



(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 I836276 B

(45)公告日：中華民國 113 (2024) 年 03 月 21 日

- (21)申請案號：110136764 (22)申請日：中華民國 110 (2021) 年 10 月 01 日
- (51)Int. Cl. : **C08L67/02 (2006.01)** **C08J5/18 (2006.01)**
C08K5/10 (2006.01) **C08K5/11 (2006.01)**
C08G63/672 (2006.01) **B29C61/02 (2006.01)**
- (30)優先權：2020/10/07 美國 63/088,460
- (71)申請人：美商朋瑟美國公司(美國) BONSET AMERICA CORPORATION (US)
 美國
 日商日本他喜龍希愛股份有限公司(日本) C. I. TAKIRON CORPORATION (JP)
 日本
 烏拉圭商朋瑟拉丁美洲公司(烏拉圭) BONSET LATIN AMERICA S.A. (UY)
 烏拉圭
- (72)發明人：高橋 秀明 TAKAHASHI, HIDEAKI (US)；尼爾 艾伯妮妮可 NEAL, EBONII NICOLE (US)；米克斯 維多利亞瑪莉 孟卡達 MEEKS, VICTORIA MARIE MONCADA (US)
- (74)代理人：吳冠賜；蘇建太
- (56)參考文獻：
 TW 201502158A CN 102227461A
- 審查人員：呂易理
- 申請專利範圍項數：18 項 圖式數：8 共 58 頁

(54)名稱

聚酯系熱收縮膜

(57)摘要

本發明涉及像氯乙烯樹脂膜那樣顯示低的值的收縮應力的熱收縮性聚酯膜。即，由多種非晶質聚酯樹脂等得到的聚酯系熱收縮性膜，在 85°C 測定的熱收縮應力小於 6.8MPa，所述多種非晶質聚酯樹脂是多元羧酸與具有脂環式結構的第 1 多元醇和不具有脂環式結構的第 2 多元醇這兩者的反應產物。

The present invention relates to a heat-shrinkable polyester film that exhibits a low value of shrink stress like Polyvinyl chloride resin film. Namely, the provided is a polyester heat-shrinkable film obtained from multiple amorphous polyester resins or the like that are reaction products of a polyvalent carboxylic acid and both a first polyalcohol having an alicyclic structure and a second polyalcohol not having an alicyclic structure, wherein the thermal shrink stress at 85°C is below 6.8 MPa.

指定代表圖：

符號簡單說明：

10: 聚酯系熱收縮膜

10a: 其他樹脂層 1

10b: 其他樹脂層 2

10c: 收縮率調整層

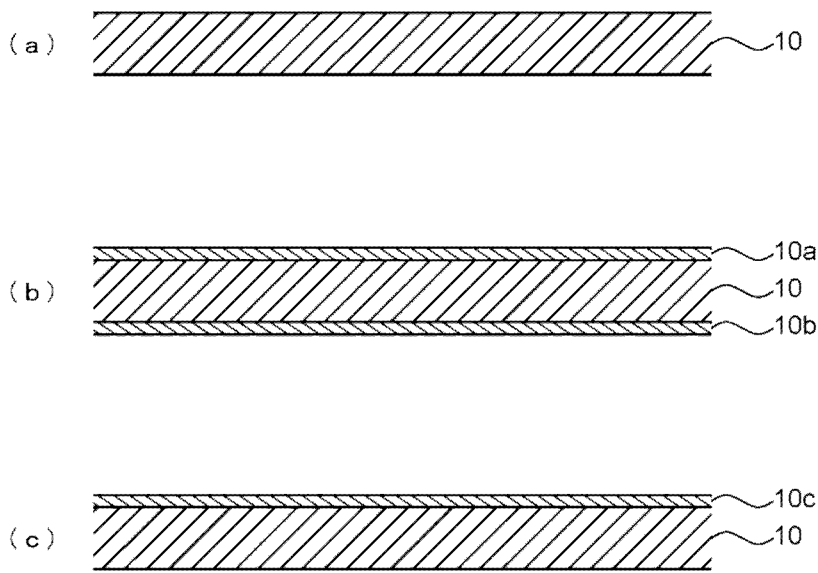


圖 1

I836276

【發明摘要】

【中文發明名稱】 聚酯系熱收縮膜

【英文發明名稱】 HEAT-SHRINKABLE POLYESTER FILM

【中文】

本發明涉及像氯乙烯樹脂膜那樣顯示低的值的收縮應力的熱收縮性聚酯膜。即，由多種非晶質聚酯樹脂等得到的聚酯系熱收縮性膜，在85°C測定的熱收縮應力小於6.8MPa，所述多種非晶質聚酯樹脂是多元羧酸與具有脂環式結構的第1多元醇和不具有脂環式結構的第2多元醇這兩者的反應產物。

【英文】

The present invention relates to a heat-shrinkable polyester film that exhibits a low value of shrink stress like Polyvinyl chloride resin film. Namely, the provided is a polyester heat-shrinkable film obtained from multiple amorphous polyester resins or the like that are reaction products of a polyvalent carboxylic acid and both a first polyalcohol having an alicyclic structure and a second polyalcohol not having an alicyclic structure, wherein the thermal shrink stress at 85°C is below 6.8 MPa.

【指定代表圖】圖1

【代表圖之符號簡單說明】

10：聚酯系熱收縮膜

10a：其他樹脂層 1

10b：其他樹脂層 2

10c：收縮率調整層

【發明說明書】

【中文發明名稱】 聚酯系熱收縮膜

【英文發明名稱】 HEAT-SHRINKABLE POLYESTER FILM

【技術領域】

【0001】 本發明涉及聚酯系熱收縮膜。

更詳細而言，涉及以非晶性的聚酯系樹脂為主成分但顯示與氯乙烯樹脂膜匹敵的低熱收縮應力等的聚酯系熱收縮膜。

【先前技術】

【0002】 以往，作為飲料用容器和洗滌劑用容器，一直使用聚乙烯(HDPE)製容器、聚酯(PET)製瓶(以下，有時簡稱為PET瓶等)。

特別是作為飲料用容器，PET瓶具有輕型性、高耐久性等優點，便利性非常高，世界上廣為普及。

另一方面，消耗PET瓶的內容物後，使用完的PET瓶流向海洋流出而造成環境污染已經成為一個深刻且世界性的問題。

因此，為瞭解決上述環境問題，積極地進行PET瓶的回收、循環技術的研究。

【0003】 另外，PET瓶為了標明有關其名稱和內容物的資訊，在該PET瓶的外壁包覆或者粘合各種標籤。

關於該點，以往大多採用利用黏接劑黏貼紙標籤的方法，但近年來使用熱收縮膜的全面包裝成為主流。

使用熱收縮膜的全面包裝從密合於PET瓶的外壁而變形的結構判斷，存在很難從PET瓶完全分離的問題。

因此，作為熱收縮膜的材料，優選本就不妨礙PET瓶的回收工序的材料。

【0004】 因此，作為熱收縮膜的材料，一般嘗試了氯乙烯樹脂（PVC）、聚苯乙烯樹脂（PS）以及改性聚酯樹脂（PETG）的替代品。

但是，如上所述，飲料用容器的主要材質是PET樹脂，從原料組成接近來看，認為PETG膜對於PET瓶的回收性也是合適的。

然而，PETG膜隨著溫度的上升顯示急劇的收縮行為，並且表現出其收縮應力大於其他材料的特徵。

即，將PETG膜用於PET瓶等時，存在因急劇的收縮行為導致標籤的破損，或者由高收縮應力所致的容器的形變等，甚至導致製造上的成品率降低的問題。

特別是近年來為了減少化石資源的使用量，積極地進行了PET瓶的薄壁化。隨著該薄壁化，瓶整體的剛性也降低，熱收縮膜的收縮應力的減少成為當務之急。

【0005】 因此，為了實現收縮應力的減少，提高耐衝擊性等，提出了在聚酯系熱收縮膜的原材料中配合規定的聚酯系增塑劑等（例如，參照專利文獻1）。

更具體而言，上述聚酯系熱收縮膜含有（a）最小半結晶時間（ $t_{1/2}$ ）至少為8.6分鐘的共聚酯和（b）重均分子量（ M_w ）為900~12000g/mol的聚酯增塑劑。

【0006】 另外，共聚酯包含：

（i）含有100mol%的對苯二甲酸殘基的二元酸成分，以及

(ii) 含有乙二醇、1,4-環己烷二甲醇、二乙二醇、新戊二醇、2,2,4,4-四甲基-1,3-環丁二醇或者它們的混合物的殘基的二醇成分。

【0007】 此外，聚酯增塑劑包含：

(i) 含有1,2-丙二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇或者它們的混合物的殘基的多元醇成分，以及

(ii) 含有鄰苯二甲酸、己二酸或者它們的混合物的殘基的二元酸成分。

而且，聚酯系熱收縮膜在規定條件下測定的玻璃化轉變溫度為50~90°C。

現有技術文獻

專利文獻

【0008】 專利文獻1：日本特開2018-168382號公報（申請專利範圍等）

【發明內容】

【0009】 然而，專利文獻1記載的聚酯系熱收縮膜中，規定的聚酯增塑劑會出現以下趨勢：可能隨著周圍溫度的變化、經過時間而滲出，進而，使熱收縮率、機械特性降低，此外，根據配合量，透明性、電特性等特性也降低。

【0010】 因此，本發明的發明人為瞭解決上述課題而努力研究，結果發現通過使用規定多元醇（也有時簡稱為二醇成分）等作為原料成分之一，可以得到基本上具有相當的非晶性部分、與聚氯乙烯系熱收縮膜匹敵的相當低的熱收縮應力。

即，發現只要是使用差示掃描量熱儀（DSC）測定的熔融峰的吸熱量相當小的聚酯系熱收縮膜且具有規定的玻璃化轉變溫度的熱收縮膜，則得到相當低的熱收縮應力。

因此，本發明的目的在於提供一種以基本上具有相當的非晶性部分的聚酯樹脂為主成分但發揮與聚氯乙烯系熱收縮膜相當的低收縮應力，由此可用性、對各種PET瓶的適用性優異，並且，很少產生環境問題的聚酯系熱收縮膜。

【0011】 構成本發明（以下，有時稱為第1發明）時，提供一種聚酯系熱收縮膜，是由多種非晶性聚酯樹脂的混合樹脂得到的聚酯系熱收縮膜，所述多種非晶性聚酯樹脂是多元羧酸與多元醇的反應產物，所述混合樹脂包含使用具有脂環式結構的第1多元醇而成的第1聚酯樹脂和使用不具有脂環式結構的第2多元醇而成的第2聚酯樹脂，並且，所述聚酯系熱收縮膜在85℃測定的熱收縮應力小於6.8MPa。

即，通過使用規定多元醇等，能夠提供即使是由第1非晶性聚酯樹脂和第2非晶性聚酯樹脂的樹脂混合物得到的基本上為非晶性的聚酯系熱收縮膜，也發揮與氯乙烯樹脂膜相當的低收縮應力，可用性、對各種PET瓶的適用性優異，並且，很少產生環境問題的聚酯系熱收縮膜。

另外，通過多元醇成分的種類不同的第1多元醇和第2多元醇中分別使用特定多元醇，能夠調整第1聚酯樹脂和第2聚酯樹脂的玻璃化轉變溫度、相溶性等，進而，使熱收縮應力的值小於規定值。

【0012】 另外，構成第1發明時，優選第1多元醇至少包含1,4-環己烷二甲醇，並且第2多元醇至少包含2-甲基-1,3-丙二醇。

這樣，通過第1多元醇和第2多元醇中分別使用特定多元醇，能夠分別更容易地進行玻璃化轉變溫度的調整、相溶性的調整等，進而，基本上為非晶性的聚酯系熱收縮膜的熱收縮應力等的調整也變得容易。

【0013】 另外，構成第1發明時，優選將第1聚酯樹脂與第2聚酯樹脂的混

合比（重量基準）設定為20／80～80／20的範圍內的值。

通過這樣控制第1聚酯樹脂與第2聚酯樹脂的混合比（重量基準），在聚酯系熱收縮膜中能夠維持基本上為非晶性的聚酯系樹脂的特性，並且容易且穩定地調整規定溫度的熱收縮應力等。

【0014】 另外，構成第1發明時，優選將第1聚酯樹脂的玻璃化轉變溫度設定為高於第2聚酯樹脂的玻璃化轉變溫度，並且將第1聚酯樹脂的玻璃化轉變溫度設定為60～90℃的範圍內的值，將第2聚酯樹脂的玻璃化轉變溫度設定為50～80℃的範圍內的值，並且，DSC測定中在63～70℃的範圍內具有對應於一個玻璃化轉變溫度的基線偏移。

這樣，通過在第1聚酯樹脂與第2聚酯樹脂的玻璃化轉變溫度的大小關係中，將第1聚酯樹脂和第2聚酯樹脂的玻璃化轉變溫度（Tg1以及Tg2）控制在規定範圍內的值，能夠維持基本上為非晶性的聚酯系樹脂的特性，並且更容易且穩定地將規定溫度下的收縮應力等的值調整為所希望範圍的值。

應予說明，基線偏移是指根據JIS K7121:2012的記載，在DSC測定中得到的DSC曲線中，曲線偏離了之前的基線而移至新的基線，例如，階梯式變化。

【0015】 另外，構成第1發明時，優選將第1非結晶聚酯樹脂的固有黏度設定為0.65～0.85dL／g的範圍內的值，將第2非結晶聚酯樹脂的固有黏度設定為0.65～0.85dL／g的範圍內的值，並且將第1非結晶聚酯樹脂的固有黏度與第2非結晶聚酯樹脂的固有黏度之差設定為±0.2dL／g以下的值。

通過這樣控制第1聚酯樹脂和第2聚酯樹脂的固有黏度，不但能夠得到良好的混合均勻性，而且能夠維持基本上為非晶性的聚酯系樹脂的特性，並且更容易且穩定地將規定溫度下的收縮應力等的值調整為所希望範圍的值。

【0016】 另外，構成第1發明時，優選將在70°C測定的主收縮方向的熱收縮率設定為25~40%的範圍內的值，將在85°C測定的熱收縮率設定為55~75%的範圍內的值。

這樣，通過控制規定溫度下的熱收縮率的值，能夠維持基本上為非晶性的聚酯系樹脂的特性，並且更容易且穩定地將規定溫度下的收縮應力等的值調整為所希望範圍的值。

【0017】 另外，構成第1發明時，將23°C、50%RH的氣氛下放置60天前後浸漬於65°C的熱水時的主收縮方向的熱收縮率設為A1（%）和A2（%）時，優選由A1—A2表示的數值為13~25%的範圍內的值。

