

# 發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：96125334

※申請日期：96.7.12

※IPC 分類：B32B 27/08 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

熱收縮性多層膜以及熱收縮性標籤

A/30 (2006.01)

A/36 (2006.01)

二、申請人：(共 2 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

1. 郡是股份有限公司 / Gunze Limited
2. 三菱化學股份有限公司 / Mitsubishi Chemical Corporation

代表人：(中文/英文)

1. 平田 弘
2. 小林 喜光

住居所或營業所地址：(中文/英文)

1. 日本京都府綾部市青野町膳所 1 番地  
1, Zeze, Aono-cho, Ayabe-shi, Kyoto 623-8511 JAPAN
2. 日本東京都港區芝四丁目 14 番 1 號  
14-1, Shiba 4-chome, Minato-ku, Tokyo 108-0014 JAPAN

國 籍：(中文/英文)

1. 2. 日本 / JAPAN

三、發明人：(共 4 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 丸市 直之 / MARUICHI, NAOYUKI
2. 野崎 孝典 / NOZAKI, TAKANORI
3. 森川 陽 / MORIKAWA, AKIRA
4. 中川 淳 / NAKAGAWA, ATSUSHI

國 籍：(中文/英文)

1. ~4. 日本 / JAPAN

**四、聲明事項：**

主張專利法第二十二條第二項  第一款或  第二款規定之事實，  
其事實發生日期為： 年 月 日。

申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 日本、2006.07.12、JP2006-192188

2. 日本、2006.08.11、JP2006-220200

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

主張專利法第三十條生物材料：

須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

## 九、發明說明：

### 【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種熱收縮性多層膜，其作為容器之熱收縮性標籤使用時，於裝設時不會產生層間剝離，耐熱性、耐油性、騎縫線的切割性、外觀皆優異，並且可防止印刷製程後之層間強度降低，又，本發明係關於一種將該熱收縮性多層膜作為基膜之熱收縮性標籤。

### 【先前技術】

近年來，於寶特瓶或金屬罐等容器，大多皆裝設有於熱收縮性樹脂膜所構成之基膜施以印刷等之熱收縮性標籤。

如此之熱收縮性標籤，由於低溫收縮性優異而以聚苯乙烯系樹脂所構成者為主流。然而，聚苯乙烯系樹脂膜，由於耐熱性不足，而有例如於便利商店之保溫器(hot warmer)內加熱時當寶特瓶傾倒時收縮而標籤變形或破裂之問題。又，聚苯乙烯系樹脂膜，由於耐溶劑性不足，故當用於含油分物品之包裝時，亦會有因油分的附著而收縮、溶解的問題。

另一方面，亦曾有人嘗試取代聚苯乙烯系樹脂膜，使用耐熱性及耐溶劑性優異之聚酯系膜作為熱收縮性標籤。然而，聚酯系膜低溫收縮性差，有容易因劇烈收縮而於裝設於容器時產生皺摺的問題。又，於熱收縮性標籤，為了容器的回收，大多設有容易地將熱收縮性標籤從使用後之容器剝下之用以剝下之騎縫線，但聚酯系膜騎縫線之切割

性差，而有無法容易地將熱收縮性標籤從容器剝下的問題。再者，聚酯系膜由於收縮應力大，作為熱飲料用標籤使用時，因販賣時之加熱，標籤會將瓶束緊，而使內容物的容量刻度線上升，而有從容器漏出的問題。

相對於此，於專利文獻 1 揭示一種硬質多層收縮性膜，其係於聚苯乙烯系樹脂所構成之中間層，透過烯烴系樹脂所構成之接著層，積層聚酯系樹脂所構成之外層所形成。又，於專利文獻 2 揭示一種熱收縮性標籤，其係於聚苯乙烯系樹脂所構成之中間層的兩側，積層有由特定單體構成之聚酯系樹脂所構成之外層，且其具備由中間層與外層不透過接著層而積層而成之基膜。再者，於專利文獻 3 揭示一種積層膜，其具有聚酯系樹脂所構成之表面層、苯乙烯系樹脂所構成之中間層及接著性樹脂所構成之接著層。該等多層膜所構成之熱收縮性標籤，藉由聚苯乙烯系樹脂所構成之中間層故低溫收縮性與騎縫線之切割性優異，並且，由於該中間層被覆有聚酯系樹脂所構成之外層，故耐溶劑性、耐熱性亦優異。

然而，若將該等熱收縮性標籤實際裝設於容器，專利文獻 1 所記載之硬質多層收縮性膜於裝設時會有中間層與外層剝離的情形，而專利文獻 2 所記載之熱收縮性標籤於裝設後製品的運送中當薄膜彼此摩擦時、或當以人類的指甲或物品刮搔時，於中間層與外層之間會產生剝離，是其問題。

又，當使用於飲用的 PET 瓶等時，為了與其他公司的

有區別性、或提昇顧客的印象，而以印刷進行標籤的裝飾，但於印刷製程所使用之印刷用油墨，通常皆含有有機溶劑，故於印刷、乾燥後之印刷面，會殘留微量的有機溶劑。因此，當使用專利文獻 3 所記載之熱收縮性膜時，由於殘留溶劑，會使外層與中間層的接著性受到影響，印刷製程後之外層與中間層的接著強度，會較印刷製程進行前顯著降低，是其新產生的問題。

因此，期盼一種熱收縮性多層膜，其作為容器之熱收縮性標籤使用時，裝設時不會產生外層與中間層的剝離，耐熱性、耐油性、騎縫線的切割性、外觀皆優異，並且，受印刷製程所使用之有機溶劑的影響小，印刷製程後亦具有充分的接著強度。

專利文獻 1：日本特開昭 61-41543 號公報。

專利文獻 2：日本特開 2002-351332 號公報。

專利文獻 3：日本特開 2006-15745 號公報。

#### 【發明內容】

本發明有鑑於上述現狀，目的在於提供一種熱收縮性多層膜，其作為容器之熱收縮性標籤使用時，於裝設時不會產生層間剝離，耐熱性、耐油性、騎縫線的切割性、外觀皆優異，並且可防止印刷製程後之層間強度的降低；又本發明之目的在於提供一種以該熱收縮性多層膜作為基膜之熱收縮性標籤。

本發明係一種熱收縮性多層膜，其係含聚酯系樹脂之外層與含聚苯乙烯系樹脂之中間層，透過含聚酯系彈性體

或變性聚酯性彈性體之接著層所積層而成。

本發明人等發現，將含聚苯乙烯系樹脂之中間層透過接著層積層有含聚酯系樹脂之外層的熱收縮性多層膜作為基膜之熱收縮性標籤中，藉由將上述中間層與外層透過含聚酯系彈性體或變性聚酯性彈性體之接著層做接著，可於不產生層間剝離之下安定地裝設。並發現，採用如此構成時，可抑制印刷製程後之層間強度的降低，從而完成了本發明。

本發明之熱收縮性多層膜係將含聚酯系樹脂之外層、與含聚苯乙烯系樹脂之中間層，透過含聚酯系彈性體或變性聚酯性彈性體之接著層所積層而成者。

上述聚酯系彈性體較佳為飽和聚酯系彈性體，特佳為含聚烷撐醚二醇區段(segment)之飽和聚酯系彈性體。

上述聚烷撐醚二醇區段之飽和聚酯系彈性體，例如，較佳為硬段之芳香族聚酯與軟段之聚烷撐醚二醇或與脂肪族聚酯所構成之嵌段共聚物。再者，具有聚烷撐醚二醇之聚酯聚醚嵌段共聚物作為軟段更佳。

上述聚酯聚醚嵌段共聚物，較佳為，將(i)碳原子數 2~12 之脂肪族及/或脂環族二醇、(ii)芳香族二羧酸及/或脂肪族二羧酸或其之烷基酯、與(iii)聚烷撐醚二醇作為原料，由酯化反應或酯交換反應所得之寡聚物進行縮聚所得者。

上述碳原子數 2~12 之脂肪族及/或脂環族二醇，例如，可使用一般作為聚酯之原料、特別是聚酯系彈性體之原料所使用者。具體而言，可舉例如乙二醇、丙二醇、1,3-丙

二醇、1,4-丁二醇、1,4-環己二醇、1,4-環己二甲醇等。該等之中較佳為 1,4-丁二醇或乙二醇，特佳為 1,4-丁二醇。該等二醇可單獨使用、亦可併用 2 種以上。

上述芳香族二羧酸，可使用一般作為聚酯之原料、特別是聚酯系彈性體之原料所使用者。具體而言，可舉例如對苯二甲酸、間苯二甲酸、苯二甲酸、2,6-萘二羧酸等。該等之中，較佳為對苯二甲酸或 2,6-萘二羧酸，特佳為對苯二甲酸。該等芳香族二羧酸可單獨使用、亦可併用 2 種以上。

上述芳香族二羧酸之烷基酯，可舉例如上述芳香族二羧酸之二甲酯或二乙酯等。其中，較佳為對苯二甲酸二甲酯及 2,6-二甲基萘二羧酸酯。

上述脂肪族二羧酸，以環己烷二羧酸等為佳，其烷基酯，以二甲基酯或二乙基酯等為佳。

又，除上述成分以外，亦可共聚合少量 3 官能之醇或三羧酸或其之酯，再者，亦可使用己二酸等脂肪族二羧酸或其之二烷基酯作為共聚成分。

上述聚烷撐醚二醇，可舉例如聚乙二醇、聚(1,2-及/或 1,3-丙撐醚)二醇、聚(四甲撐醚)二醇、聚(六甲撐醚)二醇等。

上述聚烷撐醚二醇之數量平均分子量之較佳下限為 400、較佳上限為 6000。藉由為 400 以上，可增高共聚物之嵌段性，而藉由為 6000 以下，不易引起系內之相分離、而容易發揮聚合物物性。更佳下限為 500、更佳上限為

4000，再更佳下限為 600、再更佳上限為 3000。又，於本說明書，數量平均分子量係指以凝膠滲透層析法(GPC)所測定者。又，上述 GPC 之校正，例如，可使用 POLYTETRAHYDROFURAN 校正（英國 POLYMER LABORATORIES 公司製）來進行。

