



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 119032123 A

(43) 申请公布日 2024. 11. 26

(21) 申请号 202380029330.0

(22) 申请日 2023.03.13

(30) 优先权数据

2022-050491 2022.03.25 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.09.23

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/009699 2023.03.13

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/182059 JA 2023.09.28

(71) 申请人 东洋纺株式会社

地址 日本

(72) 发明人 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

专利代理师 刘新宇 韩平

(51) Int. Cl.

C08J 5/18 (2006.01)

B29C 61/06 (2006.01)

C08J 7/00 (2006.01)

C08J 7/052 (2006.01)

G09F 3/04 (2006.01)

权利要求书1页 说明书21页 附图1页

(54) 发明名称

热收缩性聚酯系薄膜

(57) 摘要

[课题]提供:低温下的热封强度优异、宽度方向的热收缩率高、且兼顾了对自动机械的安装适合性与对环境问题的应对的热收缩性聚酯系薄膜。[解决方案]一种热收缩性聚酯系薄膜,其特征在于,将对苯二甲酸乙二醇酯作为主成分,且满足下述条件(1)~(4)。(1)宽度方向上的环刚度为6mN/25mm以上且200mN/25mm以下,(2)在80℃的热水中收缩10秒时的宽度方向上的热收缩率为20%以上且70%以下,(3)将薄膜的单面与另一个单面在温度140℃、压力0.1MPa、1秒下进行热封、沿宽度方向的剪切试验中进行剥离时的强度为20N/15mm以上且80N/15mm以下,(4)至少一个最表层的润湿张力为40mN/m以上且55mN/m以下。



1. 一种热收缩性聚酯系薄膜, 其特征在于, 将对苯二甲酸乙二醇酯作为主成分, 且满足下述条件 (1) ~ (4),

(1) 宽度方向上的环刚度为 $6\text{mN}/25\text{mm}$ 以上且 $200\text{mN}/25\text{mm}$ 以下,

(2) 在 80°C 的热水中收缩 10 秒时的宽度方向上的热收缩率为 20% 以上且 70% 以下,

(3) 将薄膜的单面与另一者的单面在温度 140°C 、压力 0.1MPa 、1 秒下进行热封, 沿宽度方向的剪切试验中进行剥离时的强度为 $20\text{N}/15\text{mm}$ 以上且 $80\text{N}/15\text{mm}$ 以下,

(4) 至少一个最表层的润湿张力为 $40\text{mN}/\text{m}$ 以上且 $55\text{mN}/\text{m}$ 以下。

2. 根据权利要求 1 所述的热收缩性聚酯系薄膜, 其特征在于, 利用温度调制差示扫描量热计测得的从 25°C 至 140°C 的可逆热容差为 $0.4\text{J}/\text{g} \cdot \text{K}$ 以上且 $1.4\text{J}/\text{g} \cdot \text{K}$ 以下。

3. 根据权利要求 1 或 2 中任一项所述的热收缩性聚酯系薄膜, 其特征在于, 由 X 射线光电子能谱法 (ESCA) 的 $\text{C}1\text{s}$ 光谱中的 $285 \sim 290\text{eV}$ 的峰得到的薄膜表面的氧原子存在比例在至少一个最表层为 27% 以上且 31% 以下。

4. 根据权利要求 1 ~ 3 中任一项所述的热收缩性聚酯系薄膜, 其特征在于, 厚度为 $20\mu\text{m}$ 以上且 $50\mu\text{m}$ 以下。

5. 根据权利要求 1 ~ 4 中任一项所述的热收缩性聚酯系薄膜, 其特征在于, 构成薄膜的聚酯的成分中, 含有 1 摩尔 % 以上且 30 摩尔 % 以下的间苯二甲酸、新戊二醇、1,4-环己烷二甲醇、丁二醇、二乙二醇中的任意者。

6. 根据权利要求 1 ~ 5 中任一项所述的热收缩性聚酯系薄膜, 其特征在于, 作为构成薄膜的原料, 使用回收 PET 瓶并进行了机械再循环和/或化学再循环的聚酯原料。

7. 一种标签, 其特征在于, 其为至少一部分中使用权利要求 1 ~ 6 中任一项所述的热收缩性聚酯系薄膜的环状标签, 该热收缩性聚酯系薄膜本身彼此粘接或与其他薄膜粘接, 在剪切试验中剥离粘接部时的强度为 $20\text{N}/15\text{mm}$ 以上且 $80\text{N}/15\text{mm}$ 以下。

8. 根据权利要求 7 所述的标签, 其特征在于, 粘接部被热封。

9. 一种包装体, 其特征在于, 使用权利要求 7 或 8 中任一项所述的标签。

热收缩性聚酯系薄膜

技术领域

[0001] 本发明涉及热封性优异的热收缩性聚酯系薄膜、和标签以及包装体。详细地,涉及:适合用于便利店等的面条容器等的环状标签、特别是环境应对和自动安装机适合性优异。

背景技术

[0002] 近年来,玻璃瓶、PET瓶等的兼任保护与商品的表示的标签包装、出于固定便利店便当的容器和盖的目的而进行的打捆包装、带标签包装的用途中,逐渐广泛使用由聚氯乙烯系树脂、聚苯乙烯系树脂、聚酯系树脂等形成的拉伸薄膜(所谓热收缩性薄膜)。这种热收缩性薄膜内,聚氯乙烯系薄膜存在如下问题:不仅耐热性低,而且焚烧时产生氯化氢气体、成为二噁英的原因等。另外,聚苯乙烯系薄膜存在如下问题:不仅耐溶剂性差,印刷时必须使用特殊组成的墨,而且必须在高温下进行焚烧,焚烧时伴有恶臭而产生大量的黑烟。因此,耐热性高、容易焚烧、耐溶剂性优异的聚酯系的热收缩性薄膜逐渐广泛被用作收缩标签,有用量增加的倾向。

[0003] 近年便利超商等中,完成烹调的乌冬面、拉面等面条商品处于增加倾向,采用了在有深度的塑料容器中放入完成烹调的面条等内容物,从上方盖上盖,进一步由环状的收缩薄膜从上下方固定容器和盖的包装形态(所谓带标签包装)。作为热收缩性聚酯系薄膜,广泛利用有沿宽度方向大幅收缩者。作为瓶的标签薄膜、便当的带标签使用的情况下,使薄膜形成环状,安装于瓶、便当容器后进行热收缩,由此完成。作为环状标签的制作例,将薄膜卷卷出的收缩薄膜沿宽度方向切割,将切割后的薄膜的两端部粘接。将薄膜的两端部粘接(制作环状标签)时,覆盖被包装(面条容器等)的工序也变成同时的情况也多。将如此制作好的环状薄膜用热风等进行加热并收缩,从而与被包装体密合,成为固定容器和盖的带标签。

[0004] 作为成为带标签的热收缩薄膜的性能,基于收缩的对容器的追随性当然是重要的,但除此以外,还需要粘接部不被剥离。作为粘接的方法,广泛采用了薄膜本身粘接的热封。以往,作为使热封部不被剥离的技术,逐渐采用了改善热封强度、或降低收缩应力之类的方式。

[0005] 例如,专利文献1中公开了,使用成为非晶性成分的单体,沿辊长度方向收缩的聚酯系热收缩薄膜。但是,专利文献1的薄膜中,以现状的技术水平达不到要求的热封强度。近年来,为了改善制造带标签时的成品率,装置高速化,热封时间降低。与此相伴,对薄膜要求在更低温下的高热封强度。

[0006] 与此相对,专利文献2中公开了一种薄膜,其通过进行单轴拉伸,从而降低面取向度,由此,不仅增加热封强度而且还降低收缩应力,可以抑制热封部的剥离。然而,专利文献2的薄膜为单轴拉伸,因此,薄膜的最终面积拉伸倍率(纵×横)会变低,在生产率上存在改善的余地。如专利文献2中指出,想要通过双轴拉伸来改善生产率时,变得无法避免基于热封强度的降低与收缩应力的增大的密封部的剥离。

[0007] 除上述之外,对于带标签中使用的热收缩薄膜要求薄壁化与硬挺感这样相反的特性。关于前者,在近年来对环境意识的提高中,不仅对于包含零售/食品制造业者的全部供应链所涉及的事业者,在消费者的意识中也有尽量想要节约包装原料的要求。另一方面,近年来,出于不仅效率化而且想要消除人手不足的要求,食品包装机器的自动化格外推进,对于薄膜还要求对自动机械的安装适合性。带标签中的对机械的安装适合性是指如下特性:将上述那样的薄膜沿宽度方向切割并热封成环状的工序中,例如能将薄膜准确地把持在机械臂上、或在高速移动的带标签生产线上薄膜是否松动的特性。这些特性与薄膜的硬挺感密切相关,存在前述薄壁化越推进,则硬挺感即对机械的安装适合性越降低的困境。

[0008] 另外,作为将碱离去型的表皮层层叠在薄膜上时用于改善碱离去性的手段,专利文献3中记载了实施规定的表面处理,但根据该技术,热封性为稍改善的程度,不具有充分的效果。

[0009] 现有技术文献

[0010] 专利文献

[0011] 专利文献1:日本专利第4411556号公报

[0012] 专利文献2:日本专利第6988440号公报

[0013] 专利文献3:日本特开2004-139067号公报

[0014] 非专利文献

[0015] 非专利文献1:A.Mahendrasingam et al“Effect of draw ratio and temperature on the strain induced crystallization of poly(ethylene terephthalate)at fast draw rates”Polym.40 5556(1999)

发明内容

[0016] 发明要解决的问题

[0017] 本发明是鉴于上述情况而做出的,其目的在于,提供:低温下的热封强度优异、宽度方向的热收缩率高、且兼顾了对自动机械的安装适合性与对环境问题的应对的热收缩性聚酯系薄膜。

