

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6337774号
(P6337774)

(45) 発行日 平成30年6月6日(2018.6.6)

(24) 登録日 平成30年5月18日(2018.5.18)

(51) Int. Cl.	F I				
CO8J 5/18	(2006.01)	CO8J	5/18	CFD	
CO8L 67/02	(2006.01)	CO8L	67/02		
CO8L 67/04	(2006.01)	CO8L	67/04		
CO8G 63/06	(2006.01)	CO8G	63/06		
CO8G 63/181	(2006.01)	CO8G	63/181		

請求項の数 9 (全 30 頁)

(21) 出願番号	特願2014-530043 (P2014-530043)	(73) 特許権者	000003160
(86) (22) 出願日	平成26年5月14日 (2014.5.14)		東洋紡株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2014/062793		大阪府大阪市北区堂島浜二丁目2番8号
(87) 国際公開番号	W02014/185442	(74) 代理人	100075409
(87) 国際公開日	平成26年11月20日 (2014.11.20)		弁理士 植木 久一
審査請求日	平成29年3月1日 (2017.3.1)	(74) 代理人	100129757
(31) 優先権主張番号	特願2013-104466 (P2013-104466)		弁理士 植木 久彦
(32) 優先日	平成25年5月16日 (2013.5.16)	(74) 代理人	100115082
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		弁理士 菅河 忠志
(31) 優先権主張番号	特願2014-26788 (P2014-26788)	(74) 代理人	100125243
(32) 優先日	平成26年2月14日 (2014.2.14)		弁理士 伊藤 浩彰
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(74) 代理人	100149021
			弁理士 柴田 有佳理

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱収縮性ポリエステル系フィルムおよび包装体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

エチレンテレフタレートユニットを有し、全ポリエステル樹脂成分100モル%中、ブタンジオール由来の構成ユニットが1~25モル%、 ϵ -カプロラクトン由来の構成ユニットが1~25モル%、ブタンジオールと ϵ -カプロラクトン由来の構成ユニット以外の非晶質成分となり得る1種以上のモノマー由来の構成ユニットが18モル%以上含まれている熱収縮性ポリエステル系フィルムであって、下記要件(1)~(3)を満たすことを特徴とする熱収縮性ポリエステル系フィルム。

(1) 偏光ATR-FTIR法で測定した上記フィルムの 1340 cm^{-1} での吸光度A1と 1410 cm^{-1} での吸光度A2との比A1/A2(吸光度比)が、フィルム幅方向、長手方向のいずれにおいても、0.45以上0.75以下である、

(2) 上記フィルムを90℃の熱風中で30秒間熱収縮させたときの30秒後の幅方向の収縮応力(30秒後収縮応力)と最大収縮応力との比率(30秒後収縮応力/最大収縮応力)が75%以上100%以下である、

(3) 30℃、85%RH雰囲気下で上記フィルムを672時間エージングした後、70℃の温水中にこのエージング後のフィルムを10秒間浸漬したときの幅方向の温湯熱収縮率が30%以上55%以下である。

【請求項2】

エチレンテレフタレートユニットを有し、全ポリエステル樹脂成分100モル%中、ブタンジオール由来の構成ユニットが1~25モル%、 ϵ -カプロラクトン由来の構成ユニ

ットが1～25モル%、ブタンジオールと - カプロラクトン由来の構成ユニット以外の非晶質成分となり得る1種以上のモノマー由来の構成ユニットが18モル%以上含まれている熱収縮性ポリエステル系フィルムであって、下記要件(1')、(2)および(3)を満たすことを特徴とする熱収縮性ポリエステル系フィルム。

(1') 偏光ATR-FTIR法で測定した上記フィルムの 1340 cm^{-1} での吸光度A1と 1410 cm^{-1} での吸光度A2との比 $A1/A2$ (吸光度比)が、フィルム幅方向、長手方向のいずれにおいても、0.40以上0.45未満である、

(2) 上記フィルムを90の熱風中で30秒間熱収縮させたときの30秒後の幅方向の収縮応力(30秒後収縮応力)と最大収縮応力との比率(30秒後収縮応力/最大収縮応力)が75%以上100%以下である、

