

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

B29C 61/02 (2006.01)

C08J 5/18 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02802640.3

[45] 授权公告日 2008 年 9 月 24 日

[11] 授权公告号 CN 100420568C

[22] 申请日 2002.7.10 [21] 申请号 02802640.3

[30] 优先权

[32] 2001.7.11 [33] JP [31] 210693/01

[86] 国际申请 PCT/JP2002/006987 2002.7.10

[87] 国际公布 WO2003/006229 日 2003.1.23

[85] 进入国家阶段日期 2003.4.10

[73] 专利权人 东洋纺织株式会社

地址 日本国大阪府

[72] 发明人 早川聪 多保田规 武川善纪

伊藤胜也 米田茂 野濑克彦

[56] 参考文献

JP 4-117432A 1992.4.17

审查员 周勇毅

[74] 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司

代理人 朱 丹

权利要求书 1 页 说明书 24 页

[54] 发明名称

热收缩性聚酯膜及其制造方法

[57] 摘要

一种热收缩性聚酯膜，其特征在于在所说的热收缩性聚酯膜中，在 100 摩尔%多元醇成分中 1,4-环己二甲醇成分占 10~50 摩尔%，切成 10 厘米×10 厘米正方形的热收缩性聚酯膜样品，具有下记 (A) 在 75℃温水中、(B) 在 85℃温水中和 (C) 在 95℃温水中的热收缩率分别为 (A): 30~40%，(B): 50~60% 和 (C): 65~77%。这种热收缩性聚酯膜可以通过在特定条件下拉伸的方法制造。

1、一种热收缩性聚酯膜，其特征在于在所说的热收缩性聚酯膜中，100 摩尔%多元醇成分中 1,4-环己二醇成分占 10~50 摩尔%，而且导入有膜的全部构成单元 100 摩尔%中占 0.5~30 摩尔%的具有 1,3-丙二醇成分、1,4-丁二醇成分、二聚物二醇成分或聚氧四亚甲基二醇成分的酯单元，切成 10 厘米×10 厘米正方形的热收缩性聚酯膜样品，具有下记 (A)、(B) 和 (C) 的热收缩率：(A)：30~40%，(B)：50~60%，(C) 65~77%，其中

(A)：在 75℃温水中浸渍 10 秒钟后取出，再于 25℃水中浸渍 10 秒钟后取出时最大收缩方向的热收缩率，

(B) 在 85℃温水中浸渍 10 秒钟后取出，再于 25℃水中浸渍 10 秒钟后取出时最大收缩方向的热收缩率，

(C) 在 95℃温水中浸渍 10 秒钟后取出，再于 25℃水中浸渍 10 秒钟后取出时最大收缩方向的热收缩率。

2、按照权利要求 1 所述的热收缩性聚酯膜，其中特性粘度大于 0.66dl/g。

3、按照权利要求 1 或 2 所述的热收缩性聚酯膜，其中 275℃下的熔融电阻率小于 $0.70 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 。

4、按照权利要求 1~3 中任何一项所述的热收缩性聚酯膜，其中对长度 50 厘米、宽度 5 厘米的试验片进行膜最大收缩方向上的厚度变位测定时，由下式 (1) 规定的厚度分布处于 7%以下的。

厚度分布 = [(最大厚度 - 最小厚度) / 平均厚度] × 100

5、按照权利要求 1~4 中任何一项所述的热收缩性聚酯膜，其中在 90℃热空气中以及试验片宽度 20 毫米和卡盘间距 100 毫米条件下对膜最大收缩方向进行热收缩试验时，最大热收缩应力值处于 3.0MPa 以上。

6. 一种热收缩性标签，是由权利要求 1~5 中任一项所述的热收缩性聚酯膜制作的。

热收缩性聚酯膜及其制造方法

技术领域

本发明涉及热收缩性聚酯膜及其制造方法，更详细地讲涉及适于作标签用的热收缩性聚酯膜及其制造方法。

背景技术

热收缩性塑料膜，利用加热收缩的性质被广泛用于收缩包装、收缩标签等用途之中。其中聚氯乙烯膜、聚苯乙烯膜、聚酯膜等拉伸膜，作为标签和盖子密封或集积包装用于聚对苯二甲酸乙二醇酯（PET）容器、聚乙烯容器和玻璃容器等各种容器上。

但是聚氯乙烯膜因耐热性低而具有容易产生氯化氢气体或者有变成双（8-羟基喹啉）（ダイオキシン）成因等问题。而且一旦使用热收缩性聚氯乙烯树脂膜作为 PET 容器等的收缩标签，循环再用容器之际存在必须使标签与容器分离的问题。

另一方面，聚苯乙烯膜虽然收缩后精加工外观良好，但是由于耐溶剂性差，所以印刷时必须使用特殊组成的油墨。而且聚苯乙烯树脂需要高温焚烧，所以焚烧时存在产生大量黑烟和异臭的问题。

对于没有这些问题的聚酯树脂膜，人们非常期待能用来代替聚氯乙烯膜及聚苯乙烯膜作为收缩标签，但是随着 PET 容器用量的增加，其使用量也有增大的趋势。

然而已有的热收缩性聚酯膜，人们也要求进一步改进其收缩性。特别是当收缩时产生收缩斑点和皱纹，在收缩前膜上印刷的文字和图案，在 PET 瓶、聚乙烯瓶、玻璃瓶等容器上包覆收缩时会产生变形。因而用户一方希望减小这种变形。

此外，与热收缩性聚苯乙烯膜相比，聚酯膜低温下收缩性差。因此，

为获得必要的收缩量必须使之在高温下收缩，所以往往使瓶子本体产生变形和白化。

然而，使用热收缩性膜进行实际容器的包覆加工时，必要时经印刷工序后，加工成标签和袋子等形状。而且将这些标签和袋装物装在容器上，将其置于皮带运输机等上，使之通过喷吹水蒸汽收缩型的收缩隧道（蒸气隧道）或喷吹热风收缩型的收缩隧道（热风隧道）内部，使之热收缩粘着在容器上。

蒸气隧道比热风隧道的传热效率好，能够是指均匀加热收缩，可以获得比热风隧道好的收缩精加工外观。但是，已有的热收缩性聚酯膜，与聚氯乙烯膜和聚苯乙烯膜相比，使之通过蒸气隧道后存在收缩精加工性能不太好的问题。

另外，一旦采用热收缩时容易产生温度斑点的热风隧道，聚酯膜容易产生收缩白化、收缩斑点和变形等，特别是收缩白化将变成制品外观不良的问题。而且使之通过这种热风隧道后，在收缩精加工性能上，聚酯膜也有比聚氯乙烯膜和聚苯乙烯膜差的问题。

此外，从循环再用的观点来看，在有色 PET 瓶使用受到限制的情况下，代替瓶体本身着色，用热收缩性聚酯膜制造的标签将瓶体侧面大部分覆盖的需要也日渐增大。然而，由于 PET 瓶体侧面形状各式各样，任意高度位置处外径不同，所以即使覆盖一个瓶子的一个标签，所要求的收缩程度也因高度位置而发生变化。因此，人们需要一种具有优于已有品的良好收缩性、即使用于覆盖侧面形状复杂瓶子的情况下，也能发挥优良收缩精加工性能的热收缩性聚酯膜。

本发明的课题在于，解决上述那种已有热收缩性聚酯膜存在的问题，提供一种从低温至高温的广泛温度区域内具有优良收缩特性，同时收缩白化、收缩斑点、皱纹、变形和纵向收缩等产生极少，适于作标签用的热收缩性聚酯膜及其制造方法。