[0018] 用于解决问题的方案

[0019] 本发明人等为了解决上述课题而进行了研究。其结果本发明的构成如以下所述。

[0020] 1.一种热收缩性聚酯系薄膜,其特征在于,将对苯二甲酸乙二醇酯作为主成分,且满足下述条件(1)~(4)。

[0021] (1)宽度方向上的环刚度为6mN/25mm以上且200mN/25mm以下

[0022] (2)在80℃的热水中收缩10秒时的宽度方向上的热收缩率为20%以上且70%以下

[0023] (3)将薄膜的单面与另一者的单面在温度140℃、压力0.1MPa、1秒下进行热封、沿宽度方向的剪切试验中进行剥离时的强度为20N/15mm以上且80N/15mm以下

[0024] (4)至少一个最表层的润湿张力为40mN/m以上且55mN/m以下

[0025] 2.根据1.所述的热收缩性聚酯系薄膜,其特征在于,利用温度调制差示扫描量热计测得的从25℃至140℃的可逆热容差为0.4J/g·K以上且1.4J/g·K以下。

[0026] 3.根据1.或2.中任一项所述的热收缩性聚酯系薄膜,其特征在于,由X射线光电子能谱法(ESCA)的C1s光谱中的285~290eV的峰得到的薄膜表面的氧原子存在比例在至少一

个最表层为27%以上且31%以下。

[0027] 4. 根据1.~3.中任一项所述的热收缩性聚酯系薄膜,其特征在于,厚度为20 μm 以上且50 μm 以下。

[0028] 5. 根据1.~4.中任一项所述的热收缩性聚酯系薄膜,其特征在于,构成薄膜的聚酯的成分中,含有1摩尔%以上且30摩尔%以下的间苯二甲酸、新戊二醇、1,4-环己烷二甲醇、丁二醇、二乙二醇中的任意者。

[0029] 6. 根据1.~5.中任一项所述的热收缩性聚酯系薄膜,其特征在于,作为构成薄膜的原料,使用回收PET瓶并进行了机械再循环和/或化学再循环的聚酯原料。

[0030] 7. 一种标签,其特征在于,其为至少一部分中使用前述1.~6.中任一项所述的热收缩性聚酯系薄膜的环状标签,该热收缩性聚酯系薄膜本身彼此粘接或与其他薄膜粘接,在剪切试验中剥离粘接部时的强度为20N/15mm以上且80N/15mm以下。

[0031] 发明的效果

[0032] 根据本发明,可以提供:低温下的热封强度优异、宽度方向的热收缩率高、且兼顾了对自动机械的安装适合性与对环境问题的应对的热收缩性聚酯系薄膜。

附图说明

[0033] 图1为使基于拉幅机的横向拉伸为1级拉伸时的示意图

[0034] 图2为使基于拉幅机的横向拉伸为3级拉伸时的示意图

[0035] 图3为使测定热封强度时的剥离方向为剪切方向的示意图

具体实施方式

[0036] 1. 热收缩性聚酯系薄膜中使用的聚酯原料

[0037] 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50摩尔%以上、更优选55摩尔%以上、进一步优选60摩尔%以上。

[0038] 作为构成本发明的聚酯的其他二羧酸成分,可以举出间苯二甲酸、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、癩烷二羧酸等脂肪族二羧酸、和1,4-环己烷二羧酸等脂环式二羧酸等。这些中,优选间苯二甲酸、邻苯二甲酸。

[0039] 使聚酯中含有脂肪族二羧酸(例如己二酸、癩二酸、癩烷二羧酸等)的情况下,优选含有率低于3摩尔%(二羧酸成分100摩尔%中)。

[0040] 另外,优选使聚酯中不含有3元以上的多元羧酸(例如偏苯三酸、均苯四酸和它们的酐等)。使用含有这些多元羧酸的聚酯而得到的热收缩性聚酯系薄膜中,变得不易实现所需的高收缩率。

[0041] 作为构成本发明的聚酯的其他二醇成分,可以举出新戊二醇、1,4-环己烷二甲醇等脂环式二醇、1,4-丁二醇、二乙二醇、1,3-丙二醇、己二醇等脂肪族二醇、双酚A等芳香族系二醇等。上述中,优选新戊二醇、1,4-环己烷二甲醇、1,4-丁二醇、二乙二醇。

[0042] 上述聚酯的构成成分中,优选含有总量为1摩尔%以上且50摩尔%以下的选自间苯二甲酸、新戊二醇、1,4-环己烷二甲醇、丁二醇、二乙二醇中的1种以上。这些成分的总量如果为1摩尔%以下,则变得难以使热收缩率、热封强度为规定的范围,故不优选。另一方

面,这些成分的总量如果超过50摩尔%,则虽然实现作为本发明的主旨的薄壁化,但变得难以将作为硬挺感的指标的环刚度保持为6mN/25mm以上。上述成分的总量更优选5摩尔%以上且45摩尔%以下、进一步优选10摩尔%以上且40摩尔%以下。特别优选的上限量为30摩尔%以下。

[0043] 除具有上述构成成分的聚酯原料以外,本发明的薄膜中也可以使用聚酯弹性体。通过使用聚酯弹性体,从而可以降低后述的薄膜的可逆热容差(ΔC_p),故优选。作为聚酯弹性体,可以举出 ϵ -己内酯与1,4-丁二醇的共聚物、聚四亚甲基二醇等。

[0044] 进而,出于本发明的环境应对的主旨,除上述聚酯原料以外,使用回收塑料瓶等使用过的废弃物并再循环的聚酯原料也是优选的方案。例如作为再循环了塑料瓶的聚酯树脂,可以举出:通过物理再生法得到的聚酯树脂(以下,有时称为机械再循环聚酯树脂),所述物理再生法是对由市场、社会回收的使用过的塑料瓶进行筛选、粉碎、清洗,充分去掉表面的污垢、异物后,暴露于高温下,高度地清洗停留在树脂内部的污染物质等后再次进行粒料化;和,将使用过的包装容器中所含的聚酯树脂分解至单体水平后,进行污染物质等的去除,再次进行聚合,由此得到的聚酯树脂(以下,有时称为化学再循环聚酯树脂)。

[0045] 本发明中能优选使用的再循环原料的主体为将聚对苯二甲酸乙二醇酯作为主体的容器的再循环品,例如可以优选使用茶饮料、清凉饮料等的饮料用容器的再循环品,可以适宜取向,优选无色者,也可以包含一些着色成分。

[0046] 包含能优选利用的塑料瓶的、由市场、社会再循环的原料是以通常的聚合法和固相聚合法制造并成型的聚酯,优选将聚对苯二甲酸乙二醇酯作为主体,也可以包含其他聚酯成分、共聚成分。可以包含作为催化剂的锑、锆、钛等金属化合物、作为稳定剂的磷化合物等。通常塑料瓶用的聚酯中,作为催化剂大多使用锆,如果使用塑料瓶再生原料而薄膜化,则在薄膜中变得包含1ppm以上的锆。然而,终究为催化剂的含量,因此,通常至多为100ppm以下,普通为50ppm以下。

[0047] 本发明中使用的聚酯原料可以根据需要添加各种添加剂。上述添加剂没有特别限定,例如可以举出蜡类、抗氧化剂、抗静电剂、结晶成核剂、减稠剂、热稳定剂、着色用颜料、防着色剂、紫外线吸收剂等公知的添加剂。

[0048] 另外,上述聚酯原料优选添加作为润滑剂发挥作用的微粒以使薄膜的作业性(滑动性)良好。作为上述微粒,无论无机系微粒和有机系微粒的种类,可以选择任意者。作为无机系微粒,例如可以举出二氧化硅、氧化铝、二氧化钛、碳酸钙、高岭土、硫酸钡等。作为有机系微粒,例如可以举出丙烯酸类树脂颗粒、三聚氰胺树脂颗粒、有机硅树脂颗粒、交联聚苯乙烯颗粒等。上述微粒的平均粒径用库尔特计数器测定的情况下,优选为约0.05~3.0 μm 的范围内。粒径如果低于0.05 μm ,则有变得不满足操作所需的滑动性的担心。另一方面,粒径如果超过3.0 μm ,则颗粒会过度聚集/粗大化,成为异物,有外观品质会极端差的担心。粒径更优选0.06 μm 以上且2.99 μm 以下、进一步优选0.07 μm 以上且2.98 μm 以下。另外,微粒的添加量对于薄膜优选为100~4000ppm的范围内。

[0049] 在上述聚酯原料中配混上述微粒的方法没有特别限定,例如可以在制造聚酯系树脂的任意阶段添加,但优选在酯化的阶段、或酯交换反应结束后、缩聚反应开始前的阶段,作为分散于乙二醇等的浆料添加,推进缩聚反应。另外,也可以通过如下方法进行:使用带排气口的混炼挤出机,将分散于乙二醇或水等的微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,将干燥后的微粒与聚酯系树脂原料共混的方法。

[0050] 2.本发明的热收缩性聚酯系薄膜的特性

[0051] (1) 环刚度

[0052] 本发明的薄膜的宽度方向上的环刚度必须为6mN/25mm以上且200mN/25mm以下。环刚度是表示薄膜的硬挺感的指标,值越低,硬挺感越少。环刚度如果低于6mN/25mm,则用安装机热封薄膜时,变得容易引起安装不良,故不优选。环刚度如果超过200mN/25mm,则消费者开封带标签时感到不易打开,或变得容易用薄膜弄伤手,故不优选。环刚度优选8mN/25mm以上且198mN/25mm以下、更优选10mN/25mm以上且196mN/25mm以下。