這樣，通過將老化處理前後的在65°C測定的主收縮方向的熱收縮率的變化控制在規定範圍內的值，能夠更容易且穩定地調整作為實際使用溫度的70~85°C的主收縮方向的熱收縮性。

【0018】 另外，構成第1發明時，將23°C、50%RH的氣氛下放置60天前後的浸漬於85°C的熱水時的與主收縮方向垂直的方向的熱收縮率設為B1（%）和B2（%）時，優選由B1—B2表示的數值為0~5%的範圍內的值。

通過這樣將規定老化處理前後的浸漬於85°C的熱水時的主收縮方向的熱收縮率控制在規定範圍內的值，能夠更精細地調整實際用於各種PET瓶時的熱收縮性。

【0019】 另外，構成第1發明時，優選即便聚酯系熱收縮膜在DSC測定中具有熔融峰時，也將該熔融峰溫度設定為超過164°C超且為170°C以下的範圍內的值，並且將相當於熔融峰面積的熱量設定為6~18mJ/mg的範圍內的值。

這樣，即便DSC測定中具有熔融峰時，通過將該熔融峰溫度（熔點）控制為規定範圍內的值，並且，通過將相當於熔融峰面積的熱量控制為規定範圍的值，能夠限制結晶結構相對於整體量的存在比例，並且調整成作為寬的熔融區域而包含。

因此，通過使基本上具有相當的非晶性部分的聚酯系熱收縮膜含有比較小的結晶結構，能夠維持機械強度、透明性等，並且更容易且穩定地調整規定的熱收縮應力、規定溫度的熱收縮率的值。

【0020】 另外，本申請發明的其他方式（以下，有時稱為第2發明）是由單一的非晶性聚酯樹脂得到的聚酯系熱收縮膜，所述單一的非晶性聚酯樹脂是多元羧酸與多元醇的反應產物，所述多元醇為具有脂環式結構的第1多元醇和不具有脂環式結構的第2多元醇的混合物，並且，所述聚酯系熱收縮膜在85°C測定的熱收縮應力為小於6.8MPa的值。

即，第2發明中，能夠維持基本上具有相當的非晶性部分的聚酯樹脂的特性，並且更容易且穩定地將規定溫度下的熱收縮應力等的值調整為所希望範圍的值。

並且，能夠在事實上不配合增塑劑等的情況下，提供收縮應力等值相當低，可用性、對各種PET瓶的適用性優異，並且，很少產生環境問題的聚酯系熱收縮膜。

【0021】 另外，構成第2發明時，優選第1多元醇至少包含1,4-環己烷二甲醇，並且第2多元醇至少包含2-甲基-1,3-丙二醇。

這樣，通過第1多元醇和第2多元醇中分別使用特定多元醇，玻璃化轉變溫度的調整、相溶性的調整等變得更容易，進而，得到的聚酯系熱收縮膜的熱收縮應力等的調整也變得容易。

【0022】 另外，構成第2發明時，優選將多元醇的整體量設為100重量%時，第1多元醇和第2多元醇的合計配合量為15~40重量%的範圍內的值。

這樣，通過控制作為原材料之一的規定多元醇的合計配合量的值，基本上具有相當的非晶性部分的聚酯系熱收縮膜的熱收縮應力等的調整變得更容易。

【0023】 另外，構成第2發明時，優選將第1多元醇/第2多元醇的混合比（重量基準）設定為10/90~90/10的範圍內的值。

這樣，通過控制作為原材料之一的規定多元醇的混合比的值，能夠維持基本上具有相當的非晶性部分的聚酯樹脂的特性，並且容易且穩定地調整規定溫度下的熱收縮應力等的值。

【0024】 另外，構成第2發明時，優選DSC測定中在63~70°C的範圍內具有對應於一個玻璃化轉變溫度的基線偏移。

這樣，通過在DSC測定中在規定溫度範圍具有顯示一個玻璃化轉變溫度的變化點，能夠維持基本上具有相當的非晶性部分的聚酯樹脂的特性，並且更容易且穩定地調整規定溫度下的熱收縮應力等的值。

【0025】 另外，構成第2發明時，優選將在70°C測定的主收縮方向的熱收縮率設定為25~40%的範圍內的值，將在85°C測定的熱收縮率設定為55~75%的範圍內的值。

這樣，通過分別控制規定溫度下的熱收縮率的值，能夠維持基本上具有相當的非晶性部分的聚酯樹脂的特性，並且更容易且穩定地調整規定溫度下的熱收縮應力等的值。

【0026】 另外，構成第2發明時，將23°C、50%RH的氣氛下放置60天前後浸漬於65°C的熱水時的主收縮方向的熱收縮率設為A1（%）和A2（%）時，優選由A1－A2表示的數值為13～25%的範圍內的值。

這樣，通過將老化處理前後的在65°C測定的主收縮方向的熱收縮率的變化控制為規定範圍內的值，能夠更容易且穩定地調整作為實際使用溫度的70～85°C的主收縮方向的熱收縮性。

【0027】 另外，構成第2發明時，將23°C、50%RH的氣氛下放置60天前後的浸漬於85°C的熱水時的與主收縮方向垂直的方向的熱收縮率設為B1（%）和B2（%）時，優選由B1－B2表示的數值為0～5%的範圍內的值。

通過將這樣老化處理前後的浸漬於85°C的熱水時的主收縮方向的熱收縮率控制為規定範圍內的值，能夠更精細地調整實際用於各種PET瓶時的熱收縮性。

【0028】 另外，構成第2發明時，優選即便聚酯系熱收縮膜在DSC測定中具有熔融峰時，也將該熔融峰溫度設定為超過164°C且為170°C以下的範圍內的值，並且將相當於熔融峰面積的熱量設定為6～18mJ/mg的範圍內的值。

這樣，即便DSC測定中具有熔融峰時，通過將該熔融峰溫度（熔點）控制為規定範圍內的值，並且，將相當於熔融峰面積的熱量控制為規定範圍的值，從而能夠限制結晶結構相對於整體量的存在比例，並且，調整為作為寬的熔融區域而包含。

【圖式簡單說明】**【0029】**

圖1 (a) ~ (c) 分別是用於對聚酯系熱收縮膜的不同形態進行說明的圖。

圖2 (a) ~ (b) 分別是本發明 (第1發明) 的第1聚酯樹脂 (PETG1) 的DSC曲線和本發明 (第1發明) 的第2聚酯樹脂 (PETG2) 的DSC曲線。

圖3 (a) ~ (d) 分別是實施例1、實施例2、比較例1的聚酯系熱收縮膜和第2聚酯樹脂 (PETG2) 的TG-DTA曲線。

圖4 (a) ~ (d) 分別是實施例1、實施例2、比較例1的聚酯系熱收縮膜和第2聚酯樹脂 (PETG2) 的FT-IR曲線。

圖5 (a) ~ (b) 分別是用於對本發明 (第1發明) 的第1聚酯樹脂 (PETG1) 與第2聚酯樹脂 (PETG2) 的混合比對熱收縮應力和玻璃化轉變溫度的影響進行說明的圖。

圖6 (a) 表示本發明 (第1發明) 的實施例1、比較例1和比較例3的熱收縮率，圖6 (b) 表示本發明 (第1發明) 的實施例1和實施例3的熱收縮率 (老化處理前後)，此外，圖6 (c) 表示本發明 (第1發明) 的比較例2和比較例4的熱收縮率 (老化處理前後)。

圖7 (a) ~ (b) 分別是本發明 (第1發明) 的實施例1的聚酯系熱收縮膜的DSC曲線和比較例1的聚酯系熱收縮膜的DSC曲線。

圖8是用於對本發明 (第1發明) 的聚酯系熱收縮膜的熔點 (°C) 與熱收縮應力 (MPa) 的關係進行說明的圖。

【實施方式】

【0030】 [第1實施方式]

如圖1(a)～(c)所例示，第1實施方式是由作為多元羧酸與多元醇的反應產物的多種非晶性聚酯樹脂的混合樹脂得到的聚酯系熱收縮膜10。

而且，是混合樹脂包含使用具有脂環式結構的第1多元醇而成的第1聚酯樹脂和使用不具有脂環式結構的第2多元醇而成的第2聚酯樹脂，且在85°C測定的熱收縮應力為小於6.8MPa的值的聚酯系熱收縮膜。

即，第1實施方式是由規定的第1聚酯樹脂和使用與其不同的多元醇而成的第2聚酯樹脂的混合樹脂得到的、基本上具有相當的非晶性部分的聚酯系熱收縮膜。

以下，將第1實施方式（以下，有時稱為第1發明）分為各構成，適當地參照附圖進行具體說明。

【0031】 1.多元羧酸

作為成為聚酯樹脂的構成成分（原料成分）之一的多元羧酸，可舉出己二酸、癸二酸、壬二酸等脂肪酸二羧酸、對苯二甲酸、萘二甲酸、間苯二甲酸等芳香族二羧酸、1,4-環己烷二甲酸等脂環式二羧酸或者它們的酯形成性衍生物等的至少一種。

特別是如果多元羧酸為對苯二甲酸，則與多元醇的反應性良好，並且比較便宜，經濟上有利，因而優選。

【0032】 2.多元醇**(1) 第1多元醇**

另外，作為成為聚酯樹脂的原料成分之一的多元醇，第1聚酯樹脂（以下，有時稱為高T_g品）特徵在於使用至少具有脂環式結構的第1多元醇。

即，第1聚酯樹脂中，通過使用特定的多元醇作為原料成分，能夠在與多元羧酸反應得到的非晶性聚酯樹脂中，使玻璃化轉變溫度為比較高的值，並且容易將熱收縮率、熱收縮應力等調整為所希望範圍內的值。

【0033】 因此，作為第1多元醇，優選為1,2-環己二醇、1,4-環己二醇、1,1-環己烷二甲醇、1,4-環己烷二甲醇、5-降冰片烯-2,3-二甲醇、氫化雙酚A、螺二醇、異山梨醇等具有脂環式結構的醇以及具有這些脂環式結構的醇的環氧烷（環氧乙烷、環氧丙烷、環氧丁烷等）的加成物的至少一個。

【0034】 特別是如果第1多元醇為1,4-環己烷二甲醇，則與多元羧酸以準確的配合比例反應，未反應分量少，進而，得到的第1聚酯樹脂中，能夠容易地將玻璃化轉變溫度調整為所希望範圍，並且容易將熱收縮率、熱收縮應力等調整為所希望範圍內的值，因此是更優選的多元醇成分。

【0035】 並且，如果第1多元醇至少包含1,4-環己烷二甲醇，進一步分別包含規定量的乙二醇和二乙二醇，則得到的第1聚酯樹脂中，與後述的由第2多元醇得到的第2聚酯樹脂之間的相溶性也良好，能夠更容易地將玻璃化轉變溫度、熱收縮率、熱收縮應力等調整為所希望範圍內的值，因此最優選。

因此，將第1多元醇的整體量設為100莫耳%時，優選將1,4-環己烷二甲醇的含量設定為20~35莫耳%，將乙二醇設定為50~65莫耳%，進一步將二乙二醇設定為5~20莫耳%的範圍。

另外，合計量超過100重量%的情況下，可以將第1多元醇的各二醇按比例分配即可，相反，不足100重量%的情況下，優選包含這些二醇以外的二醇成分。

【0036】 （2）第2多元醇

另外，第2聚酯樹脂（以下，有時稱為低T_g品）特徵在於，使用第2多元醇，該第2多元醇是不具有脂環式結構的多元醇，即具有支鏈的直鏈狀化合物或者不具有支鏈的直鏈狀化合物。

因此，第2聚酯樹脂中，通過使用特定的多元醇作為原料的多元醇成分，在得到的聚酯樹脂中，能夠使玻璃化轉變溫度比較低，至少為低於第1聚酯樹脂的值，並且容易將熱收縮率、熱收縮應力等調整為所希望範圍內的值。

【0037】 因此，作為第2多元醇，優選使用乙二醇、二乙二醇、丙二醇、丁二醇、己二醇、1,3-丙二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、2,2-二甲基-1,3-丙二醇（新戊二醇）中的至少一個。

特別是如果第2多元醇至少為2-甲基-1,3-丙二醇，則與多元羧酸以準確的配合比例反應，未反應分量少，進而在得到的第2聚酯樹脂中，能夠將玻璃化轉變溫度調整為所希望範圍，並且容易將熱收縮率、熱收縮應力等調整為所希望值，因此是更優選的多元醇成分。

【0038】 並且，如果第2多元醇至少包含2-甲基-1,3-丙二醇，進一步分別包含規定量的乙二醇和二乙二醇，則在得到的第2聚酯樹脂中，能夠在使結晶部分比較少的狀態下，導入相當量的結晶部分。

而且，通過包含這樣的規定量的乙二醇和二乙二醇，得到的第2聚酯樹脂與第1聚酯樹脂之間的相溶性也更良好，更容易將玻璃化轉變溫度、熱收縮率、熱收縮應力等調整為所希望範圍內的值，因而最優選。

因此，作為一個例子，將第2多元醇的整體量設為100莫耳%時，優選2-甲基-1,3-丙二醇為20~30莫耳%、乙二醇為50~65莫耳%、並且二乙二醇為5~20莫耳%的範圍的混合物。

另外，混合物的整體量超過100莫耳%的情況下，可以按比例分配第2多元醇的各二醇，相反，在不足100莫耳%的情況下，優選包含這些二醇以外的其他二醇成分對其進行填充。

【0039】 3. 聚酯樹脂

(1) 第1聚酯樹脂

第1聚酯樹脂是使用具有脂環式結構的多元醇、例如至少使用1,4-環己烷二甲醇作為成為原料成分之一的第1多元醇，並使其與多元羧酸反應而成的非晶性聚酯樹脂。

因此，例如優選為使1,4-環己烷二甲醇以20~40莫耳%的比例與由60~80莫耳%的對苯二甲酸等構成的二羧酸反應而成的非晶性部分比較多的聚酯樹脂。

【0040】 另外，第1多元醇可以單獨為具有脂環式結構的多元醇，更優選為並用不具有脂環式結構的多元醇而成的混合物。

作為這樣並用的不具有脂環式結構的多元醇，優選選自乙二醇、二乙二醇、己二醇、新戊二醇等中的1種以上的二醇成分。

更具體而言，將第1多元醇的整體量設為100莫耳%時，也優選以例如10~150莫耳%的範圍組合使用不具有脂環式結構的多元醇。

而且，根據需要，為了改變聚酯系熱收縮膜的熱特性、機械特性，可以使用其他二羧酸和二醇或者羥基羧酸，可以各自單獨使用，或者也可以為作為混合物的組合。

【0041】 另外，構成第1發明時，在高於第2聚酯樹脂的玻璃化轉變溫度（ Tg_2 ）的前提下，優選使第1聚酯樹脂的玻璃化轉變溫度（ Tg_1 ）為60~90°C的