(3) 30、85%RH雰囲気下で上記フィルムを672時間エージングした後、70の温水中にこのエージング後のフィルムを10秒間浸漬したときの幅方向の温湯熱収縮率が30%以上55%以下である。

【請求項3】

40、65%RH雰囲気下で上記フィルムを672時間エージングしたときの幅方向の自然収縮率が0.3%以上2%以下である請求項1または2に記載の熱収縮性ポリエステル系フィルム。

【請求項4】

フィルム幅方向の上記吸光度比と、フィルム長手方向の上記吸光度比との差が0.15未満である請求項1～3のいずれかに記載の熱収縮性ポリエステル系フィルム。

【請求項5】

上記フィルムを70の温水中に10秒間浸漬したときの幅方向の温湯熱収縮率が30%以上55%以下である請求項1～4のいずれかに記載の熱収縮性ポリエステル系フィルム。

【請求項6】

上記フィルムを98の温水中に10秒間浸漬したときの幅方向の温湯熱収縮率が40%以上75%以下であり、長手方向の温湯熱収縮率が0%以上15%以下である請求項1～5のいずれかに記載の熱収縮性ポリエステル系フィルム。

【請求項7】

上記フィルムの長手方向の引張破壊強さが80MPa以上200MPa以下である請求項1～6のいずれかに記載の熱収縮性ポリエステル系フィルム。

【請求項8】

上記フィルムを80の温水中で幅方向に10%収縮させた後のフィルム長手方向の単位厚み当たりの直角引裂強度が180N/mm以上330N/mm以下である請求項1～7のいずれかに記載の熱収縮性ポリエステル系フィルム。

【請求項9】

請求項1～8のいずれかに記載の熱収縮性ポリエステル系フィルムから得られ、ミシン目またはノッチを有するラベルを、包装対象物の外周の少なくとも一部に被覆して熱収縮させることにより形成されることを特徴とする包装体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、熱収縮性ラベル用途に好適な熱収縮性ポリエステル系フィルム、およびラベルを用いた包装体に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、ガラス瓶またはプラスチックボトル等の保護と商品の表示を兼ねたラベル包装、キャップシール、集積包装等の用途に、ポリ塩化ビニル系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリエステル系樹脂等からなる延伸フィルム(いわゆる、熱収縮性フィルム)が広範に使用されるようになってきている。このような熱収縮性フィルムのうち、ポリ塩化ビニル系フ

10

20

30

40

50

ィルムは、耐熱性が低い上に、焼却時に塩化水素ガスを発生したり、ダイオキシンの原因となる等の問題がある。また、ポリスチレン系フィルムは、耐溶剤性に劣り、印刷の際に特殊な組成のインキを使用しなければならない上、高温で焼却する必要があり、焼却時に異臭を伴って多量の黒煙が発生するという問題がある。このため、耐熱性が高く、焼却が容易であり、耐溶剤性に優れたポリエステル系の熱収縮性フィルムが、収縮ラベルとして広範に利用されるようになってきており、PET（ポリエチレンテレフタレート）ボトル等の流通量の増大に伴って、使用量が増加している傾向にある。

【 0 0 0 3 】

しかし、従来の熱収縮性ポリエステル系フィルムは、その収縮特性においてさらなる改良が求められていた。特に、熱収縮性ポリスチレン系フィルムと比較すると、PETボトルやポリエチレンボトル、あるいはガラス瓶等の容器へ被覆収縮させる際、収縮斑やシワが発生して、フィルムに印刷した文字や図柄が歪むことがあり、この歪みを可及的に小さくしたいというユーザーサイドの要望が合った。

10

【 0 0 0 4 】

ところで、容器の被覆加工に熱収縮性フィルムを用いる際、必要に応じて図柄等をフィルムへ印刷した後、ラベルや袋等の形態に加工して容器に装着し、収縮トンネルと呼ばれる加熱装置でラベル等を熱収縮させて容器に密着させている。この収縮トンネルには、スチームを吹き付けて熱収縮させるスチームトンネルと、熱風を吹き付けて熱収縮させる熱風トンネルがある。