发明的公开

本发明的热收缩性聚酯膜（以下有时简称为“膜”），其中就 100 摩

尔%多元醇成分中 1,4-环己二甲醇成分占 10~50 摩尔%，而且导入有膜的全部构成单元 100 摩尔%中占 0.5~30 摩尔%的具有 1,3-丙二醇成分、1,4-丁二醇成分、二聚物二醇成分或聚氧四亚甲基二醇成分的酯单元，切成 10 厘米×10 厘米正方形的热收缩性聚酯膜样品而言，具有下记 (A)、(B) 和 (C) 的热收缩率：(A)：30~40%，(B)：50~60%，(C) 65~77%，其中

(A)：在 75℃温水中浸渍 10 秒钟后取出，再于 25℃水中浸渍 10 秒钟后取出时最大收缩方向的热收缩率，

(B) 在 85℃温水中浸渍 10 秒钟后取出，再于 25℃水中浸渍 10 秒钟后取出时最大收缩方向的热收缩率，

(C) 在 95℃温水中浸渍 10 秒钟后取出，再于 25℃水中浸渍 10 秒钟后取出时最大收缩方向的热收缩率。

通过使用特定组成的聚酯，能够提供一种从低温至高温的广泛温度区域内具有优良收缩特性，同时收缩白化、收缩斑点、皱纹、变形和纵向收缩等产生极少，特别是在热风隧道中没有收缩白化的热收缩性聚酯膜。

此外本发明的热收缩性聚酯膜，从确保美丽的收缩精加工性和耐破裂性的观点来看，优选特性粘度大于 0.66dl/g 的。而且上述热收缩性聚酯膜，从生产率观点来看，推荐 275℃下的熔融电阻率小于 $0.70 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 的。

不仅如此，上述热收缩性聚酯膜，对长度 50 厘米、宽度 5 厘米的试验片进行膜最大收缩方向上厚度的变位测定时，优选下式 (1) 规定的厚度分布处于 7%以下的。

$$\text{厚度分布} = [(\text{最大厚度} - \text{最小厚度}) / \text{平均厚度}] \times 100 \quad (1)$$

如果是满足上述厚度分布的膜，加工性、特别是印刷多色图案时的加工性优良，在多色重合时很难产生错位，操作性极好。

此外上述热收缩性聚酯膜，在 90℃热空气中以及试验片宽度 20 毫米、卡盘间距 100 毫米条件下对膜最大收缩方向进行热收缩试验时，优选最大热收缩应力值处于 3.0MPa 以上的。具有这种特性的膜，收缩精加工外观极为美丽。

本发明的这种热收缩性聚酯膜可以采用至少沿一个方向拉伸聚酯膜的方法制造，但是此时的条件应当使该拉伸操作分两个阶段进行，而且

必须使最终拉伸倍数相对于未拉伸膜而言处于 3~6 倍范围内。

实施发明的最佳方式

本发明的热收缩性聚酯膜，是使用以公知的多元羧酸成分与多元醇成分形成的聚酯单元为主要构成单元的单一共聚聚酯，或者两种以上聚酯的混合物得到的。在 100 摩尔%的这种多元醇成分中，必须含有 10~50 摩尔%的 1,4-环己二甲醇成分。

而且本发明的热收缩性聚酯膜，就切成 10 厘米×10 厘米正方形的热收缩性聚酯膜样品而言，上述的 (A)、(B) 和 (C) 的热收缩率必须处于：(A) 30%以上和 40%以下，(B)：50%以上和 60%以下，(C) 65%以上和 77%以下。通常，在使热收缩性膜制标签在容器等上包覆收缩工序中，在上述的热风隧道中，应当以 2~20 秒钟左右时间使之在 120~200℃左右和风速 5~20 米/秒钟左右的热风中通过，而且在上述的蒸气隧道中，应当以 2~20 秒钟左右时间使之在 75~95℃左右和压力 0.5~20MPa 左右的蒸气中通过。(A)、(B) 和 (C) 的全部热收缩率满足这些范围的膜，作为包覆例如具有复杂侧面形状 PET 瓶等容器的大部分侧面的标签使用时，或者即使是作为包覆侧面标签但是容器的侧面形状对部分收缩率要求极高的容器用标签使用时，在这种通常进行的收缩条件下也能够获得极为美丽的收缩精加工外观。

对于上述的 (A)、(B) 和 (C) 的热收缩率有一种以上低于上述范围的膜而言，在对容器等进行包覆收缩工序中，特别是以热风为热源的情况下，收缩将不充分，膜的端部有容易变成锯齿状的倾向。另一方面，对于上述的 (A)、(B) 和 (C) 的热收缩率有一种以上超过上述范围的膜而言，在对容器等进行包覆收缩工序中，特别是以热风为热源的情况下，由于膜急剧收缩会使上方移动，或者使膜的上端或下端倾斜收缩，产生皱折等缺陷。而且对于上述 (A) 和 (B) 热收缩率处于上述范围而 (C) 热收缩率低于上述范围的膜而言，在对容器等进行上述包覆收缩工序中，特别是以热风为热源的情况下，存在容易发生收缩白化的倾向。

上述 (A) 热收缩率的优选范围 31%以上和 39%以下，更优选 32%以

上和 38%以下。而且,上述(B)热收缩率的优选范围 51%以上和 59%以下,更优选 52%以上和 58%以下。上述(C)热收缩率的优选范围 66%以上和 76%以下,更优选 67%以上和 75%以下。

另外,所谓所说的“最大收缩方向的收缩率”,是指样品收缩最多方向上的热收缩率,最大收缩方向取决于正方形的纵向或横向(或倾斜方向)的长度。而且热收缩率(%)是针对 10cm×10cm 的样品,(A)的热收缩率是在 75℃±0.5℃温水中,(B)的热收缩率是在 85℃±0.5℃的温水中,(C)的热收缩率是在 95℃±0.5℃温水中,分别在无荷重状态下浸渍 10 秒钟使之热收缩后,立即在 25℃±0.5℃温水中在无荷重状态下浸渍 10 秒钟后,测定膜的纵向或横向(或倾斜方向)的长度,按照下式求出的数值。

$$\text{热收缩率} = 100 \times (\text{收缩前长度} - \text{收缩后长度}) \div (\text{收缩前长度})$$

而且本发明的热收缩性聚酯膜,优选在 40℃下保管 160 小时前后由式(2)所示的上述(A)热收缩率的变化率,处于 10%以下的。

$$X(\%) = [\text{保管前热收缩率}(\%)] - [\text{保管后热收缩率}(\%)] \quad (2)$$

热收缩性聚酯膜中,上述 X 大是指一旦在 40℃下将该膜保管 160 小时,低温区的热收缩率就有容易降低的趋势。通常可以在 20~25℃下左右环境下保管热收缩性聚酯膜。若是上述 X 低于 10%的膜,则在此环境下即使长期保管后也能呈现出与保管前几乎不变的收缩精加工外观。另一方面,上述 X 超过 10%的膜在常温附近环境下长期保管后,一旦使之在容器等上包覆收缩,特别是在以热封为热源的情况下,容易产生收缩不均,而且有容易发生收缩白化现象。上述 X 优选处于 7%以下,更优选处于 5%以下。