範圍內的值。

其理由是Tg1小於60°C時，存在第1聚酯樹脂的耐熱性、耐久性等顯著降低，進而含有第1聚酯樹脂的聚酯系熱收縮膜的自然收縮增大，保存性顯著降低的情況。

另一方面，這是因為如果Tg1為超過90°C的值，則存在很難精度良好地調整得到的聚酯系熱收縮膜的熱收縮性，特別是85°C以下測定的熱收縮率容易在規定範圍外的情況。

因此，更優選Tg1為55~75°C的範圍內的值，進一步優選為58~72°C的範圍內的值。

【0042】 這裡，圖2(a)中示出根據JIS K7121:2012由DSC測定得到的第1聚酯樹脂的DSC曲線的例子。

即，作為Step1，使用DSC裝置將測定試樣以升溫速度10°C/min從25°C升溫到280°C。

接著，作為Step2，以降溫速度30°C/min從280°C急劇地一度降溫到25°C。

進一步，作為Step3，以升溫速度10°C/min從25°C升溫到280°C，根據由此得到的DSC曲線的比熱變化點的溫度精度良好地辨別第1聚酯樹脂的玻璃化轉變溫度(Tg1)。

應予說明，玻璃化轉變溫度(Tg1)這樣根據JIS K7121:2012測定(以下，相同)，作為上述Tg1，採用Step3中得到的比熱變化點的溫度。

【0043】 另外，構成第1發明時，優選第1聚酯樹脂的固有黏度(IV值)為0.65~0.85dL/g的範圍內的值。

而且，與後述的第2聚酯樹脂的固有黏度（IV值）的關係中，優選與第1聚酯樹脂的固有黏度之差為 $\pm 0.2\text{dL/g}$ 以下的值。

該理由是因為如果第1聚酯樹脂的固有黏度為小於 0.65dL/g 的值，則第1聚酯樹脂的熔融黏度過低，有時擠出成型性產生問題。

另一方面，因為如果第1聚酯樹脂的固有黏度為超過 0.85dL/g 的值，則有時與第2聚酯樹脂的均勻混合性顯著降低。

而且，因為如果第1聚酯樹脂的固有黏度過大，則熔融黏度也變得過高，擠出成型性有時也產生問題。

並且，因為在與第2聚酯樹脂的固有黏度（IV值）的關係中，如果與第1聚酯樹脂的固有黏度之差為超過 $\pm 0.2\text{dL/g}$ 的值，則有時第1聚酯樹脂與第2聚酯樹脂的相溶性、混合性顯著降低。

因此，更優選第1聚酯樹脂的固有黏度為 $0.68\sim 0.83\text{dL/g}$ 的範圍內的值，進一步優選為 $0.7\sim 0.8\text{dL/g}$ 的範圍內的值，並且更優選第1聚酯樹脂與第2聚酯樹脂的固有黏度之差為 $\pm 0.1\text{dL/g}$ 的範圍。

應予說明，第1聚酯樹脂和第2聚酯樹脂的固有黏度可以根據JIS K7390測定（以下，相同）。

【0044】 （2）第2聚酯樹脂

第2聚酯樹脂是例如使用2-甲基-1,3-丙二醇等作為第2多元醇，並使其與多元羧酸反應而成的非晶性聚酯樹脂。

因此，例如，優選為使上述的第2多元醇即2-甲基-1,3-丙二醇等以20~40莫耳%的比例與由100莫耳%對苯二甲酸等構成的二羧酸反應而成的非晶性聚酯樹脂。

而且，根據需要，為了改變膜的性質，也優選其他二羧酸和二醇或者羥基羧酸等分別單獨或者作為混合物使用。

【0045】 另外，構成第1發明時，優選第2聚酯樹脂的玻璃化轉變溫度(T_g2)為低於第1聚酯樹脂的玻璃化轉變溫度(T_g1)的值，並且該玻璃化轉變溫度(T_g2)為 $50\sim 80^\circ\text{C}$ 的範圍內的值。

其理由是因為如果 T_g2 小於 50°C ，則有時第2聚酯樹脂的耐熱性、耐久性等顯著降低，進而，含有第2聚酯樹脂的聚酯系熱收縮膜的自然收縮增大而保存性顯著降低。

另一方面，因為如果 T_g2 為超過 80°C 的值，則有時很難精度良好地調整得到的聚酯系熱收縮膜的熱收縮性，特別是在 75°C 以下測定的熱收縮率容易在規定範圍外。

因此，更優選 T_g2 為 $55\sim 75^\circ\text{C}$ 的範圍內的值，進一步優選為 $58\sim 70^\circ\text{C}$ 的範圍內的值。

【0046】 應予說明，圖2(b)中與圖2(a)同樣地示出根據JIS K7121:2012由DSC測定得到的第2聚酯樹脂的DSC曲線的例子。

而且，第2聚酯樹脂的玻璃化轉變溫度(T_g2)也與第1聚酯樹脂的 T_g1 同樣地根據JIS K7121:2012測定，作為上述 T_g2 ，採用Step3中得到的比熱變化點的溫度。

【0047】 另外，作為參考，圖3(a)～(d)中分別示出實施例1、實施例2、比較例1的聚酯系熱收縮膜和第2聚酯樹脂(PETG2)的TG-DTA曲線。

由上述TG-DTA曲線判斷，出現隨著聚酯系熱收縮膜中的PETG2的含有率降低，玻璃化轉變溫度變高的趨勢。

而且，對於分解開始溫度附近的分解行為，出現隨著PETG2的含有比例減少，TG曲線的斜率變小的趨勢。

另外，同樣作為參考，圖4(a)～(d)中分別示出實施例1、實施例2、比較例1的聚酯系熱收縮膜和第2聚酯樹脂(PETG2)的FT-IR曲線。

由上述FT-IR圖判斷，出現隨著聚酯系熱收縮膜中的PETG2的含有率降低，波數 2950cm^{-1} 附近的峰(歸屬於烷烴的CH伸縮，參照圖中的P4)的面積有些許變大，並且峰高度也變高的趨勢。

另一方面，對於波數 2850cm^{-1} 附近的峰(同樣地歸屬於烷烴的CH伸縮，參照圖中的P5)，峰面積幾乎相同，僅峰高度出現變高的趨勢。

根據以上的說明可知，可以說圖3(a)～(d)的TG-DTA曲線的趨勢、圖4(a)～(d)的FT-IR圖在本申請發明的第1聚酯樹脂、第2聚酯樹脂和聚酯系熱收縮膜的鑒定中成為一個參考資料。

【0048】 另外，構成第1發明時，優選第2聚酯樹脂的固有黏度(IV值)為 $0.65\sim 0.85\text{dL/g}$ 的範圍內的值。

該理由是因為如果第2聚酯樹脂的固有黏度成為小於 0.65dL/g 的值，則熔融黏度過低，有時擠出成型性產生問題。

另一方面，因為如果第2聚酯樹脂的固有黏度成為超過 0.85dL/g 的值，則有時與第1聚酯樹脂的均勻混合性顯著降低，或者熱收縮應力的調整等變得困難。而且，因為第2聚酯樹脂的熔融黏度過高，有時擠出成型性產生問題。

因此，更優選第2聚酯樹脂的固有黏度為 $0.68\sim 0.83\text{dL/g}$ 的範圍內的值，進一步優選為 $0.7\sim 0.8\text{dL/g}$ 的範圍內的值。

【0049】 其中，確定第2聚酯樹脂的固有黏度時，更優選考慮第1聚酯樹脂

的固有黏度。

即，優選第2聚酯樹脂的固有黏度與第1聚酯樹脂的固有黏度之差為 $\pm 0.2\text{dL/g}$ 的範圍內的值，更優選為 $\pm 0.01\sim 0.1\text{dL/g}$ 的範圍內的值，進一步優選為 $\pm 0.05\sim 0.1\text{dL/g}$ 的範圍內的值。

【0050】 (3) 配合比

構成第1發明時，優選第1聚酯樹脂與第2聚酯樹脂的混合比（重量基準）為 $20/80\sim 80/20$ 的範圍內的值。

該理由是因為如果第1聚酯樹脂／第2聚酯樹脂的混合比成為小於 $20/80$ 的值，則得到的聚酯系熱收縮膜的熱收縮應力、熱收縮應力的調整變得困難，有時容易引起由急劇的收縮行為所致的標籤安裝時的形變、破損等。

另一方面，因為如果第1聚酯樹脂／第2聚酯樹脂的混合比為超過 $80/20$ 的值，則還是得到的聚酯系熱收縮膜的熱收縮應力、熱收縮應力的調整變得困難，有時容易引起由高收縮應力所致的容器的形變等。

因此，更優選第1聚酯樹脂與第2聚酯樹脂的混合比（重量基準）為 $30/70\sim 70/30$ 的範圍內的值，進一步優選為 $40/60\sim 60/40$ 的範圍內的值。

【0051】 這裡，參照圖5(a)，說明第1發明的第1聚酯樹脂與第2聚酯樹脂的混合比對熱收縮應力的影響。

即，橫軸表示第1聚酯樹脂與第2聚酯樹脂的混合比（—），縱軸表示 85°C 的熱收縮應力（MPa）。

由圖5(a)中的特性曲線可以看出，通過使第1聚酯樹脂與第2聚酯樹脂的混合比（重量基準）為 $20/80\sim 80/20$ 的範圍內的值，能夠在 85°C 得到低的熱收縮應力。

即，通過降低第1聚酯樹脂的配合量，相反地增多第2聚酯樹脂的配合量使上述混合比為80／20以下，能夠得到與聚氯乙烯系熱收縮膜的值同等的小於6.8MPa的值。

進一步而言，通過上述混合比為40／60～60／40的範圍內的值，能夠在85℃穩定地得到4.5～6MPa的範圍的低的熱收縮應力。

【0052】 (4) 添加劑

第1發明的熱收縮膜根據需要還優選配合抗氧化劑、耐候穩定劑、抗靜電劑、防霧劑、金屬皂、蠟、防黴劑、抗菌劑、成核劑、阻燃劑、增滑劑等添加劑。

特別是為了提高膜表面的潤滑性，優選含有碳酸鈣系粒子、二氧化矽系粒子、玻璃系粒子等無機系增滑劑。

【0053】 另外，作為添加劑之一，為了進一步調整良好的耐熱性、熱收縮率等，只要是比較少量也優選配合結晶性聚酯樹脂。

即，將構成聚酯系熱收縮膜的樹脂的整體量設為100重量％時，優選結晶性聚酯樹脂的配合量為1～40重量％的範圍內的值，更優選為2～40重量％的範圍內的值，進一步優選為3～30重量％的範圍內的值。

【0054】 另外，添加劑的添加方法沒有特別限定，可以使用公知的方法。其中，因為簡便且均勻混合性優異，優選利用母料進行添加。

例如，作為配合防黏劑時的聚酯樹脂系母料的具體例（市售品），可舉出Anti-Blocking Agent (Contains: 20% 二氧化矽, Sukano公司製, 商品名: G dc S559-E) 等。

另外，在不損害第1發明的熱收縮膜的物性、特別是收縮率、收縮應力的範圍內，也優選配合包括上述的結晶性聚酯樹脂在內的其他樹脂。

【0055】 (5) 熱收縮應力

另外，第1發明的熱收縮膜中，其特徵在於，使在85°C測定的主收縮方向的熱收縮應力為小於6.8MPa的值。

其理由是因為如果在85°C測定的熱收縮應力為6.8MPa以上的值，則得不到與聚氯乙烯系熱收縮膜相同的熱收縮應力，其結果，有時得不到能夠應對從薄壁到厚壁的各種PET瓶的通用性。

因此，更優選上述熱收縮應力為4~5.8MPa的範圍內的值，進一步優選為4.5~5.5MPa的範圍內的值。

應予說明，85°C的熱收縮應力按以下步驟計算。

即，通過使用根據ISO14616-1997的膜熱收縮試驗機測定的長條狀的試驗片在85°C的熱收縮應力(N/15mm)除以該試驗片的厚度來計算。

【0056】 (6) 熱收縮率

另外，聚酯系熱收縮膜中，通常優選在70°C、熱水中測定的主收縮方向(通常為TD方向，以下相同)的熱收縮率為25~40%的範圍內的值，在85°C、熱水中測定的主收縮方向的熱收縮率為55~75%的範圍內的值。

其理由是因為聚酯系熱收縮膜中，如果在70°C和85°C分別測定的主收縮方向的熱收縮率偏離上述的規定範圍內的值，則有時得不到與聚氯乙烯系熱收縮膜相同的應對從薄壁到厚壁、複雜形狀的各種PET瓶的通用性。

【0057】 因此，更優選在70°C、熱水中測定的主收縮方向的熱收縮率為26~38%的範圍內的值，進一步優選為27~36%的範圍內的值。

且，更優選在85°C、熱水中測定的主收縮方向的熱收縮率為56~73%的範圍內的值，進一步優選為58~70%的範圍內的值。

【0058】 另外，為了使第1發明的聚酯系熱收縮膜更接近聚氯乙烯系熱收縮膜的熱特性，並且有效防止保存時的自然收縮，更優選在60°C、熱水中測定的主收縮方向（TD方向）的熱收縮率為8%以下，進一步優選在75°C、熱水中測定的主收縮方向的熱收縮率為42~48%的範圍內的值。

應予說明，熱收縮率根據ASTM D2732-08測定。另外，熱收縮率測定時，作為規定的前處理，進行在23°C、50%RH的氣氛下放置40小時以上的處理。

【0059】 另外，圖6（a）中對後述的實施例1、比較例1和比較例3的聚酯系熱收縮膜，分別作為特性曲線（L1、L2、L3）示出各測定溫度的熱收縮率（主收縮方向即TD方向）。

同樣，對後述的實施例1、比較例1以及比較例3的聚酯系熱收縮膜，分別作為特性曲線（L4、L5、L6）示出各測定溫度的熱收縮率（與TD方向正交的MD方向）。

而且，可以說圖6（a）中的與實施例1對應的特性曲線（L1）跟與單獨使用第1聚酯樹脂的聚酯系熱收縮膜的比較例1對應的特性曲線（L2）相比，至少在70°C~85°C的溫度區域近似於與聚氯乙烯系熱收縮膜的比較例3對應的特性曲線L3。