【 0 0 0 5 】

20

スチームトンネルは熱風トンネルよりも伝熱効率がよく、より均一に加熱収縮させることが可能であり、良好な仕上がり外観を得ることができる。ただし、ポリエステル系フィルムは、スチームトンネルを使用しても、ポリ塩化ビニル系フィルムやポリスチレン系フィルムと比べると、仕上がり性が若干劣るという問題があった。

さらに、スチームトンネルよりも温度斑が生じやすい熱風トンネルを使用してポリエステル系フィルムを収縮させると、収縮白化、収縮ムラ、シワ、歪み等が発生し易く、ポリ塩化ビニル系フィルムやポリスチレン系フィルムよりも仕上がり性に劣るという問題もあった。

【 0 0 0 6 】

こういったことから、熱収縮性ポリエステル系フィルムの収縮仕上がり性を改善するために、フィルム原料であるポリエステル樹脂の中に、ポリエステル系エラストマーを含有させる方法等が提案されている（特許文献1）。

30

【 0 0 0 7 】

しかしながら、特許文献1に記載の熱収縮性ポリエステル系フィルムは、ポリエチレン製等の熱膨張し易いボトルのラベルとして用いると、加熱収縮時にラベルがボトルに密着していても、ボトルが室温程度に冷却されて、加熱時に膨張していたボトルが通常の大さに戻るため、ラベルに弛みが生じて、性能上も外観上も好ましくないという問題があった。また、特許文献1の熱収縮性ポリエステル系フィルムは、主収縮方向である幅方向に対し直交する方向である長手方向については、ほとんど延伸されないため、長手方向の機械的強度が低く、またミシン目開封性が悪いという問題もある。

40

【 0 0 0 8 】

ミシン目開封性については、特許文献1の出願後、本願出願人らによって引き続き検討が行われ、特許文献2に示すようなミシン目開封性に優れる熱収縮性ポリエステル系フィルムの提供に成功している。

【 0 0 0 9 】

しかしながら、さらなる問題が発生している。すなわち、熱収縮性フィルムは一般に製造後直ちに使用されることは少なく、保管や運搬工程等でエージング（長期保管）された後に使用されることが多いが、熱収縮性フィルムは熱により収縮するフィルムであるために、常温よりも少し高い温度でもエージング中に自然収縮を起こしたり、性能低下が起こって収縮仕上がり性が悪化してしまう。

50

例えば、特許文献3には、フィルムのガラス転移点付近の吸熱ピーク量（エンタルピー緩和量）に着目して、収縮仕上がり性を向上した技術が開示されているが、10年以上も前の技術であり、特許文献3に記載されたレベルの収縮仕上がり性では、現在のユーザーの要求に応えることはできない。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0010】

【特許文献1】特開2005-335111号公報

【特許文献2】国際公開第2010/137240号

【特許文献3】特開2001-192474号公報

10

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

本発明は、上記問題点を解消して、エージング中の性能低下に伴う収縮仕上がり性の悪化を抑制し、かつ、ラベルとして用いた後も、弛みを起こさないような熱収縮性ポリエステル系フィルムを提供することを課題としている。

【課題を解決するための手段】

【0012】

上記課題を解決した本発明は、エチレンテレフタレートユニットを有し、全ポリエステル樹脂成分100モル%中、ブタンジオール由来の構成ユニットが1~25モル%、
-カプロラクトン由来の構成ユニットが1~25モル%、ブタンジオールと
-カプロラクトン由来の構成ユニット以外の非晶質成分となり得る1種以上のモノマー由来の構成ユニットが18モル%以上含まれている熱収縮性ポリエステル系フィルムであって、下記要件(1)~(3)を満たすことを特徴とする熱収縮性ポリエステル系フィルムである。

20

(1) 偏光ATR-FTIR法で測定した上記フィルムの 1340 cm^{-1} での吸光度 A_1 と 1410 cm^{-1} での吸光度 A_2 との比 A_1/A_2 （吸光度比）が、フィルム幅方向、長手方向のいずれにおいても、0.45以上0.75以下である、

(2) 上記フィルムを90の熱風中で30秒間熱収縮させたときの30秒後の収縮応力（30秒後収縮応力）と最大収縮応力との比率（30秒後収縮応力/最大収縮応力）が75%以上100%以下である、

