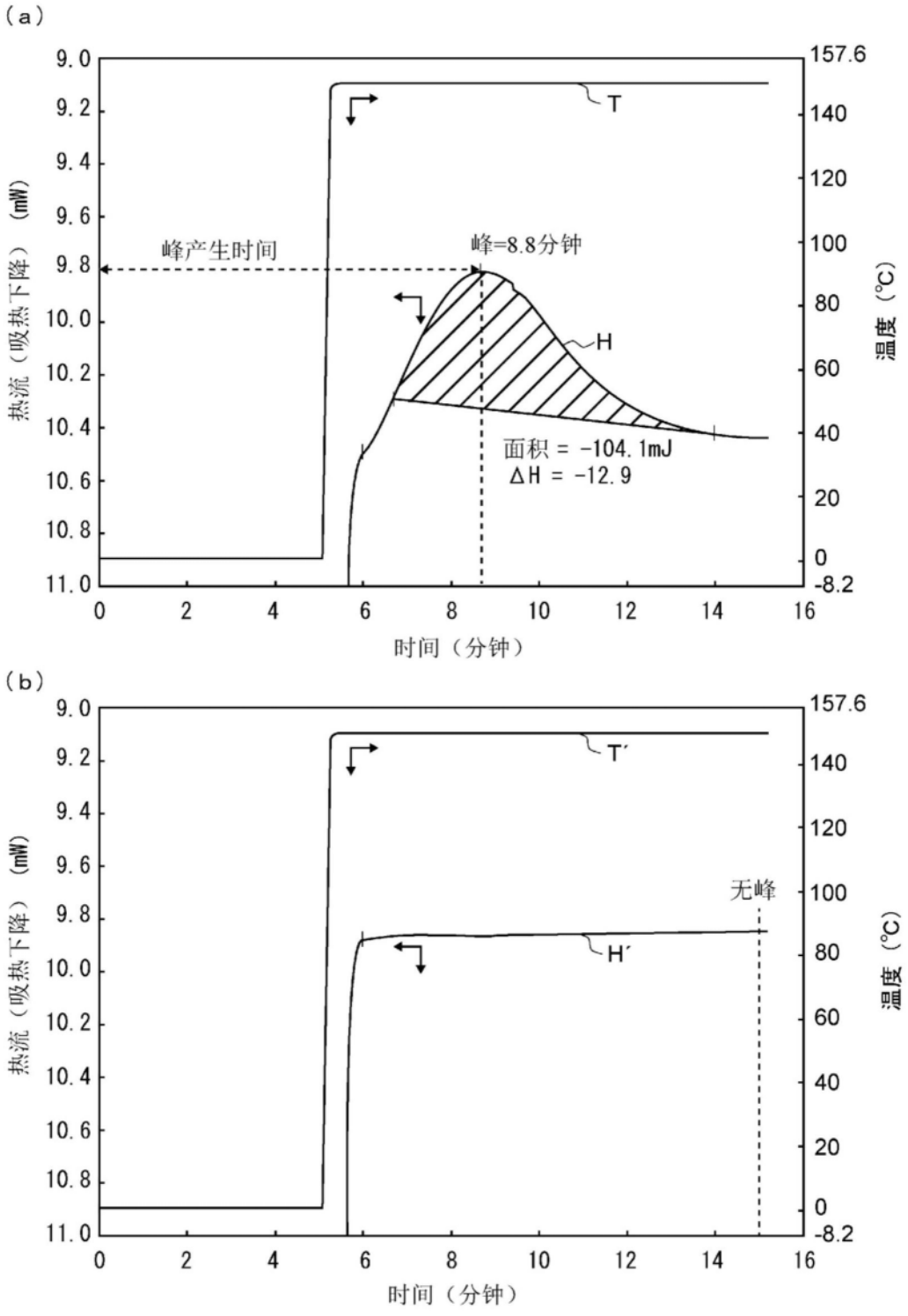

(a)
9.0
9.2
9.4
9.6
9.8
10.0
10.2
10.4
10.6
10.8
11.0
热流（吸热下降）（mW）
157.6
140
120
100
80
60
40
20
0
-8.2
温度（℃）
T
峰产生时间
峰=8.8分钟
H
面积 = -104.1mJ
ΔH = -12.9
0
2
4
6
8
10
12
14
16
时间（分钟）
(b)
T′
无峰
H′

