I720461

(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本　**(11)證書號數：TW I720461 B**

(45)公告日： 中華民國 110 (2021) 年 03 月 01 日

(21)申請案號：108113716　(22)申請日： 中華民國 108 (2019) 年 04 月 19 日

(51)Int. Cl.：　*C08J5/18　(2006.01)*　*C08G63/183　(2006.01)*

(71)申請人：遠東新世紀股份有限公司 (中華民國) FAR EASTERN NEW CENTURY CORPORATION　(TW)

臺北市大安區敦化南路 2 段 207 號 36 樓

(72)發明人：呂佑安 LEU, YOW-AN (TW) ；張莉苓 CHANG, LI-LING (TW) ；徐俊嘉 HSU, CHUN-CHIA (TW)

(74)代理人：高玉駿；楊祺雄

(56)參考文獻：

CN　101945929A

審查人員：黃凱煜

申請專利範圍項數：20 項　　圖式數：2　　共 28 頁

(54)名稱

熱收縮聚酯膜及其製法

(57)摘要

一種熱收縮聚酯膜，是由一種供形成熱收縮聚酯膜的組成物所製得，且以熱差掃描分析儀分析可獲得一個第一結晶熔融峰及一個第二結晶熔融峰。第一結晶熔融峰位於 Tm1 溫度，以及第二結晶熔融峰位於 Tm2 溫度且具有大於 0 且不大於 7 J/g 的融熔熱焓 Hm2，Tm1 溫度低於 Tm2 溫度。該供形成熱收縮聚酯膜的組成物包含具有 40~80°C 的玻璃轉移溫度的第一聚酯樹脂及具有 220~250°C 的結晶熔融溫度及 40~60 J/g 的完全結晶融熔熱焓的第二聚酯樹脂。本發明熱收縮聚酯膜具備滿足後續應用的熱收縮率及斷裂延伸率，並於久置庫存或高溫運輸下仍具備低溫高收縮特性。

指定代表圖：

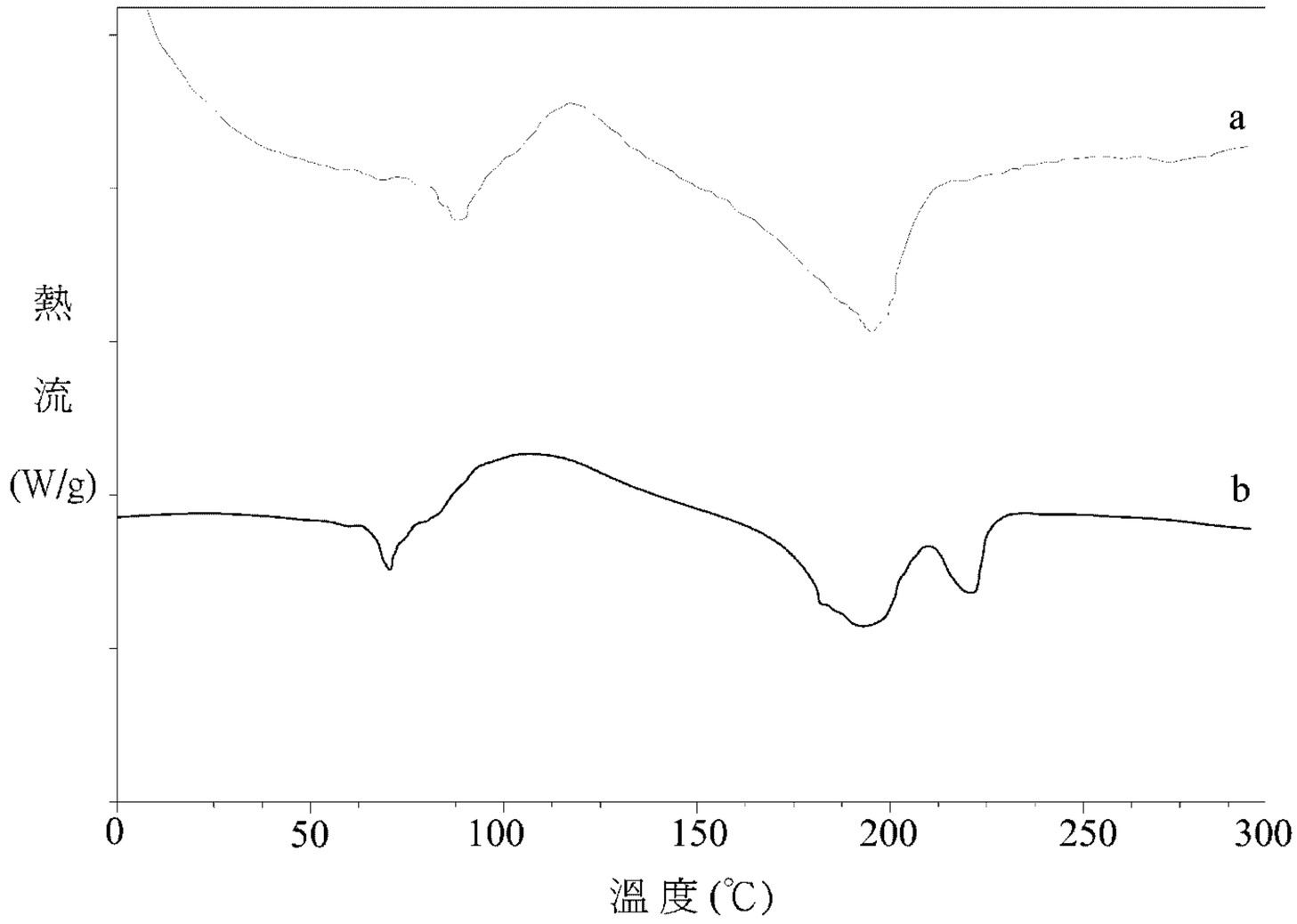


圖1

專利案號：108113716

公告本

I720461

【發明摘要】

【中文發明名稱】　熱收縮聚酯膜及其製法

【中文】

一種熱收縮聚酯膜，是由一種供形成熱收縮聚酯膜的組成物所製得，且以熱差掃描分析儀分析可獲得一個第一結晶熔融峰及一個第二結晶熔融峰。第一結晶熔融峰位於Tm1溫度，以及第二結晶熔融峰位於Tm2溫度且具有大於0且不大於7 J/g的融熔熱焓Hm2，Tm1溫度低於Tm2溫度。該供形成熱收縮聚酯膜的組成物包含具有40~80°C的玻璃轉移溫度的第一聚酯樹脂及具有220~250°C的結晶熔融溫度及40~60 J/g的完全結晶融熔熱焓的第二聚酯樹脂。本發明熱收縮聚酯膜具備滿足後續應用的熱收縮率及斷裂延伸率，並於久置庫存或高溫運輸下仍具備低溫高收縮特性。