而且，70°C~85°C是使聚酯系熱收縮膜熱收縮時常用的實際使用溫度。

因此，由圖6（a）所示的特性曲線L1、L2、L3的比較可知，如果是由第1聚酯樹脂（PETG1）和第2聚酯樹脂（PETG2）按規定比例配合的混合物得到的聚

酯系熱收縮膜（例如，實施例1），則容易得到與聚氯乙烯系熱收縮膜相同的應對從薄壁到厚壁、複雜形狀的各種PET瓶的通用性。

【0060】 （7）老化處理前後的熱收縮率的變化

另外，作為老化處理，將在23°C、50%RH的氣氛下放置60天前後浸漬於65°C的熱水時的主收縮方向的熱收縮率設為A1（%）和A2（%）時，優選由A1—A2表示的數值為13~25%的範圍內的值。

另外，將在23°C、50%RH的氣氛下放置60天前後的浸漬於70~85°C的熱水、特別是浸漬於85°C的熱水時的主收縮方向的熱收縮率設為B1（%）和B2（%）時，優選由B1—B2表示的數值為0~5%的範圍內的值。

其原因是因為如果聚酯系熱收縮膜中由A1—A2表示的數值偏離上述的規定範圍的值，則有時影響在70~85°C測定的主收縮方向的熱收縮率的變化。

其結果，得到的聚酯系熱收縮膜中，有時很難輕鬆地調整規定溫度下的收縮應力、對各種PET瓶的適用性。

另外，因為如果聚酯系熱收縮膜中由B1—B2表示的數值偏離上述的規定範圍內的值，則收縮率變化，實際用於各種PET瓶時，需要大幅變更使用的設備的設定條件。

【0061】 這裡，圖6（b）中作為參考示出後述的實施例1（L1）的聚酯系熱收縮膜和屬於在規定條件下（23°C、50%RH的氣氛下、60天）的環境條件經老化處理的聚酯系熱收縮膜的實施例6（L1'）的各測定溫度下的熱收縮率。

根據圖6（b）所示的特性曲線L1和L1'的比較，如果是由第1聚酯樹脂（PETG1）和第2聚酯樹脂（PETG2）按規定比例配合的混合物得到的聚酯系熱

收縮膜（例如，實施例1），則即便在規定條件下進行了老化處理，也至少在70℃～85℃的溫度區域，熱收縮率幾乎沒有顯著的差異。

即，規定條件下進行老化處理時，65℃等的低溫區域的熱收縮率僅降低15%左右。

因此，根據本發明，可以理解如果是由特定的第1聚酯樹脂和第2聚酯樹脂按規定比例配合的混合物得到的聚酯系熱收縮膜，則即便老化處理時，也不會產生那麼多實用上的問題。

【0062】 與此相對，圖6（c）中示出本發明（第1發明）的比較例2和比較例4的熱收縮率（老化處理前後）。

根據如圖6（c）所示的特性曲線L7和L7' 的比較，如果是由第1聚酯樹脂（PETG1）和第2聚酯樹脂（PETG2）按規定比例配合的混合物得到的聚酯系熱收縮膜（例如，比較例2與比較例4的比較），規定條件下老化處理時，至少在65℃～75℃的低溫區域，出現熱收縮率的值減少比較大的趨勢。

即，確認了規定條件下進行老化處理時，在低溫區域的熱收縮率超過15%地降低。

【0063】 （8）熔融峰溫度和相當於熔融峰面積的熱量

另外，第1發明的聚酯系熱收縮膜具有熔點時，優選使用DSC測定的熔融峰溫度設定為超過164℃且為170℃以下的範圍內的值，並且，同樣優選相當於熔融峰面積的熱量為6～18mJ/mg的範圍內的值。

其原因是因為即便上述聚酯系熱收縮膜具有由DSC測定的熔點，通過將熔點控制在規定範圍內的值，並且，將與膜的熔點的峰面積相當的熱量控制在規定範圍的值，也能夠稍稍限制結晶結構的存在量，進而調整以具備寬的熔融區域。

因此，得到的聚酯系熱收縮膜中，能夠維持寬的來自較少結晶結構的機械強度、透明性等，並且更容易且穩定地調整規定溫度下的熱收縮應力、各自規定溫度下的熱收縮率的值。

反過來說，因為如果由DSC測定的熔點偏離上述的規定範圍內的值，則有時在85°C測定的主收縮方向的熱收縮應力為規定值以上，進而可用性降低，得不到能夠應對從薄壁到厚壁的各種PET瓶的通用性。

另外，因為在上述聚酯系熱收縮膜中，如果相當於熔融峰面積的熱量偏離上述的規定範圍內的值，則過量含有結晶結構，難以進一步接近聚氯乙烯系熱收縮膜等的熱特性、機械特性。

因此，上述聚酯系熱收縮膜中，更優選使用DSC測定的熔融峰溫度為164.5~169.5°C的範圍內的值，進一步優選為165~169°C的範圍內的值。

另外，上述聚酯系熱收縮膜的使用DSC測定的相當於熔融峰面積的熱量更優選為7~16mJ/mg的範圍內的值，進一步優選為8~14mJ/mg的範圍內的值。

【0064】 這裡，參照圖7(a)~(b)對聚酯系熱收縮膜的DSC曲線進行說明。

即，圖7(a)~(b)分別表示由DSC測定（僅示出Step1和Step3，省略Step2的曲線）得到的第1發明的實施例1和比較例1的聚酯系熱收縮膜的DSC曲線。

得到上述DSC曲線時，可以像第1聚酯樹脂和第2聚酯樹脂一項中說明的那樣，根據JIS K7121:2012使用DSC裝置等測定。

而且，至少由Step1中的DSC曲線能夠精度良好地測定熔融開始溫度（外推熔融開始溫度）、熔融峰溫度、熔融結束溫度（外推熔融結束溫度）和相當於熔融峰面積的熱量。

另外，本發明的聚酯系熱收縮膜的情況下，如圖7（a）所示，Step1中，規定的結晶熔融峰出現在 $160\sim 170^{\circ}\text{C}$ ，但可以理解該熔融峰的高度、相當於熔融峰面積的熱量與通常的聚酯樹脂相比明顯更寬且更小。

更具體而言，優選相當於熔融峰面積的熱量的範圍約為 $140^{\circ}\text{C}\sim 185^{\circ}\text{C}$ ，相當於熔融峰面積的熱量約為 $11\text{mJ}/\text{mg}$ 以下。

【0065】 接著，參照圖8對本發明（第1發明）中的聚酯系熱收縮膜的熔點（ $^{\circ}\text{C}$ ）與熱收縮應力（MPa）的關係進行說明。

即，圖8的橫軸表示聚酯系熱收縮膜的熔點（ $^{\circ}\text{C}$ ），縱軸表示聚酯系熱收縮膜在 85°C 測定的主收縮方向的熱收縮應力（MPa）。

由該圖8中所示的特性曲線可知，在聚酯系熱收縮膜的熔點與在 85°C 測定的主收縮方向的熱收縮應力（MPa）之間存在高度相關關係（線性近似中，相關係數（R）例如為0.96）。

因此，可以理解通過控制聚酯系熱收縮膜的熔點，能夠控制聚酯系熱收縮膜的在 85°C 測定的主收縮方向的熱收縮應力（MPa）。

【0066】 （9）熔融結束溫度與熔融開始溫度之差

另外，將由DSC測定的聚酯系熱收縮膜的熔融開始溫度設為 T_{m1} （ $^{\circ}\text{C}$ ），熔融結束溫度設為 T_{m2} （ $^{\circ}\text{C}$ ）時，由 $T_{m2}-T_{m1}$ 表示的數值相當寬，優選為 $35\sim 55^{\circ}\text{C}$ 的範圍內的值。

其理由是因為在聚酯系熱收縮膜中，如果由 $T_{m2}-T_{m1}$ 表示的數值偏離上述的規定範圍的值，則有時很難將相當於上述的熔融峰面積的熱量控制為規定範圍內。

因此，更優選該聚酯系熱收縮膜的由 $Tm2 - Tm1$ 表示的數值為 $38 \sim 53^{\circ}\text{C}$ 的範圍內的值，進一步優選為 $41 \sim 51^{\circ}\text{C}$ 的範圍內的值。

應予說明，因為以往的聚酯系熱收縮膜的 $Tm2 - Tm1$ 為 $8 \sim 20^{\circ}\text{C}$ 左右，所以可以理解在本發明的情況下在相當寬的溫度範圍產生熔融現象。

【0067】 (10) 厚度

另外，聚酯系熱收縮膜的厚度可以對應各種PET瓶（以下，有時稱為PET瓶容器）的形態進行變更，但通常優選為 $20 \sim 70 \mu\text{m}$ 的範圍內的值。

其原因是因為如果上述聚酯系熱收縮膜的厚度為小於 $20 \mu\text{m}$ 的值，則處理變得困難，有時斷裂強度等顯著降低。

另一方面，因為如果上述聚酯系熱收縮膜的厚度為超過 $70 \mu\text{m}$ 的值，則在規定溫度加熱的情況下，有時會不均勻地熱收縮，或者很難製造成均勻的厚度。

因此，更優選聚酯系熱收縮膜的厚度為 $30 \sim 60 \mu\text{m}$ 的範圍內的值，進一步優選為 $40 \sim 55 \mu\text{m}$ 的範圍內的值。

應予說明，聚酯系熱收縮膜的厚度可以根據ISO4593使用千分尺（三豐株式會社製，製品名“Thickness gauge547-401”）測定。

【0068】 (11) 功能層

聚酯系熱收縮膜在不損害本發明的目的等的範圍內，可以根據需要設置用於賦予各種功能的功能層。

作為上述功能層，可舉出用於賦予表面光滑性、耐污染性、耐久性等的塗層、轉印層、用於賦予設計性的印刷層等。

而且，其中，特別地如果是使用表面活性劑、二氧化矽、氧化鈦、氧化鋅、氧化鋯、氧化鋁、金屬鹽等中的至少一個的塗層或金屬蒸鍍層，則大大有助於抗靜電性能和表面光滑性的提高，因此是作為功能層的優選形式。

另外，印刷層（塗膜）的情況下，預先假定聚酯系熱收縮膜的收縮率、收縮方向，優選利用例如凹版印刷形成文字、圖形、符號等。

【0069】 並且，本發明的聚酯系熱收縮膜的表面能比較大、塗布各種塗料時的塗布性優異，而且形成的印刷層相對於作為基底的聚酯系熱收縮膜的密合性優異。

更具體而言，對實施例1等實施根據JIS K5400的棋盤格試驗時，可發現通常殘留數為90/100棋盤格以上，更優選殘留數為95/100棋盤格以上，進一步優選99/100棋盤格以上。

【0070】 另外，如圖1（b）所示，也優選在聚酯系熱收縮膜10的一面或者兩面層疊含有這些各種添加劑中的至少一種的其他樹脂層10a、10b。

這時，將聚酯系熱收縮膜的厚度設為100%時，追加層疊的其他樹脂層的單層厚度或者合計厚度通常優選為0.1~10%的範圍內的值。

而且，作為構成其他樹脂層的主成分的樹脂可以為與聚酯系熱收縮膜相同的聚酯樹脂，或者優選為與其不同的丙烯酸系樹脂、烯烴系樹脂、聚氨酯系樹脂、橡膠系樹脂等中的至少一種。

【0071】 此外，還優選使聚酯系熱收縮膜為多層結構而進一步實現防水解效果、機械保護，或者如圖1（c）所示，在聚酯系熱收縮膜10的表面設置收縮率調整層10c以使聚酯系熱收縮膜的收縮率在面內變得均勻。

根據聚酯系熱收縮膜的收縮特性，可以通過黏接劑、塗布方式或者加熱處理等層疊上述收縮率調整層作為由聚酯樹脂等構成的規定層。

【0072】 [第2實施方式]

第2實施方式是一種聚酯系熱收縮膜，其特徵在於，是由作為多元羧酸與多元醇的反應產物的具有非晶性部分的聚酯樹脂得到的聚酯系熱收縮膜，多元醇為具有脂環式結構的第1多元醇和具有支鏈的直鏈狀化合物或不具有支鏈的直鏈狀化合物即第2多元醇的混合物，並且，在85°C測定的熱收縮應力為小於6.8MPa的值。

即，第2實施方式是由基本上具有規定的單一的相當的非晶性部分的聚酯樹脂得到的聚酯系熱收縮膜。

以下，將第2實施方式（以下，有時稱為第2發明）分為各構成，圍繞與第1實施方式（以下，有時稱為第1發明）不同的點適當地參照附圖進行具體說明。

【0073】 1.多元羧酸

第2發明的多元羧酸可以與第1發明中說明的內容相同，因此省略這裡的再次說明。

【0074】 2.多元醇

(1) 種類

構成第2發明時，其特徵在於，作為多元醇，使用具有脂環式結構的第1多元醇和具有支鏈的直鏈狀化合物或者不具有支鏈的直鏈狀化合物即第2多元醇的組合。

而且，如第1實施方式所說明，作為第1多元醇，優選使用1,4-環己烷二甲醇等，作為第2多元醇，優選使用2-甲基-1,3-丙二醇等。

其原因是因為通過配合這些特定多元醇，能夠精度良好地調整基本上具有相當的非晶性部分的聚酯系熱收縮膜的熱收縮應力、玻璃化轉變溫度等。

【0075】 (2) 配合量

另外，構成第2發明時，將多元醇的配合量設為100重量%時，優選1,4-環己烷二甲醇等第1多元醇和2-甲基-1,3-丙二醇等第2多元醇的合計配合量為15~40重量%的範圍內的值。

其原因是因為如果合計配合量小於15重量%，則有時很難精度良好地調整得到的聚酯系熱收縮膜的熱收縮性、玻璃化轉變溫度等，在85°C測定的熱收縮率的值容易變小。

另一方面，如果合計配合量超過40重量%，則反而有時很難精度良好地調整得到的聚酯系熱收縮膜的熱收縮性、玻璃化轉變溫度等，在60°C測定的熱收縮率和自然收縮容易變大。

因此，將多元醇的配合量設為100重量%時，更優選1,4-環己烷二甲醇等第1多元醇和2-甲基-1,3-丙二醇等第2多元醇的合計配合量為20~35重量%的範圍內的值，進一步優選為25~33重量%的範圍內的值。