而且本发明的热收缩性聚酯膜优选特性粘度处于 0.66dl/g 以下的。此特性粘度是构成膜的聚酯(共聚物和/或混合物)的分子量指标。

在容器等上使膜包覆收缩时该膜上虽然产生收缩应力,但是如果收缩应力几乎不随着收缩时间的延长而降低,或者即使有的话也小,则收缩初期产生的收缩不均等收缩缺陷因该收缩应力而得到改善,从而将呈现出美丽的收缩精加工外观。但是,对于特性粘度低于 0.66dl/g 的膜来

说，由于构成膜的聚酯的分子量低，收缩应力随着时间的延长而急剧降低，所以不能改善收缩初期的缺陷，依然残存收缩不均和收缩白化等，使收缩精加工外观劣化。

而且本发明中优选具有良好机械强度的膜，作为标准可以举出在卡盘间距 100 毫米、试验片宽度 15 毫米、温度 23℃和拉伸速度 200 毫米/分钟等条件下，对数片热收缩性聚酯膜试验片在与膜的最大收缩方向垂直的方向上进行拉伸试验时，上述断裂率处于 10%以下，以此作为优选条件。其中此试验的条件遵循 JIS K 7127。

换句话说，上述条件是指尚未拉伸 5%就已经断裂的膜的数目，在全部试验片数目中处于 10%（一成）以下。本发明的热收缩性聚酯膜中，聚酯分子主要沿着最大收缩方向取向，这种膜一般最容易沿该取向方向破裂。因此，对于不满足上述条件的膜而言，在印刷和打印、溶剂粘结等工序中，容易产生因施加在膜上张力的变化而破裂的麻烦。所以断裂延伸率处于 5%以下的试验片数越少越好，最好为 0%。

特性粘度低于 0.66dl/g 的情况下，由于构成膜的聚酯分子量低，膜的机械强度也劣化，所以上述的断裂率往往超过 10%。特性粘度优选处于 0.68dl/g 以上，更优选处于 0.70dl/g 以上。

另一方面特性粘度太高的膜，由于膜制造工序中的制膜性有降低的趋势，所以特性粘度的上限应当为 1.5dl/g，优选 1.3dl/g。其中，本发明规定的特性粘度，是用后述实施例中采用的方法测定的。

而且本发明的热收缩性聚酯膜，优选熔融电阻率处于 $0.70 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下的。本发明的膜，通常借助于使挤压机挤出的熔融膜静电附着在流延辊上，经过在该辊上的冷却工序制造。然而，当熔融电阻率超过 $0.7 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 时，在流延辊上的静电附着性差，熔融膜表面与流延辊表面之间局部夹杂空气的状态下流延，在流延膜表面上将会产生所谓针孔。因此，为了抑制针孔的产生和稳定进行膜的生产，必须将生产速度降低到能挤出的熔融膜在流延辊上充分附着的程度为止，从而加大了生产成本。上述熔融电阻率更优选处于 $0.65 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下，最好处于 $0.60 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下。

其中本发明规定的熔融电阻率，使用后述实施例中的方法测定的。

而且在热收缩性聚酯膜中优选厚度均匀的，就长度 50 厘米、宽度 5 厘米的试验片测定膜最大收缩方向上的厚度变化时，推荐下式（1）规定的厚度分布处于 7%以下的。

$$\text{厚度分布} = [(\text{最大厚度} - \text{最小厚度}) / \text{平均厚度}] \times 100 \quad (1)$$

上述的厚度分布可以按以下方式求出。制备 10 片长 50 厘米、宽 5 厘米、以膜的最大收缩方向为长度方向的试验片，就各试验片用接触式厚度计（例如アンリツ株式会社制造的“KG60/A”）连续测定长度方向上的厚度经记录图输出。由此输出的结果求出最大厚度、最小厚度和平均厚度，用上式（1）从这些厚度算出厚度分布后，求出 10 片试验片厚度分布的平均值，可以得到上述的厚度分布。

上述厚度分布超过 7%的膜，在印刷工序中，特别印刷多色图案时的印刷性劣化，使多色重合时容易产生错位。而且为了用本发明的膜制造标签，经溶剂粘接制成筒状的情况下，难于使膜的粘接部分重合。此外，对于上述厚度分布超过 7%的膜而言，在制膜工序中缠绕成卷筒状时，一部分膜卷产生硬度差，由此导致膜的松弛和皱折，往往使膜不能使用。上述的厚度分布更优选处于 6%以下，特别优选处于 5%以下。

左右膜的上述厚度的一个主要原因，可以举出在膜制造工序中膜状熔融聚酯在流延辊上的静电附着性。上述静电附着性差的情况下，流延的未拉伸膜厚度分布增大，一旦对这种未拉伸膜进行拉伸，由于厚度小的部分被进一步拉伸，所以由这种未拉伸膜得到的拉伸膜依然处于厚度分布进一步增大的状态下。因此，为使膜的上述厚度分布处于上述范围内，优选上述的静电附着性良好的，因而推荐将熔融电阻率控制在上述范围内。

而且由于膜即使在拉伸工序中也能恶化，为了防止这一点所以上述的厚度分布，优选将预热温度、拉伸温度和拉伸倍数控制在适当范围内。

此外，对于本发明的热收缩性聚酯膜来说，在 90℃热空气中和 20 毫米宽、100 毫米卡盘间距条件下对膜最大收缩方向进行热收缩试验时，测定的最大热收缩应力值优选处于 3.0MPa 以上。最大热收缩应力值一旦

低于 3.0MPa，会产生因收缩应力不足而使包覆收缩在容器等上的膜包覆不紧，或者因膜机械强度不足而使耐破裂性变差的问题。更优选处于 4.0MPa 以上，特别优选处于 6.0MPa 以上。

其中最大收缩应力值测定如下。

- (I) 以最大收缩方向作为长度方向，将热收缩性膜切成长 200 毫米、宽 20 毫米的试验片。
- (II) 将备有热风式加热炉的拉伸试验机（例如东洋精机制造的“拉伸炉”）的加热炉内温度调整到 90℃。
- (III) 停止送风，以 100 毫米卡盘间距（一定）将上述试验片置于加热炉内。
- (IV) 轻轻关闭加热炉门后再开始送风（从中、左右三个方向向炉内供给温度 90℃、吹入速度 5 米/秒钟的热风），检出、测定热收缩应力。
- (V) 由测定记录图读出最大值，以此最大值作为最大热收缩应力（MPa）。

然而对于已有的热收缩性聚酯膜来说，当热收缩工序中达到膜被加热温度之前，因构成膜的聚酯组成而使热收缩率饱和，所以即使加热至高于比其高的温度下，也往往不能获得更大收缩率。这种膜的优点是能在较低温度下热收缩。但是在上述热风隧道中热收缩的情况下，以及热收缩前在常温以上气氛下长时间保存后使之热收缩的情况下，容易产生上述的收缩白化现象。据认为，这种收缩白化现象大概是由于聚酯分子链部分结晶，而结晶部分对光线的折射率与非结晶部分不同而引起的。

但是本发明人等发现，通过使 1,4-环己二甲醇成分在 100 摩尔%多元醇成分中占 10 摩尔%以上，能够抑制上述收缩白化。

另一方面，1,4-环己二甲醇成分一旦超过 50 摩尔%，膜的收缩率超过所需数值而过高，在热收缩工序中有产生标签位置移动和图案歪斜之危险。而且由于膜的耐溶剂性低，印刷工序中油墨溶剂（醋酸乙烯酯等）引起膜的白化，膜的耐破裂性降低，所以不好。