【指定代表圖】：圖（1）。

【代表圖之符號簡單說明】：無

【發明說明書】

【中文發明名稱】　熱收縮聚酯膜及其製法

【技術領域】

【0001】　本發明是有關於一種熱收縮聚酯膜及其製法，特別是指一種用於包裝的熱收縮聚酯膜及其製法。

【先前技術】

【0002】　包裝用或標籤用的熱收縮膜的使用方式是以蒸氣爐或熱風爐作為熱源，使包覆於容器上的熱收縮膜於熱源下進行收縮。所以，熱收縮膜必須具備滿足後續包裝運用的收縮特性。在一般較完善的收縮製程設備中，熱收縮膜於提供熱源的蒸氣爐或熱風爐中的停留時間約為5秒以上、或接近10秒，而熱收縮膜於熱源的持續升溫下，當製程溫度接近熱收縮膜的玻璃轉移溫度(下稱Tg)時，熱收縮膜就會開始收縮；當製程溫度達到Tg溫度時，則熱收縮膜就會有顯著地收縮。

【0003】　依據上述熱收縮膜的特性，目前用來評價熱收縮膜是否符合後續包裝需求的性質量測有以下幾種：(1)將熱收縮膜放置在高於其Tg的溫度下，待10秒後量測熱收縮膜的收縮率，以評估

熱收縮膜於完全收縮後的收縮率。此收縮率必須足夠高(如高於75%)，才適合用於包裝高曲率瓶；(2)將熱收縮膜放置在其Tg的量測溫度下，待10秒後量測熱收縮膜的收縮率，以評估熱收縮膜的收縮速率。此收縮率必須於適當範圍(如不高於最高收縮率的90%)，才能有效控制熱收縮膜的收縮速率，而當收縮率數值過高，表示收縮速率較急遽，而需藉由調整熱收縮膜通過熱風爐的速度、熱風爐的長度及溫度等來降低收縮速率；(3)將熱收縮膜放置在低於其Tg的溫度下，待10秒後量測熱收縮膜的收縮率，隨著量測溫度降低，收縮率值會趨近於0%，而收縮率不為0%的最低溫度稱為起始收縮溫度，一般收縮膜經過久置庫存或長時間運輸，收縮膜的收縮率值會下降，起始收縮溫度會上升，藉由量測比較前後收縮率的差異能有效調控熱風爐的製程溫度。透過上述的量測，更能有效調控熱風爐的溫度。

【0004】　除了透過收縮率量測來調控製程外，還有透過改變形成熱收縮膜的材料方式來改良熱收縮膜的收縮性質，例如US 6548595 B2美國專利公告案，就提出一種利用含有碳數範圍3至6之二醇的聚酯樹脂來製備Tg範圍為60~75°C的熱收縮聚酯樹脂膜，而此專利公告案的實施例分別使用聚對苯二甲酸乙二酯(下稱PET)酯粒、經新戊二醇(NPG)改質的PET酯粒和聚對苯二甲酸丁二酯(PBT)進行混合及拉伸製膜來製得熱收縮聚酯樹脂膜。但是，

此熱收縮聚酯樹脂膜於70°C(接近Tg)的熱水放置5秒後於垂直於機器方向(TD)的收縮率範圍為5%~60%，於85°C(高於Tg)的熱水放置5秒後於TD的收縮率為67%以上，尚無法滿足於製作高曲率瓶的性質需求(例如：於95°C的熱水放置10秒後於TD的收縮率需為75%以上)，且此專利公告案也未注意到熱收縮膜的起始收縮溫度可能因為久置庫存而造成收縮性質變差(例如：收縮變化超過11%)。另值得注意的是，此專利公告案的PET酯粒與經NPG改質的PET酯粒和PBT之間有經過酯交換反應，推估此反應也可能是導致熱收縮膜無法滿足於製作高曲率瓶的性質需求、以及可能在久置庫存後讓收縮性質變差的原因。

【0005】 由此可知，現有熱收縮膜仍有待被進一步改進，以更符合高曲率瓶等應用的性質需求。

【發明內容】

【0006】 因此，本發明之第一目的，即在提供一種於久置庫存或高溫運輸下仍具備滿足後續應用的收縮率及斷裂延伸率的熱收縮聚酯膜。

【0007】 於是，本發明熱收縮聚酯膜，是由一種供形成熱收縮聚酯膜的組成物所製得，且以熱差掃描分析儀分析可獲得一個第一結晶熔融峰及一個第二結晶熔融峰；其中，該第一結晶熔融峰位於Tm1溫度；該第二結晶熔融峰位於Tm2溫度且具有大於0且不大於7

J/g的融熔熱焓Hm2；該Tm1溫度低於該Tm2溫度；及該供形成熱收縮聚酯膜的組成物包含：第一聚酯樹脂，具有40~80°C的玻璃轉移溫度；及第二聚酯樹脂，具有220~250°C的結晶熔融溫度及40~60 J/g的完全結晶融熔熱焓。

【0008】 本發明的第二目的在於提供一種熱收縮聚酯膜的製法。

【0009】 於是，本發明熱收縮聚酯膜的製法，包含以下步驟：

(a) 製備一供形成熱收縮聚酯膜的組成物，該組成物含有第一聚酯樹脂與第二聚酯樹脂，其中，該第一聚酯樹脂具有40~80°C的玻璃轉移溫度，該第二聚酯樹脂具有220~250°C的結晶熔融溫度及40~60 J/g的完全結晶融熔熱焓；及

(b) 使該組成物於一加熱溫度下進行混摻並擠出得到一板材，其中，該加熱溫度不會使該第一聚酯樹脂與該第二聚酯樹脂進行酯交換(Transesterification)反應；及