【0076】 (3) 配合比

另外，構成第2發明時，優選1,4-環己烷二甲醇等第1多元醇/2-甲基-1,3-丙二醇等第2多元醇的配合比（重量基準）為10/90~90/10的範圍內的值。

其原因是因為如果上述配合比為小於10/90的值，則有時很難精度良好地調整得到的聚酯系熱收縮膜的熱收縮性、玻璃化轉變溫度等，老化處理前後的熱收縮率的變化增大。

另一方面，如果上述配合比為超過90/10的值，則反而有時很難精度良好地調整得到的聚酯系熱收縮膜的熱收縮性、玻璃化轉變溫度等，在85°C測定的熱收縮應力的值容易增大。

因此，更優選1,4-環己烷二甲醇等第1多元醇/2-甲基-1,3-丙二醇等第2多元醇的配合比為20/80~80/20的範圍內的值，進一步優選為30/70~70/30的範圍內的值。

【0077】 3. 聚酯樹脂

(1) 玻璃化轉變溫度

構成第2發明時，優選基本上具有相當的非晶性部分的聚酯樹脂（在聚酯系熱收縮膜的狀態下也相同。以下同樣）的玻璃化轉變溫度（ T_g ）為50~90°C的範圍內的值。

其原因是因為如果上述 T_g 小於50°C，則有時聚酯樹脂的耐熱性、耐久性等顯著降低，進而由該聚酯樹脂得到的聚酯系熱收縮膜的自然收縮增大，保存性顯著降低。

另一方面，因為如果 T_g 為超過90°C的值，則很難精度良好地調整得到的聚酯系熱收縮膜的熱收縮應力等，特別是在85°C以下測定的熱收縮應力容易在規定範圍外。

因此，更優選上述 T_g 為55~85°C的範圍內的值，進一步優選為60~80°C的範圍內的值。

【0078】 (2) 熱收縮應力

第2發明的熱收縮應力可以與第1發明中說明的內容相同。

即，聚酯系熱收縮膜的特徵在於，在85°C測定的主收縮方向的熱收縮應力為小於6.8MPa的值。

【0079】 (3) 熱收縮率

第2發明的熱收縮率可以與第1發明中說明的內容相同。

即，通常優選將在70°C熱水中測定的主收縮方向（通常為TD方向，以下相同）的熱收縮率設定為25~40%的範圍內的值，將85°C熱水中測定的主收縮方向的熱收縮率設定為55~75%的範圍內的值。

【0080】 (4) 老化處理前後的熱收縮率的變化

第2發明的老化處理前後的熱收縮率可以與第1發明中說明的內容相同。

即，作為老化處理，優選將在23°C、50%RH的氣氛下放置60天前後浸漬於65°C的熱水時的主收縮方向的熱收縮率設為A1(%)和A2(%)時，由A1-A2表示的數值為13~25%的範圍內的值。

另外，進一步優選將在23°C、50%RH的氣氛下放置60天前後的浸漬於70~85°C、特別是浸漬於85°C的熱水時的主收縮方向的熱收縮率設為B1(%)和B2(%)時，由B1-B2表示的數值為0~5%的範圍內的值。

【0081】 (5) 熔融峰溫度和相當於熔融峰面積的熱量

第2發明的熔融峰溫度和相當於熔融峰面積的熱量也可以與第1發明中說明的內容相同。

即，聚酯系熱收縮膜在DSC(Step1)中具有熔融峰時，優選該熔融峰溫度通常為超過164°C且為170°C以下的範圍內的值。

另外，第2發明的相當於熔融峰面積的熱量也可以與第1發明中說明的內容相同，即，由DSC測定的聚酯系熱收縮膜的相當於熔融峰面積的熱量通常優選為6~18mJ/mg的範圍內的值。

【0082】 (6) 熔融結束溫度與熔融開始溫度之差

第2發明的熔融結束溫度(Tm2)與熔融開始溫度(Tm1)之差即Tm2-Tm1也與第1發明中說明的內容同樣優選相當寬的溫度範圍。

即，優選由Tm2-Tm1表示的數值為35~55°C的範圍內的值，更優選為38~53°C的範圍內的值，進一步優選為41~51°C的範圍內的值。

【0083】 (7) 厚度

對於聚酯系熱收縮膜的厚度，在第2發明中也優選為與第1發明基本相同的數值範圍。

因此，上述聚酯系熱收縮膜的厚度通常優選為20~70 μm的範圍內的值，更優選為25~65 μm的範圍內的值，進一步優選為30~60 μm的範圍內的值。

【0084】 4.添加劑

第2發明中也與第1發明同樣地可以在聚酯系熱收縮膜中根據需要配合抗氧化劑、耐候穩定劑、抗靜電劑、防霧劑、金屬皂、蠟、防黴劑、抗菌劑、成核劑、阻燃劑、無機系增滑劑等添加劑，還可以在發明的目的的範圍內配合規定量結晶性聚酯。

【0085】 5.聚酯系熱收縮膜

第2發明的聚酯系熱收縮膜在不損害本發明的目的等的範圍內可以與第1發明同樣地優選根據需要設置用於賦予各種功能的功能層，例如用於賦予表面光滑性、耐污染性、耐久性等的塗層、轉印層、用於賦予設計性的印刷層等。

【0086】 [第3實施方式]

第3實施方式是第1實施方式和第2實施方式的聚酯系熱收縮膜的製造方法。

【0087】 1.原材料的準備和混合工序

作為原材料，準備非晶性聚酯樹脂、結晶性聚酯樹脂、橡膠系樹脂、抗靜電劑、防水解劑等主劑和添加劑。

在上述準備時，優選對成為主成分的非晶性聚酯樹脂，預先在規定溫度（一般為 $T_g - 10^\circ\text{C}$ ）加熱規定時間（一般為3~10小時），預先乾燥成絕對乾燥狀態。

接著，優選稱量準備好的非晶性聚酯樹脂、結晶性聚酯樹脂等投入到攪拌容器內，使用攪拌裝置混合攪拌至於均勻。

【0088】 2.坯料片的製作工序

接著，典型的是優選利用擠出成型（T-模法）或者吹脹法、澆鑄成型法進行，製作規定厚度的坯料片。

更具體而言，例如，在擠出溫度 245°C 的條件下利用擠出機進行擠出成型，能夠得到規定厚度（通常為 $200 \sim 300 \mu\text{m}$ ）的坯料片。

【0089】 3.聚酯系熱收縮膜的製作

接著，對得到的坯料片使用熱收縮膜製造裝置（拉幅機）一邊在輥上、輥間移動一邊加熱擠壓，製作聚酯系熱收縮膜。

其中，作為用於體現上述收縮性的拉伸處理方法，已知有吹脹法、輥拉伸法、拉幅機拉伸法以及它們的組合。

而且，由於生產率更良好，所以更優選由澆鑄成型法得到的片成型以及輥拉伸與拉幅機拉伸的組合。

【0090】 即，優選通過一邊以規定的拉伸溫度、拉伸倍率將膜寬度基本上

擴大一邊加熱擠壓，一邊在規定方向拉伸，使構成聚酯系熱收縮膜的聚酯分子結晶化為規定形狀。

而且，在該狀態下使其固化，能夠製作作為裝飾、標籤等使用的熱收縮性的聚酯系熱收縮膜。

應予說明，通常優選利用T模法、吹脹法等製造坯料片後，將坯料片加熱到樹脂的玻璃化轉變溫度以上的溫度，在主拉伸方向（膜坯料的寬度方向，即，TD方向）拉伸為3~8倍，優選4~6倍左右。

【0091】 4. 聚酯系熱收縮膜的檢查工序

優選對製成的聚酯系熱收縮膜連續或者間斷地測定下述特性等，設置規定的檢查工序。

即，通過規定的檢查工序測定下述特性等，確認進入規定範圍內的值，能夠製成具有更均勻的收縮特性等的聚酯系熱收縮膜。

- 1) 聚酯系熱收縮膜的外觀的目視觀察檢查
- 2) 厚度波動測定
- 3) 拉伸強度測定 (ASTM D882)
- 4) 拉伸伸長率測定 (ASTM D882)
- 5) 表面光滑性檢查 (ASTM D1894)
- 6) 比重測定 (ASTM D792)
- 7) 還壓強度試驗 (TAPPI T882)
- 8) 撕裂強度測定 (ASTM D1922)
- 9) 由DSC得到的玻璃化轉變溫度、熔點以及相當於熔融峰面積的熱量等的測定

【0092】 [第4實施方式]

第4實施方式是第1實施方式和第2實施方式的聚酯系熱收縮膜的使用方法的實施方式。

因此，只要是至少公知的聚酯系熱收縮膜的使用方法均可使用。

【0093】 例如，實施聚酯系熱收縮膜的使用方法時，首先將聚酯系熱收縮膜切斷為適當的長度、寬度，並且形成長條筒狀物。

上述長條筒狀物的形成中，優選使用四氫呋喃、1,3-二氧戊環、二甲苯等溶劑及其混合物將膜溶解／黏接。

接著，將該長條筒狀物供給於自動標籤安裝裝置（SHRINK LABELERS，收縮膜套標機），進一步切斷為需要的長度。

接著，外嵌於PET瓶等。

【0094】 接著，作為外嵌於PET瓶等的聚酯系熱收縮膜的加熱處理，使其在熱風隧道、蒸汽隧道等收縮隧道的內部通過。

而且，通過上述收縮隧道中具備的紅外線等的輻射熱、從周圍吹送加熱蒸氣，從而均勻加熱聚酯系熱收縮膜而使其熱收縮。

因此，能夠密合於PET瓶等的外表面，迅速得到帶標籤的容器。

實施例

【0095】 以下，基於實施例對本發明進行詳細說明。其中，只要沒有特殊原因，本發明的權利範圍不因實施例的記載而縮小。

【0096】 另外，實施例中使用的非晶性聚酯樹脂、結晶性聚酯樹脂以及添加劑如下。

應予說明，非晶性聚酯樹脂一欄記載的固有黏度（IV值）是在苯酚／1,1,2,2-四氯乙烷（重量比＝1／1）的混合溶劑中於溫度30℃使用烏氏黏度計測定的。

【0097】 （PETG1）

由二羧酸即對苯二甲酸100莫耳％、1,4-環己烷二甲醇、乙二醇以及二乙二醇得到的第1聚酯樹脂（Eastman Chemical公司製，商品名“Embrace LV”，玻璃化轉變溫度（T_g）：68.2℃，固有黏度（IV值）：0.7，密度：1.30g/cm³）

更具體而言，作為PETG1即Embrace LV的配合成分的比率，對苯二甲酸：100莫耳％、乙二醇：63莫耳％、二乙二醇：13莫耳％、1,4-環己烷二甲醇：24莫耳％。

應予說明，發現將製作PETG1時使用的第1多元醇的整體量設為100莫耳％時，只要1,4-環己烷二甲醇的含量為20～35莫耳％、乙二醇為50～65莫耳％且二乙二醇為5～20莫耳％的範圍內，使其在規定範圍內，就可以變更。

【0098】 （PETG2）

由二羧酸即對苯二甲酸100莫耳％、二醇成分（乙二醇64.4莫耳％、2-甲基-1,3-丙二醇25.6莫耳％和二乙二醇10莫耳％）的合計量約100莫耳％得到的第2聚酯樹脂（Tainan Spinning Co.,LTD.公司製，商品名“MKD3”，玻璃化轉變溫度（T_g）：61.6℃，固有黏度（IV值）：0.7）

應予說明，發現將製作PETG2時使用的第2多元醇的整體量設為100莫耳％時，可以在2-甲基-1,3-丙二醇的含量為20～35莫耳％、乙二醇為50～65莫耳％且二乙二醇為5～20莫耳％的範圍內進行變更。

【0099】 （PETG3）

由1,4-環己烷二甲醇改性聚對苯二甲酸乙二醇酯構成的第3非晶性聚酯樹脂 (Eastman公司製, 商品名: EASTAR PETG6763, 二羧酸: 二羧酸100莫耳%、1,4-環己烷二甲醇相對於多元醇成分的整體量100莫耳%為20~50莫耳%, 乙二醇和二乙二醇的合計量: 50~80莫耳%, 玻璃化轉變溫度 (T_g): 83°C, 固有黏度 (IV值): 0.75)

應予說明, 發現製作PETG3時使用的第2多元醇的整體量設為100莫耳%時, 可以在上述的規定範圍內變更1,4-環己烷二甲醇、乙二醇、二乙二醇。

【0100】 (PVC膜)

氯乙烯樹脂 (Shintech公司製, 商品名“SE800”, K值: 60.6~62.0)

(添加劑 (Anti-Blocking Agent))

相對於聚對苯二甲酸乙二醇酯樹脂80品質份配合20品質份二氧化矽而成的二氧化矽母料 (Sukano公司製, 商品名“G dc S559-E”, 含有20重量%的二氧化矽品)

【0101】 [實施例1]

1. 聚酯系熱收縮膜的製作

作為非晶性聚酯樹脂, 準備在60°C (即, T_g-10°C的範圍) 乾燥6小時的PETG1和在50°C (即, T_g-10°C的範圍) 乾燥6小時的PETG2。

接著, 向攪拌容器內按準備好的PETG1和PETG2的配合比 (重量基準) 為60/40投入合計量1000g的PETG1和PETG2。

另外, 將非晶性聚酯樹脂的PETG1和PETG2的合計量設為100重量份時, 以1重量份的比例配合規定條件下乾燥的上述的Anti-Blocking Agent作為熱收縮膜的防黏劑, 製成熱收縮膜形成用原料。

【0102】 接著，在擠出溫度245°C的條件下利用擠出機將該熱收縮膜形成用原料進行擠出成型，得到厚度250 μ m的坯料片。

最後使用熱收縮膜製造裝置，由坯料片按預熱溫度110°C、拉伸溫度77°C、退火溫度83.5°C、拉伸倍率（MD方向：1.08倍，TD方向：5倍）製作厚度50 μ m、該厚度的波動小於5%的聚酯系熱收縮膜。

【0103】 2. 聚酯系熱收縮膜的評價

（1）熱收縮率

對得到的聚酯系熱收縮膜根據ASTM D2732-08測定熱收縮率。

即，切斷成沿主收縮方向（TD方向）的長度為100mm、沿非主收縮方向（MD方向）的長度為100mm的四邊形狀，將其作為測定試樣。

接著，在內部收容了以5°C刻度將溫度控制在60~100°C的熱水的恆溫槽中分別浸漬10秒，使其熱收縮。

接著，在各溫度下，由加熱處理前後的尺寸變化，按照下式（1）分別計算主收縮方向（TD方向）和非主收縮方向（MD方向）的熱收縮率（%）。

$$\text{【0104】 熱收縮率} = (100\text{mm} - \text{熱收縮後的膜的長度}) / 100\text{mm} \times 100 \quad (1)$$