30

(3) 30、85%RH雰囲気下で上記フィルムを672時間エージングした後、70の温水中にこのエージング後のフィルムを10秒間浸漬したときの幅方向の温湯熱収縮率が30%以上55%以下である。

【0013】

本発明には、エチレンテレフタレートユニットを有し、全ポリエステル樹脂成分100モル%中、ブタンジオール由来の構成ユニットが1~25モル%、
-カプロラクトン由来の構成ユニットが1~25モル%、ブタンジオールと
-カプロラクトン由来の構成ユニット以外の非晶質成分となり得る1種以上のモノマー由来の構成ユニットが18モル%以上含まれている熱収縮性ポリエステル系フィルムであって、下記要件(1')、(2)および(3)を満たすことを特徴とする熱収縮性ポリエステル系フィルムも含まれる。

40

(1') 偏光ATR-FTIR法で測定した上記フィルムの 1340 cm^{-1} での吸光度 A_1 と 1410 cm^{-1} での吸光度 A_2 との比 A_1/A_2 （吸光度比）が、フィルム幅方向、長手方向のいずれにおいても、0.40以上0.45未満である、

(2) 上記フィルムを90の熱風中で30秒間熱収縮させたときの30秒後の収縮応力（30秒後収縮応力）と最大収縮応力との比率（30秒後収縮応力/最大収縮応力）が75%以上100%以下である、

(3) 30、85%RH雰囲気下で上記フィルムを672時間エージングした後、70の温水中にこのエージング後のフィルムを10秒間浸漬したときの幅方向の温湯熱収縮率が30%以上55%以下である。

【0014】

50

40、65%RH雰囲気下で上記フィルムを672時間エージングしたときの幅方向の自然収縮率が0.3%以上2%以下であることが好ましい。

【0015】

また、フィルム幅方向の上記吸光度比と、フィルム長手方向の上記吸光度比との差の絶対値が0.15未満であること、フィルムを70の温水中に10秒間浸漬したときの幅方向の温湯熱収縮率が30%以上55%以下であること、フィルムを98の温水中に10秒間浸漬したときの幅方向の温湯熱収縮率が40%以上75%以下であり、長手方向の温湯熱収縮率が0%以上15%以下であること、フィルムの長手方向の引張破壊強さが80MPa以上200MPa以下であること、フィルムを80の温水中で幅方向に10%収縮させた後のフィルム長手方向の単位厚み当たりの直角引裂強度が180N/mm以上330N/mm以下であることは、いずれも本発明の好適な実施態様である。

10

【0016】

また、本発明には、本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムから得られ、ミシン目またはノッチを有するラベルを、包装対象物の外周の少なくとも一部に被覆して熱収縮させることにより形成される包装体も含まれる。

【発明の効果】

【0017】

本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムは、特定組成のポリエステルを特定の製造方法でフィルム化したことで、フィルムを構成するポリエステル分子鎖、特に収縮に関与すると考えられる非晶分子鎖（以下、単に分子鎖ということがある）にかかっている応力が、熱収縮前やエージング中にはほとんど緩和せず、熱収縮時に一気に分子鎖にかかっている応力が緩和された（収縮した）後は、その際に生じた熱収縮応力の緩和が緩やかになるという特性を示すものである。このため、エージング中の性能低下が小さく、エージング後のフィルムを用いても、収縮仕上がり性が優れた包装体が得られる。

20

【0018】

また、本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムは、収縮開始から30秒後であっても収縮応力が大きいので、熱膨張しやすい容器に装着することでラベル収縮応力の減衰率が小さくなるが、このことは、ラベル装着工程の加熱時に容器が熱膨張しようとしても、この熱膨張を抑制できるぐらいにラベルが容器に強固に密着していることを意味し、その結果、容器が冷えたときでも容器の縮みが少ないので、ラベルの弛みが生じずに良好な外観が得られる。さらに、本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムは、縦横の二軸に延伸されて製造されるものであるので、非常に効率よく生産することができ、ポリエチレン製のような熱膨張し易いボトル等のラベルを始めとする各種被覆ラベル、キャップシール、収縮包装等の用途に好適に用いることができる。