另外，对于本发明的热收缩性聚酯膜来说，为提高其耐破裂性、强

度耐热性等，应当以聚对苯二甲酸乙二醇酯单元作为主要结构单元，关于这一点详述见后。此外还发现，1,4-环己二甲醇成分将降低膜的结晶性提高非结晶化程度，使热收缩性进一步提高。

因此，当 100 摩尔%多元醇成分中 1,4-环己二甲醇成分低于 10 摩尔%时，由于聚对苯二甲酸乙二醇酯单元增多而使膜的结晶性提高，有因收缩不足和部分结晶而产生白化现象之虞。而且当耐溶剂性过高并使用四氢呋喃和 1,3-二氧戊环等溶剂将膜粘结加工成筒状体时，将出现粘接不良而不好。100 摩尔%多元醇成分中 1,4-环己二甲醇成分的推荐比例，优选处于 12 摩尔%以上和 45 摩尔%以下，更优选处于 14 摩尔%以上和 40 摩尔%以下。

为了形成聚对苯二甲酸乙二醇酯单元，也可以采用乙二醇作为形成多元醇成分的其他多元醇成分。此外，还可以并用丙二醇、三乙二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、新戊二醇、2-甲基-1,5-戊二醇、2,2-二乙基-1,3-丙二醇、1,9-壬二醇、1,10-癸二醇等亚烷基二醇，三羟甲基丙烷、甘油、季戊四醇、二乙二醇、二聚物二醇、聚氧四亚甲基二醇、聚乙二醇、双酚化合物或其衍生物的烯化氧加成物等。

而且还可以部分使用本身不属于多元醇类，但以 ϵ -己内酯为代表的内酯类。据认为内酯类是一种开环、两端有酯键的单元，来源于一种内酯的单元是羧酸成分，而且也是醇成分。因此使用内酯类的情况下，1,4-环己二甲醇分量，按照多元醇分量加上源于内酯的单元量为 100 摩尔%计算。而且计算多元羧酸分量时，也按照多元羧酸分量加上源于内酯的单元量为 100 摩尔%计算。

考虑到膜的耐破裂性、强度和耐热性等，应当选择得使聚对苯二甲酸乙二醇酯单元在 100 摩尔%热收缩性聚酯膜中占 50 摩尔%以上。因此，优选在 100 摩尔%多元羧酸成分中使聚对苯二甲酸成分（对苯二甲酸缓冲酯组成的成分）处于 50 摩尔%以上，在 100 摩尔%多元醇成分中使乙二醇成分处于 50 摩尔%以上。聚对苯二甲酸乙二醇酯单元更优选处于 55 摩尔%以上，特别优选处于 60 摩尔%以上。

但是在本发明中，由于 100 摩尔%多元醇成分中 1,4-环己二甲醇成

分占 10 摩尔%以上，所以乙二醇成分处于 90 摩尔%以下。

作为形成多元羧酸成分的多元羧酸类，除上述的聚对苯二甲酸（及其酯）之外，还可以利用芳香族二元羧酸、其形成酯衍生物和脂肪族二元羧酸等。作为芳香族二元羧酸可以举出例如间苯二甲酸、萘-1,4-或-2,6-二甲酸、5-钠磺基间苯二甲酸等。而且作为这些芳香族二元羧酸及对苯二甲酸的酯衍生物，可以举出二烷基酯、二芳基酯等衍生物。作为脂肪族二元羧酸，可以举出戊二酸、己二酸、癸二酸、壬二酸、草酸、琥珀酸、以及通常称为二聚物酸的脂肪族二元羧酸。此外，必要时也可以并用对氧代苯甲酸等含氧酸、偏苯三酸酐、均苯四甲酸酐等多元羧酸。

其中在本发明的热收缩性聚酯膜中，为了使上述（A）、（B）和（C）的热收缩率、和上式（2）规定的（A）热收缩率变化量 X、以及上述的最大热收缩应力分别处于上述范围内，可以在后述条件下与上述成分组成的膜一起进行延伸的方式达成。

此外，为了容易控制上述（A）、（B）和（C）的热收缩率，所说的膜除以聚对苯二甲酸乙二醇酯单元为主体，以及由 1,4-环己二醇成分和任意多元羧酸成分形成的酯单元以外，优选导入在膜的全部构成单元 100 摩尔%中占 0.5~30 摩尔%左右的、能够降低玻璃转变点（T_g）的单元。其中作为能够降低玻璃转变点（T_g）的单元，作为其中的多元醇成分，可以举出其中具有 1,3-丙二醇成分、1,4-丁二醇成分、二聚物二醇成分或聚氧四亚甲基二醇成分的酯单元，作为其中的羧酸单元成分，可以举出其中具有二聚物酸、己二酸、癸二酸壬二酸等脂肪族二元羧酸成分的酯单元，以及作为优选的来源于 ϵ -己内酯的单元，这些可以导入一种或多种。另外，酯单元也可以是上述多元醇成分的任意一种和多元羧酸的任一种相互之间形成的单元。

此外，从容易控制上式（2）规定的（A）热收缩率变化量 X 来看，优选导入在膜的全部构成单元 100 摩尔%中占 0.5~30 摩尔%左右的上述降低 T_g 的单元，作为降低 T_g 的单元，从控制（A）、（B）和（C）的热收缩率观点优选的上述酯单元中，作为多元醇成分特别推荐具有 1,4-丁二醇成分、二聚物二醇成分或聚氧四亚甲基二醇成分的酯单元，而且作为

多元羧酸成分特别推荐具有二聚物酸成分的酯单元。

另外，本发明的热收缩性聚酯膜中，为了将熔融电阻率控制在上述范围内，该膜中还可以使之含有碱土金属类金属化合物和含磷化合物。碱土类金属化合物中的碱土金属原子 (M^2)，具有降低膜熔融电阻率的作用。碱土类金属化合物通常在多元羧酸类和多元醇类生成酯时作为催化剂使用，但是当主动添加超过催化剂所需的数量时，能够使之发挥降低熔融电阻率的作用。具体讲碱土类金属化合物的含量，以 M^2 为基准推荐 40ppm (质量基准，以下同) 以上，优选 50ppm 以上，更优选 60ppm 以上。另一方面，碱土类金属化合物的含量，以 M^2 为基准推荐 400ppm 以下，优选 350ppm 以下，更优选 300ppm 以下，即使该量超过此数值也不能得到与该量相应的预期效果，当然还会使因这种化合物引起的异物生成和着色等缺点增大。

优选的碱土类金属化合物的实例，可以举出碱土类金属的氢氧化物、脂肪族二羧酸盐 (乙酸盐、丁酸盐等，优选乙酸盐)、芳香族次羧酸盐、与具有酚羟基的化合物形成的盐 (酚盐) 等。而且作为碱土金属可以举出镁、钙、锶、钡等 (优选镁)。更具体讲优选使用氢氧化镁、乙酸镁、乙酸钙、乙酸锶、乙酸钡等，其中优选使用乙酸镁。

含磷化合物本身虽然没有使膜熔融电阻率降低的作用，但是通过与碱土类金属化合物和后述的碱金属化合物组合却能使熔融电阻率降低。其理由虽然尚不明了，但是据认为通过含有含磷化合物，似乎能够抑制异物的生成、增大电荷载体数量。含磷化合物的含量，以磷原子 (P) 为基准计算，推荐处于 60ppm (质量基准，以下同) 以上，优选 65ppm 以上，更优选 70ppm 以上。含磷化合物含量低于上述范围时，熔融电阻率的降低效果不足，而且还有异物生成量增加的趋势。