上述聚酯系彈性體之市售品，可舉例如「普里馬羅伊」（三菱化學公司製）、「貝魯普雷」（東洋紡織公司製）、「亥都雷魯」（東麗·杜邦公司製）等。

當該聚酯系彈性體使用聚酯與聚烷撐醚二醇所構成之聚酯聚醚嵌段共聚物時，聚烷撐醚二醇成分的含量較佳下限為 5 重量%、較佳上限為 90 重量%。若為 5 重量%以上，可成為柔軟性及耐衝擊性優異者，若為 90 重量%以下，則可為硬度及機械強度優異者。更佳下限為 30 重量%、更佳上限為 80 重量%，再更佳下限為 55 重量%。

又，聚烷撐醚二醇成分的含量，可使用核磁共振光譜法（NMR），根據氫原子之化學位移與其之含量計算出。

上述變性聚酯系彈性體，係指使用變性劑使聚酯系彈性體變性者。

用以得到該變性聚酯系彈性體之變性反應，例如，可藉由使變性劑之  $\alpha, \beta$ -乙烯性不飽和羧酸與該聚酯系彈性體反應來進行。上述變性反應之際，以使用自由基產生劑為佳。於上述變性反應雖然主要是發生於聚酯系彈性體加成  $\alpha, \beta$ -乙烯性不飽和羧酸或其衍生物之接枝反應，但亦引起分解反應。其結果，變性聚酯系彈性體，分子量降低



而熔融黏度降低。

又，於上述變性反應，通常認為亦會產生酯交換反應等其他反應，而所得之反應物，一般而言會成為含未反應原料之組成物，而於此場合，所得之反應物中變性聚酯系彈性體的含有率較佳下限為 10 重量%、更佳下限為 30 重量%，而變性聚酯系彈性體的含有率以 100 重量%為更佳。

上述  $\alpha, \beta$ -乙烯性不飽和羧酸，可舉例如丙烯酸、馬來酸、富馬酸、四氫富馬酸、衣康酸、檸康酸、丁烯酸、異丁烯酸等不飽和羧酸；2-辛烯-1-基琥珀酸酐、2-十二烯-1-基琥珀酸酐、2-十八烯-1-基琥珀酸酐、馬來酸酐、2,3-二甲基馬來酸酐、溴馬來酸酐、二氯馬來酸酐、檸康酸酐、衣康酸酐、1-丁烯-3,4-二羧酸酐、1-環戊烯-1,2-二羧酸酐、1,2,3,6-四氫苯二甲酸酐、3,4,5,6-四氫苯二甲酸酐、外-3,6-環氧基-1,2,3,6-四氫富馬酸酐、5-降冰片烯-2,3-二羧酸酐、甲基-5-降冰片烯-2,3-二羧酸酐、內-雙環[2.2.2]辛-5-烯-2,3-二羧酸酐、內-雙環[2.2.2]辛-7-烯-2,3,5,6-四羧酸酐等不飽和羧酸酐。該等之中，由反應性高之觀點來看，以酸酐較佳。上述  $\alpha, \beta$ -乙烯性不飽和羧酸，可視欲變性之含聚烷撐醚二醇區段之共聚物及變性條件加以適當選擇，又，亦可併用 2 種以上。又，上述  $\alpha, \beta$ -乙烯性不飽和羧酸，亦可溶解於有機溶劑等來使用。

上述自由基產生劑，可舉例如過氧化三級丁基、過氧化異丙苯、2,5-二過氧化 2,5-二甲基己烷、2,5-二甲基-2,5-雙(三級丁基氧基)己烷、3,5,5-三甲基己醯過氧化物、三級

丁基過氧化苯甲酸酯、過氧化苯甲醯、過氧化物二異丙苯、1,3-雙(三級丁基過氧化異丙基)苯、二丁基過氧化物、過氧化甲乙酮、過氧化鉀、過氧化氫等有機及無機之過氧化物；2,2'-偶氮雙異丁腈、2,2'-偶氮雙(異丁基醯胺)二鹵化物、2,2'-偶氮雙[2-甲基-N-(2-羥基乙基)丙醯胺]、偶氮二-三級丁烷等偶氮化合物、二異丙苯等碳自由基產生劑等。

上述自由基產生劑，可視變性反應所使用之聚酯系彈性體的種類、 $\alpha, \beta$ -乙烯性不飽和羧酸的種類及變性條件加以適當選擇，又，亦可併用 2 種以上。再者，自由基產生劑，亦可溶解於有機溶劑等來使用。

上述  $\alpha, \beta$ -乙烯性不飽和羧酸之配合量的較佳下限，相對於聚酯系彈性體 100 重量份，為 0.01 重量份，較佳上限為 30.0 重量份。藉由為 0.01 重量份以上，可充分地進行變性反應，而藉由為 30.0 重量份以下，於經濟上有利。更佳下限為 0.05 重量份、更佳上限為 5.0 重量份，再更佳下限為 0.10 重量份、再更佳上限為 1.0 重量份。

上述自由基產生劑之配合量的較佳下限，相對於聚酯系彈性體 100 重量份，為 0.001 重量份，較佳上限為 3.00 重量份。藉由為 0.001 重量份以上，可容易引起變性反應，藉由為 3.00 重量份以下，不易因變性時之低分子量化（黏度降低）而引起材料的強度降低。

較佳下限為 0.005 重量份、更佳上限為 0.50 重量份，再更佳下限為 0.010 重量份、再更佳上限為 0.20 重量份，特佳上限為 0.10 重量份。

用以製得上述變性聚酯系彈性體之變性反應，可使用熔融混練反應法、溶液反應法、懸浮分散反應等周知之反應方法，但通常由廉價之觀點來看，以熔融混練反應法為佳。

上述熔融混練反應法之方法，係將上述各成分以既定之配合比均勻混合後，進行熔融混練。各成分的混合，可使用亨謝爾混合機、帶式(ribbon)摻合機、V型摻合機等，於熔融混練，可使用班伯里混合機、捏合機、輥、單軸或雙軸等多軸混練擠製機等。

進行上述熔融混練時之混練溫度的較佳下限為 100°C，較佳上限為 300°C。藉由於上述範圍內，可防止樹脂之熱劣化。更佳下限為 120°C、更佳上限為 280°C，再更佳下限為 150°C、再更佳上限為 250°C。

於上述變性聚酯系彈性體，亦可共存有天然橡膠、合成橡膠（例如，聚異戊二烯橡膠）等橡膠成分及加工處理油（橡膠軟化油）等軟化劑。藉由使該軟化劑共存，可促進橡膠成分之可塑化、及提昇所得熱可塑性樹脂組成物之流動性。該軟化劑，可為石蠟系、環烷系、芳香族系之任一者。又，於不損及本發明效果的範圍內，亦可添加該樹脂成分及橡膠成分以外之樹脂或橡膠、填料、添加劑等其他成分。

上述填料，可舉例如碳酸鈣、滑石、氧化矽、高嶺土、黏土、矽藻土、矽酸鈣、雲母、石棉、氧化鋁、硫酸鋇、硫酸鋁、硫酸鈣、碳酸鎂、碳纖維、玻璃纖維、玻璃球、

硫化鋁、石墨、有機矽泡沫塑料(Shirasu balloon)等。

又，添加劑，可舉例如耐熱安定劑、耐候安定劑、著色劑、抗靜電劑、難燃劑、成核劑、潤滑劑、助滑劑、抗結塊劑等。

上述耐熱安定劑，例如，可使用苯酚系、磷系、硫系等周知者。上述耐候安定劑，可使用受阻胺系、三氮唑系等周知者。上述著色劑，可舉例如碳黑、鈦白、鋅華、紅色氧化鐵、偶氮化合物、亞硝基化合物、酞菁化合物等。又，抗靜電劑、難燃劑、成核劑、潤滑劑、助滑劑、抗結塊劑等，皆可使用周知者。

上述變性聚酯系彈性體之變性率（接枝量）之較佳下限為 0.01 重量%、較佳上限為 10.0 重量%。藉由為 0.01 重量%以上，與聚酯之親和性增高，藉由為 10.0 重量%以下，可減小因變性時之分子劣化所致之強度降低。更佳下限為 0.03 重量%、更佳上限為 7.0 重量%，再更佳下限為 0.05 重量%、再更佳上限為 5.0 重量%。

上述變性聚酯系彈性體之變性率（接枝量），可由  $H^1$ -NMR 測定所得之光譜，根據下述式(1)求得。又，該  $H^1$ -NMR 測定所使用之機器，例如，可使用「GSX-400」（日本電子公司製）等。

$$\text{接枝量 (重量\%)} = 100 \times (C \div 3 \times 98) / \{(A \times 148 \div 4) + (B \times 72 \div 4) + (C \div 3 \times 98)\} \quad (1)$$

式(1)中，A 為 7.8~8.4ppm 之積分值，B 為 1.2~2.2ppm

之積分值，C 為 2.4~2.9ppm 之積分值。

含有上述變性反應所得變性聚酯系彈性體之反應物，其 JIS-D 硬度之較佳下限為 10、較佳上限為 80。藉由為 10 以上，可提昇機械強度，藉由為 80 以上，可提昇柔軟性及耐衝擊性。更佳下限為 15、更佳上限為 70，再更佳下限為 20、再更佳上限為 60。又，該 JIS-D 硬度，可根據 JIS K 6253 之方法使用硬度計 D 型來測定。

構成上述中間層之聚苯乙烯樹脂，可舉例如芳香族乙烯烴—共軛二烯共聚物、或芳香族乙烯烴—共軛二烯共聚物與芳香族乙烯烴—脂肪族不飽和羧酸酯共聚物之混合樹脂等。

若使用該芳香族乙烯烴—共軛二烯共聚物，則於低溫環境氣氛下薄膜不易破裂，而成為使用性優異之熱收縮性多層膜。

又，若使用芳香族乙烯烴—共軛二烯共聚物與芳香族乙烯烴—脂肪族不飽和羧酸酯共聚物之混合樹脂，則可成為低溫收縮性優異之熱收縮性多層膜。

上述芳香族乙烯烴—共軛二烯共聚物並無特別限定，作為芳香族乙烯烴，可舉例如苯乙烯、鄰甲基苯乙烯、對甲基苯乙烯等，作為共軛二烯，可舉例如 1,3-丁二烯、2-甲基-1,3-丁二烯、2,3-二甲基-1,3-丁二烯、1,3-戊二烯、1,3-己二烯等。該等可分別單獨使用、亦可併用 2 種以上。其中，由低溫收縮性及騎縫線之切割性優異之觀點來看，特別以苯乙烯—丁二烯—苯乙烯共聚物（SBS 樹脂）為佳。