(c) 使該板材進行製膜步驟，獲得一熱收縮聚酯膜。

【0010】 本發明的第三目的在於提供一種熱收縮聚酯膜。

【0011】 於是，本發明熱收縮聚酯膜是由上述熱收縮聚酯膜的製法所製得。

【0012】 本發明之功效在於：本發明熱收縮聚酯膜具備特殊結晶熔融峰性質，且由特定組成物及/或製法所形成，因此，本發明

熱收縮聚酯膜能滿足後續高曲率瓶的應用，更能有效解決因久置庫存或長時間運輸所導致的起始收縮溫度改變及收縮率變化量大幅改變問題。

【圖式簡單說明】

【0013】 本發明之其他的特徵及功效，將於參照圖式的實施方式中清楚地呈現，其中：

圖 1 是一熱差掃描分析曲線圖，說明本發明實施例及比較例進行酯交換反應判定的判斷位置，其中，曲線 a 是兩種酯粒進行酯交換反應的結果，曲線 b 為兩種酯粒未進行酯交換反應的結果；及

圖 2 是一熱差掃描分析曲線圖，說明本發明實施例的 Tm1 及 Tm2 的量測位置。

【實施方式】

【0014】 [熱收縮聚酯膜]

【0015】 本發明熱收縮聚酯膜是由一種供形成熱收縮聚酯膜的組成物所製得，且以熱差掃描分析儀分析可獲得一個第一結晶熔融峰及一個第二結晶熔融峰；其中，該第一結晶熔融峰位於Tm1溫度；該第二結晶熔融峰位於Tm2溫度且具有大於0且不大於7 J/g的融熔熱焓Hm2；該Tm1溫度低於該Tm2溫度；及該供形成熱收縮聚酯膜的

組成物包含：第一聚酯樹脂，具有40~80°C的玻璃轉移溫度；及第二聚酯樹脂，具有220~250°C的結晶熔融溫度及40~60 J/g的完全結晶融熔熱焓。

【0016】 較佳地，上述的熱差掃描分析儀的分析條件是以每分鐘10°C的升溫速率，由−50°C升溫至300°C。

【0017】 較佳地，該Tm2溫度範圍為220°C~250°C；更佳地，該Tm2溫度範圍為220°C~230°C。於本發明的具體例中，該Tm2溫度範圍為220°C~225°C。

【0018】 較佳地，該Hm2的範圍為1~5 J/g。

【0019】 較佳地，該熱收縮聚酯膜還具有以下性質：

(1) 依據JIS Z1709標準方法測試，於95°C熱水放置10秒後，在TD的熱收縮率為≥76%；

(2) 依據JIS Z1709標準方法測試加速老化前在TD的熱收縮率與加速老化後在TD的熱收縮率的差值絕對值 [也就是，|(加速老化後在TD的熱收縮率)—(加速老化前在TD的熱收縮率)|×100%]為≤11%，其中加速老化前在TD的熱收縮率是於70°C熱水放置10秒後所測得、以及加速老化後在TD的熱收縮率是於60°C烘烤1小時並於70°C熱水放置10秒後所測得；及

(3) 依據ASTM D882標準方法測試，加速老化後於機器方向的斷裂延伸率為>400%。

【0020】 [供形成熱收縮聚酯膜的組成物]

【0021】 該供形成熱收縮聚酯膜的組成物包含第一聚酯樹脂及第二聚酯樹脂，其中該第一聚酯樹脂與第二聚酯樹脂的含量可以依據熱收縮聚酯膜所需的熱差掃描分析性質、以及第一聚酯樹脂與第二聚酯樹脂的種類或性質來調整變化。較佳地，以該供形成熱收縮聚酯膜的組成物的總重為100 wt%，該第二聚酯樹脂的含量範圍為大於2 wt%且小於15 wt%；更佳地，該第二聚酯樹脂的含量範圍為2.5至12.0 wt%。

【0022】 該供形成熱收縮聚酯膜的組成物可以依據後續需求包括其他添加劑，例如但不限於：觸媒、安定劑、穩定劑、抗氧化劑、抗靜電劑、防沫劑、染色助劑、染料、顏料、去光劑、螢光增白劑等。該觸媒例如氧化銻、鈦觸媒、鍺觸媒、錫觸媒、鎵觸媒、鋁觸媒或前述的組合等。該安定劑例如磷酸、磷酸三甲酯(trimethyl phosphate)、磷酸三乙酯(triethyl phosphate)、磷醯基乙酸三乙酯 (triethyl phosphonoacetate)、磷酸三丙酯(tripropyl phosphate，簡稱TPP)等。

【0023】 [第一聚酯樹脂]

【0024】 第一聚酯樹脂具有40~80°C的玻璃轉移溫度；較佳地，第一聚酯樹脂具有70~80°C的玻璃轉移溫度。較佳地，該第一聚酯樹脂為經改質聚酯樹脂；更佳地，該第一聚酯樹脂是由一混合

物所聚合而得，該混合物包括對苯二甲酸、乙二醇及改質劑。上述的改質劑並無特別限制，但必須讓第一聚酯樹脂具備40~80°C的玻璃轉移溫度範圍；較佳地，該改質劑是選自於間苯二甲酸、新戊二醇、1,4-環己烷二甲醇或前述的組合。當該改質劑是新戊二醇，較佳地，以該乙二醇與該新戊二醇的總用量為100 mol%，乙二醇的用量範圍為70~85 mol%，以及新戊二醇的用量範圍為15~30 mol%。

【0025】 [第二聚酯樹脂]

【0026】 該第二聚酯樹脂具有220~250°C的結晶熔融溫度及40~60 J/g的完全結晶融熔熱焓；較佳地，該第二聚酯樹脂具有220~230°C的結晶熔融溫度及45~55 J/g的完全結晶融熔熱焓。較佳地，該第二聚酯樹脂包含、但不限於聚對苯二甲酸丁二酯(polybutylene terephthalate，PBT)、聚對苯二甲酸丙二酯(polytrimethylene terephthalate，PTT)等，前述第二聚酯樹脂可以單獨一種使用或組合二種或以上使用。於本發明的具體例中，該第二聚酯樹脂為PBT。

【0027】 [熱收縮聚酯膜的製法]

【0028】 本發明熱收縮聚酯膜的製法包含以下步驟：

(a) 製備一供形成熱收縮聚酯膜的組成物，該組成物含有第一聚酯樹脂與第二聚酯樹脂，其中，該第一聚酯樹脂具有40~80°C的

玻璃轉移溫度，該第二聚酯樹脂具有220~250°C的結晶熔融溫度及40~60 J/g的完全結晶融熔熱焓；及

(b) 使該組成物於一加熱溫度下進行混摻並擠出得到一板材，其中，該加熱溫度不會使該第一聚酯樹脂與該第二聚酯樹脂進行酯交換反應；及

(c) 使該板材進行製膜步驟，獲得一熱收縮聚酯膜。

【0029】 該步驟(a)的供形成熱收縮聚酯膜的組成物、第一聚酯樹脂、第二聚酯樹脂如前文所述。該組成物的製備方法可以依據任何已知方法進行，例如將第一聚酯樹脂與第二聚酯樹脂進行混合而獲得該組成物。