另一方面含磷化合物的含量，以 P 为基准计推荐处于 500ppm 以下，优选 450ppm 以下，更优选 400ppm 以下。即使在此数值以上使用也不能得到与该量相应的预期效果，熔融电阻率的降低效果饱和。此外还会促进二乙二醇的生成，引起膜性能的降低。

作为上述的含磷化合物，可以举出磷酸、亚磷酸、次亚磷酸、等磷

酸类及其酯类（烷基酯、芳基酯等）。优选的含磷化合物可以举出磷酸、磷酸的脂肪族酯类（磷酸三甲酯、磷酸三乙酯等的磷酸三烷基酯类）、磷酸的芳基酯类（磷酸三苯酯、磷酸三甲苯基酯等磷酸三芳基酯类等）。其中特别优选磷酸的脂肪族酯。

此外，碱土类金属化合物与含磷化合物，优选以碱土类金属原子（ M^2 ）与磷原子（P）之比（ M^2/P ）处于 1.2 以上和 5.0 以下的比例在膜中含有。当 M^2/P 处于 1.2 以下时，熔融电阻率降低效果的显著性减小。优选处于 1.3 以上，更优选处于 1.4 以上。另一方面，当 M^2/P 超过 5.0 时，与熔融电阻率的降低效果相比，对异物生成的促进效果更大，或者使膜的着色等弊病增大，所以不好。更优选处于 4.5 以下，特别优选处于 4.0 以下。

为了进一步降低膜的熔融电阻率，除碱土类金属化合物与含磷化合物外，优选使膜中含有碱金属化合物。碱金属化合物本身虽然几乎没有使膜熔融电阻率降低的作用，但是通过与碱土类金属化合物和含磷化合物组合却能显著降低膜的熔融电阻率。其理由虽然尚不明了，但是据认为碱金属化合物、碱土类金属化合物和含磷化合物三者形成配位合物，使熔融电阻率降低的缘故。

为了有效发挥熔融电阻率降低的效果，碱金属化合物的含量以碱金属原子（ M^1 ）为基准计推荐 5ppm（质量基准，下同）以上，优选 6ppm 以上，更优选 7ppm 以上。另一方面，碱金属化合物含量即使过多，由于熔融电阻率的降低效果饱和，当然有促进异物生成等弊病。因此，碱金属化合物的含量以 M^1 为基准计推荐 100ppm 以下，优选 90ppm 以下，更优选 80ppm 以下。

作为上述的碱金属化合物，可以举出碱金属的氢氧化物、碳酸盐、脂肪族二羧酸盐（乙酸盐、丁酸盐等，优选乙酸盐）、芳香族二羧酸盐（苯甲酸盐）、与具有酚羟基的化合物的盐（苯酚盐等）等。而且作为碱金属，可以举出锂、钠、钾等（优选钠）。更具体讲，可以举出氢氧化锂、氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸锂、碳酸钠、碳酸钾、乙酸锂、乙酸钠、乙酸钾等，其中特别优选乙酸钠。

构成热收缩性聚酯膜的聚酯可以采用常法熔融聚合制造，但是还可以举出使通过二元羧酸与乙二醇类直接反应得到的低聚物进一步缩聚的所谓直接聚合法，以及使二元羧酸的二甲酯与乙二醇类进行酯交换后缩聚的所谓酯交换法等，这些制造方法可以任意使用。而且还可以是其他方法缩聚得到的聚酯。其中源于内酯单元的导入，可以采用在上述的缩聚前添加内酯类进行缩聚的方法，以及使上述缩聚得到的聚合物与内酯类共聚的方法等达成。

聚酯聚合之际，可以使用已经公知的催化剂。一般而言，可以使用钛化合物、锑化合物、锆化合物、锡化合物、钴化合物、锰化合物等金属化合物，其中特别优选钛化合物、锑化合物和锆化合物，具体讲特别优选四丁氧基钛、三氧化锑和二氧化锆。

另外，添加上述的碱金属化合物、碱土类金属化合物和含磷化合物的时期，只要是处于聚酯聚合工序中就没有特别限制，可以处于酯化反应前、酯化反应中、酯化终止后至聚合工序开始之前的期间内、聚合中和聚合后的任意阶段。优选处于酯化终止后的任意阶段内，更优选处于酯化终止后至聚合开始之前的期间内。酯化终止后添加时，与在其前添加相比，能够减少因碱金属和碱土类金属而生成的异物量。

而且在必要时，既可以在膜原料中添加二氧化硅、二氧化钛、高岭土、碳酸钙等微粒，也可以进一步添加抗氧化剂、紫外线吸收剂、静电防止剂、着色剂和抗菌剂等。

聚酯膜可以用后述的公知方法得到，但是对于热收缩性聚酯膜而言，作为使膜中含有多种成分的方法有：进行聚合单独使用这种共聚聚酯的方式，以及将异种均聚聚酯或共聚聚酯加以混合的方式。

对于单独使用共聚聚酯的方式，可以使用含有上述特定组成的多元醇成分的共聚聚酯。另一方面，对不同组成的聚酯混合的方式来说，仅仅通过变更混合比例就能容易改变膜的特性，能够对应于多品种膜的生产，所以优选采用此方式。

其中，即使对不同组成的均聚聚酯之间，或者对均聚聚酯与共聚聚酯之间进行混合，也不会产生因相容性恶化而产生膜的白化等问题。这

是因为在后述的挤压机内的熔融捏合工序中，原料聚酯被加热到相当程度，在各种聚酯之间产生酯交换反应，从挤压机挤出时组成相同的共聚聚酯混合物具有变形倾向的缘故。关于这一点，可以通过仅观察显示膜 T_g 的一个峰的方法确认。

具体的膜制造方法是，用料斗干燥机、桨叶干燥机等干燥机或者真空干燥机将原料聚酯片干燥，用挤压机在 $20\sim 30^{\circ}\text{C}$ 温度下挤压成膜状。或者在通风式挤压机内一边除去未干燥聚酯原料片中的水份，一边同样挤压成膜状。挤压时可以采用 T 模法、管状模法等已知方法。挤压后用流延辊 (Casting roll) 骤冷后得到未拉伸膜。

本发明中，在上述挤压机与流延辊之间设置电极，在电极与流延辊之间施加电压，使膜静电吸附在辊上。

对上述未拉伸膜进行拉伸处理。对于本发明的热收缩性聚酯膜来说，为使上述 (A)、(B) 和 (C) 的热收缩率以及上式 (1) 规定的膜厚度分布分别处于上述范围内，重要的一点是选择下记的适当条件。此外，如果在能够满足上述 (A)、(B) 和 (C) 热收缩率的下记拉伸处理条件下制造膜，则有关上式 (2) 规定的上述 (A) 的热收缩率变化量 X 以及最大应力值，也能分别处于上述范围内。

顺便指出，最大收缩方向为膜横向（宽度方向）从生产率上考虑实用，所以以下示出的是以横向作为最大收缩方向拉伸法的实例。其中以膜纵向（长度方向）作为最大收缩方向的情况下，只要将下记方法中的拉伸方向改变 90° ，也能按照通常操作方法拉伸。