又，為了製作魚眼(fish-eye)更少之薄膜，較佳為使用 2-甲基-1,3-丁二烯（異戊二烯）作為共軛二烯之苯乙烯-異戊二烯-苯乙烯共聚物（SIS 樹脂）、或苯乙烯-異戊二烯-丁二烯-苯乙烯共聚物（SIBS 樹脂）等。

當上述芳香族乙烯烴-共軛二烯共聚物使用 SBS 樹脂、SIS 樹脂或 SIBS 樹脂時，可單獨使用 1 種樹脂、亦可組合複數種樹脂使用。當使用複數種時，可進行乾式摻合，亦可使用以某種特定組合、用擠製機混練、造粒成之複合樹脂。

較佳係將如此之樹脂單獨或複數種使用，作成苯乙烯含量為 65~90 重量%、共軛二烯含量為 10~35 重量%之組成。如此組成的樹脂，低溫收縮性及騎縫線的切割性特別優異。另一方面，共軛二烯含量若未滿 10 重量%，則當於薄膜施加拉力時容易斷裂，於印刷等之印染(converting)或作為標籤使用時薄膜會有無法預期之斷裂的情形。共軛二烯含量若超過 35 重量%，則成形加工時變得容易產生凝膠等之異物。

上述芳香族乙烯烴-脂肪族不飽和羧酸酯共聚物並無特別限定，作為芳香族乙烯烴可舉例如苯乙烯、鄰甲基苯乙烯、對甲基苯乙烯等，作為不飽和羧酸酯，可舉例如丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸丁酯等。該等可分別單獨使用、亦可併用 2 種以上。

上述芳香族乙烯烴-脂肪族不飽和羧酸酯共聚物，當

使用苯乙烯-丙烯酸丁酯共聚物時，較佳為使用苯乙烯含量為 60~90 重量%、丙烯酸丁酯含量為 10~40 重量%者。藉由使用如此組成之芳香族乙烯烴-脂肪族不飽和羧酸酯共聚物，可得到耐低溫性或及騎縫線切割性優異之熱收酸性標籤。

上述中間層，當使用芳香族乙烯烴-共軛二烯共聚物與芳香族乙烯烴-脂肪族不飽和羧酸酯共聚物之混合樹脂時，混合樹脂中之該芳香族乙烯烴-共軛二烯共聚物的配合量之較佳下限為 20 重量%、較佳上限為 100 重量%。若未滿 20 重量%，則低溫拉伸度降低，當冷藏保存時不慎掉落時，熱收縮性標籤會有破裂的情形。較佳下限為 30 重量%。

本發明之熱收縮性多層膜，上述中間層含有紫外線吸收劑為佳。如此，藉由含有紫外線吸收劑，可賦予紫外線遮斷性，特別是對陽光或螢光燈所發出之紫外線（波長 380nm 以下）的遮斷性優異，故可防止容器之內容物的劣化，而可提高保存性。

又，藉由僅於含聚苯乙烯系樹脂之中間層含有紫外線吸收劑，可解決於聚酯系樹脂含有紫外線吸收劑時之熱劣化或輻污染等問題。又，即使當紫外線吸收劑的含量少時，亦可達成所欲之紫外線遮斷性，故於成本面上亦有利。

上述紫外線吸收劑並無特別限定，可舉例如 2,4-二羥基二苯甲酮、2,2',4,4'-四羥基二苯甲酮、2-羥基-4-甲氧基二苯甲酮、2-羥基-4-甲氧基二苯甲酮-5-磺酸、2-羥基-4-正

辛氧基二苯甲酮等二苯甲酮系紫外線吸收劑；2-(2'-羥基-4'-正辛氧基苯基)苯并三唑、2-(2'-羥基-5'-正甲氧基苯基)苯并三唑、2-(2'-羥基-3'-三級丁基-5'-甲基苯基)-5-氯化苯并三唑、2-(2'-羥基-3',5'-二三級丁基苯基)-5-氯化苯并三唑、2-(2'-羥基-5'-三級辛基苯基)苯并三唑、2-[2'-羥基-3'-(3'',4'',5'',6''-四氫鄰苯二甲醯亞胺甲基)-5'-甲基苯基]苯并三唑等苯并三唑系紫外線吸收劑；2,4-二-三級丁基苯基-3,5-二-三級丁基-4-羥基苯甲酸酯等苯甲酸酯系紫外線吸收劑；對-三級丁基苯基水楊酸酯等水楊酸酯系紫外線吸收劑；乙基-2-氰基-3,3-二苯基丙烯酸酯、辛基-2-氰基-3,3-二苯基丙烯酸酯等氰基丙烯酸酯系紫外線吸收劑等。

其中，由紫外線吸收性與耐熱性之平衡性優異之觀點來看，以 2-(2'-羥基-5'-正甲氧基苯基)苯并三唑、2-(2'-羥基-3'-三級丁基-5'-甲基苯基)-5-氯化苯并三唑較佳。

上述紫外線吸收劑的含量，雖亦視中間層的厚度而定，但對於基質樹脂或回料(return material)等構成中間層之材料 100 重量份，較佳下限為 1 重量份、較佳上限為 10 重量份。若未滿 1 重量份，則紫外線遮斷性不足，當作為容器之收縮標籤使用時，無法防止內容物的劣化，而若超過 10 重量份，則熱收縮性多層膜的機械強度會降低，於印刷等之印染或作為收縮標籤使用時，會有產生斷裂的情形。上述紫外線吸收劑含量之較佳下限為 2 重量份、較佳上限為 8 重量份。

構成上述外層之聚酯系樹脂可藉由將二羧酸與二醇縮



聚而製得者。

上述二羧酸並無特別限定，可舉例如鄰苯二甲酸、對苯二甲酸、間苯二甲酸、琥珀酸、己二酸、癸二酸、壬二酸、辛基琥珀酸、環己烷二羧酸、萘二羧酸、富馬酸、馬來酸、衣康酸、癸亞甲基羧酸、該等之酸酐及低級烷基酯等。

上述二醇並無特別限定可舉例如乙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、二乙二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、二丙二醇、三乙二醇、四乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丁二醇、2,3-丁二醇、新戊二醇(2,2-二甲基丙烷-1,3-二醇)、1,2-己二醇、2,5-己二醇、2-甲基-2,4-戊二醇、3-甲基-1,3-戊二醇、2-乙基-1,3-己二醇等脂肪族二醇類；2,2-雙(4-羥基環己基)丙烷、2,2-雙(4-羥基環己基)丙烷之環氧烷加成物、1,4-環己二醇、1,4-環己二甲醇等脂環式二醇類等。

上述聚酯系樹脂，其中較佳為含有作為二羧酸成分之來自對苯二甲酸之成分、且含有作為二醇成分之來自乙二醇及1,4-環己二甲醇之成分者。藉由使用如此之聚酯系樹脂，對所製得之本發明之熱收縮性多層膜可賦予特別高之耐熱性與耐溶劑性。

又，當賦予特別高之耐熱性與耐溶劑性時，較佳為，使用來自乙二醇成分之含量為60~80莫耳%、來自1,4-環己二甲醇成分之含量為10~40莫耳%者。此種聚酯系樹脂，亦可再含有來自二乙二醇成分0~20莫耳%。

構成上述外層之聚酯系樹脂，可單獨使用具有上述組

成之聚酯樹脂、亦可併用 2 種以上具有上述組成之聚酯樹脂。

上述聚酯樹脂，較佳為使用結晶溶解溫度為  $240^{\circ}\text{C}$  以下者。於熱收縮性標籤的製造，一般係將拉伸耳之修整片或回收薄膜作為回料再度使用。通常，如此之回料作為中間層之原料係與聚苯乙烯系樹脂混合，但聚苯乙烯系樹脂與聚酯系樹脂，由於熔點等性質相異，故當以適於聚苯乙烯系樹脂成形之溫度進行薄膜成形時，聚酯系樹脂會有以未熔融之狀態擠製的情形。然而，藉由使用結晶溶解溫度較低或不具有結晶溶解溫度之聚酯系樹脂，可防止於成形後之薄膜產生聚酯系樹脂之未熔融物成為雜質。相對於此，若結晶溶解溫度超過  $240^{\circ}\text{C}$ ，則作為回料成形時，於薄膜聚酯系樹脂之未熔融物會成為雜質而殘存，而產生外觀不佳、印刷時油墨飛濺而產生印刷不良等不良情形。更佳為  $220^{\circ}\text{C}$  以下。

於本發明之熱收縮性多層膜，亦可視需要添加抗氧化劑、熱安定劑、潤滑劑、抗靜電劑、抗結塊劑等添加劑。特別是，藉由添加熱安定劑或抗氧化劑可抑制凝膠的產生。

當薄膜整體厚度為  $45\mu\text{m}$  時，該中間層之厚度的較佳下限為  $22\mu\text{m}$ 、較佳上限為  $37\mu\text{m}$ 。若未滿  $22\mu\text{m}$ ，則會無法得到充分之騎縫線的切割性，而若超過  $37\mu\text{m}$ ，則有無法得到充分之耐熱性的情形。更佳下限為  $26\mu\text{m}$ 、更佳上限為  $36\mu\text{m}$ 。

該外層之厚度的較佳下限為  $3\mu\text{m}$ 、較佳上限為  $10\mu\text{m}$ 。若未滿  $3\mu\text{m}$ ，則會無法得到充分之耐油性或耐熱性，而若超過  $10\mu\text{m}$ ，則會無法得到充分之騎縫線的切割性。更佳下限為  $4\mu\text{m}$ 、更佳上限為  $8\mu\text{m}$ 。

該接著層之厚度的較佳下限為  $0.7\mu\text{m}$ 、較佳上限為  $1.5\mu\text{m}$ 。若未滿  $0.7\mu\text{m}$ ，則會有無法得到充分之接著強度的情形，而若超過  $1.5\mu\text{m}$ ，則熱收縮特性會惡化。更佳下限為  $0.8\mu\text{m}$ 、更佳上限為  $1.3\mu\text{m}$ 。