30

【図面の簡単な説明】

【0019】

【図1】直角引裂強度の測定における試験片の形状を示す説明図である（なお、図中における試験片の各部分の長さの単位はmmであり、Rは半径を意味する）。

【図2】実施例1と比較例1のフィルムの収縮応力曲線である。

【図3】実施例1と比較例3のフィルムの温度変調DSC測定から得られたリバースヒートフローチャートとノンリバースフローチャートである。

40

【発明を実施するための形態】

【0020】

1. 熱収縮性ポリエステル系フィルムの原料ポリエステル

本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムに用いるポリエステルは、エチレンテレフタレートユニットを有するものである。エチレンテレフタレートユニットは、ポリエステルの構成ユニット100モル%中、40モル%以上が好ましく、50モル%以上がより好ましく、55モル%以上がさらに好ましい。

【0021】

また、本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムは、全ポリエステル樹脂成分100モ

50

ル%中、ブタンジオール(1,4-ブタンジオール)由来の構成ユニットが1~25モル%、 ϵ -カプロラクトン由来の構成ユニットが1~25モル%含まれていることが重要である。ブタンジオールと ϵ -カプロラクトンの併用と後述する延伸方法の採用によって、熱収縮前の延伸によってある程度引き伸ばされたポリエステル分子鎖にかかっている応力が、エージング中でも緩和しにくくなったため、低温領域での熱収縮率が低下しにくく、かつ自然収縮が小さいフィルムを提供することができた。

【0022】

従来、低温収縮性を確保するためにポリエステル中の非晶質成分の量を多くすると、エージング中のフィルムが自然収縮してしまうという問題があったが、本発明の熱収縮性フィルムは、熱収縮前の非晶分子鎖にかかっている応力がほとんど緩和を起ささないという特徴を有しているため、低温収縮性を確保しつつ、自然収縮を抑制することができた。さらに、このフィルムは、熱収縮後にも一定時間にわたって熱収縮力を発揮することができる。すなわち、後述するように、熱収縮後の収縮応力の減衰量が小さいという、これまでにない熱収縮性フィルムを提供することに成功している。

10

【0023】

上記の諸効果は、多価アルコール成分として、エチレングリコール以外に、ブタンジオールや ϵ -カプロラクトンといった分子主鎖の炭素数が異なる成分を混在させたことと、製膜後、二軸延伸を行うことにより、発現したものと考えられる。熱収縮性ポリエステル系フィルムでは、ポリエステルの2個のエステル結合の間の分子主鎖が多数存在して、この分子主鎖が、延伸によって引き伸ばされたり、応力がかかった状態となったり、その応力が緩和したりするのであるが、ブタンジオールや ϵ -カプロラクトンはエチレングリコールよりも分子主鎖が長くなっているため、これらの長さの異なる分子主鎖が延伸や応力緩和に際しそれぞれ異なる挙動を取ると考えられ、また二軸延伸することによって、フィルム面内で長さの異なる分子主鎖が二軸方向へ配向しており、ポリエステル分子鎖1本1本について応力が緩和するのに必要なエネルギーに分布が生じると考えられる。こういった本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムに対し、同じ量のエネルギーを与えても、フィルム全体では、多数の分子鎖にかかる応力が一様に緩和するわけではないため、エージング中のエンタルピー緩和や収縮時の応力減衰が緩やかになると推測される。これらのメカニズムによって、エージング後に熱収縮させたときでも、収縮仕上がり性に優れているという効果を発揮するものと考えられる。

20

30

【0024】

ブタンジオールと ϵ -カプロラクトンが、それぞれ多価アルコール成分100モル%中1モル%より少ないと、上記の緩和抑制効果が発現せず、収縮不足や収縮仕上がり性不良が起こる。また、それぞれが25モル%を超えると、物理的強度を担うエチレンテレフタレートユニットが相対的に少なくなるため、耐破れ性、フィルム強度、耐熱性等が不十分となって好ましくない。ブタンジオールと ϵ -カプロラクトンは、それぞれ5モル%以上とすることが好ましい。 ϵ -カプロラクトンは20モル%以下とすることが好ましい。また、両者の合計は、45モル%以下とすることが好ましい。エチレンテレフタレートユニットが少なくなり過ぎて、耐熱性や強度が低下するのを防止できるからである。