若着眼于使热收缩性聚酯膜的厚度分布均匀化，用展幅机等向横向拉伸时，拉伸工序前必须进行预加热工序，这种预加热工序中优选在低风速下使膜表面温度处于 $T_g+0^{\circ}\text{C}\sim T_g+60^{\circ}\text{C}$ 范围内温度下进行加热，使导热系数处于 $0.00544\text{J}/\text{cm}^2\cdot\text{秒钟}\cdot^{\circ}\text{C}$ ($0.0013\text{卡}/\text{cm}^2\cdot\text{秒钟}\cdot^{\circ}\text{C}$) 以下。

横向拉伸在 $T_g-20^{\circ}\text{C}\sim T_g+40^{\circ}\text{C}$ 范围内的预定温度下进行。其中为了使 (A)、(B) 和 (C) 的热收缩率处于上述范围内，拉伸必须分两个阶段以上，优选分三个阶段以上进行，以便使最终的拉伸倍数相对于未拉伸

膜达到 3~6 倍, 优选达到 3.5~5.5 倍。例如分三个阶段进行的情况下, 将第一阶段的拉伸设定在 1.1~1.5 倍, 第二阶段的拉伸相对于第一阶段拉伸得到膜宽度设定为 1.3~1.7 倍, 进而第三阶段的拉伸相对于第二阶段拉伸得到膜宽度设定为 1.5~2.5 倍, 而且使最终拉伸倍数处于上述范围内。

其中第二阶段以后各阶段的拉伸温度, 优选处于上述的温度范围内而且与前一阶段的拉伸温度相同或者低 1~10℃左右, 在后者情况下推荐拉伸开始时(第一阶段)与拉伸终止时(最终阶段)之间的温度差处于 5~20℃范围内。从控制膜的热收缩率观点来看, 拉伸的阶段数目虽然越多越好, 但是阶段数目过多的情况下, 由于工业生产上拉伸设备设计上产生困难, 所以阶段数应当处于 6 以下, 优选 4 以下。

然后在 50~110℃范围内的预定温度下, 一边使之伸长 0~15%或者 0~5%缓和和处理一边热处理, 必要时再于 40~100℃范围内的预定温度下进一步热处理后, 得到热收缩性聚酯膜。另外, 在本热处理工序中, 一边使膜伸长一边进行热处理的情况下, 膜的最终拉伸倍数计算也包含这种延伸率, 算出的最终延伸率相对于未拉伸膜可以满足上述范围。

这种横向拉伸工序中, 优选使用能够减小膜表面温度变动的设备。也就是说, 拉伸工序中虽然有拉伸前的预加热工序、拉伸工序、拉伸后的热处理工序、缓和处理和再拉伸处理工序等, 但是特别是在预加热工序和拉伸工序的各阶段和拉伸后的热处理工序中, 优选使在任意点测定的膜表面温度处于平均温度 $\pm 1^{\circ}\text{C}$ 范围内, 若处于平均温度 $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ 范围内则更优选。膜表面温度波动幅度小的情况下, 由于遍及膜全长都在同一温度下得到拉伸和热处理, 所以热收缩行为将会均匀化。

为了减小膜表面温度的波动, 可以使用带有能调节加热膜用热风风速的变换器的风速变动控制设备, 或者使用 500kPa 以下(5 千克力/cm²以下)低压蒸气作热源并能抑制热风温度变动的设备等。

作为拉伸方法, 不仅可以用展幅机作横向单向拉伸, 而且也可以纵向拉伸 1.0~4.0 倍, 优选 1.1~2.0 倍。这样进行双向拉伸的情况下, 可以进行依次双向拉伸或同时双向拉伸, 必要时也可以进行再拉伸。而

且依次双向拉伸时，拉伸的顺序可以采用纵横、横纵、纵横纵、横纵横等各种方式。采用这些纵向拉伸工序或双向拉伸工序的情况下，与横向拉伸同样，在预加热工序和拉伸工序中也最好尽可能减小膜表面温度的变动。

若着眼于抑制伴随拉伸在膜内部产生的热量，减小横向上膜的温度斑点，则优选使拉伸工序的导热系数处于 $0.00377\text{J}/\text{cm}^2 \cdot \text{秒钟} \cdot ^\circ\text{C}$ ($0.0009\text{卡}/\text{cm}^2 \cdot \text{秒钟} \cdot ^\circ\text{C}$) 以上，更优选处于 $0.00544 \sim 0.00837\text{J}/\text{cm}^2 \cdot \text{秒钟} \cdot ^\circ\text{C}$ ($0.0013 \sim 0.0020\text{卡}/\text{cm}^2 \cdot \text{秒钟} \cdot ^\circ\text{C}$) 以上。

对本发明的热收缩性聚酯膜的厚度虽然没有特别限定，但是例如作为标签用的热收缩性聚酯膜，优选 $10 \sim 200$ 微米，更优选 $20 \sim 100$ 微米。

实施例

以下借助于实施例进一步详述本发明，但是下记实施例并不限制本发明，在不超出本发明要点范围内的变化也包括在本发明之内。其中在合成例中得到的料片、以及实施例和对照例中采用的性能测定方法如下。

(1) 组成

将片或膜溶解在氯仿 D (ユーリソップ公司制造) 与三氟乙酸 D1 (ユーリソップ公司制造) 的 $10:1$ (体积比) 混合溶剂中，制成样品溶液，用 NMR (“GEMINI-200”, Varian 公司制造) 在 23°C 温度和累积 64 次测定条件下测定样品溶液质子的 NMR。在 NMR 测定中基于质子峰的强度计算出构成膜成分的构成比例。

(2) 金属成分

样品 (片或膜) 中所含的 Na、Mg 和 P 量用以下方法测定。

[Na]

将 2 克样品放入白金坩埚中，在 $500 \sim 800^\circ\text{C}$ 温度下灰化分解后，加入 5 毫升盐酸 (浓度 6 摩尔/升) 蒸发至干。将残渣溶解在 10 毫升 1.2 摩尔/毫升盐酸中用原子吸收光谱分析装置 (岛津制作所制造 “AA-640-112”) 测定 Na 浓度。

[Mg]

将 2 克样品放入白金坩埚中，在 $500 \sim 800^\circ\text{C}$ 温度下灰化分解后，加

入 5 毫升盐酸（浓度 6 摩尔/升）蒸发至干。将残渣溶解在 10 毫升 1.2 摩尔/毫升盐酸中用等离子光谱分析装置（岛津制作所制造“ICPS-200”）测定 Mg 浓度。

[P]

用下记 (i) ~ (iii) 中任何方法，将样品中的磷成分溶解在正磷酸中。在硫酸（浓度：1 摩尔/升）中使此正磷酸与钼酸盐反应，生成磷钼酸后，加入硫酸肼还原。用分光光度计（岛津制作所制造，“UV-150-02”）测定 830nm 的光密度，由此求出生成杂多酸钼蓝的浓度（检量线法）。

(i) 将样品和碳酸钠放入白金坩埚中，干法灰化分解。

(ii) 在硫酸·硝酸·过氯酸中湿法分解。

(iii) 在硫酸·过氯酸中湿法分解。

(3) 特性粘度

精确称量 0.1 克样品（片或膜），在 25 毫升苯酚/四氯乙烷混合溶剂（质量比 3：2）中溶解后，在 $30 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 温度下用奥斯特瓦尔德粘度计测定。特性粘度 $[\eta]$ 由下式（Huggins 式）求出。