本發明之熱收縮性多層膜整體之厚度的較佳下限為  $30\mu\text{m}$ 、較佳上限為  $60\mu\text{m}$ 。藉由使熱收縮性多層膜整體之厚度為上述範圍內，可成為經濟性優異、且容易操作者。各層之厚度，較佳為，使外層之厚度為  $3\sim 10\mu\text{m}$ ，而藉由增減中間層及接著層的厚度，使薄膜整體的厚度為  $30\sim 60\mu\text{m}$  較佳。

關於本發明之熱收縮性多層膜之熱收縮特性，較佳為，主收縮方向（縱向或橫向之中，收縮較大的方向）於  $70^\circ\text{C}$  溫水中之 10 秒鐘之熱收縮率為  $10\sim 50\%$ 、於  $80^\circ\text{C}$  溫水中之 10 秒鐘之熱收縮率為  $25\sim 80\%$ 。又，該熱收縮率係指將熱收縮性多層膜截取縱  $100\text{mm}\times$  橫  $100\text{mm}$  之大小，浸漬於  $70^\circ\text{C}$  或  $80^\circ\text{C}$  溫水槽 10 秒鐘後，對收縮前之原尺寸的收縮量以比率 % 所表示之值。又，縱向係指與主拉伸方向垂直之方向、橫向係指主拉伸方向。

製造本發明之熱收縮性多層膜之方法並無特別限定，較佳為以共擠製法將各層同時成形之方法。例如，以 T 模

之共擠製方面，積層方法可為：分流器(feed block)方式、多流道(multi manifold)方式、或併用該等之方法之任一者。具體而言，例如，可使用下述方法：將構成外層樹脂之聚酯系樹脂、構成中間層樹脂之聚苯乙烯樹脂、構成接著層樹脂之聚酯系彈性體或變性聚酯系彈性體分別投入擠製機，藉由多層模頭，擠壓成片狀，以取出輓冷卻固化後，進行單軸或雙軸拉伸。拉伸溫度需根據構成膜之樹脂的軟化溫度或熱收縮性多層膜所要求之收縮特性來改變，但拉伸溫度之較佳下限為 75°C、較佳上限為 120°C，更佳下限為 80°C、更佳上限為 115°C。

藉由將本發明之熱收縮性多層膜作為基膜使用，可製得熱收縮性標籤。如此之熱收縮性標籤亦為本發明之一。

本發明之熱收縮性標籤係以上述熱收縮性多層膜作為基膜，亦可視需要積層印刷層等其他層。

於容器裝設熱收縮性標籤的方法，通常係採用下述方法：使用溶劑將熱收縮性膜之端部間接著加工成管狀（中封(center seal)加工）作成熱收縮性標籤後，以被覆容器的狀態加熱使其收縮。

圖 1 係顯示使用本發明之熱收縮性標籤時之一連串裝設製程之中封部附近之狀態示意圖，圖 2 係顯示使用將以往之多層膜作為基膜之熱收縮性標籤時之一連串裝設製程之中封部附近之狀態示意圖。

本發明人等，詳細調查使用將以往之多層膜作為基膜之熱收縮性標籤時之裝設不良狀況，結果判明於專利文獻

2 所記載之熱收縮性標籤，如圖 2(a)所示，中封後，使其熱收縮後，當熱收縮後之製品於運送中薄膜彼此摩擦時、或以人類的指甲或物體刮搔時，中間層 1 與外層 2 之間會產生剝離（又，為了比較，圖 2(a)係於薄膜之端部剝離，但實際上不僅於薄膜之端部，於中央部分等亦會產生剝離）。又，於專利文獻 1 所記載之熱收縮性膜所構成之熱收縮性標籤，如圖 2(b)所示，中封後，使其熱收縮時，中封側之外層 2 與接著層 3' 之間產生剝離。

於專利文獻 2 所記載之熱收縮性標籤，中間層 1 與外層 2 係不透過接著層而直接積層。於專利文獻 2，藉由使用含特定單體構成之聚酯系樹脂之外層，以提高中間層 1 與外層 2 之親和性而提高接著強度，但實際上被認為其層間之接著強度並不高，且中間層 1 與外層 2 會產生剝離。

另一方面，於專利文獻 1 所記載之熱收縮性膜，由於中間層 1 與外層 2 係透過烯烴系樹脂所構成之接著層 3' 而積層，故層間之接著強度應該為高。而中封方式係使用溶劑接著熱收縮性膜之端部間。此時，溶劑係使用可溶解外層所使用之聚酯系樹脂者，將外層之一部分溶解來貼合。於專利文獻 1 作為接著層所使用之烯烴系樹脂係對溶解聚酯系樹脂之溶劑具極高之耐溶劑性，幾乎不會溶解、膨潤。因此，於中封時，即使外層之一部分溶解，溶劑並不會滲透至熱收縮性標籤的內部，經溶解之外層與其內側之接著層的接著力降低，於熱收縮時施加應力時，外層 1 與接著層 3' 會剝離。

相對於此，本發明之熱收縮性標籤係如圖 1 所示，中封後，熱收縮時亦不會產生層間剝離。

本發明之熱收縮性標籤，中間層 1 與外層 2 係透過含聚酯系彈性體或變性聚酯系彈性體之接著層 3 而積層，故層間之接著強度極高。又，構成該接著層 3 之樹脂係對溶解聚酯系樹脂之溶劑會溶解或膨潤者，故於中封時，溶劑會滲透至熱收縮性標籤的內部，故可整體接著。因此，各層間之接著力於中封部更提昇，故不會發生層間剝離。

藉由本發明，可提供一種熱收縮性多層膜，其作為容器之熱收縮性標籤使用時，於裝設時不會產生層間剝離，耐熱性、耐油性、騎縫線的切割性、外觀皆優異，並且可防止印刷製程後之層間強度的降低及一種將該熱收縮性多層膜作為基膜之熱收縮性標籤。

#### 【實施方式】

以下，揭示實施例以更詳細說明本發明，但本發明並不限於該等實施例。

##### (實施例 1)

構成外層之樹脂係使用以對苯二甲酸作為二羧酸成分、含有來自乙二醇之成分 67 莫耳%、來自 1,4-環己二醇之成分 33 莫耳%作為二醇成分之聚酯系樹脂。

構成中間層之樹脂係使用苯乙烯-丁二烯共聚物（苯乙烯 78 重量%、丁二烯 22 重量%；域克軟點 (Vicat softening-point) 72°C、MFR 5.6g/10 分鐘）。

構成接著層之樹脂係使用聚酯系彈性體（三菱化學公

司製，普里馬羅伊 A1600N、熔點 160°C、MFR 5.0g/10 分鐘）。

將該等樹脂投入桶溫度為 160~250°C 之擠製機，由 250°C 之多層模頭擠壓成片狀，並以 25°C 之取出輥冷卻固化。接著，於預熱區為 110°C、拉伸區為 90°C、固定區為 80°C 之拉幅拉伸機內以拉伸倍率 6 倍進行拉伸後，以捲繞機捲繞，以製得熱收縮性多層膜。

所製得之熱收縮性多層膜，總厚度為 45 $\mu$ m，係由外層（6 $\mu$ m）/接著層（1 $\mu$ m）/中間層（31 $\mu$ m）/接著層（1 $\mu$ m）/外層（6 $\mu$ m）之 5 層所構成者。

（實施例 2）

使用實施例 1 所製得之熱收縮性多層膜，使用溶劑為水 100 重量份、乙醇 200 重量份、正甲基吡咯烷酮 2 重量份之混合溶劑所構成、且展色料(vehicle)為水溶性丙烯酸樹脂所構成之白與藍雙色印刷墨水，以凹版印刷機於熱收縮性多層膜之單面施以雙色印刷。印刷圖案係使用於熱收縮性多層膜的行進方向以 4mm 寬度間歇地有非印刷部之格子圖案。

接著，使印刷面為內面的方式設定，將熱收縮性多層膜的兩端疊合，並使用相對於 1,3-二氧雜環戊烷 100 重量份、環己烷 50 重量份之混合溶劑，中封成彎曲直徑為 107mm 之管狀，並折疊成扁平狀，製得筒狀之熱收縮性標籤。

（比較例 1）

除使用聚對苯二甲酸丁二醇酯（WinTech 聚合物公司

製，裘拉聶克斯 500FP) 作為構成接著層之樹脂以外，以與實施例 1 同樣方式製得熱收縮性多層膜。

(比較例 2)

除使用以對苯二甲酸作為二羧酸成分、以含來自乙二醇之成分 67 莫耳%、來自 1,4-環己二甲醇之成分 33 莫耳%作為二醇成分之聚酯系樹脂，作成單層之熱收縮性膜以外，以與實施例 1 同樣方式製得厚度 45 $\mu\text{m}$  之熱收縮性膜。

(比較例 3)

除使用苯乙烯-丁二烯共聚物(苯乙烯 78 重量%、丁二烯 22 重量%：域克軟點 72 $^{\circ}\text{C}$ 、MFR 5.6g/10 分鐘)，作成單層之熱收縮性膜以外，以與實施例 1 同樣方式製得厚度 45 $\mu\text{m}$  之熱收縮性膜。

(比較例 4)

構成外層之樹脂係使用以對苯二甲酸作為二羧酸成分、含有來自乙二醇之成分 67 莫耳%、來自 1,4-環己二甲醇之成分 33 莫耳%作為二醇成分之聚酯系樹脂。

構成中間層之樹脂係使用苯乙烯-丁二烯共聚物(苯乙烯 78 重量%、丁二烯 22 重量%：域克軟點 72 $^{\circ}\text{C}$ 、MFR 5.6g/10 分鐘)。

構成接著層之樹脂係使用馬來酸酐變性直鏈狀低密度聚乙烯(LLDPE)。

使用該等樹脂，以與實施例 1 同樣方式製得由外層(6 $\mu\text{m}$ )/接著層(1 $\mu\text{m}$ )/中間層(31 $\mu\text{m}$ )/接著層(1 $\mu\text{m}$ )/外層(6 $\mu\text{m}$ )之 5 層構成所構成之熱收縮性多層膜。



## (比較例 5)

構成外層之樹脂係使用以對苯二甲酸作為二羧酸成分、含有來自乙二醇之成分 67 莫耳%、來自 1,4-環己二甲醇之成分 33 莫耳%作為二醇成分之聚酯系樹脂。

構成中間層之樹脂係使用苯乙烯-丁二烯共聚物（苯乙烯 78 重量%、丁二烯 22 重量%；域克軟點 72°C、MFR 5.6g/10 分鐘）。

使用該等樹脂，以與實施例 1 同樣方式製得由外層（6 $\mu$ m）/中間層（33 $\mu$ m）/外層（6 $\mu$ m）之 3 層構成所構成之熱收縮性多層膜。