图8

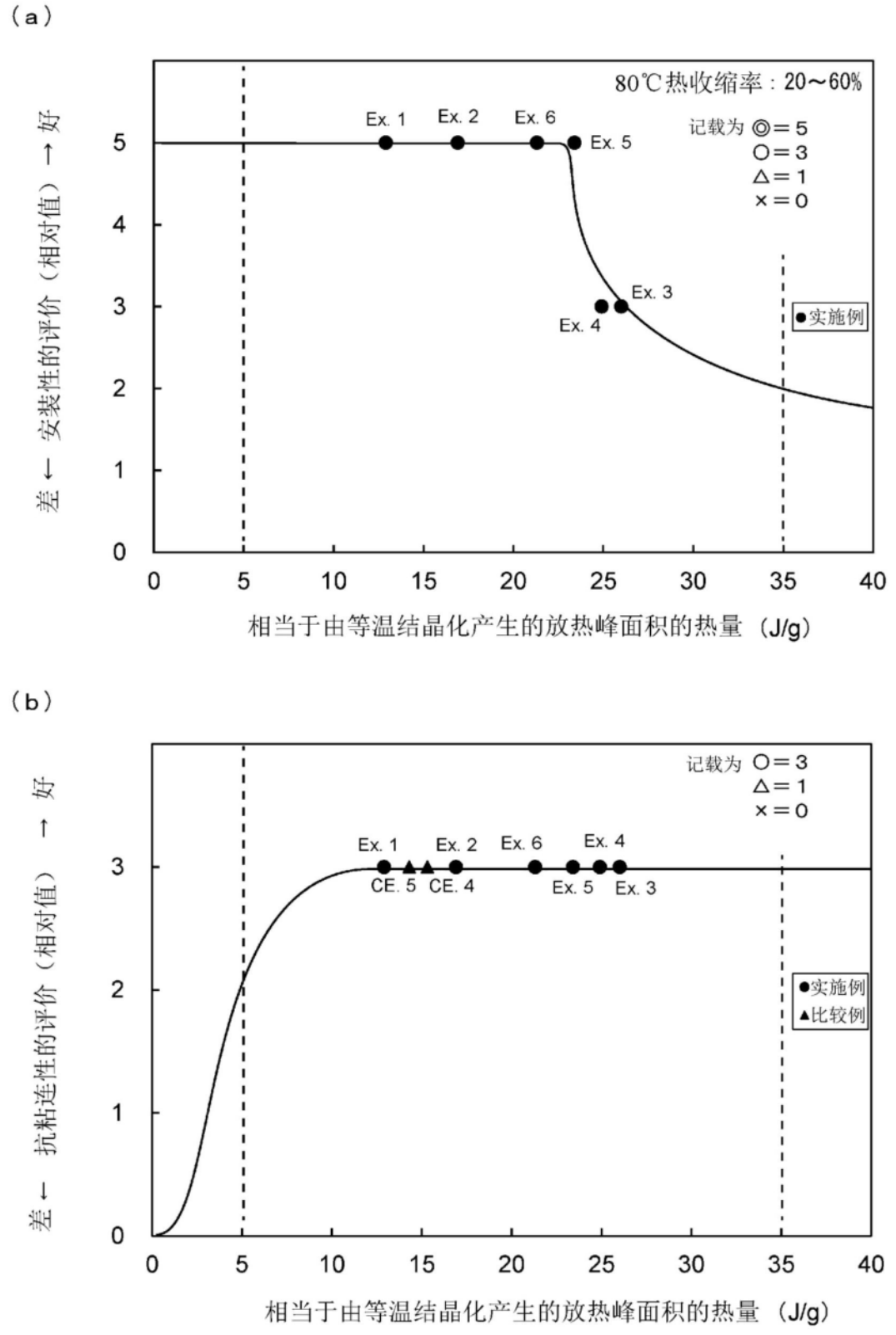

(a)
80℃热收缩率：20～60%
记载为 ◎＝5
○＝3
△＝1
×＝0
Ex. 1
Ex. 2
Ex. 6
Ex. 5
Ex. 3
Ex. 4
●实施例
差 ← 安装性的评价（相对值）→ 好
相当于由等温结晶化产生的放热峰面积的热量（J/g）
(b)
记载为 ○＝3
△＝1
×＝0
Ex. 1
Ex. 2
Ex. 6
Ex. 4
CE. 5
CE. 4
Ex. 5
Ex. 3
●实施例
▲比较例
差 ← 抗粘连性的评价（相对值）→ 好
相当于由等温结晶化产生的放热峰面积的热量（J/g）