[0053] (2) 热收缩率

[0054] 本发明的薄膜的在80℃的热水中收缩10秒时的宽度方向上的热收缩率必须为20%以上且70%以下。此处“宽度方向”是指与长度方向(机械方向、Machine Direction; MD)正交的方向,也被称为横向(Transverse Direction; TD)。80℃下的宽度方向的热收缩率如果低于20%,则向对象物收缩时,薄膜的收缩不足,无法完美地密合,引起外观不良,故不优选。另一方面,80℃下的宽度方向的热收缩率如果超过70%,则有收缩时的收缩应力也增加的倾向,有收缩应力成为MPa以上的担心,故不优选。80℃下的宽度方向的热收缩率优选25%以上且65%以下、更优选30%以上且60%以下。

[0055] (3) 热封强度

[0056] 本发明的薄膜的将薄膜的单面与另一者的单面在温度140℃、压力0.1MPa、1秒下进行热封、在剪切试验中进行剥离时的强度必须为20N/15mm以上且80N/15mm以下。在剪切试验中进行剥离时的热封强度的值示出与在通常的90度剥离或者180度剥离下测定时的值不同的值。本发明人发现:以该方法测得的热封强度的值成为带标签的开封性的指标。该热封强度如果为20N/15mm以下,则带标签会被简单地开封,故不优选。另一方面,热封强度如果为80N/15mm以上,则有消费者开封带标签时感到不易打开的担心,故不优选。热封强度优选25N/15mm以上且75N/15mm以下、更优选30N/15mm以上且70N/15mm以下。

[0057] (4) 润湿张力

[0058] 本发明的薄膜的至少一个最表层的润湿张力必须为40mN/m以上且55mN/m以下。通过使薄膜最表层的润湿张力为40mN/m,从而变得容易使上述热封强度为20N/15mm以上。润湿张力如果低于40mN/m,则变得难以使上述热封强度为20N/15mm,故不优选。另一方面,润湿张力如果超过55mN/15mm,则将薄膜制成卷并进行仓库等的保管的期间,薄膜的表面彼此粘接,而会变得容易引起粘连。如果引起粘连,则从卷卷出薄膜时变得容易断裂,故不优选。润湿张力优选41mN/15mm以上且54mN/15mm以下、更优选42mN/15mm以上且53mN/15mm以下。

[0059] (5) 可逆热容差(ΔC_p)

[0060] 本发明的薄膜的用温度调制差示扫描量热计(温度调制DSC)从25℃至140℃测定时的可逆热容差(以下,有时简称为 ΔC_p)优选为0.4J/g·K以上且1.4J/g·K以下。以下,记载了 ΔC_p 与热封强度的相关性。

[0061] 聚酯的高阶结构被大致分为结晶和非晶这2种。近年来,关于非晶分子,认为,根据其运动性而可以被进一步分为刚性非晶和柔性非晶。认为柔性非晶在玻璃化转变温度(T_g)下分子发生运动,属于以往认为的非晶分子。柔性非晶的存在率可以通过由基于温度调制DSC的升温模式下测得的可逆热容曲线求出玻璃化转变开始前后的可逆热容差来定量化。

预计刚性非晶存在于柔性非晶与结晶的中间,认为其运动性也处于柔性非晶与结晶的中间。认为刚性非晶不同于柔性非晶,是不体现玻璃化转变的分子。然而,从玻璃化转变至熔点的期间,可逆热容的值示出缓慢的上升,因此,认为刚性非晶在玻璃化转变以及其后的温度带中变为柔性非晶。由以上认为,柔性非晶和刚性非晶因热封而发生运动,从而热封面彼此密合,体现热封强度。另外,实际的测定数据中,在比玻璃化转变温度更靠近低温侧(玻璃状态),可逆热容增加的情况也多。该机制不清楚,但认为从室温左右, T_g 下的可逆热容的变化也涉及热封强度的体现。

[0062] 因此,本发明人等捕捉在从室温至热封温度之间增加的可逆热容差作为柔性非晶与刚性非晶的变化量的总和,研究了与热封强度的关系。其结果发现:通过将柔性非晶与刚性非晶的变化量分别控制在规定的范围内,从而可以确保适合的热封强度和耐热性。

[0063] 通过使 ΔC_p 为 $0.4\text{J/g}\cdot\text{K}$ 以上,从而变得容易使上述热封强度为 $20\text{N}/15\text{mm}$ 以上。另一方面, ΔC_p 如果超过 $1.4\text{J/g}\cdot\text{K}$,则热封强度改善,优选,但有薄膜所需的强度不足的担心,故不优选。 ΔC_p 更优选 $0.45\text{J/g}\cdot\text{K}$ 以上且 $1.35\text{J/g}\cdot\text{K}$ 以下、进一步优选 $0.5\text{J/g}\cdot\text{K}$ 以上且 $1.3\text{J/g}\cdot\text{K}$ 以下。

[0064] 关于使 ΔC_p 为优选的范围的制膜方法/条件,后面叙述。

[0065] (6) 厚度

[0066] 本发明的薄膜的厚度优选为 $20\mu\text{m}$ 以上且 $50\mu\text{m}$ 以下。通过使厚度为 $20\mu\text{m}$ 以上,从而变得容易使环刚度为 $6\text{mN}/25\text{mm}$ 以上,故优选。另一方面,薄膜如果超过 $50\mu\text{m}$,则不仅环刚度变得容易超过 $200\text{mN}/25\text{mm}$,而且变得不易贡献于作为本发明的主旨的环境应对(基于薄壁化的节约资源化),故不优选。厚度更优选 $22\mu\text{m}$ 以上且 $48\mu\text{m}$ 以下、进一步优选 $24\mu\text{m}$ 以上且 $46\mu\text{m}$ 以下。

[0067] (7) 长度方向的热收缩率

[0068] 本发明的薄膜的浸渍于 80°C 的热水中10秒时的长度方向(机械方向、MD)上的热收缩率优选为 -5% 以上且 8% 以下。 80°C 下的长度方向的热收缩率如果低于 -5% ,则向对象物收缩时,过度产生伸长,容易形成褶皱,无法得到良好的收缩外观,故不优选。另一方面, 80°C 下的长度方向的热收缩率如果超过 8% ,则在收缩后变得容易产生应变、缩孔,故不优选。 80°C 下的长度方向的热收缩率优选 -4% 以上且 7% 以下、更优选 -3% 以上且 6% 以下。

[0069] (8) 玻璃化转变温度(T_g)

[0070] 本发明的薄膜的 T_g 优选为 50°C 以上且 100°C 以下。 T_g 如果低于 50°C ,则将薄膜作为卷保管时变得容易产生粘连,故不优选。另一方面, T_g 如果超过 100°C ,则有难以使 ΔC_p 为 $0.4\text{J/g}\cdot\text{K}$ 以上、使上述热封强度为 $20\text{N}/15\text{mm}$ 的担心。如上述认为,本发明设想 ΔC_p 与热封强度相关, ΔC_p 与 T_g 密切相关。用实际的安装机进行热封的情况下,可以说即使密封棒的温度如设定,以高速(例如1秒)进行密封时,对薄膜施加的温度也低于设定。因此,薄膜的 T_g 如果超过 100°C ,则以低温/高速(例如 $140^\circ\text{C}\cdot 1\text{秒}$)进行热封时,薄膜不会迎来脱玻璃化,有难以使 ΔC_p 为 $0.4\text{J/g}\cdot\text{K}$ 以上的担心。 T_g 更优选 55°C 以上且 95°C 以下、进一步优选 60°C 以上且 90°C 以下。

[0071] (9) 特性粘度IV

[0072] 本发明的薄膜的IV优选为 0.6dL/g 以上且 1.2dL/g 以下。IV如果低于 0.6dL/g ,则不仅薄膜所需的最低限度的机械强度变得容易不足,而且制膜成薄膜时变得容易引起断裂。

另一方面,IV如果超过1.2dL/g,则使原料在挤出机中熔融时,压力变高,变得容易引起过滤器的变形等,故不优选。IV优选0.65dL/g以上且1.15dL/g以下、更优选0.7dL/g以上且1.1dL/g以下。

[0073] (10) 宽度方向的最大热收缩应力

[0074] 本发明的薄膜的在90℃的热风中收缩30秒时的宽度方向上的最大热收缩应力优选为3MPa以上且22MPa以下。热收缩时,宽度方向的90℃下的最大热收缩应力如果高于22MPa,则即使使上述热封强度为20N/15mm以上,收缩时带标签的密封部分会剥离的可能性也会变高,故不优选。另一方面,宽度方向上的最大热收缩应力如果低于3MPa,则即使收缩于对象物后,对象物也变得容易掉落,故不优选。宽度方向的最大热收缩应力更优选4MPa以上且21MPa以下、进一步优选5MPa以上且20MPa以下。

[0075] (11) 热封开始温度

[0076] 本发明的薄膜的将薄膜的单面与另一者的单面进行热封时的热封开始温度优选为100℃以上且150℃以下。热封开始温度是在压力0.1MPa、1秒的条件下,使热封温度以5℃间隔从90℃改变至160℃,在剪切试验中进行剥离时的强度最初成为2N/15mm以上时的温度。热封开始温度超过150℃是指没有低温密封性,容易变得不利于基于自动机的高速安装(带标签制造的成品率差)。另一方面,热封开始温度如果低于100℃,则低温密封性改善,优选,但将薄膜作为卷保管时变得容易产生粘连,故不优选。热封开始温度更优选105℃以上且145以下、进一步优选110℃以上且140以下。