## (比較例 6)

構成接著層之樹脂，使用苯乙烯-丁二烯共聚物 50 重量%、與使用對苯二甲酸作為二羧酸成分、含有來自乙二醇之成分 67 莫耳%、來自 1,4-環己二甲醇之成分 33 莫耳%作為二醇成分之聚酯系樹脂 50 重量%之混合樹脂以外，以與實施例 1 同樣方式製得厚度 45 $\mu$ m 之熱收縮性膜。

## (實驗例 1)

除構成接著層之樹脂係使用馬來酸酐變性苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物氫添加物（苯乙烯含量 30 重量%、馬來酸酐加成量 0.5 重量%、MFR 4.0g/10 分鐘、比重 0.91）以外，以與實施例 1 同樣方式製得熱收縮性多層膜。

## (評估)

對實施例 2 所製得之熱收縮性標籤、以及使用比較例及實驗例所得之熱收縮性膜，以與實施例 2 同樣方法所製

得之熱收縮性標籤，以以下方法評估裝設性、外觀、耐熱性、騎縫線之切割性及耐油性。又，對實施例 1、比較例 1、4~6 及實驗例 1 所製得之熱收縮性膜，以以下方法評估印刷加工前後之層間強度。

#### (1) 裝設性、外觀

將所得之熱收縮性標籤，被覆於直徑約 65mm 之圓(多角)型之 500ml 之 PET 瓶(寶特瓶)，使用富士雅達(Fuji Astec)公司製「SH-5000」之蒸氣通道(steam tunnel)，設定溫度 80—85—95℃，以通道通過時間 8 秒鐘使其收縮、裝設。又，於各熱收縮性標籤事先置入騎縫線。

對 100 個寶特瓶分別進行裝設後，並且，用指甲刮搔後，以中封部為中心以目視觀察熱收縮性標籤整體之裝設狀態，並以以下基準評估裝設性、外觀。

○：完全未出現層間剝離、或皺摺。

×：至少 1 個出現層間剝離、或皺摺。

#### (2) 耐熱性

將裝設有所製得之熱收縮性標籤的寶特瓶(可在無層間剝離及無皺摺狀態下裝設者) 30 個，靜置於保溫為 130℃ 之加熱板 15 分鐘後，以目視觀察熱收縮性標籤的狀態，並以以下基準評估耐熱性。

○：於熱收縮性標籤完全未出現皺摺或破裂。

×：至少 1 個於熱收縮性標籤有皺摺或破裂。

#### (3) 騎縫線之切割性

對裝設有所製得之熱收縮性標籤的寶特瓶(可在無層

間剝離及無皺摺狀態下裝設者) 30 個，以手將熱收縮性標籤由騎縫線撕裂以取下。觀察此時之狀態，並以以下基準評估騎縫線之切割性。

○：可容易地將熱收縮性標籤由騎縫線撕裂而取下。

×：以手不易取下者。

#### (4)耐油性

於裝設有所製得之熱收縮性標籤的寶特瓶(可在無層間剝離及無皺摺狀態下裝設者) 30 個之熱收縮性標籤上塗布食用油後，以目視觀察熱收縮性標籤之狀態，並以以下基準評估耐油性。

○：於熱收縮性標籤完全未出現皺摺或破裂。

×：至少 1 個於熱收縮性標籤有皺摺或破裂。

#### (5)印刷前後之層間強度

以下述之條件，對所製得之熱收縮性多層膜(膜寬：500mm)以凹版印刷進行無接縫(endless)印刷。

使用墨水：NEW LP 超級白(東洋墨水公司製)。

墨水黏度：黏度杯(Zahn Cup)#13 為 17 秒(黏度杯法)。

印刷版：版深度 30 $\mu$ m、線數 175 線之以直接雷射製版所製作之版。

印刷次數：3 次。

印刷速度：150m/min。

進行凹版印刷後，由所得之印刷薄膜之白色印刷部分的任意 10 點之部位，裁切出適當大小之樣品。接著，將含外層之層作為剝離層，含中間層之層作為被剝離層，如

圖 3 所示將薄膜端部的一部分進行層間剝離後，裁切出縱 10mm×橫 100mm 之測定用樣品。又，上述樣品之「縱」係表示薄膜之行進方向、「橫」表示寬度方向。

接著，將所得之樣品以拉伸速度 200mm/min，如圖 4 所示，使用剝離試驗機（Peeling TESTER HEIDON-17，新東科學公司製）測定朝 180 度方向剝離時之強度。又，於圖 3、圖 4 係省略接著層。

表 1

	裝設性、外觀	耐熱性	切割性	耐油性	層間強度(N/10mm)	
					印刷前	印刷後
實施例 1	—	—	—	—	1.3	1.2
實施例 2	○	○	○	○	—	—
比較例 1	×	○	○	○	0.4	0.3
比較例 2	×	○	×	○	—	—
比較例 3	○	×	○	×	—	—
比較例 4	×	○	○	○	0.7	0.5
比較例 5	×	○	○	○	0.2	0.2
比較例 6	×	○	○	○	0.3	0.3
實驗例 1	○	○	○	○	1.2	0.8

## (實施例 3)

構成外層之樹脂係使用以對苯二甲酸作為二羧酸成分、含有來自乙二醇之成分 67 莫耳%、來自 1,4-環己二甲醇之成分 33 莫耳%作為二醇成分之聚酯系樹脂。

構成中間層之樹脂係使用相對於苯乙烯-丁二烯共聚物（苯乙烯 78 重量%、丁二烯 22 重量%：域克軟點 72℃、MFR 5.6g/10 分鐘）100 重量份，添加 2-(2'-羥基-3'-三級丁基-5'-甲基苯基)-5-氯苯并三唑 2.5 重量份作為紫外線吸

收劑者。

構成接著層之樹脂係使用聚酯系彈性體（三菱化學公司製，普里馬羅伊 A1600N、熔點 160°C、MFR 5.0g/10 分鐘）。

將該等樹脂投入桶溫度為 160~250°C 之擠製機，由 250°C 之多層模頭擠壓成片狀，並以 30°C 之取出輥冷卻固化。接著，於預熱區為 110°C、拉伸區為 90°C、熱固定區為 80°C 之拉幅拉伸機內以拉伸倍率 6 倍進行拉伸後，以捲繞機捲繞，製得熱收縮性多層膜。所製得之熱收縮性多層膜，總厚度為 45 $\mu$ m，係由外層（6 $\mu$ m）/接著層（1 $\mu$ m）/中間層（31 $\mu$ m）/接著層（1 $\mu$ m）/外層（6 $\mu$ m）之 5 層構成所構成之熱收縮性多層膜。

（實施例 4）

構成外層之樹脂係使用以對苯二甲酸作為二羧酸成分、含有來自乙二醇之成分 70 莫耳%、來自新戊二醇之成分 30 莫耳%作為二醇成分之聚酯系樹脂。

構成中間層之樹脂係使用對苯乙烯-丙烯酸丁酯共聚物（苯乙烯 82 重量%、丙烯酸丁酯 18 重量%：域克軟點 62°C、MFR 5.5g/10 分鐘）50 重量份、與苯乙烯-丁二烯共聚物（苯乙烯 77 重量%、丁二烯 23 重量%：域克軟點 82°C、MFR 6.0g/10 分鐘）50 重量份之混合樹脂，添加 2-(2'-羥基-3'-三級丁基-5'-甲基苯基)-5-氯苯并三唑 3.0 重量份作為紫外線吸收劑者。

構成接著層之樹脂係使用聚酯系彈性體（三菱化學公

司製，普里馬羅伊 A1600N、熔點 160°C、MFR 5.0g/10 分鐘)。

使用該等樹脂，以與實施例 3 同樣方式製成由外層 (6 $\mu$ m) /接著層 (1 $\mu$ m) /中間層 (31 $\mu$ m) /接著層 (1 $\mu$ m) /外層 (6 $\mu$ m) 之 5 層構成所構成之熱收縮性多層膜。

(比較例 7)

構成外層之樹脂係使用苯乙烯-丁二烯共聚物 (苯乙烯 78 重量%、丁二烯 22 重量%：域克軟點 72°C、MFR 5.6g/10 分鐘) 所構成之聚苯乙烯系樹脂。

構成中間層之樹脂係使用對苯乙烯-丁二烯共聚物 (苯乙烯 78 重量%、丁二烯 22 重量%：域克軟點 72°C、MFR 5.6g/10 分鐘) 100 重量份，添加 2-(2'-羥基-3'-三級丁基-5'-甲基苯基)-5-氯苯并三唑 2.5 重量份作為紫外線吸收劑者。

使用該等樹脂，以與實施例 3 同樣方式製成由外層 (7 $\mu$ m) /中間層 (31 $\mu$ m) /外層 (7 $\mu$ m) 之 3 層構成所構成之熱收縮性多層膜。

(比較例 8)

構成外層之樹脂係使用苯乙烯-丁二烯共聚物 (苯乙烯 78 重量%、丁二烯 22 重量%：域克軟點 72°C、MFR 5.6g/10 分鐘) 所構成之聚苯乙烯系樹脂。

構成中間層之樹脂係使用對苯乙烯-丁二烯共聚物 (苯乙烯 78 重量%、丁二烯 22 重量%：域克軟點 72°C、MFR 5.6g/10 分鐘) 100 重量份，添加 2-(2'-羥基-3'-三級丁基-5'-甲基苯基)-5-氯苯并三唑 7.5 重量份作為紫外線吸收劑者。

使用該等樹脂，以與實施例 3 同樣方式製成由外層 (7 $\mu$ m) / 中間層 (31 $\mu$ m) / 外層 (7 $\mu$ m) 之 3 層構成所構成之熱收縮性多層膜。

(比較例 9)

構成外層之樹脂係使用以對苯二甲酸作為二羧酸成分、含有來自乙二醇之成分 67 莫耳%、來自 1,4-環己二甲醇之成分 33 莫耳%作為二醇成分之聚酯系樹脂。

構成中間層之樹脂係使用對以對苯二甲酸作為二羧酸成分、含有來自乙二醇之成分 67 莫耳%、來自 1,4-環己二甲醇之成分 33 莫耳%作為二醇成分之聚酯系樹脂 100 重量份，添加 2-(2'-羥基-3'-三級丁基-5'-甲基苯基)-5-氯苯并三唑 2.5 重量份作為紫外線吸收劑者。