图9

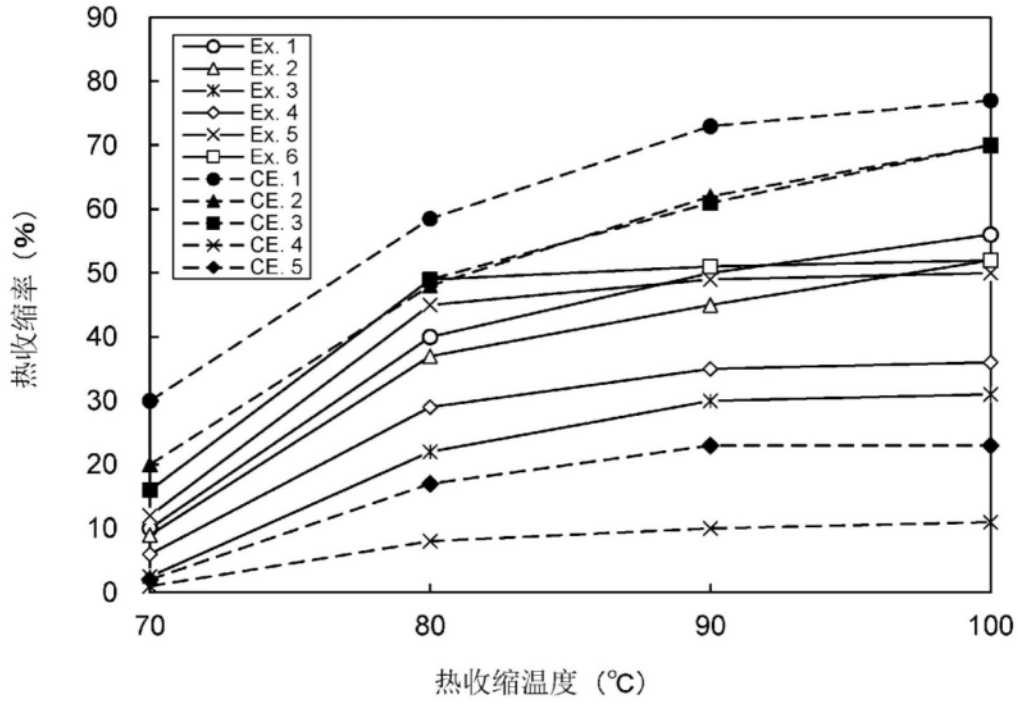

90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
70
80
90
100
热收缩率（%）
热收缩温度（℃）
Ex. 1
Ex. 2
Ex. 3
Ex. 4
Ex. 5
Ex. 6
CE. 1
CE. 2
CE. 3
CE. 4
CE. 5