【0030】 該步驟(b)的加熱溫度不會使該第一聚酯樹脂與該第二聚酯樹脂進行酯交換反應，如此可讓後續所製得的熱收縮膜具有第一結晶熔融峰及第二結晶熔融峰。於本發明的具體例中，該第二聚酯樹脂為聚對苯二甲酸丁二酯，且該步驟(b)的加熱溫度範圍為210~260°C。步驟(b)可以透過將組成物放入雙軸螺桿擠出機進行混摻並擠出得到一板材。

【0031】 上述的第二聚酯樹脂的結晶熔融溫度可以依據任何已知方式測試，較佳地，該結晶熔融溫度是利用熱差掃描分析儀測量。

【0032】 特別值得一提的是，為了解決熱收縮膜於應用上所遇到的久置庫存或高溫運輸所導致的老化及收縮率下降問題，本發明

製法透過控制步驟(b)的加熱溫度，使得第一聚酯樹脂與第二聚酯樹脂僅單純混摻並擠出成型，而不會發生酯交換反應。所以，於後續步驟(c)的製膜步驟中，除了第一聚酯樹脂外，第二聚酯樹脂可提供晶核，而能製得同時具備第一聚酯樹脂與第二聚酯樹脂兩結晶順向延伸的熱收縮膜，也就是第二聚酯樹脂的結晶硬鏈段能有效抑制第一聚酯樹脂的老化鬆弛，並進而能解決久置庫存或高溫運輸所導致的老化及收縮率下降問題。

【0033】 該步驟(c)的製膜步驟可以運用已知方式進行，例如但不限於使該片材通過加熱而軟化，之後再於75~85°C的溫度下至少沿一方向(如TD)拉伸約4.0至5.0倍，直至形成厚度為35~50微米的已拉伸聚酯膜。最後再使該已拉伸聚酯膜於50~80°C下進行退火，以製得該熱收縮聚酯膜。

【0034】 本發明的熱收縮聚酯膜可由上述製法所製得。

【0035】 本發明將就以下實施例作進一步說明，但應瞭解的是，該實施例僅為例示說明之用，而不應被解釋為本發明實施之限制。

【0036】 <化學品>

以下實施例及比較例分別使用下述化學品：

1. 第一聚酯樹脂（經NPG改質的PET酯粒，下稱P1酯粒）：將37311.1克(224.6 mol)的對苯二甲酸、14027.4克(226.0

mol)的乙二醇、5701.6克(54.8 mol)的新戊二醇(NPG)與13.5克的四乙基氫氧化銨(tetraethylammonium hydroxide)加入反應器中形成一混合物；於混合物中，以乙二醇與新戊二醇的總用量為100 mol%，乙二醇的用量為80.5 mol%，新戊二醇的用量為19.5 mol%。使該反應器中的混合物加熱至250°C及均勻混合後，於氮氣環境下進行酯化反應，同時將所產生的水蒸餾出。待水餾出量達酯化理論值，再於反應器中加入300 ppm的三氧化二銻與50 ppm的磷酸得到一反應物，而後使該反應物於275°C真空環境下進行聚合反應。直至反應物的本質黏度(IV)達0.5~0.7後，使反應物經過一造粒機進行造粒並獲得經NPG改質的PET酯粒。經NPG改質的PET酯粒的玻璃轉移溫度為78°C。

2. 第二聚酯樹脂(PBT酯粒，下稱P2酯粒)：PBT酯粒購自長春化學公司，型號為1200-211D，本質黏度為0.7~1.0，結晶熔融溫度為223°C，完全結晶融熔熱焓為49 J/g。

【0037】 **<實施例1> 熱收縮聚酯膜**

(a) 分別將P1酯粒與P2酯粒進行乾燥，直至含水率為200 ppm以下，得到經乾燥的P1酯粒與P2酯粒。將重量比例(wt%)為97.5：2.5的經乾燥的P1酯粒與P2酯粒先均勻混合後得到供形成熱收縮聚酯膜的組成物；

(b) 將該組成物加入雙螺桿擠出機的B層中，以及將經乾燥的P1酯粒加入雙螺桿擠出機的A層中；之後，分別使A層與B層的酯粒由210°C升溫至260°C的多段加熱溫度(此處表示最高溫度為260°C，最低溫度為210°C)下熔融擠出，再同時經過分流器匯流後通過模頭擠出，繼而流延至冷鼓鑄片而得到一板材；

(c) 使該板材通過一膜延伸機(廠牌：Bruckner Karoiv)，以45 M/min速度及98°C預熱溫度進行加熱軟化，再於83°C延伸溫度下在TD拉伸4.8倍，最後於76°C退火溫度下進行退火，而製得厚度為40微米的熱收縮聚酯膜。

【0038】 **<實施例2至4> 熱收縮聚酯膜**

實施例2至4的製備過程與實施例1大致相同，不同處在於：實施例2至4的步驟(a)使用如下表1所示的P1酯粒與P2酯粒的重量比例；及實施例2至4的步驟(c)分別依據下表1的預熱溫度、延伸溫度及退火溫度進行製膜。

【0039】 [表1]

步驟		實施例1	實施例2	實施例3	實施例4
(a)	P1的重量比例(wt%)	97.5	95.0	90.0	88.0
	P2的重量比例(wt%)	2.5	5.0	10.0	12.0
(b)	加熱溫度(°C)	210~260	210~260	210~260	210~260
(c)	預熱溫度(°C)	98	97	92	92
	延伸溫度(°C)	83	82	77	77
	退火溫度(°C)	76	75	70	70

【0040】 **<比較例1>**

比較例1是直接將P1酯粒進行乾燥，再放入雙螺桿擠出機的B層中，然後由210°C升溫至260°C的多段加熱溫度下熔融擠出，再通過模頭擠出，並流延至冷鼓鑄片而得到一板材；接著，依據下表2的預熱溫度、延伸溫度與退火溫度，以及實施例1的步驟(c)進行製膜步驟。