使用該等樹脂，以與實施例 3 同樣方式製成由外層 (7 $\mu$ m) / 中間層 (31 $\mu$ m) / 外層 (7 $\mu$ m) 之 3 層構成所構成之熱收縮性多層膜。

(實驗例 2)

構成外層之樹脂係使用以對苯二甲酸作為二羧酸成分、含有來自乙二醇之成分 67 莫耳%、來自 1,4-環己二甲醇之成分 33 莫耳%作為二醇成分之聚酯系樹脂。

構成中間層之樹脂係使用對苯乙烯-丁二烯共聚物(苯乙烯 78 重量%、丁二烯 22 重量%：域克軟點 72 $^{\circ}$ C、MFR 5.6g/10 分鐘) 100 重量份，添加 2-(2'-羥基-3'-三級丁基-5'-甲基苯基)-5-氯苯并三唑 2.5 重量份作為紫外線吸收劑者。

使用該等樹脂，以與實施例 3 同樣方式製成由外層

(7 $\mu\text{m}$ ) / 中間層 (31 $\mu\text{m}$ ) / 外層 (7 $\mu\text{m}$ ) 之 3 層構成所構成之熱收縮性多層膜。

(評估)

對實施例 3~4、比較例 7~9 及實驗例 2 所製造之熱收縮性多層膜，以以下方法進行評估。結果示於表 2。

(6) 紫外線穿透率

對所製得之熱收縮性多層膜，使用分光光度計 (U-3410, 日立製作所公司製)，測定紫外線 (波長 200~380nm) 的穿透率。掃描速度為 120nm/min。又，當紫外線穿透率於 200~380nm 全區域未滿 1% 時，則可認為其具有充分之紫外線遮斷性。又，於表 2 係記載 200~380nm 之紫外線穿透率的最大值。

(7) 滲出 (bleed out) 之有無

對所製得之熱收縮性多層膜，從製膜後開始於溫度 23 $^{\circ}\text{C}$ 、濕度 55% 之環境氣氛下保存 1 週後，以手指擦拭膜表面，並以以下基準評估滲出之有無。

○：無附著於手指之物質。

×：有粉末狀之物質附著於手指上。

(8) 輓之污染

共擠製結束後，以目視觀察取出機之冷卻輓的髒污情形，觀察是否會出現因紫外線吸收劑之滲出所造成的滲暈。

○：完全未出現滲暈。

×：出現滲暈。



## (9) 騎縫線之切割性

將熱收縮性多層膜裁切成 223mm 的寬度，將其兩端疊合，並使用相對於 1,3-二氧雜環戊烷 100 重量份、環己烷為 50 重量份之混合溶劑，中封成彎曲直徑為 107mm 之管狀，並折疊成扁平狀，製得筒狀之收縮標籤(shrink label)。

接著，對使用蒸氣通道裝設收縮標籤之寶特瓶（可在無層間剝離及無皺摺狀態下裝設者）30 個，以手將收縮標籤從騎縫線撕裂以取下。觀察此時之狀態，並以以下基準評估騎縫線之切割性。

○：可容易地將收縮標籤從騎縫線撕裂而取下。

×：以手不易取下者。

## (10) 耐油性

塗布食用油於與(9)同樣地裝設有所收縮標籤之容器 30 個之收縮標籤後，以目視觀察收縮標籤之狀態，並以以下基準評估耐油性。

○：於收縮標籤完全未確認到皺摺或破裂。

×：確認到即使 1 個於收縮標籤有皺摺或破裂。

## (11) 層間強度（密合性）

將熱收縮性多層膜裁切成長度 100mm×寬度 10mm 之尺寸，以拉伸速度 200mm/min，如圖 4 所示，使用剝離試驗機（Peeling TESTER HEIDON-17，新東科學公司製）測定朝 180 度方向剝離時之強度。並以以下基準評估中間層與外層之密合性。又，於圖 4 係省略接著層。

○：層間強度為 0.5N/10mm 以上。

×：層間強度未滿 0.5N/10mm。

表 2

	紫外線穿透率(%) (於 200~380nm 顯示 最大值之波長)	滲出之 有無	輥之污染	騎縫線之 切割性	耐油性	密合性
實施例 3	0.3(380nm)	○	○	○	○	○
實施例 4	0.7(380nm)	○	○	○	○	○
比較例 7	2.3(280nm)	○	○	○	×	—
比較例 8	0	×	○	○	×	—
比較例 9	1.3(380nm)	○	×	×	○	—
實驗例 2	0.2(380nm)	○	○	○	○	×

—：無法測定

(實施例 5)

構成外層之樹脂係使用以對苯二甲酸作為二羧酸成分、含有來自乙二醇之成分 67 莫耳%、來自 1,4-環己二甲醇之成分 33 莫耳%作為二醇成分之聚酯系樹脂。

構成中間層之成分係使用苯乙烯-丁二烯共聚物(苯乙烯 78 重量%、丁二烯 22 重量%；域克軟點 72°C、MFR 5.6g/10 分鐘)。

構成接著層之樹脂係使用含數量平均分子量 2000 之聚四甲撐醚二醇 65 重量份的聚酯彈性體 80 重量份與加氫苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(庫雷東公司製, G1641H) 20 重量份之混合物和馬來酸酐 0.5 重量份、及奈巴(Nyper)BMTK40(日本油脂公司製) 0.15 重量份以溫度 230°C 反應所得之變性聚酯系彈性體。

將該等樹脂投入桶溫度為 160~230°C 之擠製機，由 250

°C 之多層模頭擠壓成片狀，並以 25°C 之取出輥冷卻固化。接著，於預熱區為 110°C、拉伸區為 90°C、固定區為 80°C 之拉幅拉伸機內以拉伸倍率 6 倍進行拉伸後，以捲繞機捲繞，製得熱收縮性多層膜。

所製得之熱收縮性多層膜，總厚度為 45 $\mu\text{m}$ ，係由外層 (6 $\mu\text{m}$ ) / 接著層 (1 $\mu\text{m}$ ) / 中間層 (31 $\mu\text{m}$ ) / 接著層 (1 $\mu\text{m}$ ) / 外層 (6 $\mu\text{m}$ ) 之 5 層構成所構成之熱收縮性多層膜。

(實施例 6)

使用實施例 5 所製得之熱收縮性多層膜，使用溶劑為水 100 重量份、乙醇 200 重量份、正甲基吡咯烷酮 2 重量份之混合溶劑所構成、且展色料為水溶性丙烯酸樹脂所構成之白與藍雙色印刷墨水，以凹版印刷機，於熱收縮性多層膜之單面施以雙色印刷。印刷圖案係使用於熱收縮性多層膜的運送方向以 4mm 寬度間歇地有非印刷部之格子圖案。

接者，使印刷面為內面的方式設定，將熱收縮性多層膜的兩端疊合，並使用相對於 1,3-二氧雜環戊烷 100 重量份、環己烷為 50 重量份之混合溶劑，中封成彎曲直徑為 107mm 之管狀，並折疊成扁平狀，而製得筒狀之熱收縮性標籤。

(實施例 7)

除構成外層之樹脂係使用以對苯二甲酸作為二羧酸成分、含有來自乙二醇之成分 70 莫耳%、來自 1,4-環己二甲醇之成分 20 莫耳%、及來自二乙二醇之成分 10 莫耳%作

為二醇成分之聚酯系樹脂以外，以與實施例 5 同樣方式製得熱收縮性多層膜。

(實施例 8)

除使用實施例 7 所製得之熱收縮性多層膜以外，以與實施例 6 同樣方式，製得筒狀之熱收縮性標籤。

(實施例 9)

構成外層之樹脂係使用以對苯二甲酸作為二羧酸成分、含有來自乙二醇之成分 70 莫耳%、來自二乙二醇之成分 10 莫耳%、來自 1,4-環己二甲醇之成分 20 莫耳%作為二醇成分之聚酯系樹脂。

構成中間層之樹脂係使用將苯乙烯-異戊二烯-丁二烯共聚物與苯乙烯-丁二烯共聚物複合之複合樹脂 A (苯乙烯 84.5 重量%、異戊二烯 1.5 重量%、丁二烯 14 重量%：域克軟點 70°C、MFR 9.0g/10 分鐘)。

構成接著層之樹脂係使用含數量平均分子量 2000 之聚四甲撐醚二醇 65 重量份的聚酯彈性體 80 重量份與加氫苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物 (庫雷東公司製，G1641H) 20 重量份之混合物，和馬來酸酐 0.5 重量份、及奈巴(Nyper)BMTK40 (日本油脂公司製) 0.15 重量份以溫度 230°C 反應所得之變性聚酯系彈性體。

使用該等樹脂，以與實施例 5 同樣方式製成由外層 (4 $\mu$ m) /接著層 (1 $\mu$ m) /中間層 (35 $\mu$ m) /接著層 (1 $\mu$ m) /外層 (4 $\mu$ m) 之 5 層構成所構成之熱收縮性多層膜。

(實施例 10)

除使用實施例 9 所製得之熱收縮性多層膜以外，以與實施例 6 同樣方式，製得筒狀之熱收縮性標籤。

(比較例 10)

除構成接著層之樹脂係使用聚對苯二甲酸丁二醇酯 (WinTech 聚合物公司製，裘拉聶克斯 500FP) 以外，以與實施例 5 同樣方式製得熱收縮性多層膜。

(比較例 11)

除使用以對苯二甲酸作為二羧酸成分、以含來自乙二醇之成分 67 莫耳%、來自 1,4-環己二甲醇之成分 33 莫耳%作為二醇成分之聚酯系樹脂，作成單層之熱收縮性膜以外，以與實施例 5 同樣方式製得厚度 45 $\mu\text{m}$ 之熱收縮性膜。

(比較例 12)

除使用苯乙烯-丁二烯共聚物 (苯乙烯 78 重量%、丁二烯 22 重量%；域克軟點 72 $^{\circ}\text{C}$ 、MFR 5.6g/10 分鐘)，作成單層之熱收縮性膜以外，以與實施例 5 同樣方式製得厚度 45 $\mu\text{m}$ 之熱收縮性膜。

(比較例 13)