[0077] (12) 薄膜表面的氧原子存在比例

[0078] 本发明的薄膜的由X射线光电子能谱法(ESCA)得到的光谱中的表示氧原子的峰和表示碳原子的峰所得到的薄膜表面的氧原子存在比例优选在至少一个最表层为27%以上且31%以下。氧原子存在比例的详细的测定方法如后述。氧原子存在比例如果为27%以上,则润湿张力容易称为40mN/m,变得容易实现上述热封强度20N/15mm以上。氧原子存在比例越多,润湿张力和热封强度越改善,而优选,但以卷的形式卷取并保管时,变得容易产生粘连,故不优选。

[0079] 认为氧原子存在比例如果多,则羧基、羟基等官能团较多地存在于薄膜表面。这些官能团经极化(例如氧原子为 δ^+ 、氢原子为 δ^-),因此认为,薄膜表面彼此靠近时的电气相互吸引变强,热封强度改善。进而,这些官能团从薄膜表面立体地突出,因此认为,官能团还发挥如楔子那样的作用。如上述,认为包含氧原子的官能团在电气/物理上相互作用,由此热封强度改善。

[0080] 氧原子存在比例更优选27.5%以上且30.5%以下、进一步优选28%以上且30%以下。

[0081] (13) 雾度

[0082] 本发明的薄膜的雾度优选为2%以上且20%以下。雾度值如果超过20%,则透明性变得不良,变得不易可见对象物(内容物),故不优选。雾度更优选19%以下、进一步优选18%以下。需要说明的是,雾度值越小越优选,但出于赋予实用上所需的滑动性的目的,考虑必须在薄膜中添加规定量的润滑剂等时,2%左右成为下限。

[0083] 3. 本发明的热收缩性聚酯系薄膜的制造方法

[0084] 本发明的薄膜可以如下制造:利用将上述聚酯原料利用挤出机进行熔融挤出而得

到的未拉伸薄膜,在下述的方法/条件下进行拉伸,从而可以制造。需要说明的是,聚酯可以通过使前述适合的二羧酸成分和二醇成分以公知的方法进行缩聚而得到。另外,通常混合小片状的聚酯2种以上作为薄膜的原料使用。

[0085] 以下,对各工序进行详述。

[0086] 3.1. 熔融挤出

[0087] 将原料树脂熔融挤出时,优选用料斗干燥机、桨叶干燥机等干燥机、或真空干燥机将聚酯原料干燥。如此使聚酯原料干燥后,利用挤出机,在 $200 \sim 330^{\circ}\text{C}$ 的温度下熔融,挤出成薄膜状。挤出时,采用T模头法、管式法等现有的任意方法。

[0088] 然后,将挤出后的片状的熔融树脂骤冷,从而可以得到未拉伸薄膜。需要说明的是,作为将熔融树脂骤冷的方法,适合使用如下方法:将熔融树脂从喷嘴浇铸至旋转鼓上并骤冷固化,从而得到实质上未取向的树脂片。

[0089] 将得到的未拉伸薄膜用以下详述的方法,沿长度(纵)方向、宽度(横)方向进行拉伸,从而可以得到本发明的薄膜。作为拉伸方向,可以为纵向或横向中的仅任一者的单轴拉伸、纵向与横向的双轴拉伸,均可,但如果考虑作为本发明的主旨的生产率,则优选双轴拉伸。双轴拉伸的情况下,可以为在纵向或横向上的任意者后将剩余的方向拉伸的依次双轴拉伸、将纵向与横向同时拉伸的同时双轴拉伸,均可。以下,记载在纵向后沿横向进行拉伸的纵-横依次双轴拉伸的方法/条件。

[0090] 3.2. 纵向拉伸

[0091] 本发明的薄膜的制造中,优选将实质上未取向的薄膜导入至连续地配置有多个辊组的纵向拉伸机中,在预热辊上进行加热后,以成为1.0倍以上且4.5倍以下的方式进行纵向拉伸。纵向拉伸倍率为1.0的情况下,成为实质上未进行纵向拉伸。优选在预热辊上,进行预加热直至薄膜温度成为 $60^{\circ}\text{C} \sim 110^{\circ}\text{C}$ 。薄膜温度如果低于 60°C ,则沿纵向进行拉伸时,拉伸变难(即,变得容易产生断裂),不优选。另外,如果高于 110°C ,则薄膜容易粘合在辊上,薄膜卷绕成卷从而生产率明显下降,故不优选。

[0092] 薄膜温度成为上述的范围后,通过辊的速度差将薄膜进行纵向拉伸。此时,通过延长纵向拉伸中使用的辊间距,从而可以使纵向的拉伸倍率高倍率化,且可以较低地抑制薄膜的 ΔC_p 。认为这是由于,辊间距越长,纵向拉伸的速度越降低,可以越抑制结晶、刚性非晶化。但是,辊间距越长,则与拉伸方向正交的方向(此处为宽度方向)上的缩幅(泊松比)会变,因此,产生生产率降低的问题。即,纵向拉伸后的薄膜宽度如果减少,则后续工序的拉幅机中的横向拉伸中的入口宽度会变窄,因此,相应地拉幅机出口处的宽度也会减少。辊间距优选80mm以上且500mm以下、更优选90mm以上且490mm。为了弥补该生产率的减少而增加横向拉伸倍率的情况下, ΔC_p 会变得容易低于 $0.4\text{J/g} \cdot \text{K}$ 。因此,即使使纵向拉伸为高倍率化,使 ΔC_p 为 $0.4\text{J/g} \cdot \text{K}$ 以上、且还改善生产率,因此,本发明中,优选将纵向拉伸次数分成多次的方式。具体而言,将纵向拉伸中使用的辊的配置(拉伸级数)从通常的低速/高速这2种(一级拉伸)增加至低速/中速/高速这3种(二级拉伸)、低速/中低速/中高速/高速这4种(三级拉伸)是优选的方案。拉伸级数越增加,该效果越显著而优选,但设备巨大化,因此,优选的拉伸级数为1~3级。

[0093] 纵向拉伸中的每个级数的拉伸倍率优选1.0倍以上且3.2倍以下、更优选1.1倍以上且3.1倍以下。

[0094] 3.3.纵向拉伸后的中间热处理

[0095] 纵向拉伸后,出于降低长度方向上的热收缩率的目的,优选进行中间热处理。中间热处理温度优选100℃以上且160℃以上、更优选105℃以上且155℃以下、进一步优选110℃以上且150℃以下。另外,中间热处理时,通过使薄膜沿长度方向进行松弛(长度方向上的松弛),从而可以进一步降低纵向拉伸中产生的薄膜长度方向的收缩率。不仅如此,通过长度方向上的松弛,可以降低拉幅机内发生的弓曲现象(应变)。长度方向上的松弛率优选0%以上且60%以下(松弛率0%是指不进行松弛)。长度方向上的松弛率的上限根据使用的原料、纵向拉伸条件而确定,因此,无法超过该上限实施松弛。长度方向上的松弛可以通过将纵向拉伸后的薄膜在65℃~100℃以下的温度下进行加热、调整辊的速度差来实施。加热手段可以使用辊、近红外线、远红外线、热风加热器等中的任意者。另外,长度方向上的松弛即使不是刚刚纵向拉伸后,例如也可以通过在横向拉伸(包括预热区)、最终热处理中缩小长度方向的夹具间隔来实施(该情况下,薄膜宽度方向的两端也沿长度方向进行松弛,因此弓曲应变减少),可以在任意的时刻实施。

[0096] 在长度方向上的松弛(不进行松弛的情况下,为纵向拉伸)后,优选暂时将薄膜冷却,优选在表面温度为20~40℃的冷却辊上进行冷却。

[0097] 3.2.横向拉伸

[0098] 将纵向拉伸后或长度方向上的松弛后的薄膜连续地导入至拉幅机,预热后进行横向拉伸。预热区的温度优选80℃以上且150℃以下。预热温度如果低于80℃,则横向拉伸时分子变得容易取向结晶化,不仅变得容易使 ΔC_p 低于0.4J/g·K,而且薄膜变得容易断裂,故不优选。相反地,预热温度如果超过150℃,则宽度方向的厚度不均会恶化,以卷的形式卷取时的卷绕品质降低,故不优选。

[0099] 预热区内的滞留时间优选2秒以上且10秒以下。滞留时间如果低于2秒,则薄膜变得不易到达至横向拉伸所需的温度,预热区温度低于80℃时,产生同样的担心。另一方面,滞留时间即使超过10秒,横向拉伸本身也不易产生问题,但相应地,有生产设备的规模增大的倾向,故不优选。

[0100] 经预热区后,在连续地扩大了拉幅机的宽度方向上的夹具间距的横向拉伸区进行横向拉伸。本发明人发现:横向拉伸时,与纵向拉伸相同地越增加拉伸级数,则即使增加拉伸倍率也可以抑制 ΔC_p 的增加,可以确保所需的热封性。具体而言,与如以往那样使从横向拉伸开始后直至结束为止的夹具图案为直线那样的1级拉伸(图1)相比,在中途设有未拉伸(将夹具图案恢复至与行进方向平行)的区间的多级拉伸(例如图2;3级拉伸)能兼顾生产率与规定的 ΔC_p 。认为这是由于,通过拉伸而延长的分子链在未拉伸的区间、在张紧下被热松弛。例如非专利文献1的图8中示出,将聚对苯二甲酸乙二醇酯以拉伸倍率2.0(a,b)至4.0(i,j)之间拉伸刚刚结束后(上段)和自拉伸结束后约0.2秒后(下段)的X射线衍射图像,可以读取拉伸结束后的时间经过所产生的结构变化。此处可知,拉伸倍率为4.0的情况下,从拉伸结束0.2秒左右发生结晶化(j),而拉伸倍率直至2.2左右时,不发生结构变化,保持非晶状态(b,d)。另外,图2中示出将拉伸温度从85℃变更直至130℃时的、拉伸刚刚结束后(上段)和自拉伸结束约0.2秒后(下段)的X射线衍射图像。此处,读取在130℃下进行拉伸的情况下,拉伸结束经过时间也不结晶的情况(p)。非专利文献1中指出从拉伸结束后不产生取向结晶(图8的i,j、图2的p)是由于,与基于拉伸的分子的取向速度相比,基于热的分子的松