【0041】 **<比較例2至7>**

比較例2至7的製備過程與實施例1大致相同，不同處在於：

(1) 比較例2至7的步驟(a)使用如下表2所示的P1酯粒與P2酯粒的重量比例；

(2) 比較例2至7的步驟(b)使用如下表2所示的加熱溫度；

(3) 比較例2至7的步驟(c)分別依據下表2的預熱溫度、延伸溫度及退火溫度進行製膜。

【0042】 [表2]

步驟		比較例						
		1	2	3	4	5	6	7
(a)	P1的重量比例(wt%)	100	97.5	90.0	85.0	75.0	70.0	65.0
	P2的重量比例(wt%)	0	2.5	10.0	15.0	25.0	30.0	35.0
(b)	加熱溫度(°C)	210~260	280	280	210~260	210~260	210~260	210~260
(c)	預熱溫度(°C)	98	98	94	91	87	85	85
	延伸溫度(°C)	83	83	79	76	72	70	70
	退火溫度(°C)	76	76	72	69	65	63	63

【0043】 [性質量測項目]

實施例1至4、比較例1至7的熱收縮聚酯膜分別選擇地進行以下項目的測試，測試結果整理於表3或表4中：

1. 玻璃轉移溫度(Tg，單位：°C)量測：使用熱差掃描分析儀(differential scanning calorimeter，簡稱DSC；廠牌：TA Instruments；型號： 2910 Modulated DSC)對熱收縮聚酯膜進行量測。參數條件為−50°C升溫至300°C，且升溫速度為10°C/分鐘，結果紀錄於表4。

2. 酯交換反應判斷：檢查上述第1項Tg量測所獲得的DSC圖(例

如圖1)是否於220~225°C溫度處具有結晶熔融峰，結果紀錄於表4。是否發生酯交換反應是依據以下標準判斷：

如圖1的曲線a，當220~225°C溫度處沒有結晶熔融峰，判定發生酯交換反應，紀錄為「○」；

如圖1的曲線b，當220~225°C溫度處具有結晶熔融峰，判定未發生酯交換反應，紀錄為「×」。

3. 第一結晶熔融峰的溫度Tm1(°C)、第二結晶熔融峰Tm2(°C)及第二結晶熔融峰的融熔熱焓Hm2(J/g)：分別依據第1項的參數條件及使用熱差掃描分析儀對實施例1至4及比較例1至7的熱收縮聚酯膜進行DSC圖分析，並記錄Tm1與Tm2，再利用熱差掃描分析儀計算第二結晶熔融峰的熱流量對時間積分所獲得的面積，即融熔熱焓Hm2(如圖2所示)，結果紀錄於表3。

4. 加速老化前在TD的熱收縮率與加速老化後在TD的熱收縮率的差值絕對值(簡稱70°C△TD%絕對值，單位：%)：參照JIS Z1709標準方法量測，將熱收縮聚酯膜裁切成MD×TD=100mm×100mm尺寸的待測樣品（待測樣品於TD的原始長度為100mm)。首先進行70°C熱處理下的TD收縮率量測(也就是加速老化前在TD的熱收縮率，70°C TD%)：將待測樣品置於70°C的熱水中10秒，接著，取出並置於30°C冷水中冷卻30秒，記錄TD的長度L_1(單位：mm)。依據下列公式計算收縮

率：70°C TD%= $\frac{L_0 - L_1}{L_0} \times 100\%$，$L_0$為待測樣品於TD的原始長度(100)；$L_1$為經過70°C熱處理測試後的待測樣品於TD的長度。

接著進行加速老化後在TD的熱收縮率量測(加速老化70°C TD%)：取另一裁切好的待測樣品，並將其置於60°C的烘箱中1小時進行加速老化試驗[待測樣品在60°C環境中放置1小時，相當於在室溫環境中放置1個月]。將待測樣品自烘箱中取出，並置於70°C的熱水中10秒，之後取出並置於30°C冷水中冷卻30秒，紀錄TD的長度L_2(單位：mm)。依據下面公式計算收縮率：加速老化70°C TD%= $\frac{L_0 - L_2}{L_0} \times 100\%$，$L_0$為待測樣品於TD的原始長度(100)；$L_2$為經過加速老化及70°C熱處理測試後的待測樣品於TD的長度。

最後，依據下面公式計算收縮率變化量，結果紀錄於表4：

70°C △TD%絕對值= |(加速老化70°C TD%) – (70°C TD%)|。

依據下游廠商要求，70°C△TD%絕對值較佳為<11%。

5. 95°C熱處理下的TD收縮率(於95°C熱水放置10秒後在TD的熱收縮率，簡稱為95°C TD%，單位：%)：參照JIS Z1709標準方法量測，將熱收縮聚酯膜裁切成MD×TD=100mm×

100mm尺寸的待測樣品（待測樣品於TD的原始長度為100mm)。將待測樣品置於95°C的熱水中10秒，接著，取出並置於30°C冷水中冷卻30秒，記錄TD的長度L_3(單位：mm)。依據右列公式計算收縮率，結果紀錄於表4：95°C TD% $= \frac{L_0 - L_3}{L_0}$ ×100%，L_0為待測樣品於TD的原始長度(100)；L_3為經過95°C熱處理測試後的待測樣品於TD的長度。依據高曲率瓶等高規格應用(依據拉伸3.8倍，95°C TD%為95%以上)，拉伸4.8倍的95°C TD%較佳為≥76% [95%×(3.8/4.8)=75.2]。

6. 加速老化後於機器方向的斷裂延伸率(以下簡稱加速老化後的MD斷裂延伸率，單位：%)：依據ASTM D882標準方法測試，將熱收縮聚酯膜裁切成MD×TD= 150mm×15mm尺寸的待測樣品。將待測樣品置於60°C的烘箱中1小時。接著，自烘箱中取出待測樣品，並利用一台材料試驗機(廠牌：廣錸儀器股份有限公司；型號QC-508B1)中的夾具固定MD的兩端，並對兩端進行拉伸，直至斷裂，且紀錄斷裂時MD的長度L_4(單位：mm)。依據下述公式計算，結果紀錄於表4：

加速老化後的MD斷裂延伸率 $= \frac{L_4 - L_0}{L_0}$ ×100%，L_0為待測樣品於MD方向的原始長度(150mm)；L_4為斷裂時MD的長度。