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{C}$$

$$\frac{\eta_{sp}}{C} = [\eta] + k[\eta]^2 C$$

$$\eta_{sp} = \frac{t - t_0}{t_0}$$

式中， η_{sp} ：比粘度， t_0 ：使用奥斯特瓦尔德粘度计的溶剂落下时间， t ：使用奥斯特瓦尔德粘度计的溶液落下时间， C ：膜溶液的浓度。

在实际测定中，利用 Huggins 式中 $k=0.375$ 的下记近似式计算特性粘度。

$$\eta_r = \eta_{sp} + 1 = \frac{t}{t_0}$$

$$[\eta] = \frac{1}{1.6} \left\{ (\eta_r - 1) + 3 \times \ln \eta_r \right\}$$

式中, η_r 是相对粘度。

(4) 固形物(异物)残存量

将 2 克样品(片或膜)溶解在 100 毫升苯酚/四氯乙烷混合溶剂(质量比 3: 2)中后, 用聚四氟乙烯制造的膜过滤器(孔径 0.1 微米)将该溶液过滤, 取固形物。按照下记标准目视评价此固形物残存量。

无: 过滤后在膜过滤器上未发现固形物。

微: 过滤后在膜过滤器上局部发现固形物。

多: 过滤后膜在整个过滤器上发现固形物。

(5) 熔融电阻率

将一对电极板插入 275℃ 温度下熔融的样品(管或膜)中, 施加 120V 电压。测定此时的电流, 按照下式算出熔融电阻率值 S_i ($\Omega \cdot \text{cm}$)。

$$S_i = (A/I) (V/i_0)$$

式中 A: 电极面积(平方厘米), I: 电极间距离, V: 电压(V), i_0 : 电流(A)。

(6) 流延性

在挤压机的 T 模与表面温度控制在 30℃ 的流延辊之间设置钨丝电极, 在电极与流延辊间施加 7~10kV 电压。在 280℃ 温度下经过上述 T 模熔融挤压树脂, 使挤出的膜与上述电极接触后, 利用流延辊冷却的方法制造厚度 180 微米的膜(流延速度为 30 米/分钟)。目视观察得到膜表面上发生的羽毛状气泡, 按照以下基准进行评价。

○: 未产生羽毛状气泡

△: 发现部分羽毛状气泡

×: 发生大量羽毛状气泡。

(7) 热收缩率

将膜剪切成 10cm×10cm 的正方形, 在下记(A)、(B)和(C)温度的温水中无荷重状态下浸渍 10 秒钟使之热收缩后, 在 25±0.5℃ 温度下的水中浸渍 10 秒钟后, 测定样品纵向和横向长度, 按照下式求出。

$$\text{热收缩率}(\%) = 100 \times (\text{收缩前长度} - \text{收缩后长度}) \div (\text{收缩前长度})$$

式中 A: $75 \pm 0.5^{\circ}\text{C}$, B: $85 \pm 0.5^{\circ}\text{C}$, C: $95 \pm 0.5^{\circ}\text{C}$ 。以收缩率最大的方向作为最大收缩方向。而且, 还就 40°C 环境下保存 160 小时后的膜进行了用 (A) 温度温水的收缩率的测定, 利用上式 (2) 算出了收缩率的变化量。

(8) 耐破裂性 (破裂率)

按照 JIS K 7127, 在与热收缩前膜的最大收缩方向垂直的方向上, 进行了拉伸试验。试验片数目为 20。在试验片长度 200 毫米、卡盘间距离 100 毫米、试验片宽度 15 毫米、温度 23°C 和拉伸速度 200 毫米/分钟等条件下进行试验。计数延伸率 5% 以下断裂的试验片数目, 求出在全部试验片数 (20 片) 中所占的百分数, 以此作为破裂率 (%)。

(9) 最大热收缩应力

使用带加热炉的拉伸试验机 (东洋精机株式会社制造, “拉伸炉”) 测定。将热收缩前的膜剪切成最大收缩方向的长度 200 毫米、宽 20 毫米的样品, 停止向预热至 90°C 的拉伸试验机送风, 将样片以卡盘间距 100 毫米安装后, 迅速关闭加入炉门, 测定开始送风时 (从中、左和右三个方向供给温度 90°C 、喷吹速度 5 米/秒钟的热风) 检出的收缩应力, 以记录图中的最大值作为最大热收缩应力值 (MPa)。

(10) 厚度分布

制备 10 片长 50 厘米、宽 5 厘米、以膜的最大收缩方向作为长度方向的试验片, 用接触式厚度计 (例如安立株式会社制造的 “KG60/A”) 就每片试验片连续测定长度方向上的厚度, 以记录图输出。由此输出结果求出最大厚度、最小厚度和平均厚度, 用这些数值按照上式 (1) 算出厚度分布后, 求出 10 片试验片厚度分布的平均值, 作为膜的厚度分布。

(11) 收缩精加工性

利用热封将膜粘结成管状, 对其剪裁后得到热收缩性聚酯膜标签。然后将标签粘贴在容积 300 毫升的玻璃瓶上后, 在 15 秒钟内使之通过 170°C 、风速 12 米/秒钟的热风式热收缩隧道中通过, 使标签收缩。目视判断收缩白化、收缩斑、标签端部缺陷 (折叠、锯齿形状) 的程度, 分五级评价收缩精加工性能。5: 精加工性能最好; 4: 精加工性能良好; 3:

有少数收缩白化、收缩斑或标签端部缺陷（两个以内）；2：有收缩白化、收缩斑或标签端部缺陷（3~5 个）；1：有许多收缩白化、收缩斑或标签端部缺陷（六个以上）；4 以上为合格标签，3 以下为不良。

合成例 1

向酯化反应釜中加入 57036 重量份对苯二甲酸、35801 重量份乙二醇和 15843 重量份 1,4-环己二甲醇，在 0.25MPa 压力和 220~240℃温度条件下进行了 120 分钟的脂化反应。然后将反应釜内设定为常压，加入 6.34 重量份乙酸钴四水盐（聚合催化剂）、8 重量份四丁氧基钛（聚合催化剂）、132.39 重量份乙酸镁四水盐（碱土类金属化合物）和 61.5 重量份磷酸三甲酯（含磷化合物），搅拌 10 分钟后缓缓将反应体系内减压，在 75 分钟内达到 0.5hPa，同时升温至 280℃。280℃下继续搅拌进行反应至熔融粘度达到 7000 泊为止（大约 40 分钟），然后向水中挤塑冷却成线料状，用线料切粒机将切割得到线料，得到聚酯 A 的料片。

合成例 2~6

采用与合成例 1 同样方法，得到了表 1 和表 2 所示的聚酯 B~F 的料片。

表 1 中，无机成分（Na、Mg、P）的含量是以各原子基准的浓度（单位：ppm；质量基准）。而且各无机成分的来源如下。

Na：主要来源于乙酸钠（碱金属化合物）。

Mg：主要来源于乙酸镁·四水盐。

P：主要来源于磷酸三甲酯。

而且表 1 中，TPA、DiA、EG、CHDM、NPG、BD、DEG 和 ϵ -CL 单元分别是指对苯二甲酸成分、二聚物酸成分、乙二醇成分、1,4-环己二甲醇成分、新戊二醇成分、1,4-丁二醇成分、二乙二醇成分和来源于 ϵ -丁内酯的单元。