弛速度快。本发明中,将比聚对苯二甲酸乙二醇酯还不易结晶的(非晶性的)聚酯用于原料,因此,是引起取向结晶化的拉伸倍率大于聚对苯二甲酸乙二醇酯的区域,可以想象进一步拉伸后的取向分子处于容易热松弛的状态。以往,为了使取向后的分子链松弛,还能通过缩短拉幅机的宽度方向上的夹具间距(宽度方向上的松弛)来实现,但拉幅机出口的幅度会减少,因此,存在生产率变得牺牲的问题。因此,对维持或改善生产率且残留薄膜所需的 ΔC_p 的手段进行了各种研究,结果本发明人发现:使用非晶性的聚酯原料,进一步如上述在横向拉伸区的中途设置未拉伸的区间(形成多级拉伸),由此,取向后的分子链效率良好地被热松弛, ΔC_p 降低。基于这样的技术构思,拉伸级数越多,则使 ΔC_p 越为规定的范围,且生产率越改善而优选,但有拉幅机的长度会增大的担心。横向上的拉伸级数优选2级以上且4级以下。

[0101] 横向拉伸中的每个级数的拉伸倍率优选1.1倍以上且3倍以下,最终的拉伸倍率(将全部拉伸级数下的拉伸倍率相乘而得的值)优选3.5倍以上且6倍以下。

[0102] 另外,横向拉伸温度优选80℃以上且150℃,其拉伸级数可以为任意级数。横向拉伸中的每个级数的通过时间优选1秒以上且10秒以下,但其由拉伸倍率、线速度来左右,因此,可以适宜变更。

[0103] 3.3. 热处理

[0104] 如上述进行了横向拉伸的薄膜可以根据需要在拉幅机内、以用夹具把持了宽度方向的两端时的状态进行热处理。此处热处理是指,在80℃以上且120℃以下的温度下进行热处理1秒以上且9秒以下。通过这样的热处理,经时保管后的尺寸稳定性改善,因此,优选使用。热处理温度如果低于80℃,则无法有效发挥基于热处理的上述效果。另一方面,热处理温度如果高于120℃,则宽度方向的热收缩率变得容易低于下限的20%。

[0105] 热处理时间越长,越容易发挥效果,但如果不太长则设备巨大化,因此,优选控制为1秒以上且9秒以下。更优选5秒以上且8秒以下。

[0106] 另外,热处理工序中,通过缩短拉幅机内的把持用夹具间的距离,从而也可以实施宽度方向上的松弛。但是,如上述生产率会降低,因此,松弛率优选0%以上且10%以下。

[0107] 3.4. 表面处理

[0108] 在薄膜的至少一个最表层,出于增加热封强度的目的,优选对表面进行处理。作为表面处理,可以举出电晕处理、等离子体处理、火焰处理、喷砂处理、涂覆等。这些中,优选电晕处理、等离子体处理、涂覆。电晕处理、等离子体处理的情况下,变得容易使润湿张力为40mN/m以上。电晕处理与等离子体处理的处理度(润湿张力)根据处理电极与薄膜间的距离、放电电压、薄膜流动的速度(线速度)而变化,由这些条件的组合来确定。

[0109] 关于涂覆,例如通过将具有热封性的树脂涂布于薄膜表面,从而薄膜的低温热封性改善。作为具有热封性的树脂,例如可以举出“1.热收缩性聚酯系薄膜中使用的聚酯原料”中列举的聚酯树脂。可以将单独使用或使用2种以上的这些树脂并溶解于溶剂而成的溶液涂布于薄膜表面。上述聚酯的构成成分中,优选使用间苯二甲酸、新戊二醇、1,4-环己烷二甲醇,涂覆的情况下,进一步还优选使用癸二酸、1,3-丙二醇。优选在涂覆液中含有40摩尔%以上且100摩尔%以下的选自这些中的1种以上。这些成分的总量如果为40摩尔%以下,则制备涂覆液时,变得不易溶解于溶剂,故不优选。

[0110] 作为涂布涂覆液的工序,可以为上述中示例的制膜工序中的任意时机。

[0111] 经过了上述各工序的薄膜优选以卷状卷取于纸管等卷取芯形成薄膜卷。

[0112] 4. 环状标签

[0113] 本发明的环状标签至少一部分中使用本发明的热收缩性聚酯系薄膜,本发明的热收缩性聚酯系薄膜本身彼此粘接或与其他薄膜粘接,在剪切试验中剥离粘接部时的热封强度为20N/15mm以上且80N/15mm以下。另外,本发明的环状标签的长度(周长)、粘接部分的个数可以为任意。优选为前述带标签。

[0114] 作为构成本发明的环状标签的其他薄膜,无论上述“2. 本发明的热收缩性聚酯系薄膜的特性”中列举的特性的有无,均可以以任意长度使用以往公知的薄膜。薄膜的原料也可以为任意,例如可以举出聚酯系、聚烯烃系、聚酰胺系等。

[0115] 作为为了形成本发明的环状标签所需的粘接的方法,可以举出热封、超声波密封、使用了热胶(热熔)或冷胶的方法、基于溶剂的中心密封等,这些中,优选热封或超声波密封,更优选热封。热封强度根据热封棒(与薄膜接触的面)的温度、压力、密封时间而变化,根据这些条件的组合来确定。例如,假设升高热封温度,密封时间变短,则实际对薄膜施加的温度也变低。作为一例,热封温度优选100℃以上且180℃以下、更优选110℃以上且170℃以下、进一步优选120℃以上且160℃以上。热封温度如果低于100℃,则会变得容易使热封强度低于20N/15mm。热封温度如果高于180℃,则热封强度改善,优选,但薄膜变得容易热收缩,热封部分的标签尺寸发生变化,有外观恶化的担心。热封压力优选0.05MPa以上且0.6MPa以下、更优选0.1MPa以上且0.55MPa以下、进一步优选0.15MPa以上且0.5MPa以下。压力如果低于0.05MPa,则密封棒变得不易向薄膜传递充分的热,会变得容易使热封强度低于20N/15mm。压力如果高于0.05MPa,则限于本发明人研究,热封强度中无大的变化,但如果变得高于0.6MPa,则产生薄膜破裂等担心。

[0116] 热封时间优选0.1秒以上且3秒以下、更优选0.2秒以上且2.9秒以下、进一步优选0.3秒以上且2.8秒以下。密封时间如果低于0.1秒,则会变得容易使热封强度低于20N/15mm。密封时间如果超过3秒,则热封强度改善,优选,但违背作为本发明的主旨的生产率的改善,故不优选。

[0117] 5. 包装体

[0118] 本发明的包装体的特征在于,使用本发明的环状标签。具体而言,在包装对象物的至少一部分覆盖本发明的环状标签,使本发明的热收缩性聚酯系薄膜进行热收缩。热收缩可以为用于本发明的环状标签的热收缩性聚酯系薄膜的一部分。

[0119] 对包装对象物无限定,例如可以举出四方、圆之类的形状的塑料容器、塑料瓶等。

[0120] 实施例

[0121] 接着,用实施例和比较例,对本发明具体进行说明,但本发明不受这些实施例的方式的任何限定,在不脱离本发明的主旨的范围内可以进行变更。

[0122] 对于后述的表2中记载的各聚酯薄膜,评价以下的特性。

[0123] [厚度]

[0124] 依据JIS K7130-1999 A法,用刻度计进行测定。

[0125] [T_g(玻璃化转变点)]

[0126] 用温度调制差示扫描量热计(DSC)“DSC250”(TA Instruments公司制),将作为样品的薄膜以5.0±0.2mg在T-zero盘或铝盘(平盘形状)内称量,在MDSC(注册商标)仅加热模式

下,以平均升温速度2°C/分钟、调制周期40秒进行测定,得到逆向热流。需要说明的是,将样品封入盘内时,为了与盘底面的密合性变得良好,使用重叠薄膜并用冲头冲裁成圆形而成者(直径4.5mm)。“与盘底面的密合性良好”是指如下状态:在盘内封入样品时,在盘内薄膜样品中无弯折,在用盖牢固地按压并重叠的薄膜间无空间。需要说明的是,褶皱也可以进入到冲裁前的薄膜中,但样品冲裁时优选事先拉伸褶皱。另外,冲裁样品(冲头)的形状、尺寸不限定于上述,只要无样品弯折地收纳于盘底面即可。

[0127] 测定中得到的逆向热流中,求出作为从基线以阶段状变化的信号出现的T_g。具体而言,在比T_g更靠近低温侧/高温侧中,引出各热流的基线的延长线,求出与拐点(T_g)中的切线的交点,读取该交点处的横轴的值,将低温侧与高温侧的平均值作为T_g。

[0128] [特性粘度IV(薄膜、聚酯原料)]

[0129] 使用苯酚/1,1,2,2-四氯乙烷的6/4(重量比)混合溶剂,使薄膜或聚酯原料(树脂)溶解,在温度30°C下进行测定。

[0130] [润湿张力]

[0131] 用JIS K 6768:1999中记载的方法,将薄膜在23°C、相对湿度50%下熟化24小时后,测定薄膜表面的润湿张力。

[0132] [氧原子存在比例]

[0133] 用X射线光电子能谱(ESCA)测定器(Thermo Fisher Scientific公司制K-Alpha)测定薄膜表面。

[0134] 激发X射线:单色化ALK α 射线

[0135] X射线功率:12kV、6mA

[0136] 光电子脱离角度:90°

[0137] 点尺寸:400 μ m ϕ

[0138] 脉冲能量:50eV(窄扫描)、200eV(全元素扫描)