依據高曲率瓶等高規格應用，加速老化後的MD斷裂延伸率較

佳為>400%。

【0044】 [表3]

	Tm1(°C)	Tm2(°C)	Hm2(J/g)
實施例1	197.94	221.99	1.107
實施例2	197.25	222.77	2.018
實施例3	194.36	222.43	4.439
實施例4	197.26	224.33	4.975
比較例1	196.82	無	無
比較例2	196.24	無	無
比較例3	194.13	無	無
比較例4	197.23	223.21	7.564
比較例5	197.55	221.86	10.909
比較例6	195.48	224.90	17.12
比較例7	196.76	219.35	13.60

【0045】 [表4]

		Tg (°C)	酯交換反應判斷	70°C△TD% 絕對值	95°C TD%	加速老化後的MD斷裂延伸率%
實施例	1	77.9	×	10.4	76.7	474
	2	77.1	×	9.4	76.5	515
	3	71.9	×	7.6	77.4	533
	4	71.5	×	8.0	77.5	518
比較例	1	78.1	用單一酯粒而不須量測	21.8	76.1	505
	2	77.9	○	21.7	76.3	486
	3	73.8	○	25.1	77.0	491
	4	71.2	×	10.0	74.0	513
	5	67.1	×	8.7	71.9	517
	6	65.3	×	7.2	61.0	106
	7	64.9	×	5.6	55.3	65

【0046】 [結果討論]

1. 由表3結果來看，比較例1至3所製得的熱收縮聚酯膜只具有第一結晶熔融峰；而比較例4至7所製得的熱收縮聚酯膜雖然具有第一結晶熔融峰及第二結晶熔融峰，但Hm2皆大於7 J/g而可能影響熱收縮聚酯膜的性質。實施例1至4所製得的熱收縮聚酯膜皆具有第一結晶熔融峰及第二結晶熔融峰，並具備特定的Hm2範圍(大於0且不大於7 J/g)，證明本發明由特定組成物及/或製法所形成的熱收縮聚酯膜確實具備特殊結晶熔融峰性質。

2. 由表4結果來看，將實施例1至4與比較例1的結果進行整理如下表並進一步比較，可以發現：

(1) 70°C△TD%絕對值：實施例1至4的數據(10.4、9.4、7.6、8.0)明顯低於比較例1的數據(21.8)，並符合<11%的市場需求，由此證明P2酯粒的加入能大幅減緩加速老化後於70°C的收縮率變化量。

(2) 95°C TD%及加速老化後的MD斷裂延伸率：實施例1至4的數據與比較例1的數據相近，顯示P2酯粒的加入不會影響95°C TD%及加速老化後的MD斷裂延伸率。

	比較例1	實施例			
		1	2	3	4
P1的重量比例(wt%)	100	97.5	95.0	90.0	88.0
P2的重量比例(wt%)	0	2.5	5.0	10.0	12.0
70°C△TD%絕對值	21.8	10.4	9.4	7.6	8.0
95°C TD%	76.1	76.7	76.5	77.4	77.5
加速老化後的MD斷裂延伸率%	505	474	515	533	518

3. 在表4中，將實施例1與比較例2的結果、以及實施例3與比較例3的結果進行比較，可以發現：實施例1的70°C△TD%絕對值數值(10.4)遠低於比較例2的數據(21.7)，以及實施例3的70°C△TD%絕對值數值(7.6)遠低於比較例3的數據(25.1)，由此可以證明當P1酯粒與P2酯粒進行酯交換反應，將會導致加速老化試驗的收縮率變化量變大，而不利於久置庫存或長時間運輸。相反地，本發明的熱收縮聚酯膜於久置庫存或長時間運輸後仍能保持滿足後續應用的收縮率性質。

	實施例1	比較例2	實施例3	比較例3
P1的重量比例(wt%)	97.5	97.5	90.0	90.0
P2的重量比例(wt%)	2.5	2.5	10.0	10.0
酯交換反應判斷	×	○	×	○
70°C△TD%絕對值	10.4	21.7	7.6	25.1
95°C TD%	76.7	76.3	77.4	77.0
加速老化後的MD斷裂延伸率%	474	486	533	491

4. 在表4中，由比較例4至7的結果可以發現：P2酯粒的重量比例為15~35 wt%，雖同樣具備減緩加速老化後於70°C的收縮率變化量，但卻影響95°C TD%數值，而無法完全符合高曲率瓶的應用。而比較例6及7的熱收縮聚酯膜的加速老化後的MD斷裂延伸率亦受到高結晶P2酯粒過多影響，使得熱收縮聚酯膜的結構較脆，並影響後續應用製程(如套入標籤)的穩定度。

【0047】 綜上所述，熱收縮聚酯膜具備特殊結晶熔融峰性質，

且由特定組成物及/或製法所形成，因此，本發明熱收縮聚酯膜能滿足後續高曲率瓶的應用，更能有效解決因久置庫存或長時間運輸所導致的起始收縮溫度改變問題，故確實能達成本發明之目的。

【0048】 惟以上所述者，僅為本發明之實施例而已，當不能以此限定本發明實施之範圍，凡是依本發明申請專利範圍及專利說明書內容所作之簡單的等效變化與修飾，皆仍屬本發明專利涵蓋之範圍內。

【符號說明】

【0049】 無

【發明申請專利範圍】

【第1項】 一種熱收縮聚酯膜，是由一種供形成熱收縮聚酯膜的組成物所製得，且以熱差掃描分析儀分析可獲得一個第一結晶熔融峰及一個第二結晶熔融峰；其中，

該第一結晶熔融峰位於Tm1溫度；

該第二結晶熔融峰位於Tm2溫度且具有大於0且不大於7 J/g的融熔熱焓Hm2；

該Tm1溫度低於該Tm2溫度；及

該供形成熱收縮聚酯膜的組成物包含：

第一聚酯樹脂，具有40~80°C的玻璃轉移溫度；及

第二聚酯樹脂，具有220~250°C的結晶熔融溫度及40~60 J/g的完全結晶融熔熱焓。

【第2項】 如請求項1所述的熱收縮聚酯膜，其中，以該供形成熱收縮聚酯膜的組成物的總重為100 wt%，該第二聚酯樹脂的含量範圍為大於2 wt%且小於15 wt%。