图10

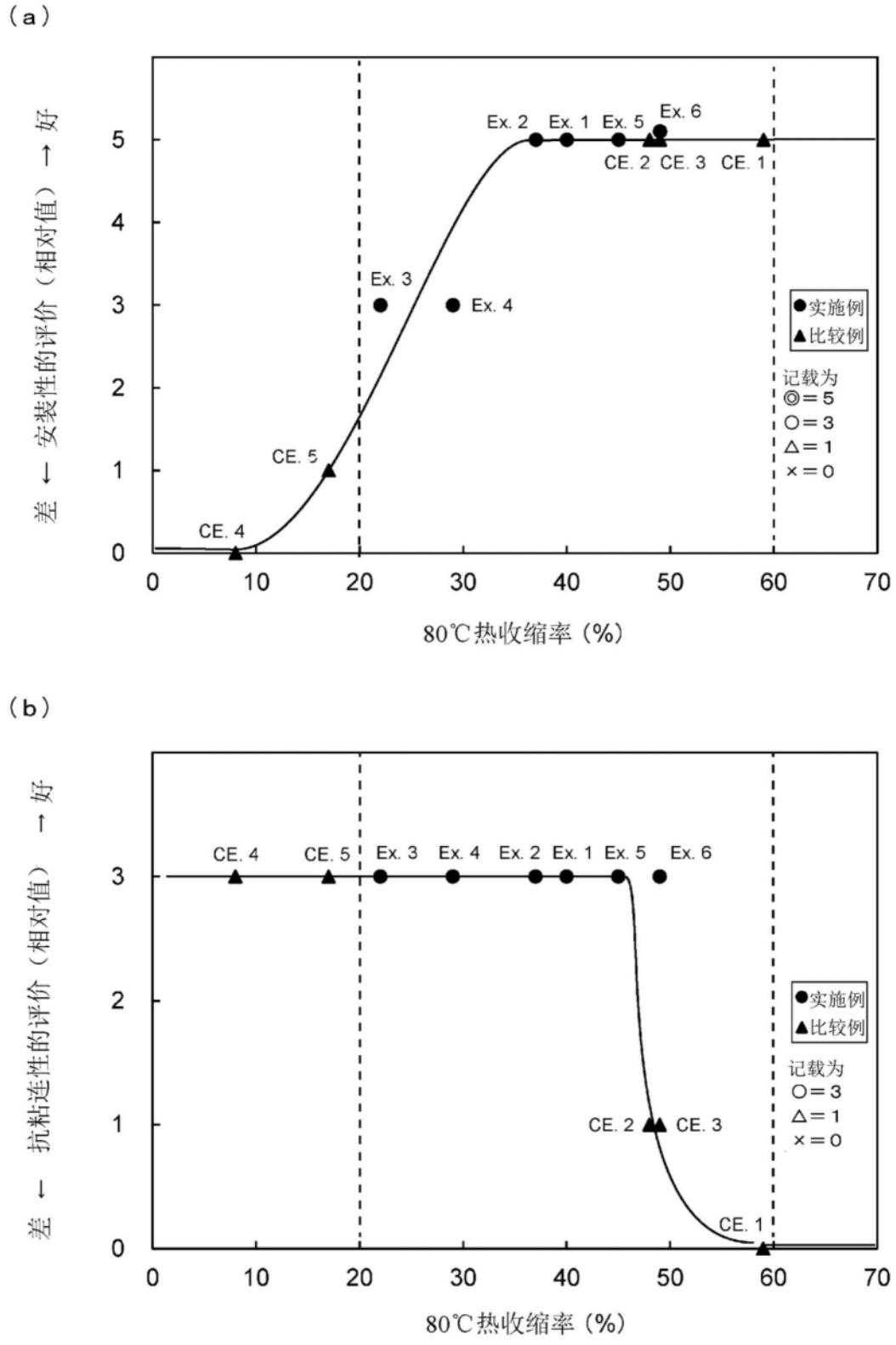

(a)
差 ← 安装性的评价（相对值）→ 好
Ex. 2
Ex. 1
Ex. 5
Ex. 6
CE. 2
CE. 3
CE. 1
Ex. 3
Ex. 4
CE. 5
CE. 4
●实施例
▲比较例
记载为
◎＝5
○＝3
△＝1
×＝0
80℃热收缩率（%）
(b)
差 ← 抗粘连性的评价（相对值） → 好
CE. 4
CE. 5
Ex. 3
Ex. 4
Ex. 2
Ex. 1
Ex. 5
Ex. 6
CE. 2
CE. 3
CE. 1
●实施例
▲比较例
记载为
○＝3
△＝1
×＝0
80℃热收缩率（%）