[0139] 步距:0.1eV(窄扫描)、1eV(全元素扫描)

[0140] 对于C、N、O、Si进行窄扫描,由得到的光谱数据求出530~540eV的表示氧原子的峰强度除以280~290eV的表示碳原子的峰强度而得到的峰强度比,将其作为薄膜表面的氧原子存在比例。需要说明的是,测定重复4次,求出峰强度比的平均值。

[0141] [环刚度]

[0142] 作为环刚度测定用的样品,将实施例和比较例中制成的层压层叠薄膜切成宽25.4mm、110mm的条状薄膜。此时,使条状薄膜的长度方向与测定对象的方向一致。将切出的条状薄膜安装于东洋精机株式会社制环刚度试验机,测定排斥力。测定频率设为50Hz。将测定中的得到的排斥力的值(mN)作为环刚度。

[0143] [热收缩率(热水热收缩率)]

[0144] 将薄膜裁切成10cm $\times$ 10cm的正方形,在80°C $\pm$ 0.5°C的热水中、以无载荷状态浸渍10秒进行热收缩后,在25°C $\pm$ 0.5°C的水中浸渍10秒,从水中拉出,测定薄膜的纵向和横向的尺寸,根据下式1求出各热收缩率。将热收缩率大的方向作为主收缩方向(宽度方向)。

[0145] 热收缩率(%) = {(收缩前的长度-收缩后的长度)/收缩前的长度} $\times$ 100式1

[0146] [热封强度]

[0147] 依据JIS Z1707,测定热封强度。简单示出具体的步骤。用热封口机,密封薄膜样品

的一个最表层和另一个最表层。热封条件设为：上棒温度140℃、下棒温度30℃、压力0.2MPa、时间2秒。粘接样品如下：以密封宽度成为15mm的方式，切出10个样品。剥离强度用拉伸试验机（岛津制作所制、Autograph AG-Xplus）、以拉伸速度200mm/分钟进行测定。此时，剥离方向如图3成为剪切方向。热封强度设为试验10次的平均值，用每15mm的强度（N/15mm）表示。

[0148] [热封开始温度]

[0149] 依据JIS Z1707，评价热封开始温度。简单示出具体的步骤。用热封口机，密封薄膜样品的一个最表层和另一个最表层。热封条件设为：下棒温度30℃、压力0.2MPa、时间2秒，将上棒的温度以5℃间隔从90℃变至160℃，制作各温度的粘接样品。粘接样品如下：以密封宽度成为15mm的方式，对于各上棒温度，每10个切出样品。剥离强度用拉伸试验机（岛津制作所制、Autograph AG-Xplus）、以拉伸速度200mm/分钟进行测定。此时，剥离方向如图3成为剪切方向。将热封强度作为试验10次的平均值，用每15mm的强度（N/15mm）表示，将热封强度开始成为2N/15mm以上时的热封温度作为热封开始温度。

[0150] [最大热收缩应力]

[0151] 从聚酯系薄膜切出主收缩方向（宽度方向）的长度为200mm、宽度（长度方向）20mm的样品，用带加热炉的强伸长率测定机（TENSILON、Orientec公司的注册商标）进行测定。加热炉预先加热至90℃，夹头间距设为100mm。暂时停止加热炉的送风，打开加热炉的门，将上述样品安装于夹头后，迅速地关闭加热炉的门，再次开始送风。测定在90℃热风中收缩30秒时的宽度方向上的热收缩应力，将其最大值作为最大热收缩应力（MPa）。

[0152] [可逆热容差]

[0153] 用温度调制差示扫描量热计（DSC）“DSC250”（TA Instruments公司制），将成为样品的薄膜以 5.0 ± 0.2 mg在T-zero盘或铝盘（平盘形状）内称量，在MDSC（注册商标）仅加热模式下，以平均升温速度2℃/分钟、调制周期40秒进行测定，得到逆向热流。将样品封入盘内时，为了与盘底面的密合性变得良好，使用重叠薄膜并用冲头冲裁成圆形而成者（直径4.5mm）。“与盘底面的密合性良好”是指如下状态：在盘内封入样品时在盘内薄膜样品中无弯折，在用盖牢固地按压并重叠的薄膜间无空间。需要说明的是，褶皱也可以进入到冲裁前的薄膜中，但样品冲裁时优选事先拉伸褶皱。另外，冲裁样品（冲头）的形状、尺寸不限定于上述，只要无样品弯折地收纳于盘底面即可。

[0154] 得到的逆向热流中，用附带的解析软件（TA Instruments公司制Trios），如式2所示求出30℃至140℃的可逆热容差。

[0155] 可逆热容差 $\Delta C_p = C_{p1} - C_{p2}$ 式2

[0156] C_{p1} : 140℃的热容

[0157] C_{p2} : 30℃的热容

[0158] [雾度]

[0159] 依据JIS K7136，用雾度计“500A”（日本电色工业株式会社制）进行测定。测定进行2次，求出其平均值。

[0160] [抗粘连性]

[0161] 依据ASTM D1893-67，测定粘连值。将薄膜样品以长度方向150mm×宽度方向200mm切出2张，以不同的面彼此重叠的方式，使单面与另一者的单面重合。将重合的样品用平滑

的玻璃板(250mm四方)夹持,从其上方载置20kg(5kg×4个)的砝码,放入设定为60℃±2℃的热风烘箱中,放置24小时。取出放置后的薄膜样品,在23℃×湿度65%的环境下进行干燥处理1小时。将干燥处理后的样品从一端剥离约3cm,在Autograph(岛津制作所制AG-Xplus)的上夹头安装该样品,在下夹头安装棒(直径6mm),测定棒以速度(100m/分钟)剥离粘连部时的力。需要说明的是,以棒与剥离面成为水平的方式,测定方向(夹头移动的方向)为薄膜的长度方向,进行2次测定,求出平均值作为粘连值(单位:mN/200mm)。求出的粘连值按照以下的基准进行评价。需要说明的是,将测定开始前样品被剥离的情况记作评价○、安装于夹头时样品不被手剥离的情况记作评价×

[0162] 评价○:粘连值0mN/200mm以上且低于1000mN/200mm

[0163] 评价×:粘连值1000mN/200mm以上

[0164] [安装适合性]

[0165] 将薄膜沿长度方向切成90mm、沿宽度方向切成250mm,放置在由便利商店市售的塑料制的面条容器(长边220mm×短边150mm×高度50mm)上,在设定为速度20cm/秒的传动带上流动,对薄膜的错位进行评价。需要说明的是,作为传动带上流动的事先准备,以薄膜的长度方向沿着容器的短边的方式放置,在容器上标记薄膜的端部位置,事先记录初始位置。测定传动带上流动后的薄膜位置从初始位置偏离的距离,按照以下的基准进行评价。

[0166] 评价○:偏离距离为1cm以下

[0167] 评价×:偏离距离大于1cm

[0168] [收缩精加工性]

[0169] 以相对于由便利商店市售的塑料制的面条容器(长边220mm×短边150mm×高度50mm),薄膜长度方向(带标签的宽度)成为90mm的方式,切出薄膜,以容器的主体部与盖部由薄膜固定的方式,在容器上下设置2张薄膜,将薄膜端彼此(2处)在140℃下热封。即,此时成为将热封而成为环状的薄膜覆盖于面条容器的状态。此时,以薄膜的收缩方向(宽度方向)成为环状薄膜的圆周方向的方式,将面条容器的长边彼此由环状薄膜固定的方式定位,使得环状薄膜的宽度方向中点与容器长边的中点成为一致。另外,对于容器的环状薄膜的松弛量设为25%。用热风收缩隧道(Nippon Technology Solution Co.,Ltd.制TORNADO2500),在设定温度110℃的热风中,使由该面条容器和环状标签形成的包装体进行加热收缩,对收缩精加工性进行评价。收缩精加工性的评价中,在对容器的密合性、热封部的破裂这2点进行评价。

[0170] (对容器的密合性)

[0171] 对容器的密合性如下进行评价:用手拿着收缩后的环状标签,连同包装体一起举起时,将容器是否从环状标签掉落作为基准,如以下进行评价。

[0172] 评价○:容器不从环状标签掉落而保持

[0173] 评价×:容器从环状标签掉落

[0174] (热封部的剥离)

[0175] 对于热封的剥离,观察完成了收缩后的2处热封部,按照以下的基准进行判断。

[0176] 评价○:无剥离

[0177] 评价×:至少一个热封部的一部分或全部被剥离

[0178] <聚酯原料的合成>

[0179] [聚酯原料A的合成]

[0180] 在具备搅拌机、蒸馏塔、压力调整器的聚合设备中,以恒定比率(G/T:二醇/对苯二甲酸的摩尔比率)加入对苯二甲酸、二醇(乙二醇、新戊二醇、二乙二醇),在反应温度240℃、反应压力0.35MPa下,边将酯化中生成的水依次去除,边进行酯化反应。

[0181] 然后,添加恒定量的铝化合物(碱性乙酸铝)的乙二醇溶液和磷化合物(Irganox1222)的乙二醇溶液,在1小时内,使体系的温度升温至280℃,在此期间,使体系的压力缓慢地减少,成为0.15kPa,维持该体系不变地,边依次去除缩聚反应中生成的二醇边进行缩聚反应。在达到规定的搅拌转矩的时刻,对反应釜内进行氮气吹扫,恢复至常压,从聚合设备提取聚酯树脂,进行水冷却固化后,用线料切断机进行粒料化,得到聚酯原料A。将聚酯原料A的单体成分的组成示于表1。表1中,“酸成分”的栏中表示各单体成分在全部酸成分100摩尔%中所占的含量,“多元醇成分”的栏中表示各单体成分在全部多元醇成分100摩尔%中所占的含量。表1中,TPA为对苯二甲酸、IPA为间苯二甲酸、EG为乙二醇、BD为丁二醇、NPG为新戊二醇、CHDM为环己烷二甲醇、DEG为二乙二醇、SA为癸二酸。