【第3項】 如請求項1所述的熱收縮聚酯膜，其中，該第一聚酯樹脂是由一混合物所聚合而得，該混合物包括對苯二甲酸及乙二醇。

【第4項】 如請求項3所述的熱收縮聚酯膜，其中，該混合物還包括一改質劑，且該改質劑是選自於間苯二甲酸、新戊二醇、1,4-環己烷二甲醇或前述的組合。

【第5項】 如請求項4所述的熱收縮聚酯膜，其中，該改質劑是新戊二醇。

【第6項】 如請求項5所述的熱收縮聚酯膜，其中，以該乙二醇與該

新戊二醇的總用量為100 mol%，該乙二醇的用量範圍為70~85 mol%，及該新戊二醇的用量範圍為15~30 mol%。

【第7項】 如請求項1所述的熱收縮聚酯膜，其中，該第二聚酯樹脂為聚對苯二甲酸丁二酯。

【第8項】 如請求項7所述的熱收縮聚酯膜，其中，該Tm2溫度範圍為220°C~230°C。

【第9項】 如請求項8所述的熱收縮聚酯膜，具有以下性質：

(1) 依據JIS Z1709標準方法測試，於95°C熱水放置10秒後，在垂直於機器方向的熱收縮率為≥76%；

(2) 依據JIS Z1709標準方法測試加速老化前在垂直於機器方向的熱收縮率與加速老化後在垂直於機器方向的熱收縮率的差值絕對值為≤11%，其中加速老化前在垂直於機器方向的熱收縮率是於70°C熱水放置10秒後所測得、以及加速老化後在TD的熱收縮率是於60°C烘烤1小時並於70°C熱水放置10秒後所測得；及

(3) 依據ASTM D882標準方法測試，加速老化後於機器方向的斷裂延伸率為>400%。

【第10項】一種熱收縮聚酯膜的製法，包含以下步驟：

(a) 製備一供形成熱收縮聚酯膜的組成物，該組成物含有第一聚酯樹脂與第二聚酯樹脂，其中，該第一聚酯樹脂具有40~80°C的玻璃轉移溫度，該第二聚酯樹脂具有220~250°C的結晶熔融溫度及40~60 J/g的完全結晶融熔熱焓；及

(b) 使該組成物於一加熱溫度下進行混摻並擠出得到一板材，其中，該加熱溫度不會使該第一聚酯樹脂與該第二聚酯樹脂進行酯交換反應，該加熱溫度範圍為210~260°C；及

(c) 使該板材進行製膜步驟，獲得一熱收縮聚酯膜。

【第11項】如請求項10所述的熱收縮聚酯膜的製法，其中，於該步驟(a)中，以該組成物的總重為100 wt%，該第二聚酯樹脂的含量範圍為大於2 wt%且小於15 wt%。

【第12項】如請求項10所述的熱收縮聚酯膜的製法，其中，該第一聚酯樹脂是由一混合物所聚合而得，該混合物包括對苯二甲酸及乙二醇。

【第13項】如請求項12所述的熱收縮聚酯膜的製法，其中，該混合物還包括一改質劑，且該改質劑是選自於間苯二甲酸、新戊二醇、1,4-環己烷二甲醇或前述的組合。

【第14項】如請求項13所述的熱收縮聚酯膜的製法，其中，該改質劑是新戊二醇。

【第15項】如請求項14所述的熱收縮聚酯膜的製法，其中，以該乙二醇與該新戊二醇的總用量為100 mol%，該乙二醇的用量範圍為70~85 mol%，及該新戊二醇的用量範圍為15~30 mol%。

【第16項】如請求項10所述的熱收縮聚酯膜的製法，其中，該第二聚酯樹脂為聚對苯二甲酸丁二酯。

【第17項】如請求項10所述的熱收縮聚酯膜的製法，其中，該熱收縮聚酯膜以熱差掃描分析儀進行分析時，可獲得一個第一結

晶熔融峰及一個第二結晶熔融峰，該第一結晶熔融峰位於Tm1溫度，該第二結晶熔融峰位於Tm2溫度且具有大於0且不大於7 J/g的融熔熱焓Hm2，該Tm1溫度低於該Tm2溫度。

【第18項】如請求項17所述的熱收縮聚酯膜的製法，其中，該Tm2溫度範圍為220°C~230°C。

【第19項】一種熱收縮聚酯膜，是由一種如請求項10至18中任一項所述的熱收縮聚酯膜的製法所製得。

【第20項】如請求項19所述的熱收縮聚酯膜，具有以下性質：

(1) 依據JIS Z1709標準方法測試，於95°C熱水放置10秒後，在垂直於機器方向的熱收縮率為≥76%；

(2) 依據JIS Z1709標準方法測試加速老化前在垂直於機器方向的熱收縮率與加速老化後在垂直於機器方向的熱收縮率的差值絕對值為≤11%，其中加速老化前在垂直於機器方向的熱收縮率是於70°C熱水放置10秒後所測得、以及加速老化後在TD的熱收縮率是於60°C烘烤1小時並於70°C熱水放置10秒後所測得；及