【0105】 （2）熱收縮應力

對得到的聚酯系熱收縮膜按照ISO14616-1997測定熱收縮應力。

即，將得到的聚酯系熱收縮膜切斷成沿主收縮方向（TD方向）的長度為90mm、沿非主收縮方向（MD方向）的長度為15mm的長條形，將其作為試驗片。

接著，使用膜熱收縮試驗機（Labthink公司製，製品名“FST-02”）測定85°C的試驗片的收縮力（N/15mm）。

接著，將得到的收縮力除以厚度（50 μ m），作為85°C的熱收縮應力（MPa）。

【0106】 (3) DSC測定

對得到的聚酯系熱收縮膜使用DSC裝置（日立高新技術科學株式會社製，製品名“DSC7000X”）在規定條件下分別測定玻璃化轉變溫度、外推熔融開始溫度、熔點（熔融峰溫度）、外推熔融結束溫度、相當於熔融峰面積的熱量。

更具體而言，將聚酯系熱收縮膜的樣品在乾燥烘箱中於60°C乾燥6小時。

接著，將該樣品置於差示掃描量熱儀，在Step1（以升溫速度10°C/min從25°C升溫到280°C）中一度升溫到高溫區域。接著，在Step2（以降溫速度30°C/min從280°C降溫到25°C）中一度降溫到低溫區域。最後，在Step3（以升溫速度10°C/min從25°C升溫到280°C）中再次升溫到高溫區域。接著，由Step1中得到的DSC曲線分別測定外推熔融開始溫度、熔點（熔融峰溫度）、外推熔融結束溫度以及相當於熔融峰面積的熱量，由Step3中得到的DSC曲線測定玻璃化轉變溫度。

【0107】 [實施例2~3]

實施例2~3中，如表1所示，分別研究PETG1和PETG2的配合比（重量基準）的影響。

即，實施例2中將PETG1/PETG2的配合比改變為40/60，實施例3中將PETG1/PETG2的配合比改變為50/50，分別製作聚酯系熱收縮膜，除此以外，與實施例1同樣地評價各溫度下的熱收縮率、85°C的熱收縮應力、熔點以及相當於熔融峰面積的熱量等。將得到的結果示於表2。

【0108】 [實施例4~5]

實施例4~5中，如表1所示，使用PETG1和PETG3的混合物（重量混合比：80/20）代替實施例2~3的PETG1，除此以外，與實施例1同樣地製作聚酯系熱收

縮膜，評價各溫度下的熱收縮率、85°C的熱收縮應力、熔點以及相當於熔融峰面積的熱量等。將得到的結果示於表2。

【0109】 [實施例6~7]

實施例6~7中，如表1所示，研究製作聚酯系熱收縮膜後的規定的老化處理的影響。

即，實施例6中，製作與實施例1同樣配合的聚酯系熱收縮膜，實施例7中，製作與實施例2同樣配合的聚酯系熱收縮膜。

接著，將這些熱收縮膜一度切成800mm×800mm的尺寸，在23°C、50%RH的氣氛下、60天的環境條件下進一步實施老化處理，除此以外，與實施例1和2同樣地評價各溫度下的熱收縮率、85°C的熱收縮應力等。將得到的結果示於表2。

【0110】 [比較例1~2]

比較例1~2中，如表1所示，分別將PETG1和PETG2的配合比（重量基準）改變為100/0（比較例1）和81/19（比較例2），除此以外，與實施例1同樣地製作各種聚酯系熱收縮膜，評價各溫度下的熱收縮率、85°C的熱收縮應力、熔點以及相當於熔融峰面積的熱量等。將得到的結果示於表2。

【0111】 [比較例3]

比較例3中，如表1所示，使用聚氯乙烯樹脂製作聚氯乙烯系熱收縮膜，除此以外，與實施例1同樣地評價各溫度下的熱收縮率、85°C的熱收縮應力等。將得到的結果示於表2。

【0112】 [比較例4]

比較例4中，如表1所示，研究製作聚酯系熱收縮膜後的規定的老化處理的影響。

即，比較例4中，製作與比較例2的聚酯系熱收縮膜相同的膜後，將該膜一度切成800mm×800mm的尺寸，在23℃、50%RH的氣氛下、60天的環境條件下進一步實施老化處理，與比較例2同樣地評價各溫度下的熱收縮率、85℃的熱收縮應力等。將得到的結果示於表2。

【0113】 [表1]

	配合量					老化處理
	PETG1 (重量份)	PETG2 (重量份)	PETG3 (重量份)	PVC (重量份)	添加劑 (重量份)	
實施例1	60	40			1	無
實施例2	40	60			1	無
實施例3	50	50			1	無
實施例4	32	60	8		1	無
實施例5	40	50	10		1	無
實施例6	60	40			1	有
實施例7	40	60			1	有
比較例1	100				1	無
比較例2	81	19			1	無
比較例3				100		無
比較例4	81	19			1	有

【0114】 [表2]

		實施 例1	實施 例2	實施 例3	實施 例4	實施 例5	實施 例6	實施 例7	比較 例1	比較 例2	比較 例3	比較 例4
MD方向的 熱收縮率 (%)	60°C	0	-1	0	-1	0	0	0	0	0	0	0
	65°C	0	-2	-1	-1	0	0	0	3	1	1	0
	70°C	-2	-5	-3	-4	-2	-3	-6	0	-1	3	-1
	75°C	-4	-7	-6	-6	-5	-4	-6	-4	-3	3	-3
	80°C	-4	-5	-5	-6	-6	-3	-3	-4	-3	4	-3
	85°C	-1	-3	-2	-4	-3	-1	-4	-1	0	4	-2
	90°C	2	1	1	-1	0	2	-2	1	2	5	3
	95°C	4	4	4	2	3	4	0	4	6	5	4
	100°C	4	2	3	1	3	4	1	4	5	5	5
TD方向的 熱收縮率 (%)	60°C	2	6	4	7	3	0	0	1	2	3	0
	65°C	15	23	19	23	19	0	0	11	12	9	0
	70°C	32	37	34	36	35	31	33	27	31	26	25
	75°C	46	49	48	50	48	46	46	46	46	42	42
	80°C	54	57	56	56	57	54	55	58	56	50	55
	85°C	65	64	65	63	64	64	61	69	67	56	65
	90°C	72	70	71	68	69	71	68	75	73	58	72
	95°C	76	74	75	72	72	75	72	78	77	59	76
	100°C	76	74	75	72	72	76	72	78	76	61	76
熱收縮力 (N/15mm)		4.6	3.5	4.1	3.5	4	4.5	3.5	5.2	5.1	4.3	5.2
熱收縮應力 (MPa)		6.1	4.7	5.4	4.6	5.3	5.9	4.7	6.9	6.8	5.7	6.9
熔融峰溫度 (°C)		165	166	165.5	167	166	165	166	164	164	-	163.5
相當於熔融峰 面積的熱量 (mJ/mg)		10.6	12.9	11.7	13.5	12.5	10.5	13	12.8	10.6	-	10.5
玻璃化轉變溫度 (°C)		66.5	65.3	65.7	66	66.8	66.6	65.2	69.6	67.4	87	67.4

產業上的可利用性

【0115】 根據本發明（第1發明），能夠提供由作為多元羧酸與多元醇的反應產物的多種非晶質聚酯樹脂的混合樹脂得到的、熱收縮應力為規定的值以下的聚酯系熱收縮膜。

更具體而言，混合樹脂包含使用具有脂環式結構的第2多元醇而成的第1聚酯樹脂和使用不具有脂環式結構的第2多元醇而成的第2聚酯樹脂。

而且，通過這樣構成，即便得到的聚酯熱收縮性膜以聚酯樹脂為主成分，也能夠顯示與氯乙烯樹脂膜同等的低收縮應力。

【0116】 另外，根據本發明（第2發明），能夠提供由作為多元羧酸與多元醇的反應產物的單一的非晶質聚酯樹脂構成的、熱收縮應力小於規定值的聚酯系熱收縮膜，該多元醇為具有脂環式結構的第1多元醇和不具有脂環式結構的第2多元醇的混合物。

而且，通過這樣構成，儘管得到的聚酯熱收縮性膜的聚酯樹脂為主成分，也能夠顯示與氯乙烯樹脂膜同等的低收縮應力。

【0117】 因此，本發明（第1發明和第2發明）的熱收縮性聚酯膜能夠應對PET瓶的厚度等減小。

即，即便因PET瓶的厚度的減小等而PET瓶整體的剛性低的情況下，也能夠有效地防止因該低剛性和熱收縮性膜的收縮引起的PET瓶破損等。

而且，本發明的聚酯系熱收縮性膜的耐老化性優異，即便在規定的條件下長期保存，也能夠減少熱收縮率、熱收縮應力等物性的變化。

此外，本發明與熱收縮性聚氯乙烯膜相比，焚燒時不產生二噁英，事實上能夠省略增塑劑的添加，因此產生環境問題的風險小，而且，還具有回收容易的優點。

進一步，根據本發明的聚酯系熱收縮膜，無論薄壁還是厚壁，甚至是複雜形狀，也便於使用，能夠適用於各種PET瓶等，作為結果，能夠顯著提高通用性，其產業上的可利用性極高。

【符號說明】

【0118】

10：聚酯系熱收縮膜

10a：其他樹脂層 1

10b：其他樹脂層 2

10c：收縮率調整層

【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種聚酯系熱收縮膜，其特徵在於，是由多種非晶性聚酯樹脂的混合樹脂得到的聚酯系熱收縮膜，

所述混合樹脂所包含的所述非晶性聚酯樹脂全部都是多元羧酸與多元醇的反應產物，

所述混合樹脂包含使用具有脂環式結構的第1多元醇而成的第1非晶性聚酯樹脂和使用不具有脂環式結構的第2多元醇而成的第2非晶性聚酯樹脂，

並且，所述聚酯系熱收縮膜在85°C測定的熱收縮應力小於6.8MPa。

【請求項2】 如請求項1所述的聚酯系熱收縮膜，其中，所述第1多元醇至少包含1,4-環己烷二甲醇，所述第2多元醇至少包含2-甲基-1,3-丙二醇。

【請求項3】 如請求項1所述的聚酯系熱收縮膜，其中，所述第1聚酯樹脂與所述第2聚酯樹脂的混合比以重量基準計為20/80~80/20的範圍內的值。

【請求項4】 如請求項1所述的聚酯系熱收縮膜，其中，所述第1聚酯樹脂的玻璃化轉變溫度高於所述第2聚酯樹脂的玻璃化轉變溫度，並且所述第1聚酯樹脂的玻璃化轉變溫度為60~90°C的範圍內的值，所述第2聚酯樹脂的玻璃化轉變溫度為50~80°C的範圍內的值，

並且，DSC測定中，在63~70°C的範圍內具有對應於一個玻璃化轉變溫度的基線偏移。

【請求項5】 如請求項1所述的聚酯系熱收縮膜，其中，所述第1聚酯樹脂的固有黏度為0.65~0.85dL/g的範圍內的值，所述第2聚酯樹脂的固有黏度為0.65~0.85dL/g的範圍內的值，並且所述第1聚酯樹脂的固有黏度與所述第2聚酯樹脂的固有黏度之差為±0.2dL/g以下的值。

【請求項6】 如請求項1所述的聚酯系熱收縮膜，其中，在70°C測定的主收縮方向的熱收縮率為25~40%的範圍內的值，在85°C測定的熱收縮率為55~75%的範圍內的值。

【請求項7】 如請求項1所述的聚酯系熱收縮膜，其中，將在23°C、50%RH的氣氛下在放置60天前後浸漬於65°C的熱水時的主收縮方向的熱收縮率設為A1和A2時，由A1-A2表示的數值為13~25%的範圍內的值，A1和A2的單位是%。

【請求項8】 如請求項1所述的聚酯系熱收縮膜，其中，將在23°C、50%RH的氣氛下放置60天前後的浸漬於85°C的熱水時的主收縮方向的熱收縮率設為B1和B2時，由B1-B2表示的數值為0~5%的範圍內的值，B1和B2的單位是%。

【請求項9】 如請求項1所述的聚酯系熱收縮膜，其中，所述聚酯系熱收縮膜在由DSC測定時顯示熔融峰，該熔融峰溫度為超過164°C且為170°C以下的範圍內的值，並且相當於熔融峰面積的熱量為6~18mJ/mg的範圍內的值。

【請求項10】 一種聚酯系熱收縮膜，其特徵在於，是由單一的非晶性聚酯樹脂得到的聚酯系熱收縮膜，所述單一的非晶性聚酯樹脂是多元羧酸與多元醇的反應產物，

所述多元醇為具有脂環式結構的第1多元醇和不具有脂環式結構的第2多元醇的混合物，

並且，所述聚酯系熱收縮膜在85°C測定的熱收縮應力為小於6.8MPa的值。

【請求項11】 如請求項10所述的聚酯系熱收縮膜，其中，所述第1多元醇至少包含1,4-環己烷二甲醇，所述第2多元醇至少包含2-甲基-1,3-丙二醇。

【請求項12】 如請求項10所述的聚酯系熱收縮膜，其中，將所述多元醇的整體量設為100重量％時，所述第1多元醇和所述第2多元醇的合計配合量為15～40重量％的範圍內的值。

【請求項13】 如請求項10所述的聚酯系熱收縮膜，其中，所述第1多元醇／所述第2多元醇的混合比以重量基準計為10／90～90／10的範圍內的值。

【請求項14】 如請求項10所述的聚酯系熱收縮膜，其中，DSC測定中，在63～70℃的範圍內具有對應於一個玻璃化轉變溫度的基線偏移。

【請求項15】 如請求項10所述的聚酯系熱收縮膜，其中，在70℃測定的主收縮方向的熱收縮率為25～40％的範圍內的值，在85℃測定的熱收縮率為55～75％的範圍內的值。

【請求項16】 如請求項10所述的聚酯系熱收縮膜，其中，將23℃、50％RH的氣氛下放置60天前後浸漬於65℃的熱水時的主收縮方向的熱收縮率設為A1和A2時，由A1－A2表示的數值為13～25％的範圍內的值，A1和A2的單位是％。

【請求項17】 如請求項10所述的聚酯系熱收縮膜，其中，將在23℃ 50％RH的氣氛下放置60天前後的浸漬於85℃的熱水時的主收縮方向的熱收縮率設為B1和B2時，由B1－B2表示的數值為0～5％的範圍內的值，B1和B2的單位是％。