[0182] [聚酯原料B~E的合成]

[0183] 根据与上述聚酯原料A同样的方法,如表1所示,得到单体成分不同的聚酯原料B~E。需要说明的是,聚酯原料D如下制造:对于聚酯以7000ppm的比例添加作为润滑剂的SiO₂(FUJI SILYSIACHEMICAL LTD.制Sylysia 266;平均粒径1.5μm)而制造。各聚酯原料适宜制成小片状。

[0184] [聚酯原料F的合成]

[0185] 作为聚酯原料F,按照以下的步骤准备机械再循环了的聚酯原料。

[0186] 从饮料用塑料瓶洗去剩余的饮料等异物后,进行粉碎,得到鳞片。将得到的鳞片在鳞片浓度10重量%、85℃、30分钟的条件、在3.5重量%的氢氧化钠溶液存在下进行搅拌并清洗。碱清洗后,取出鳞片,在鳞片浓度10重量%、25℃、20分钟的条件、用蒸馏水,在搅拌下进行清洗。对于该水洗,交换蒸馏水进一步重复2次。水洗后使鳞片干燥,经过挤出机中的熔融,依次改变过滤器至孔径尺寸细者2次,进一步滤除细的异物2次,第3次用50μm的最小的孔径尺寸的过滤器进行滤除,得到特性粘度0.69dl/g、间苯二甲酸含有率3.0摩尔%的聚酯树脂F。

[0187] [聚酯原料G的合成]

[0188] 作为聚酯原料G,按照以下的步骤准备化学再循环了的聚酯原料。

[0189] 将分级收集/回收了的塑料瓶罩投入至湿式粉碎机中,边使在水1000L中加入液体厨房洗剂500g而成者在湿式粉碎机内循环边进行粉碎,利用连接于粉碎机的比重分离机,使金属、砂、玻璃等比重大者沉淀,从上层部取出鳞片。将该鳞片用纯水冲洗,进行离心脱水,形成回收鳞片。

[0190] 将使该回收鳞片以未干燥的状态熔融了的物质30kg在带搅拌机的高压釜中投入至预先加热了的乙二醇150kg、乙酸锌二水合物150g的混合液中,去除如水/乙酸那样沸点低于乙二醇的馏分,然后,用回流冷凝器,在195~200℃的温度下反应4小时。

[0191] 反应结束后,将反应器内容物温度降温至97~98℃,用过滤器进行热时过滤,去除浮游物和沉淀物。将热时过滤后的滤液进一步冷却,确认了粗制对苯二甲酸双-2-羟基乙酯(BHET)完全溶解后,在50~51℃下,通过活性炭床、接着经30分钟通过阴离子/阳离子交换

混合床,实施前纯化处理。

[0192] 将上述前纯化处理液再次投入至搅拌式高压釜,进行加热,使剩余的乙二醇常压馏出,得到浓缩BHET的熔融液。将得到的浓缩BHET的熔融液在氮气气氛下进行搅拌的同时进行自然降温,然后从高压釜取出,得到浓缩BHET的细片块。

[0193] 使该细片块再次加热并熔融直至130℃后,用定量泵供给至薄膜真空蒸发器,进行蒸发、冷却冷凝,得到纯化BHET。将该纯化BHET作为原料,进行熔融聚合,得到化学再循环聚酯树脂G。

[0194] [涂覆用聚酯树脂H、I的合成]

[0195] 根据与上述聚酯原料A同样的方法如,表1所示,得到单体成分不同的涂覆用聚酯树脂H、I。将各聚酯原料适宜制成小片状。

[0196] [表1]

[0197]

聚酯原料	聚酯的原料组成（摩尔%）								润滑剂添加量（ppm）
	酸成分		多元醇成分						
	TPA	IPA	EG	BD	NPG	CHDM	DEG	SA	
A	100	—	62	—	26	—	12	—	—
B	100	—	68	—	30	—	2	—	—
C	100	—	68	—	—	30	1	—	—
D	100	—	99	—	—	—	1	—	7000
E	100	—	—	100	—	—	—	—	—
F	90	10	99	—	—	—	1	—	—
G	100	—	99	—	—	—	1	—	—
H	54	46	80	—	15	—	—	5	—
I	50	50	63	—	37	—	—	—	—

[0198] [实施例1]

[0199] 将聚酯A、D、F以质量比80:8:12进行混合,投入至挤出机。使该混合树脂在280℃下熔融,从T模头挤出,在表面温度冷却至30℃的旋转的金属辊上骤冷,从而得到厚度约250μm的未拉伸薄膜。

[0200] 向连续地配置有多个辊组的纵向拉伸机中导入未拉伸薄膜,利用辊的速度差进行纵向拉伸。此时,使辊为低速/中低速/中高速/高速,将纵向拉伸的区间分成3个,对薄膜进行纵向拉伸。低速-中低速间(第一拉伸区)、中低速-中高速间(第二拉伸区)中,以薄膜的通过线不抱着辊而成为直线的方式,在各辊上利用轧辊来把持薄膜。中高速-高速间(第三拉伸区)中,使得薄膜的通过线抱着辊成为交叉。对于拉伸区间的距离,以第一拉伸区和第二拉伸区中成为200mm、第三拉伸区中成为120mm的方式调整辊配置。关于各拉伸区的温度和倍率,以第一拉伸区中在85℃下成为1.6倍、第二拉伸区中在85℃下成为1.7倍、第三拉伸区中在90℃下成为1.5倍的方式进行纵向拉伸,总计的纵向拉伸倍率为4.1。

[0201] 之后,向在远红外线下进行了加热的加热炉中导入纵向拉伸后的薄膜,进行中间热处理。加热炉的温度为130℃,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40%松弛处理。

[0202] 将松弛处理后的薄膜导入至横向拉伸机(拉幅机)中,进行预热直至130℃后,如图2,在中途设置将夹具图案恢复至与行进方向平行并未拉伸的区间(松弛区),分成3个阶段

进行横向拉伸。具体而言,第一拉伸区中,在温度100℃、拉伸速度30%/秒下进行拉伸直至1.5倍,在第二拉伸区中,在温度95℃、拉伸速度30%/秒下进行拉伸直至1.6倍(从第一拉伸区出口至第二拉伸区出口的倍率),第三拉伸区中,在温度93℃、拉伸速度15%/秒下进行拉伸直至1.7倍。总计的横向拉伸倍率为4.1倍。之后,在最终热处理区中,在90℃下进行热处理。

[0203] 接着,将薄膜导入至电晕处理机中,处理温度设为40℃、功率设为0.3kW,对薄膜的上表面(F面)进行电晕处理。

[0204] 之后,将薄膜的两缘部裁切去除,以宽500mm卷取为卷状,从而遍及规定的长度地连续地制造厚度25 μ m的薄膜,得到实施例1的薄膜。将实施例1的薄膜的制造条件示于表2。根据上述的方法对实施例1的薄膜进行评价。将评价结果示于表3。

[0205] [实施例2]

[0206] 上述实施例1中,如表2变更各种制造条件,将电晕处理变更为涂覆,除此之外,与实施例1同样地得到薄膜。根据以下所述的方法涂覆于该薄膜。

[0207] 将聚酯H与I以80:20进行混合,加热溶解于乙酸乙酯中,制备涂布液。该涂布液以厚度成为2 μ m的方式涂覆于薄膜的下表面(B面),制造实施例2的薄膜。将实施例2的薄膜的制造条件示于表2、评价结果示于表3。

[0208] [实施例3~7、比较例1~4]

[0209] 如表2制造实施例3~7和比较例1~4的薄膜。将实施例3~7和比较例1~4的薄膜的评价结果示于表3。

[0210] [表2A]

[0211]