構成外層之樹脂係使用以對苯二甲酸作為二羧酸成分、含有來自乙二醇之成分 67 莫耳%、來自 1,4-環己二甲醇之成分 33 莫耳%作為二醇成分之聚酯系樹脂。

構成中間層之樹脂係使用苯乙烯-丁二烯共聚物 (苯乙烯 78 重量%、丁二烯 22 重量%；域克軟點 72 $^{\circ}\text{C}$ 、MFR 5.6g/10 分鐘)。

構成接著層之樹脂係使用馬來酸酐變性直鏈狀低密度

聚乙烯(LLDPE)。

使用該等樹脂，以與實施例 5 同樣方式製得由外層(6 $\mu\text{m}$ ) /接著層(1 $\mu\text{m}$ ) /中間層(31 $\mu\text{m}$ ) /接著層(1 $\mu\text{m}$ ) /外層(6 $\mu\text{m}$ ) 之 5 層構成所構成之熱收縮性多層膜。

(比較例 14)

構成外層之樹脂係使用以對苯二甲酸作為二羧酸成分、含有來自乙二醇之成分 67 莫耳%、來自 1,4-環己二醇之成分 33 莫耳%作為二醇成分之聚酯系樹脂。

構成中間層之樹脂係使用苯乙烯-丁二烯共聚物(苯乙烯 78 重量%、丁二烯 22 重量%：域克軟點 72 $^{\circ}\text{C}$ 、MFR 5.6g/10 分鐘)。

使用該等樹脂，以與實施例 5 同樣方式製得由外層(6 $\mu\text{m}$ ) /中間層(33 $\mu\text{m}$ ) /外層(6 $\mu\text{m}$ ) 之 3 層構成所構成之熱收縮性多層膜。

(比較例 15)

除構成接著層之樹脂係使用苯乙烯-丁二烯共聚物(苯乙烯 78 重量%、丁二烯 22 重量%：域克軟點 72 $^{\circ}\text{C}$ 、MFR 5.6g/10 分鐘) 50 重量%與含有以對苯二甲酸作為二羧酸成分、含有來自乙二醇之成分 67 莫耳%、來自 1,4-環己二醇之成分 33 莫耳%作為二醇成分之聚酯系樹脂 50 重量%之混合樹脂以外，以與實施例 5 同樣方式製得厚度 45 $\mu\text{m}$  之熱收縮性膜。

(實驗例 3)

除構成接著層之樹脂係使用馬來酸酐變性苯乙烯-丁

二烯嵌段共聚物氫添加物（苯乙烯含量 30 重量%、馬來酸酐加成量 0.5 重量%、MFR 4.0g/10 分鐘、比重 0.91）以外，以與實施例 5 同樣方式製得熱收縮性多層膜。

（評估）

針對實施例 6、8、10 所得之熱收縮性標籤、以及使用比較例及實驗例所得之熱收縮性膜以與實施例 6 同樣方法製得之熱收縮性標籤，進行與上述(1)裝設性、外觀、(2)耐熱性、(3)騎縫線之切割性及(4)耐油性相同的評估。又，針對實施例 5、7、9、比較例 10、13~15 及實驗例 3 所得之熱收縮性膜，進行與上述(5)印刷加工前後之層間強度相同的評估。

結果示於表 3。

表 3

	裝設性、外觀	耐熱性	切割性	耐油性	層間強度(N/10mm)	
					印刷前	印刷後
實施例 5	—	—	—	—	1.3	1.5
實施例 6	○	○	○	○	—	—
實施例 7	—	—	—	—	1.2	1.4
實施例 8	○	○	○	○	—	—
實施例 9	—	—	—	—	1.2	1.3
實施例 10	○	○	○	○	—	—
比較例 10	×	○	○	○	0.4	0.3
比較例 11	×	○	×	○	—	—
比較例 12	○	×	○	×	—	—
比較例 13	×	○	○	○	0.7	0.5
比較例 14	×	○	○	○	0.2	0.2
比較例 15	×	○	○	○	0.3	0.3
實驗例 3	○	○	○	○	1.2	0.8

## (實施例 11)

構成外層之樹脂係使用以對苯二甲酸作為二羧酸成分、含有來自乙二醇之成分 67 莫耳%、來自 1,4-環己二醇之成分 33 莫耳%作為二醇成分之聚酯系樹脂。

構成中間層之樹脂係使用對苯乙烯-丁二烯共聚物(苯乙烯 78 重量%、丁二烯 22 重量%；域克軟點 72°C、MFR 5.6g/10 分鐘) 100 重量份，添加 2-(2'-羥基-3'-三級丁基-5'-甲基苯基)-5-氯苯并三唑 2.5 重量份作為紫外線吸收劑者。

構成接著層之樹脂係使用含數量平均分子量 2000 之聚四甲撐醚二醇 65 重量份的聚酯彈性體 80 重量份與加氫苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(庫雷東公司製，G1641H) 20 重量份之混合物，和馬來酸酐 0.5 重量份、及自由基產生劑之奈巴 BMTK40(日本油脂公司製) 0.15 重量份以溫度 230°C 反應所得之變性聚酯系彈性體。

將該等樹脂投入桶溫度為 160~250°C 之擠製機，由 250°C 之多層模頭擠壓成 5 層構造之片狀，並以 30°C 之取出輥冷卻固化。接著，於預熱區為 110°C、拉伸區為 90°C、熱固定區為 80°C 之拉幅拉伸機內以拉伸倍率 6 倍進行拉伸後，以捲繞機捲繞，以製得熱收縮性多層膜。所製得之熱收縮性多層膜，總厚度為 45 $\mu$ m，係由外層(6 $\mu$ m)/接著層(1 $\mu$ m)/中間層(31 $\mu$ m)/接著層(1 $\mu$ m)/外層(6 $\mu$ m)之 5 層所構成者。

## (實施例 12)

構成外層之樹脂係使用以對苯二甲酸作為二羧酸成



分、含有來自乙二醇之成分 70 莫耳%、來自二乙二醇之成分 10 莫耳%、來自 1,4-環己二甲醇之成分 20 莫耳%作為二醇成分之聚酯系樹脂。

構成中間層之樹脂係使用對將苯乙烯-異戊二烯-丁二烯共聚物與苯乙烯-丁二烯共聚物複合之複合樹脂 A(苯乙烯 84.5 重量%、異戊二烯 1.5 重量%、丁二烯 14 重量%：域克軟點 70°C、MFR 9.0g/10 分鐘) 100 重量份，添加 2-(2'-羥基-3'-三級丁基-5'-甲基苯基)-5-氯苯并三唑 2.0 重量份作為紫外線吸收劑者。

構成接著層之樹脂係使用含數量平均分子量 2000 之聚四甲撐醚二醇 65 重量份的聚酯彈性體 80 重量份與加氫苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(庫雷東公司製，G1641H) 20 重量份之混合物，和馬來酸酐 0.5 重量份、及自由基產生劑之奈巴 BMTK40(日本油脂公司製) 0.15 重量份以溫度 230°C 反應所得之變性聚酯系彈性體。

使用該等樹脂，以與實施例 11 同樣方式製成由外層(4 $\mu$ m)/接著層(1 $\mu$ m)/中間層(35 $\mu$ m)/接著層(1 $\mu$ m)/外層(4 $\mu$ m)之 5 層構成所構成之熱收縮性多層膜。

(實施例 13)

構成外層之樹脂係使用以對苯二甲酸作為二羧酸成分、含有來自乙二醇之成分 67 莫耳%、來自 1,4-環己二甲醇之成分 33 莫耳%作為二醇成分之聚酯系樹脂。

構成中間層之樹脂係使用對苯乙烯-丁二烯共聚物(苯乙烯 78 重量%、丁二烯 22 重量%：域克軟點 72°C、MFR

5.6g/10 分鐘) 100 重量份，添加 2-(2'-羥基-3'-三級丁基-5'-甲基苯基)-5-氯苯并三唑 7.5 重量份作為紫外線吸收劑者。

構成接著層之樹脂係使用含數量平均分子量 2000 之聚四甲撐醚二醇 65 重量份的聚酯彈性體 80 重量份與加氫苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物 (庫雷東公司製, G1641H) 20 重量份之混合物，和馬來酸酐 0.5 重量份、及自由基產生劑之奈巴 BMTK40 (日本油脂公司製) 0.15 重量份以溫度 230°C 反應所得之變性聚酯系彈性體。

使用該等樹脂，以與實施例 11 同樣方式製成由外層 (6 $\mu$ m) / 接著層 (1 $\mu$ m) / 中間層 (31 $\mu$ m) / 接著層 (1 $\mu$ m) / 外層 (6 $\mu$ m) 之 5 層構成所構成之熱收縮性多層膜。

(比較例 16)

構成外層之樹脂係使用苯乙烯-丁二烯共聚物 (苯乙烯 78 重量%、丁二烯 22 重量%：域克軟點 72°C、MFR 5.6g/10 分鐘) 所構成之聚苯乙烯系樹脂。

構成中間層之樹脂係使用對於苯乙烯-丁二烯共聚物 (苯乙烯 78 重量%、丁二烯 22 重量%：域克軟點 72°C、MFR 5.6g/10 分鐘) 100 重量份，添加 2-(2'-羥基-3'-三級丁基-5'-甲基苯基)-5-氯苯并三唑 2.5 重量份作為紫外線吸收劑者。

使用該等樹脂，以與實施例 11 同樣方式製成由外層 (7 $\mu$ m) / 中間層 (31 $\mu$ m) / 外層 (7 $\mu$ m) 之 3 層構成所構成之熱收縮性多層膜。

(比較例 17)

構成外層之樹脂係使用苯乙烯-丁二烯共聚物（苯乙烯 78 重量%、丁二烯 22 重量%：域克軟點 72°C、MFR 5.6g/10 分鐘）所構成之聚苯乙烯系樹脂。

構成中間層之樹脂係使用對於苯乙烯-丁二烯共聚物（苯乙烯 78 重量%、丁二烯 22 重量%：域克軟點 72°C、MFR 5.6g/10 分鐘）100 重量份，添加 2-(2'-羥基-3'-三級丁基-5'-甲基苯基)-5-氯苯并三唑 7.5 重量份作為紫外線吸收劑者。

使用該等樹脂，以與實施例 11 同樣方式製成由外層（7 $\mu$ m）/中間層（31 $\mu$ m）/外層（7 $\mu$ m）之 3 層構成所構成之熱收縮性多層膜。