图11

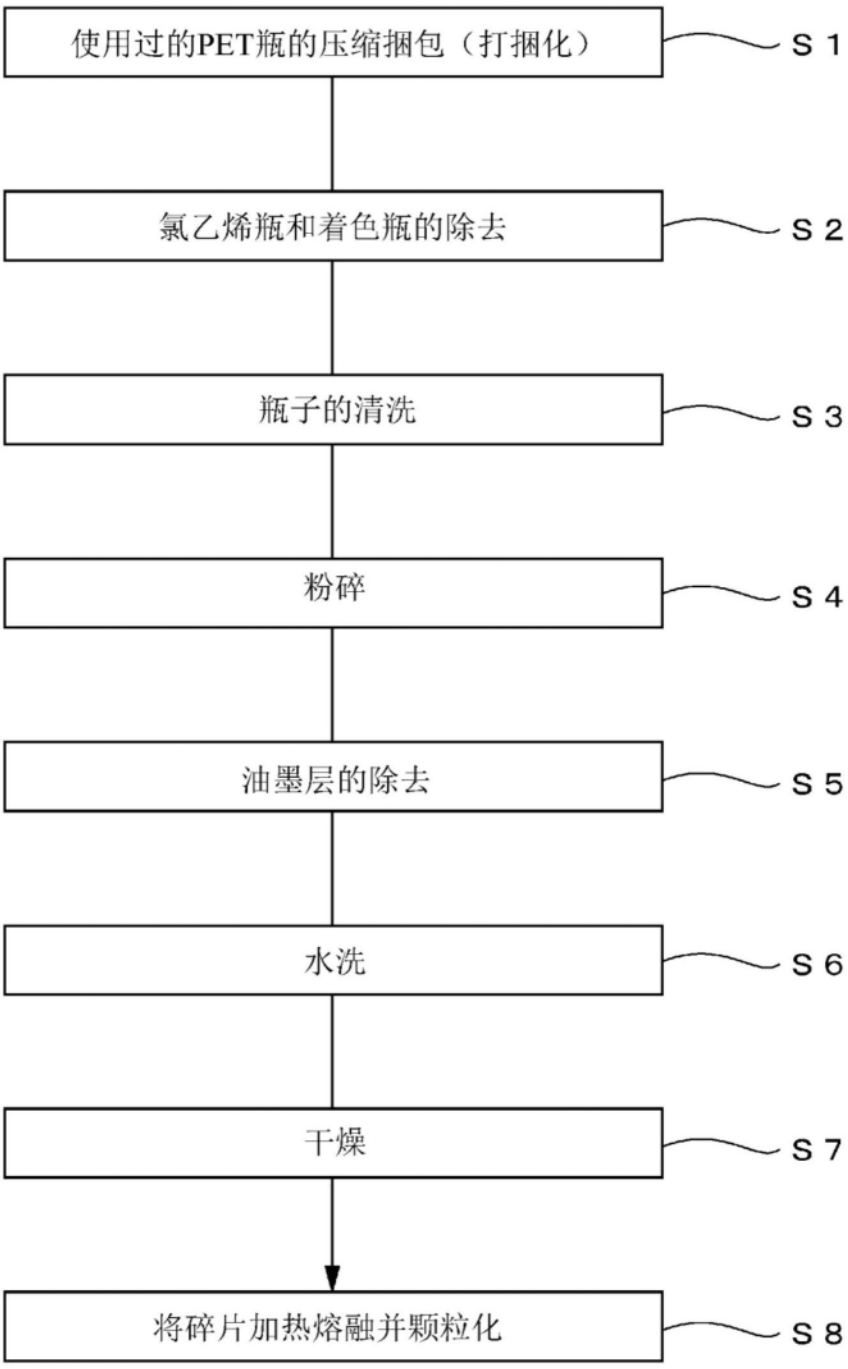

使用过的PET瓶的压缩捆包（打捆化）
S 1
氯乙烯瓶和着色瓶的除去
S 2
瓶子的清洗
S 3
粉碎
S 4
油墨层的除去
S 5
水洗
S 6
干燥
S 7
将碎片加热熔融并颗粒化
S 8

图12

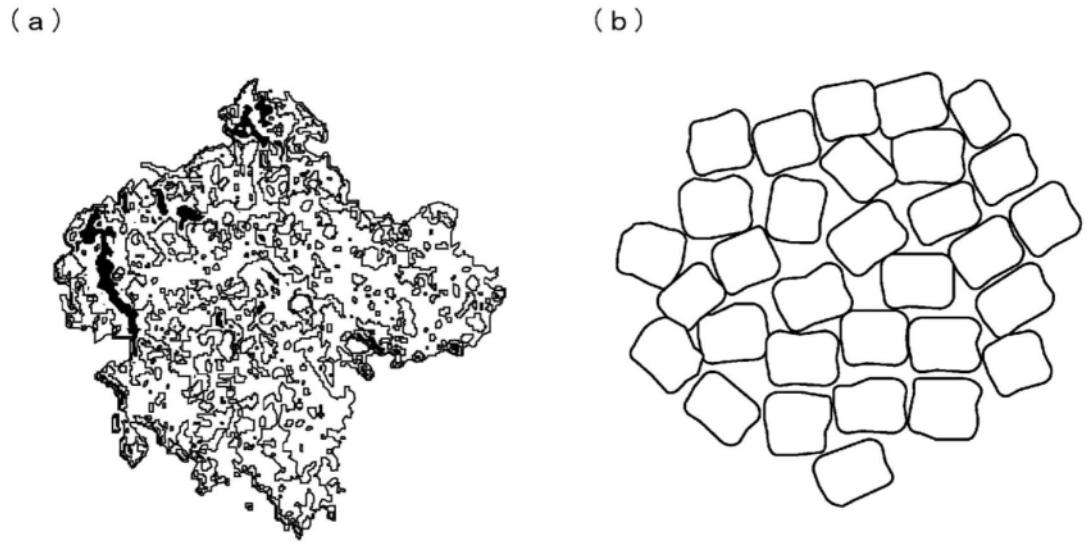


图13