(3) 依據ASTM D882標準方法測試，加速老化後於機器方向的斷裂延伸率為>400%。

【發明圖式】

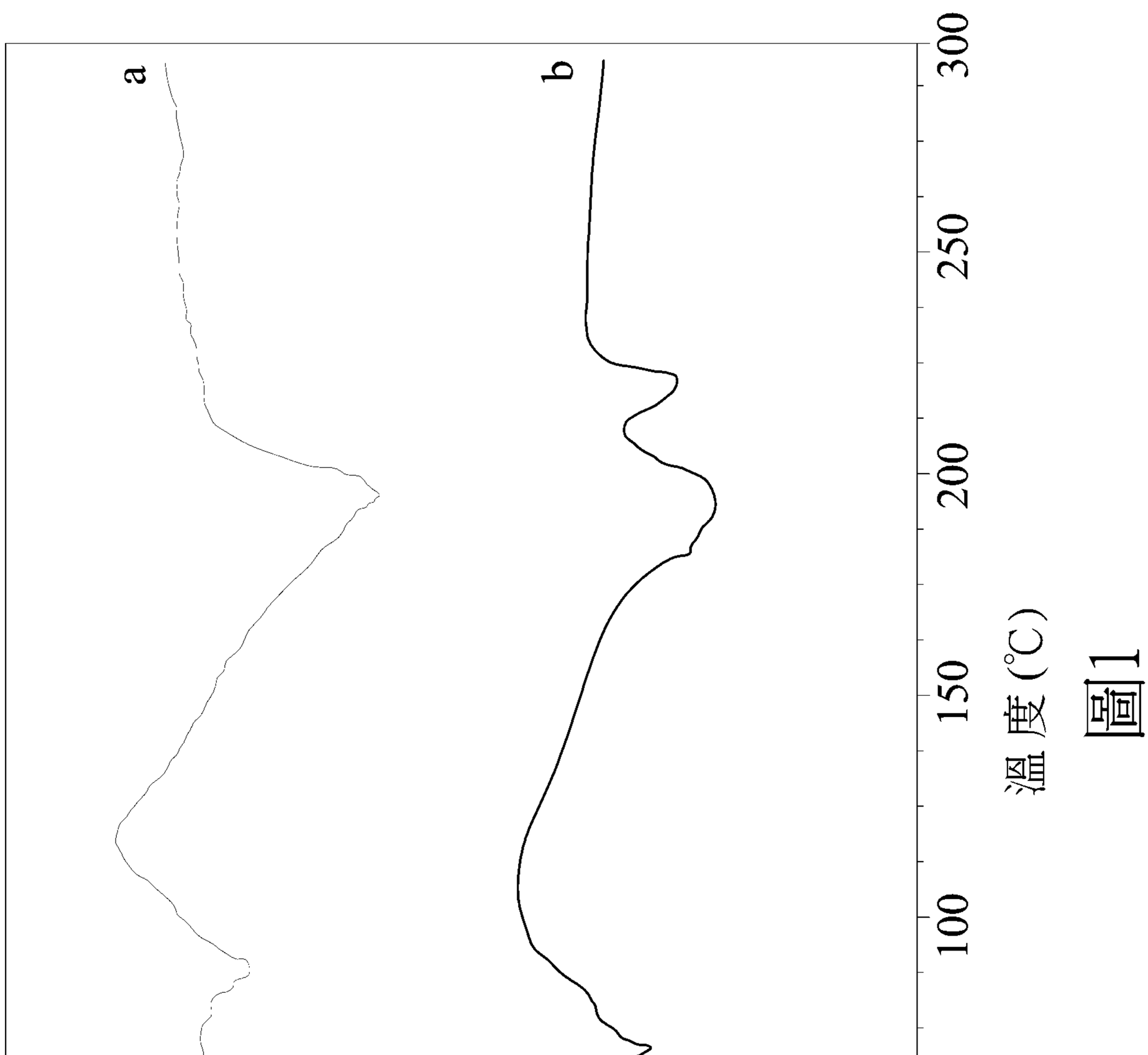


圖1

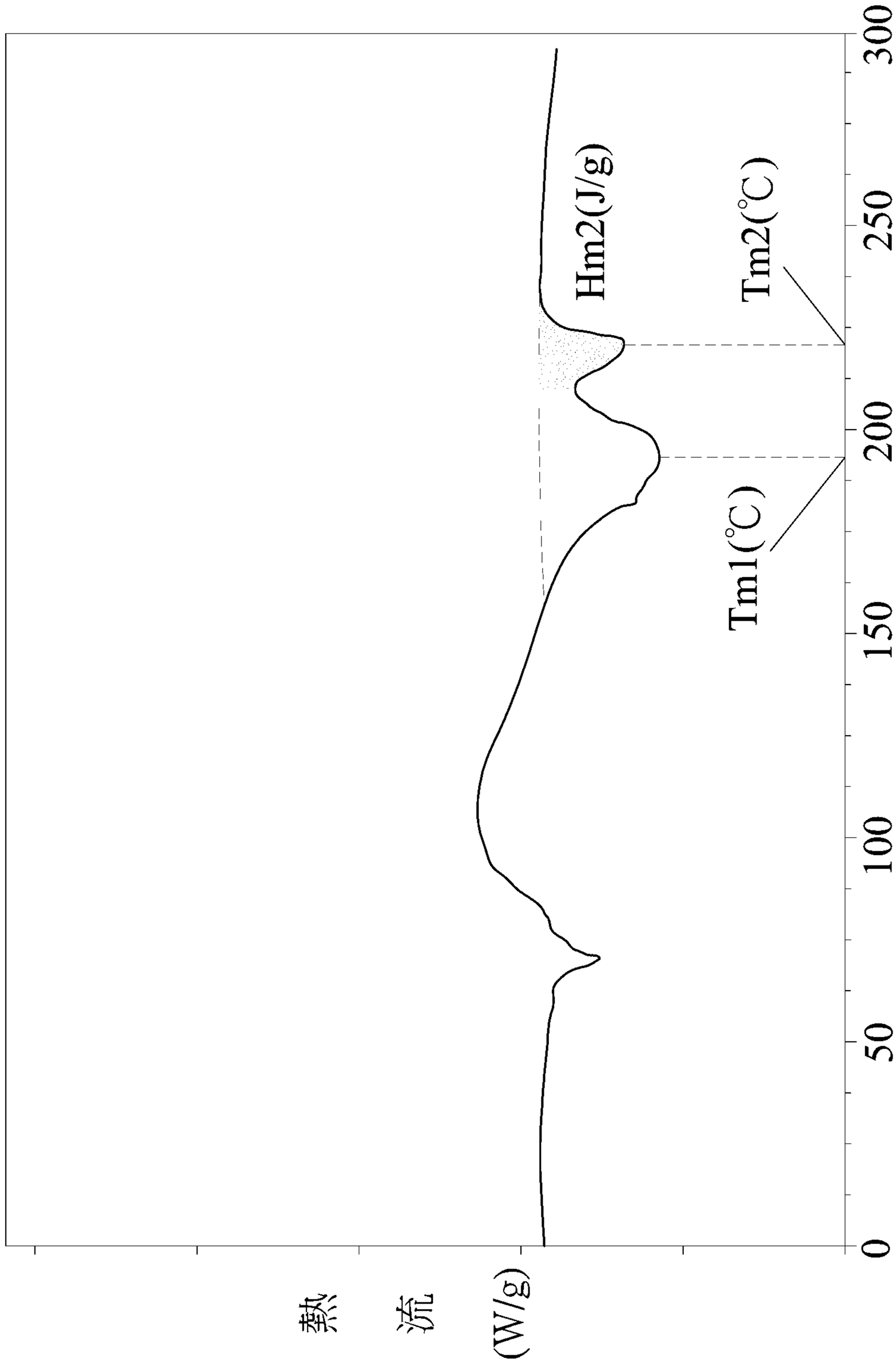


圖2