			实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6
薄膜的原料组成 (质量%)	聚酯A		80	80	80	0	0	0
	聚酯B		0	0	0	0	75	0
	聚酯C		0	0	0	82	0	60
	聚酯D		8	8	8	8	5	5
	聚酯E		0	0	0	0	10	15
	聚酯F		12	12	12	10	0	0
	聚酯G		0	0	0	0	10	20
单体成分的 量 (摩尔%)	间苯二甲酸		1.2	1.2	1.2	1.0	0	0
	新戊二醇		20.8	20.8	20.8	0	22.5	0.0
	1,4-环己烷二甲醇		0	0	0	24.6	0	18.0
	丁二醇		0	0	0	0	10.0	15.0
	二乙二醇		9.8	9.8	9.8	1.0	1.7	0.9
原料挤出	挤出温度		280	300	265	280	270	280
纵向拉伸	第一拉伸区	通过线	直线	直线	直线	—	直线	直线
		拉伸距离 (mm)	200	250	300	—	200	200
		拉伸温度 (°C)	85	90	90	—	85	83
		拉伸倍率	1.6	1.6	2.2	—	1.6	2.2
	第二拉伸区	通过线	直线	交叉	交叉	—	直线	交叉
		拉伸距离 (mm)	200	120	120	—	250	120
		拉伸温度 (°C)	85	90	92	—	85	87
		拉伸倍率	1.7	1.4	1.8	—	1.6	1.8
	第三拉伸区	通过线	交叉	直线	—	—	交叉	—
		拉伸距离 (mm)	120	200	—	—	120	—
		拉伸温度 (°C)	90	90	—	—	90	—
		拉伸倍率	1.5	1.7	—	—	1.5	—
	总计拉伸倍率 (第1×第2×第3)		4.1	3.8	4.0	1.0	3.8	4.0
中间热处理	加热炉温度		130	125	130	—	130	125
	松弛率 (%)		40	38	35	—	38	35
横向拉伸	预热	温度 (°C)	130	130	128	110	128	130
		第一拉伸区	温度 (°C)	100	95	103	95	95
	第一拉伸区	拉伸速度 (%/秒)	30	30	30	30	25	33
		倍率	1.5	4.0	1.4	1.6	1.7	1.8
		松弛区	温度 (°C)	95	—	98	88	92
	滞留时间 (秒)		2	—	2	3	2	2
	第二拉伸区	温度 (°C)	95	—	98	88	90	92
		拉伸速度 (%/秒)	30	—	30	30	30	33
		倍率	1.6	—	1.6	1.8	1.4	1.5
	松弛区	温度 (°C)	93	—	95	86	90	90
		滞留时间 (秒)	2	—	2	3	2	2
	第三拉伸区	温度 (°C)	93	—	95	86	90	90
		拉伸速度 (%/秒)	15	—	15	15	18	14
		倍率	1.7	—	1.7	1.8	1.7	1.3
	总计拉伸倍率 (第1×第2×第3)		4.1	4.0	3.8	5.2	4.0	3.5
	最终热处理	温度 (°C)	90	90	110	95	95	88
		纵×横	10.0	9.4	9.8	5.2	9.6	9.0
拉伸面积倍率	纵×横		10.0	9.4	9.8	5.2	9.6	9.0
电晕处理	处理温度 (°C)		40	40	40	40	40	40
	功率 (kW)		0.3	0.1	0.2	0.2	0.2	0.2
	处理面		F	F	F	F	F	F
涂覆	树脂组成 (质量%)	聚酯H	—	80	—	—	—	—
		聚酯I	—	20	—	—	—	—
	厚度 (μm)		—	2	—	—	—	—
	涂布面		—	B	—	—	—	—
薄膜的厚度 (μm)			25	22	40	25	25	30

[0212]

[表2B]

[0213]

			实施例 7	比较例 1	比较例 2	比较例 3	比较例 4
薄膜的原料组成 (质量%)	聚酯A		0	80	80	0	0
	聚酯B		0	0	0	0	75
	聚酯C		60	0	0	82	0
	聚酯D		5	8	8	8	5
	聚酯E		15	0	0	0	10
	聚酯F		0	12	12	10	0
	聚酯G		20	0	0	0	10
单体成分的 量 (摩尔%)	间苯二甲酸		0	1.2	1.2	1.0	0
	新戊二醇		0.0	20.8	20.8	0	22.5
	1,4-环己烷二甲醇		18.0	0	0	24.6	0
	丁二醇		15.0	0	0	0	10.0
	二乙二醇		0.9	9.8	9.8	1.0	1.7
原料挤出	挤出温度 (°C)		280	280	280	280	270
纵向拉伸	第一拉伸区	通过线	直线	直线	直线	—	直线
		拉伸距离 (mm)	200	200	200	—	200
		拉伸温度 (°C)	81	85	85	—	85
		拉伸倍率	1.1	1.6	1.6	—	1.6
	第二拉伸区	通过线	交叉	直线	直线	—	直线
		拉伸距离 (mm)	150	200	200	—	250
		拉伸温度 (°C)	85	85	85	—	85
		拉伸倍率	1.1	1.7	1.7	—	1.6
	第三拉伸区	通过线	—	交叉	交叉	—	交叉
		拉伸距离 (mm)	—	120	120	—	120
		拉伸温度 (°C)	—	90	90	—	90
		拉伸倍率	—	1.5	1.5	—	1.5
	总计拉伸倍率 (第1×第2×第3)		1.2	4.1	4.1	1.0	3.8
中间热处理	加热炉温度 (°C)		—	130	130	—	130
	松弛率 (%)		—	40	40	—	38
横向拉伸	预热	温度 (°C)	130	130	130	105	128
	第一拉伸区	温度 (°C)	92	100	100	100	95
		拉伸速度 (%/秒)	33	30	30	30	25
		倍率	1.8	1.5	1.5	1.5	1.7
	松弛区	温度 (°C)	92	95	95	100	92
		滞留时间 (秒)	2	2	2	3	2
	第二拉伸区	温度 (°C)	92	95	95	100	90
		拉伸速度 (%/秒)	33	30	30	30	30
		倍率	1.6	1.6	1.6	1.5	1.4
	松弛区	温度 (°C)	90	93	93	100	90
		滞留时间 (秒)	2	2	2	3	2
	第三拉伸区	温度 (°C)	90	93	93	100	90
		拉伸速度 (%/秒)	14	15	15	15	18
		倍率	1.5	1.7	1.7	1.8	1.7
总计拉伸倍率 (第1×第2×第3)		4.3	4.1	4.1	4.1	4.0	
最终热处理	温度 (°C)	88	90	90	130	95	
拉伸面积倍率	总计倍率	纵×横	5.2	10.0	10.0	4.1	9.6
电晕处理	处理温度 (°C)		40	—	40	40	45
	功率 (kW)		0.2	—	0.3	0.3	0.4
	处理面		F	—	F	F	F
涂覆	树脂组成 (质量%)	聚酯H	—	—	—	—	80
		聚酯I	—	—	—	—	20
	厚度 (μm)		—	—	—	—	2
	涂布面		—	—	—	—	B
薄膜的厚度 (μm)			30	25	12	25	25

[0214]

[表3]

[0215]

	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	实施例6	实施例7	比较例1	比较例2	比较例3	比较例4
薄膜的厚度 (μm)	25	22	40	25	25	30	30	25	12	25	25
薄膜的玻璃化转变温度 T _g (°C)	65	65	65	73	68	63	63	65	65	72	68
薄膜的特性粘度 IV (dL/g)	0.62	0.59	0.70	0.68	0.65	0.64	0.64	0.62	0.62	0.68	0.65
润湿张力 (mN/m)											
F 面	52	42	47	49	51	50	49	36	53	49	57
B 面	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36
氧原子存在比例 (%)											
F 面	28.8	27.1	28.0	28.3	28.7	28.5	28.1	26.5	29.4	28.3	31.3
B 面	26.5	26.5	26.4	26.5	26.4	26.6	26.5	26.5	26.4	26.5	26.7
环刚度 (mN/15mm)	14	8	187	17	15	42	44	14	2	15	19
80°C 下的热水热收缩率 (%)											
长度方向	5.4	4.1	7.7	0.2	5.1	4.6	5.2	4.0	6.2	1.2	0.4
宽度方向	42.1	37.1	22.0	56.3	46.3	51.7	63.3	40.4	45.6	13.5	55.0
140°C 热封强度 (N/15mm)	54	77	26	57	48	61	51	1	32	18	65
热封开始温度 (°C)	120	130	125	125	120	120	125	160	115	125	95
最大热收缩应力 (MPa)	12.2	15.1	8.9	16.3	13.1	14.4	15.5	12.9	12.2	6.3	5.5
可逆热容差 (J/g·K)	0.61	1.27	0.48	0.51	0.58	0.55	0.52	0.62	0.61	0.36	0.73
雾度 (%)	4.6	3.8	6.8	6.2	4.4	5.4	5.6	4.3	4.6	5.9	5.3
抗粘连性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×
安装适合性评价结果	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○	○
收缩精加工性的评价结果	○	○	○	○	○	○	○	—	○	×	○
密合性	○	○	○	○	○	○	○	×	○	○	○
剥离	○	○	○	○	○	○	○	×	○	○	○

[0216] 实施例1～7的薄膜满足本发明的条件,均成为适合作为带标签的热收缩性聚酯系薄膜。

[0217] 与此相对,比较例1中,热封强度低至1,因此,收缩精加工性的评价中,热封部会被剥离。因此,无法评价收缩精加工性,因此,表3中记载的收缩精加工性的密合性的栏记载为

“-”。

[0218] 比较例2中,环刚度低至2mN/15mm,因此,在传动带上流动时,薄膜会移动,安装适合性差。

[0219] 比较例3中,宽度方向的热收缩率变低,因此,成为收缩精加工性差的热收缩性聚酯系。

[0220] 比较例4的润湿张力过高达57mN/m,因此,会成为抗粘连差的薄膜。

[0221] 产业上的可利用性

[0222] 本发明的热收缩性聚酯系薄膜具有上述特性,因此,可以适合用于标签用途等。

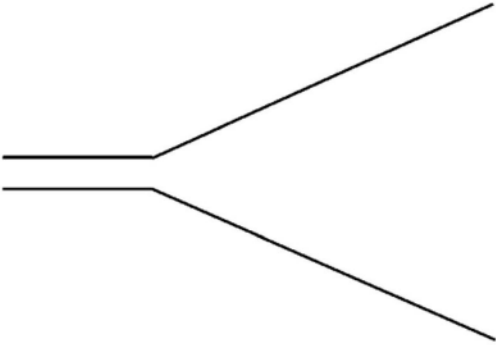


图1

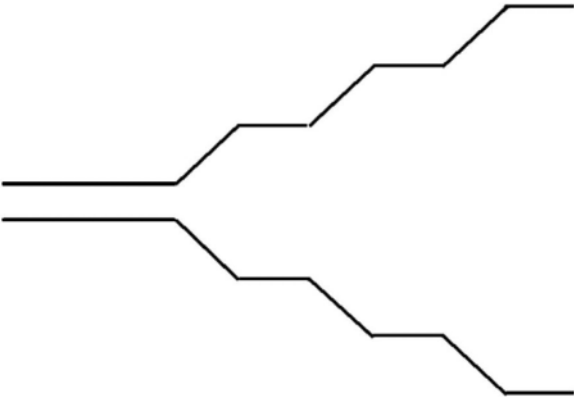


图2



图3