表 1

		料片 A	料片 B	料片 C	料片 D	料片 E	料片 F
多元酸成分 (摩尔%)	TPA	100	100	100	100	91	95
	DiA	—	—	—	—	—	5
多元醇成分 (摩尔%)	CHDM	32	—	—	—	16	15
	EG	67	67	99	—	63	84
	NPG	—	32	—	—	—	—
	BD	—	—	—	100	11	—
	DEG	1	1	1	—	1	1
ϵ -CL 单元 (摩尔%)		—	—	—	—	9	—
碱金属 M ¹ (ppm)	Na	—	20	—	—	20	18
碱土金属 M ² (ppm)	Mg	180	180	81	39	130	151
P (ppm)		26	18	58	0	65	64
重量比 (M ² /P)		6.92	10.0	1.40	—	2.00	2.36

另外，表 1 中的“多元酸成分”量，表示在料片中多元羧酸成分量与来源于 ϵ -丁内酯的单元量含量 100 摩尔%中所占的量；“多元醇成分”量，表示在料片中多元醇成分量与来源于 ϵ -丁内酯的单元量含量 100 摩尔%中所占的量；“ ϵ -CL 单元”量是表示在料片中酯单元与来源于 ϵ -丁内酯的单元量的含量 100 摩尔%中所占的量。

表 2

	料片 A	料片 B	料片 C	料片 D	料片 E	料片 F
特性粘度 (dl/g)	0.62	0.80	0.75	0.80	0.81	0.75
固形物残存量	微小	多	无	无	无	微小
熔融电阻率 ($\times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$)	2.53	0.13	0.22	10.70	0.27	0.23

实施例 1

在 280℃下用单螺旋挤压机熔融挤压预先干燥的料片 E，然后急冷，得到了厚度 180 微米的未拉伸膜。在 100℃下将此未拉伸膜预热 10 秒钟后，用展幅机沿横向拉伸。拉伸操作首先在 85℃下拉伸 1.3 倍（第一阶段），接着在 80℃下拉伸到第一阶段终止时膜宽度的 1.5 倍（第二阶段），再于 75℃下拉伸到第二阶段终止时膜宽度的 2.0 倍（第三阶段）。然后在 75℃下一边拉伸使之伸长第三阶段终止时膜宽度的 2%，一边进行 10 秒钟热处理，得到了最终延伸率（相对于未拉伸膜）为 4.0 倍、厚度 45 微米的热收缩性聚酯膜。得到的膜的组成和性能分别示于表 3 和表 4 之中。

实施例 2

在 280℃下用单螺旋挤压机熔融挤压预先干燥的料片 F，然后急冷，得到了厚度 180 微米的未拉伸膜。在 100℃下将此未拉伸膜预热 10 秒钟后，用展幅机沿横向拉伸。拉伸操作首先在 85℃下拉伸 1.3 倍（第一阶段），接着在 80℃下拉伸到第一阶段终止时膜宽度的 1.5 倍（第二阶段），再于 75℃下拉伸到第二阶段终止时膜宽度的 2.0 倍（第三阶段）。然后在 70℃下一边拉伸使之伸长第三阶段终止时膜宽度的 2%，一边进行 10 秒钟热处理，得到了最终延伸率（相对于未拉伸膜）为 4.0 倍、厚度 45 微米的热收缩性聚酯膜。得到的膜的组成和性能分别示于表 3 和表 4 之中。

对照例 1

将预先各自干燥的料片 B、料片 C 和料片 D，分别以 70 重量%、5 重量%和 25 重量份%比例混合，然后用单螺旋挤压机在 280℃下熔融挤压，接着急冷，得到了厚度 180 微米的未拉伸膜。在 88℃下将此未拉伸膜预热 10 秒钟后，在 75℃下用展幅机沿横向拉伸 4.0 倍。进而在 79℃下进行 10 秒钟热处理。得到了厚度 45 微米的热收缩性聚酯膜。得到的膜的组成和性能分别示于表 3 和表 4 之中。

对照例 2

将预先各自干燥的料片 A、料片 C 和料片 D，分别以 25 重量%、49

重量%和 26 重量份%比例混合,然后用单螺旋挤压机在 280℃下熔融挤压,接着急冷,得到了厚度 180 微米的未拉伸膜。在 88℃下将此未拉伸膜预热 10 秒钟后,在 73℃下用展幅机沿横向拉伸 4.0 倍。进而在 72℃下进行 10 秒钟热处理。得到了厚度 45 微米的热收缩性聚酯膜。得到的膜的组成和性能分别示于表 3 和表 4 之中。

表 3

		实施例 1	实施例 2	对照例 1	对照例 2
多元酸成分 (摩尔%)	TPA	91.0	94.9	100	100
	DiA	—	5.1	—	—
多元醇成分 (摩尔%)	CHDM	16.0	14.8	—	8.4
	EG	62.4	83.2	65.1	65.0
	NPG	—	—	23.5	—
	BD	10.8	—	9.5	24.9
	DEG	1.8	2.0	1.9	1.7
ϵ -CL 单元 (摩尔%)		9.0	—	—	—
碱金属 M ¹ (ppm)	Na	20	18	14	—
碱土金属 M ² (ppm)	Mg	130	151	137	95
P (ppm)		65	64	16	35
重量比 (M ² /P)		2.00	2.36	8.56	2.71

表 3 中,无机成分 (Na、Mg、P) 的含量是以各原子基准的浓度 (单位: ppm; 质量基准)。而且表 3 中,TPA、DiA、EG、CHDM、NPG、BD、DEG 和 ϵ -CL 单元分别指对苯二甲酸成分、二聚物酸成分、乙二醇成分、1,4-环己二甲醇成分、新戊二醇成分、1,4-丁二醇成分、二乙二醇成分和来源于 ϵ -丁内酯的单元。

另外,表 3 中的“多元酸成分”量,表示在膜中多元羧酸成分量与来源于 ϵ -丁内酯的单元量含量 100 摩尔%中所占的量;“多元醇成分”量,表示在膜中多元醇成分量与来源于 ϵ -丁内酯的单元量含量 100 摩尔%中所占的量;“ ϵ -CL 单元”量是表示在膜中酯单元与来源于 ϵ -丁

内酯的单元量含量 100 摩尔%中所占的量。

表 4

		实施例 1	实施例 2	对照例 1	对照例 2
固形物残存量		微小	微小	多	无
熔融电阻率 ($\times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$)		0.28	0.22	0.18	1.53
流延性		○	○	○	×
热收缩率 (%)	(A)	37.2	33.5	31.0	24.0
	(B)	58.1	55.7	57.3	44.6
	(C)	69.0	67.5	61.0	53.3
	40°C 160 小时 保存后的 (A)	34.2	30.0	19.0	17.5
	变化量 X (%)	3.0	3.5	12.0	6.5
特性粘度 (dl/g)		0.73	0.68	0.71	0.61
耐破裂性 (%)		0	0	0	30
最大热收缩应力值 (MPa)		7.3	8.2	8.0	9.2
厚度分布 (%)		4.0	3.5	4.8	8.8
收缩精加工性	保存前	5	5	3	3
	40°C 160 小时 保存后	5	5	1	2

产业上利用的可能性

本发明的热收缩性聚酯膜，收缩时收缩白化和收缩斑、皱折、变形和纵向收缩等不良现象发生极少，即使局部要求高收缩率的情况下也能得到美丽的收缩精加工外观，能够适于收缩标签、盖子密封和收缩包装等用途使用。

而且按照本发明的制造方法，能够提供具有上述特性的本发明的热收缩性聚酯膜。