（比較例 18）

構成外層之樹脂係使用以對苯二甲酸作為二羧酸成分、含有來自乙二醇之成分 67 莫耳%、來自 1,4-環己二甲醇之成分 33 莫耳%作為二醇成分之聚酯系樹脂。

構成中間層之樹脂係使用對於以對苯二甲酸作為二羧酸成分、含有來自乙二醇之成分 67 莫耳%、來自 1,4-環己二甲醇之成分 33 莫耳%作為二醇成分之聚酯系樹脂 100 重量份，添加 2-(2'-羥基-3'-三級丁基-5'-甲基苯基)-5-氯苯并三唑 2.5 重量份作為紫外線吸收劑者。

使用該等樹脂，以與實施例 11 同樣方式製成由外層（7 $\mu$ m）/中間層（31 $\mu$ m）/外層（7 $\mu$ m）之 3 層構成所構成之熱收縮性多層膜。

（實驗例 4）

構成外層之樹脂係使用以對苯二甲酸作為二羧酸成分、含有來自乙二醇之成分 67 莫耳%、來自 1,4-環己二甲醇之成分 33 莫耳%作為二醇成分之聚酯系樹脂。

構成中間層之樹脂係使用對於苯乙烯-丁二烯共聚物（苯乙烯 78 重量%、丁二烯 22 重量%：域克軟點 72°C、MFR 5.6g/10 分鐘）100 重量份，添加 2-(2'-羥基-3'-三級丁基-5'-甲基苯基)-5-氯苯并三唑 2.5 重量份作為紫外線吸收劑者。

使用該等樹脂，以與實施例 11 同樣方式製成由外層（7 $\mu$ m）/中間層（31 $\mu$ m）/外層（7 $\mu$ m）之 3 層構成所構成之熱收縮性多層膜。

（評估）

對實施例 11~13、比較例 16~18 及實驗例 4 所製造之熱收縮性多層膜，進行與上述(6)紫外線穿透率測定、(7)滲出之有無、(9)騎縫線之切割性、(10)耐油性、(11)層間強度（密合性）同樣的評估。結果示於表 4。

表 4

	紫外線穿透率(%) (於 200~380nm 顯示 最大值之波長)	滲出之 有無	輥之污染	騎縫線之 切割性	耐油性	密合性
實施例 11	0.3(380nm)	○	○	○	○	○
實施例 12	0.6(380nm)	○	○	○	○	○
實施例 13	0	○	○	○	○	○
比較例 16	2.3(280nm)	○	○	○	×	—
比較例 17	0	×	○	○	×	—
比較例 18	1.3(380nm)	○	×	×	○	—
實驗例 4	0.2(380nm)	○	○	○	○	×

—：無法測定

藉由本發明，可提供一種熱收縮性多層膜，其作為容器之熱收縮性標籤使用時，於裝設時不會產生層間剝離，耐熱性、耐油性、騎縫線的切割性、外觀皆優異，並且可防止印刷製程後之層間強度的降低，以及一種將該熱收縮性多層膜作為基膜之熱收縮性標籤。

**【圖式簡單說明】**

圖 1，係顯示使用本發明之熱收縮性標籤時之一連串裝設製程之中封部附近之狀態示意圖。

圖 2，係顯示使用將以往之多層膜作為基膜之熱收縮性標籤時之一連串裝設製程之中封部附近之狀態示意圖。

圖 3，係顯示印刷前後之層間強度評估時之薄膜剝離狀態示意圖。

圖 4，係顯示印刷前後之層間強度評估、層間強度（密合性）評估時之薄膜剝離狀態示意圖。

**【主要元件符號說明】**

- |      |     |
|------|-----|
| 1    | 中間層 |
| 2    | 外層  |
| 3、3' | 接著層 |

## 五、中文發明摘要：

本發明之目的在於提供一種熱收縮性多層膜，其作為容器之熱收縮性標籤使用時，於裝設時不會產生層間剝離，耐熱性、耐油性、騎縫線的切割性、外觀皆優異，並且可防止印刷製程後之層間強度降低，及一種將該熱收縮性多層膜作為基膜之熱收縮性標籤。

本發明之熱收縮性多層膜，其特徵在於，係含聚酯系樹脂之外層與含聚苯乙烯系樹脂之中間層，透過含聚酯系彈性體或變性聚酯性彈性體之接著層所積層而成。

## 六、英文發明摘要：

(無)

十一、圖式：

如次頁。

圖 1

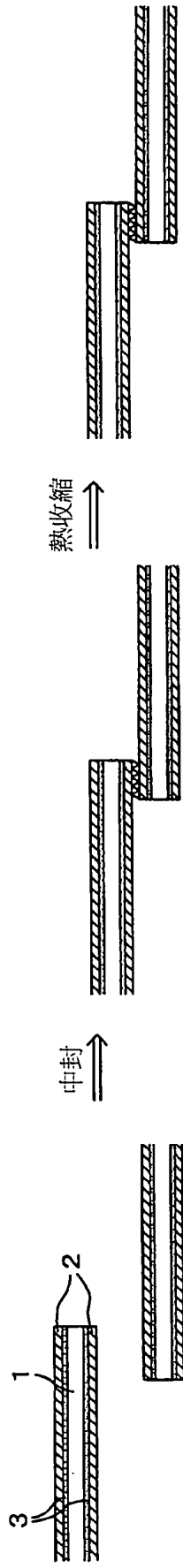


圖 2

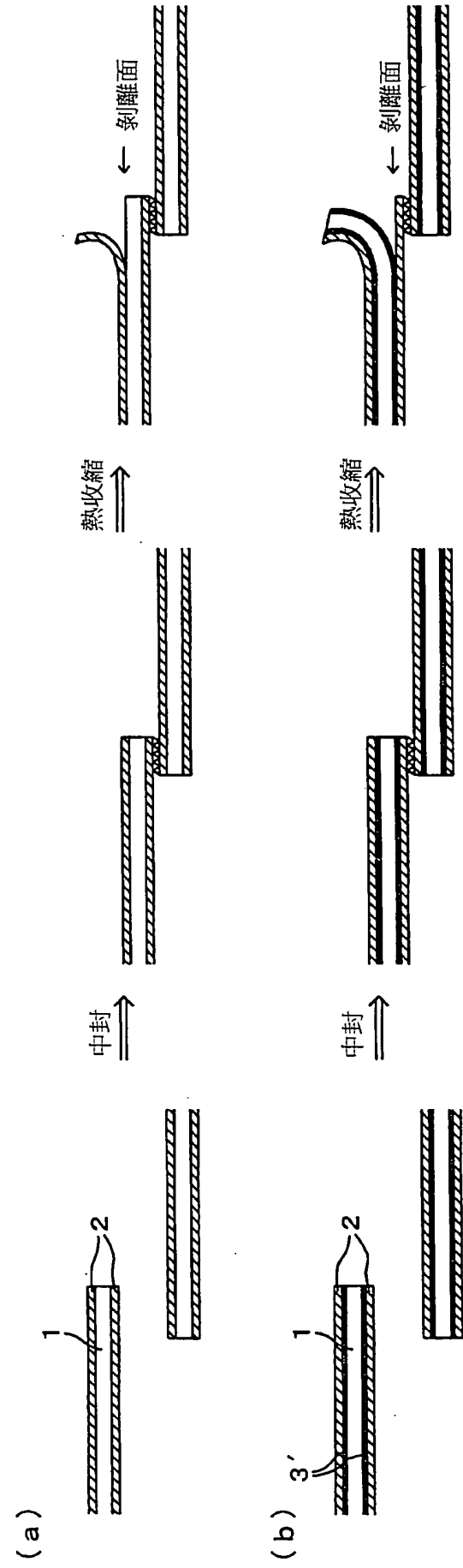




圖 3

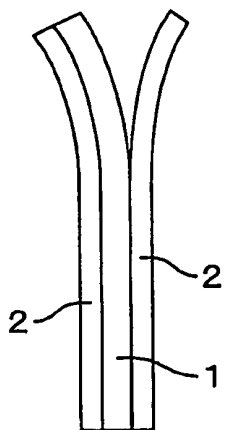
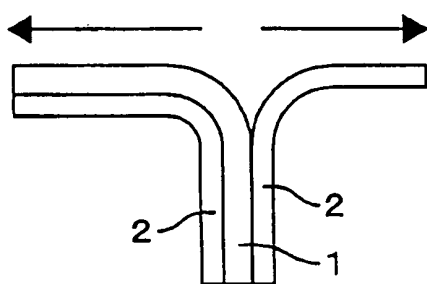


圖 4



**七、指定代表圖：**

(一)本案指定代表圖為：第 ( 1 ) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

1            中間層

2            外層

3、3'       接著層

**八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：**

(無)

## 十、申請專利範圍：

1.一種熱收縮性多層膜，其係含聚酯系樹脂之外層與含聚苯乙烯系樹脂之中間層，由含變性聚酯性彈性體之接著層所積層而成，

構成該接著層之變性聚酯系彈性體係將聚酯與聚烷撐醚二醇所構成之嵌段共聚物作為主成分且添加有橡膠成分之混合物，以 $\alpha, \beta$ -乙烯性不飽和羧酸變性之變性物。

2.如申請專利範圍第1項之熱收縮性多層膜，其中，構成中間層之聚苯乙烯系樹脂係芳香族乙烯烴-共軛二烯共聚物。

3.如申請專利範圍第1項之熱收縮性多層膜，其中，構成中間層之聚苯乙烯系樹脂係芳香族乙烯烴-共軛二烯共聚物與芳香族乙烯烴-脂肪族不飽和羧酸酯共聚物之混合樹脂。

4.如申請專利範圍第2或3項之熱收縮性多層膜，其中，芳香族乙烯烴-共軛二烯共聚物係苯乙烯-丁二烯-苯乙烯共聚物及/或苯乙烯-異戊二烯-丁二烯-苯乙烯共聚物。

5.如申請專利範圍第1、2或3項之熱收縮性多層膜，其中，構成外層之聚酯系樹脂係含有來自對苯二甲酸之成分作為二羧酸成分、且含有來自乙二醇及1,4-環己二甲醇之成分作為二醇成分。

6.一種熱收縮性標籤，其係使用申請專利範圍第1、2、3、4或5項之熱收縮性多層膜所構成。