【請求項18】 如請求項10所述的聚酯系熱收縮膜，其中，所述聚酯系熱收縮膜在由DSC測定時顯示熔融峰，該熔融峰溫度為超過164℃且為170℃以下的範圍內的值，並且相當於熔融峰面積的熱量為6～18mJ／mg的範圍內的值。

【發明圖式】

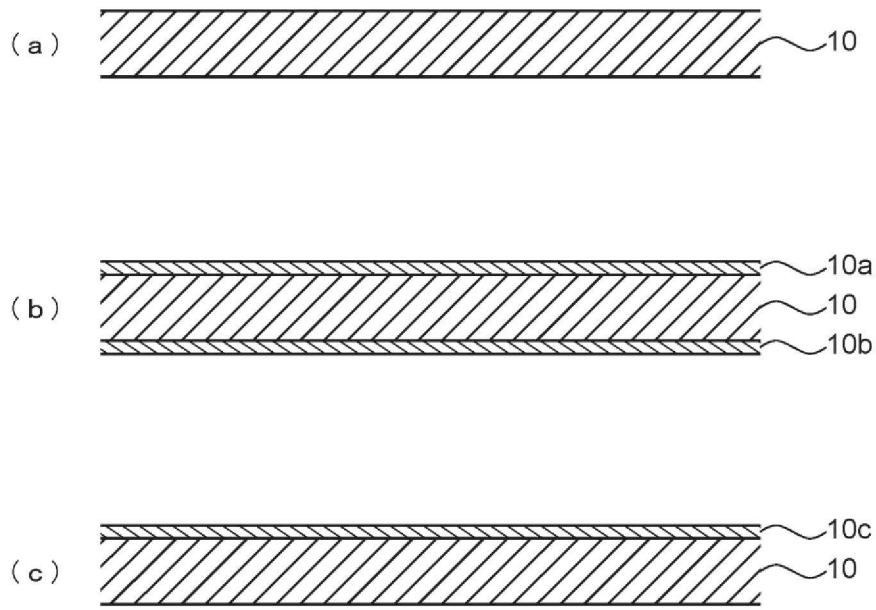
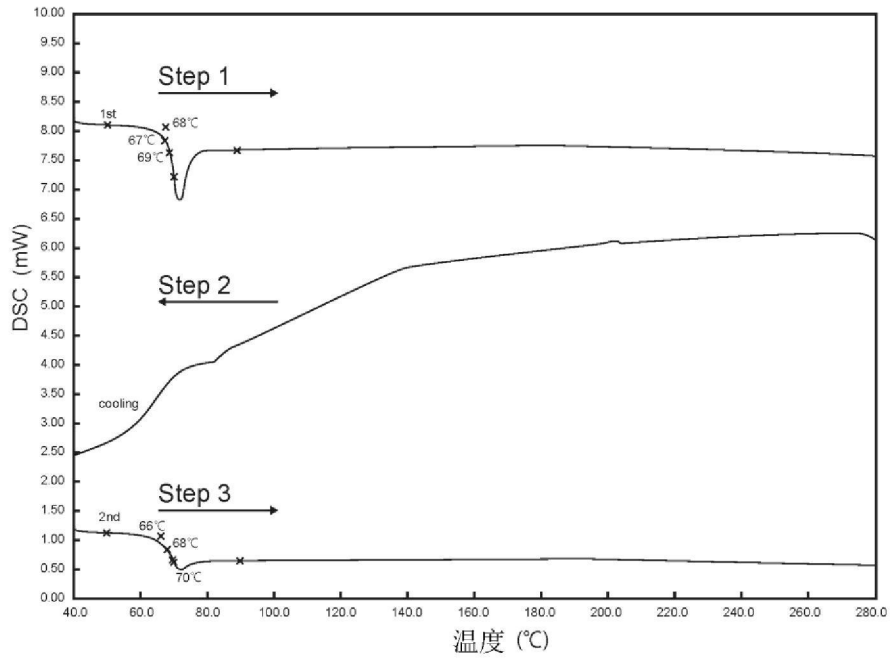


圖 1

(a)



(b)

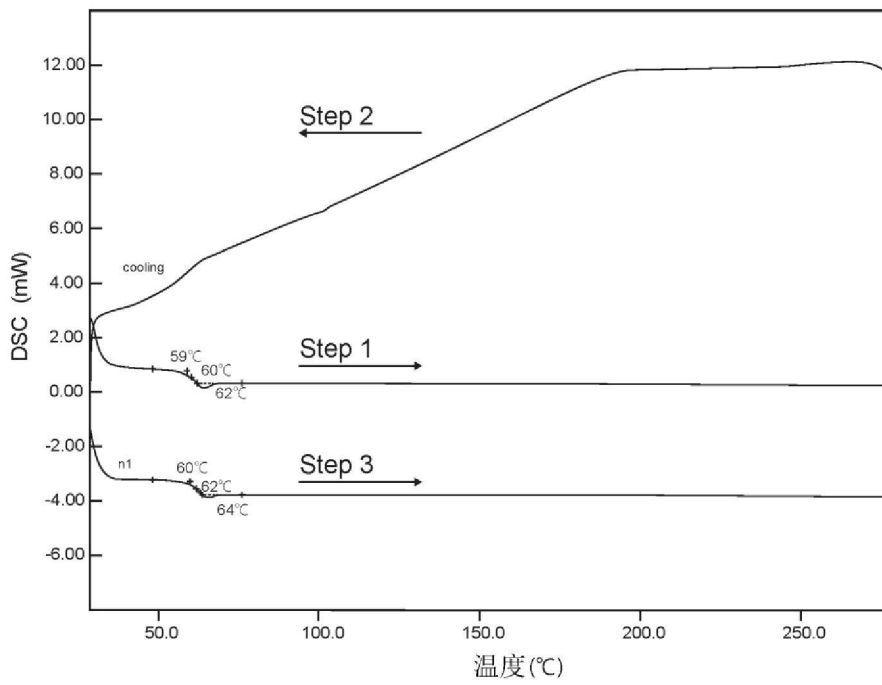


圖 2

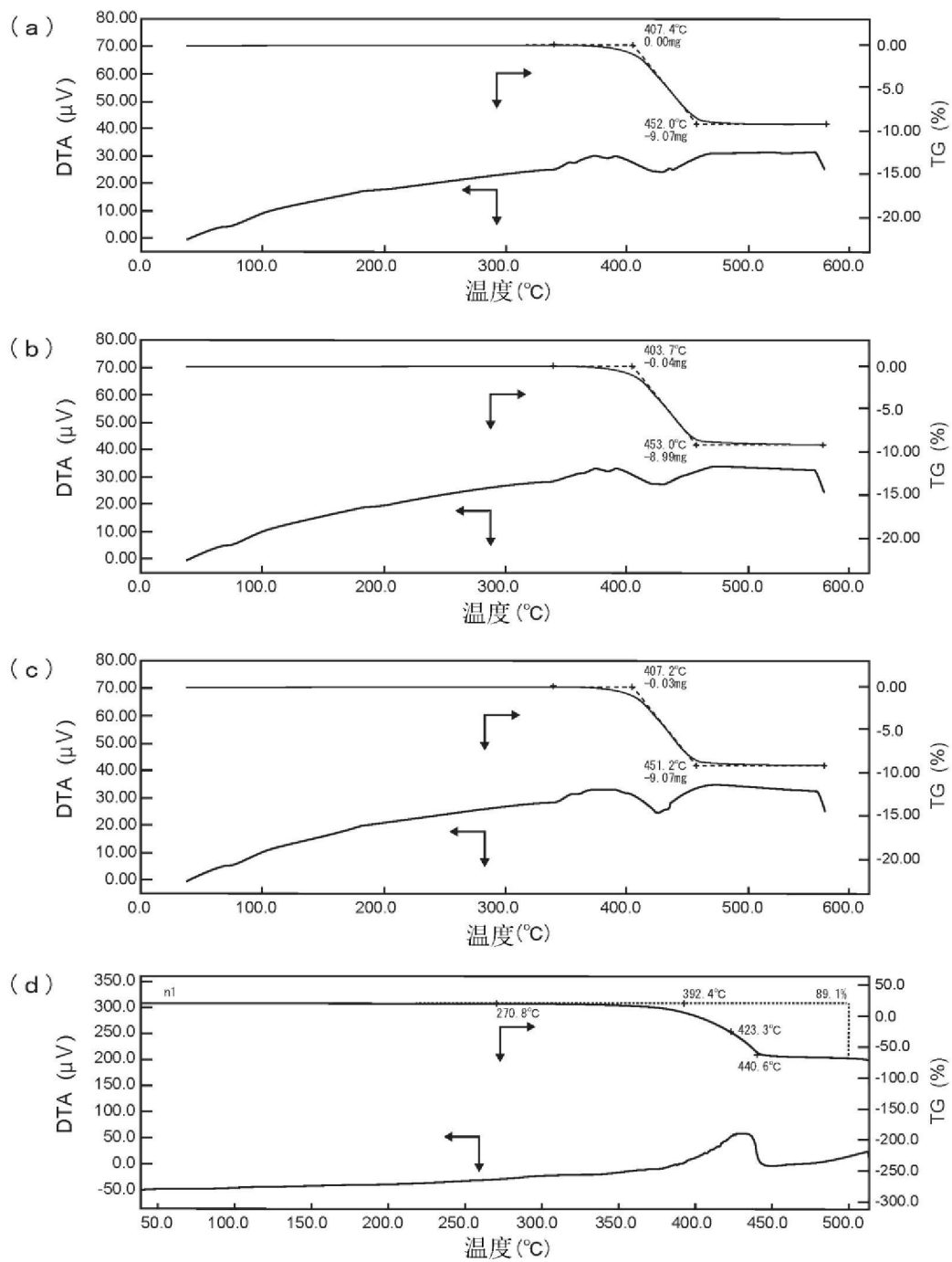


圖 3

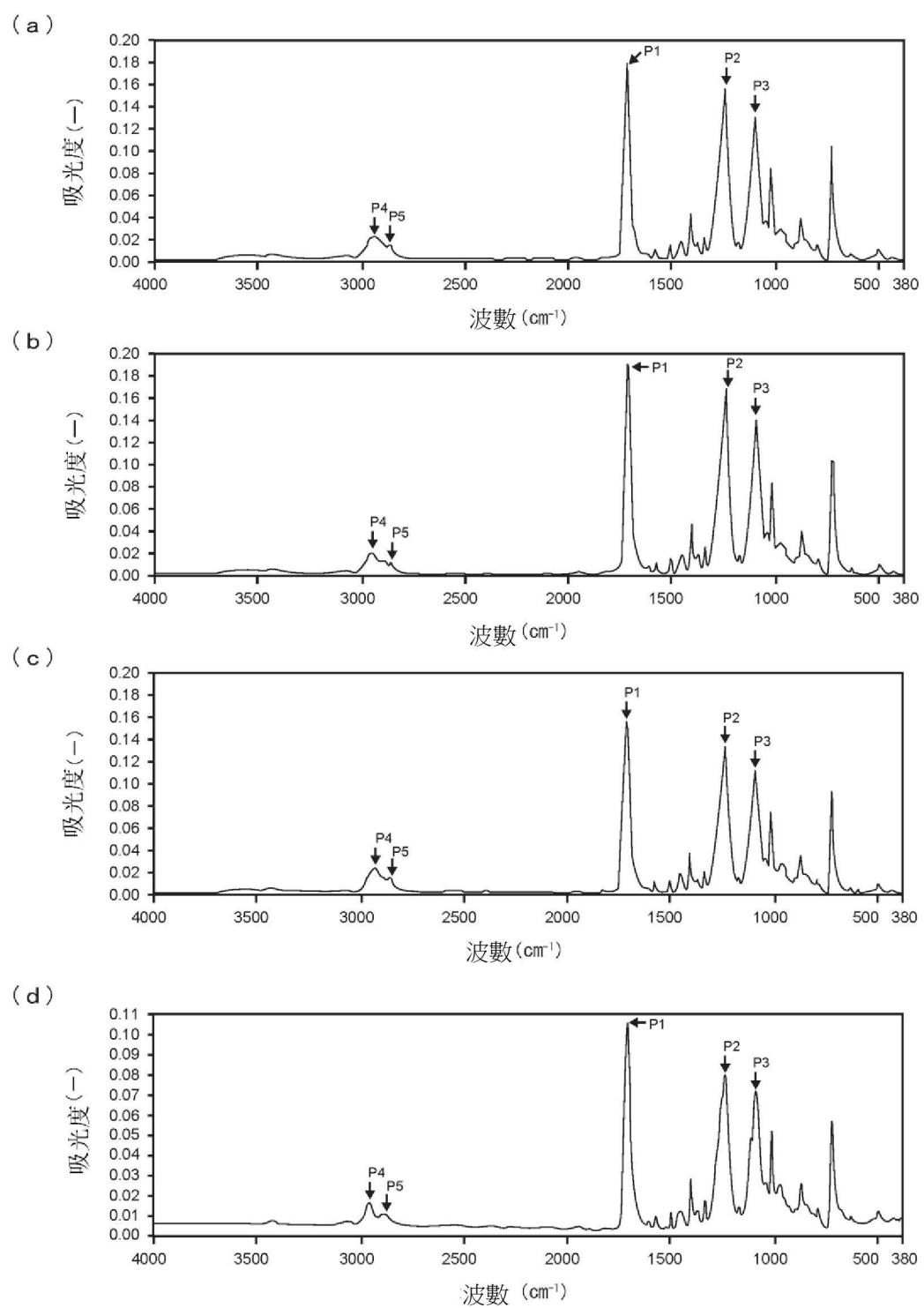


圖 4

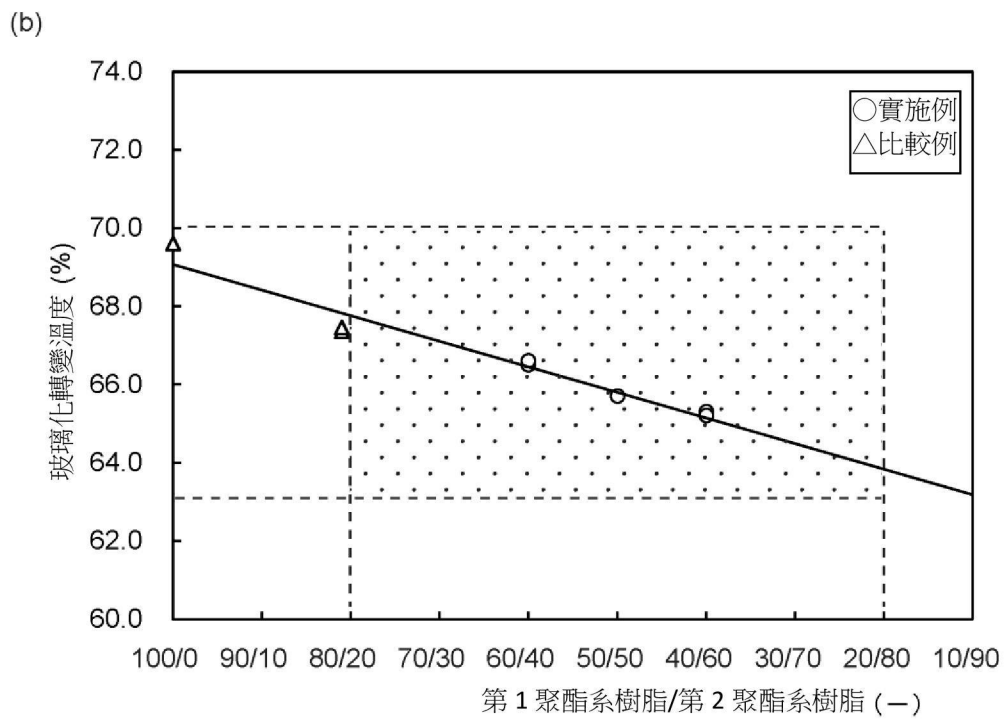
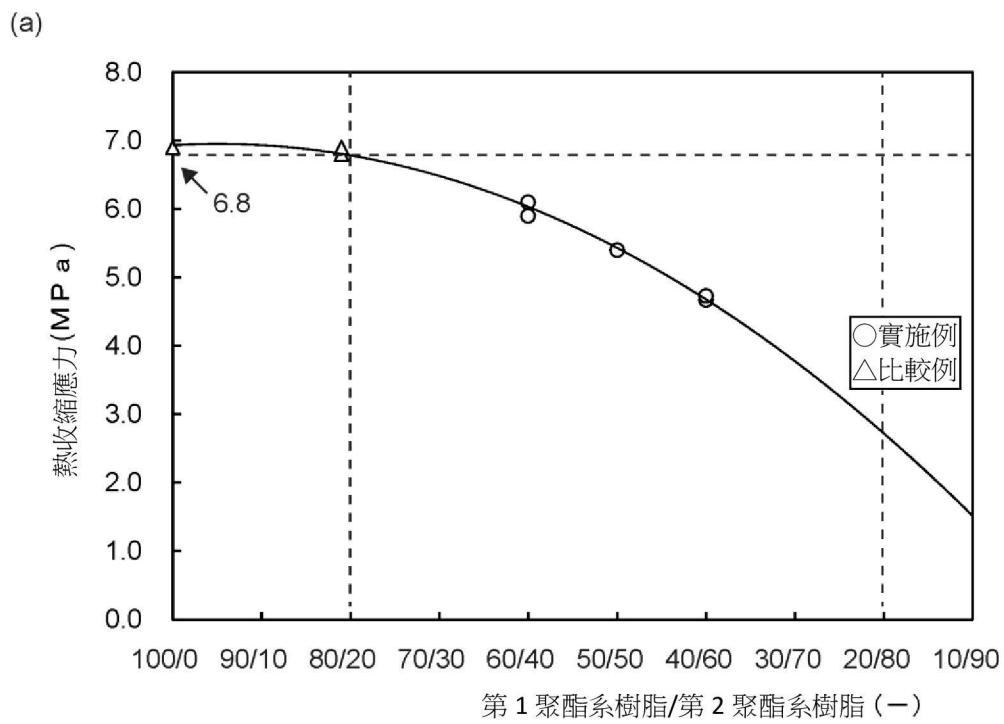


圖 5

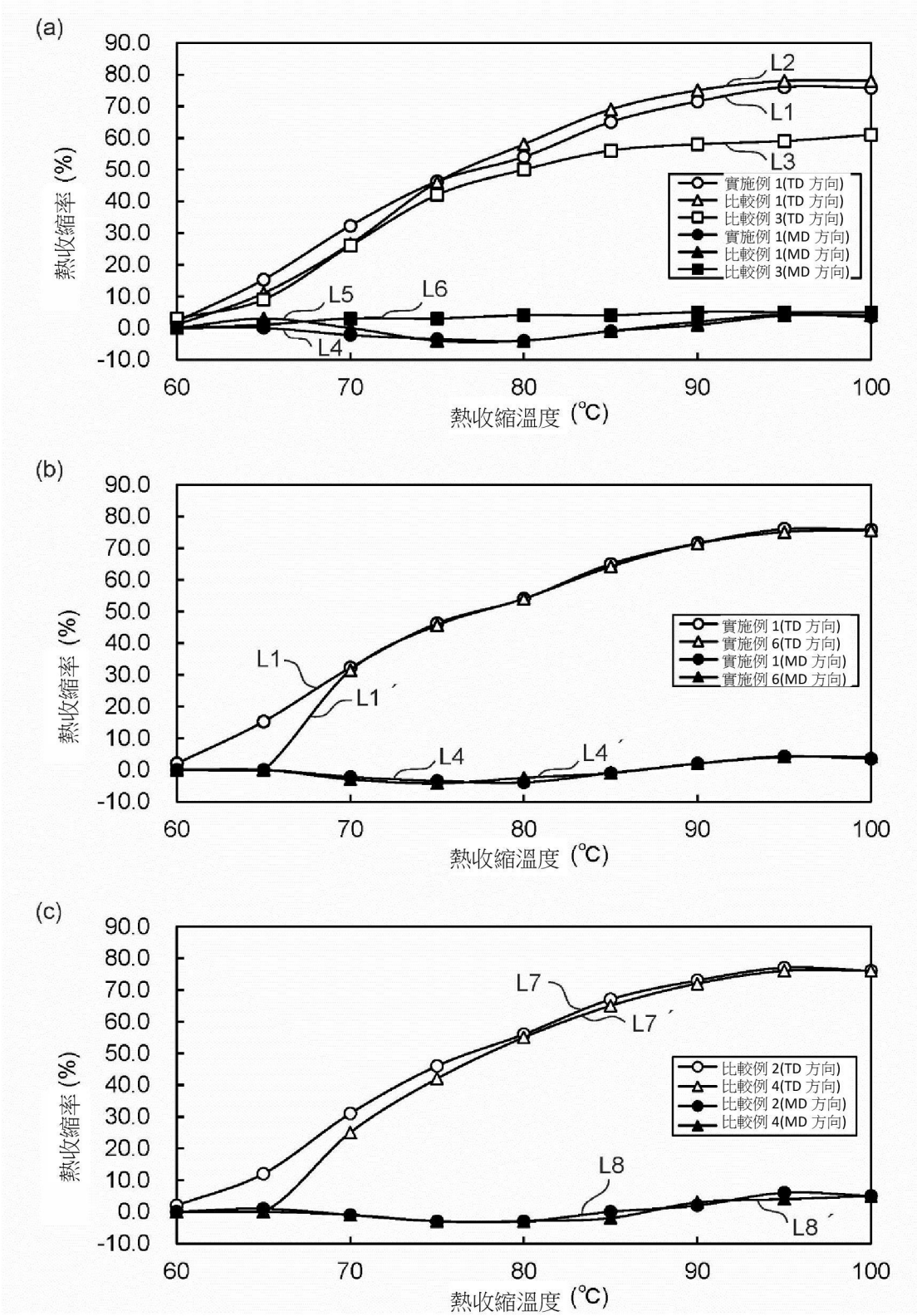


圖 6

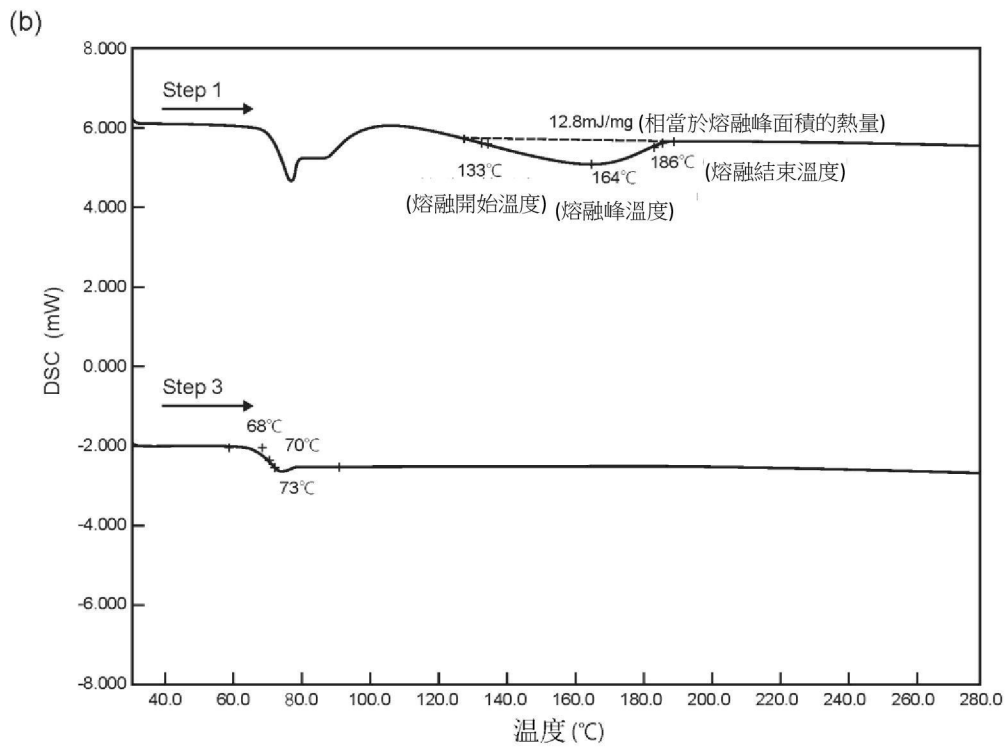
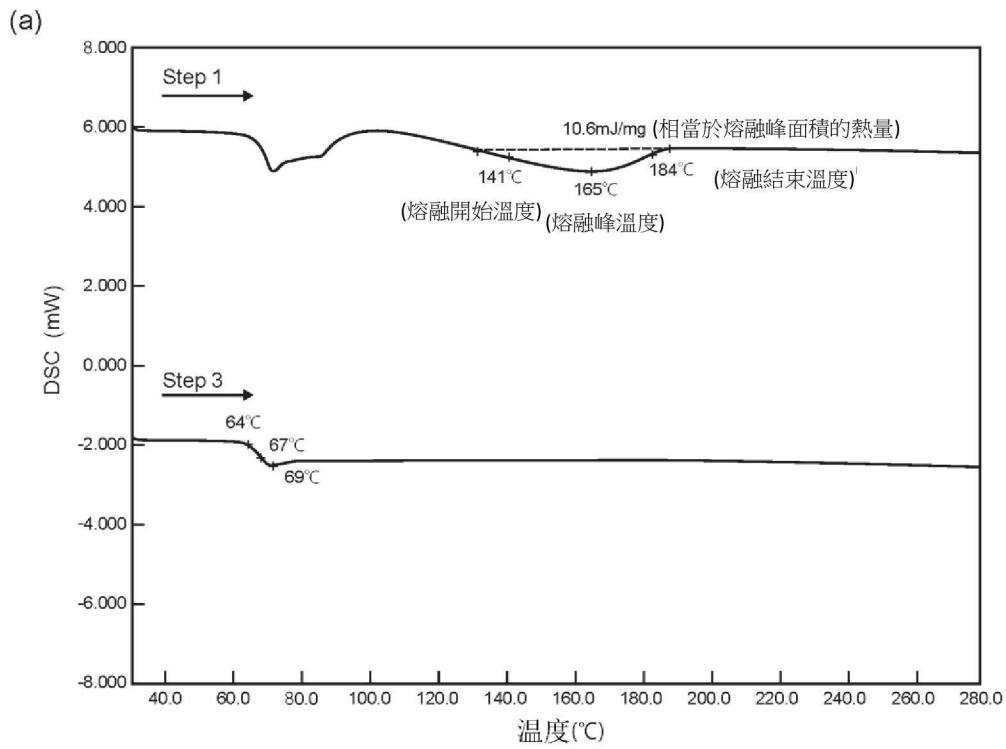


圖 7

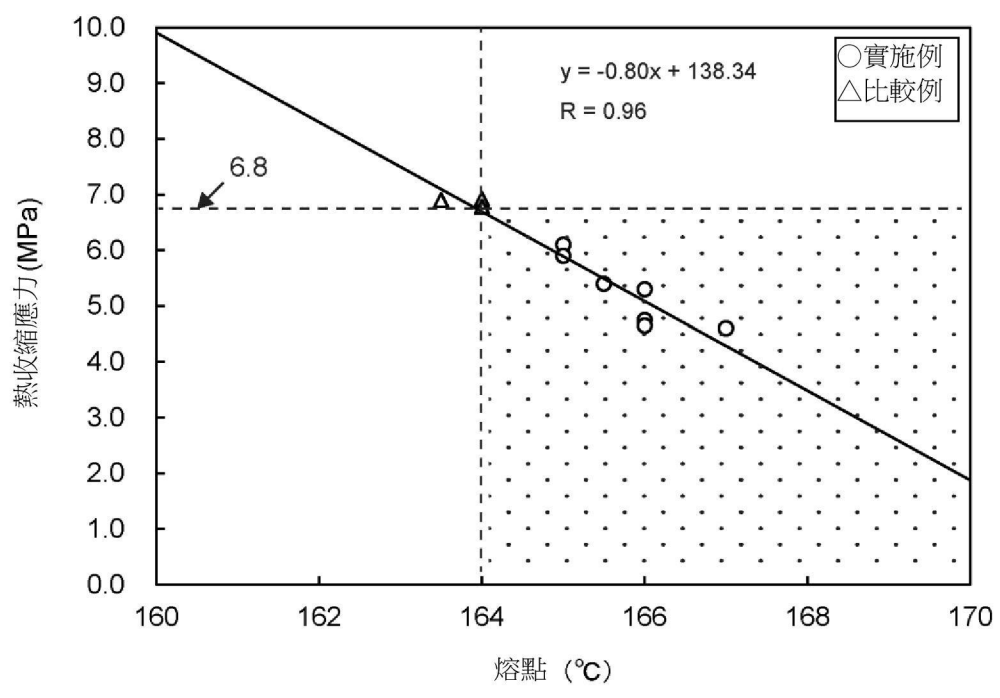


圖 8