【0025】

本発明のポリエステルは、さらに、ブタンジオールと ϵ -カプロラクトン由来のユニット以外の非晶質成分となり得る1種以上のモノマー由来のユニット(合計量)が全ポリエステル樹脂成分100モル%中18モル%以上であることも必要である。非晶質成分が18モル%より少ないと、熱収縮特性が劣ったものとなる。非晶質成分となり得るモノマーは、全ポリエステル樹脂中における多価アルコール成分100モル%中あるいは多価カルボン酸成分100モル%中、好ましくは20モル%以上、25モル%以下である。

40

【0026】

非晶質成分となり得るモノマーの具体例としては、ネオペンチルグリコール、1,4-シクロヘキサジメタノール、イソフタル酸、1,4-シクロヘキサジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、1,3-プロパンジオール、2,2-ジエチル-1,3

50

- プロパンジオール、2-n-ブチル-2-エチル-1,3-プロパンジオール、2,2-イソプロピル-1,3-プロパンジオール、2,2-ジ-n-ブチル-1,3-プロパンジオール、ヘキサジオールを挙げることができる。これらの中でも、ネオペンチルグリコール、1,4-シクロヘキサジメタノール、イソフタル酸が好ましい。

【0027】

非晶質成分となり得るモノマーがイソフタル酸であって、ジカルボン酸成分としてテレフタル酸とイソフタル酸を併用し、ジオール成分としてエチレングリコール、ブタンジオールおよびε-カプロラク톤を併用する場合、フィルムを構成するポリエステル樹脂中には、テレフタル酸とブタンジオールからなる構成ユニット、イソフタル酸とブタンジオールからなる構成ユニット、イソフタル酸とエチレングリコールからなる構成ユニット等

10

【0028】

ここで、イソフタル酸とブタンジオールからなる構成ユニットは、ブタンジオール由来の構成ユニットであり、かつ、非晶質成分となり得る1種以上のモノマー由来の構成ユニットでもある。よって、本発明では、イソフタル酸とブタンジオールからなる構成ユニットの含有率は、ブタンジオール由来の構成ユニットとしてもカウントし、非晶質成分となり得る1種以上のモノマー由来の構成ユニットとしてもカウントするものとする。したがって、ブタンジオール由来の構成ユニットの含有率とは、イソフタル酸とブタンジオールからなる構成ユニットの含有率と、テレフタル酸とブタンジオールからなる構成ユニットの含有率の合計含有率のこととなる。そして、非晶質成分となり得る1種以上のモノマー由来の構成ユニットの含有率は、イソフタル酸とブタンジオールからなる構成ユニットの含有率と、イソフタル酸とエチレングリコールからなる構成ユニットの含有率とを含む全ての非晶質成分となり得る1種以上のモノマー由来の構成ユニットの含有率の合計含有率のこととなる。同様のことが、ε-カプロラク톤由来の構成ユニットの含有率と、非晶質成分となり得る1種以上のモノマー由来の構成ユニットの含有率の関係にも当てはまる。

20

【0029】

本発明のポリエステルを構成する上記以外のジカルボン酸成分としては、オルトフタル酸等の芳香族ジカルボン酸；アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、デカンジカルボン酸等の脂肪族ジカルボン酸；および脂環式ジカルボン酸等を挙げることができる。

30

【0030】

脂肪族ジカルボン酸（例えば、アジピン酸、セバシン酸、デカンジカルボン酸等）をポリエステルに含有させる場合、含有率は3モル%未満（ジカルボン酸成分100モル%中）であることが好ましい。これらの脂肪族ジカルボン酸を3モル%以上含有するポリエステルを使用して得た熱収縮性ポリエステル系フィルムでは、高速装着時のフィルム腰が不十分である。

【0031】

また、3価以上の多価カルボン酸（例えば、トリメリット酸、ピロメリット酸およびこれらの無水物等）をポリエステルに含有させないことが好ましい。これらの多価カルボン酸を含有するポリエステルを使用して得た熱収縮性ポリエステル系フィルムでは、必要な高収縮率を達成しにくくなる。

40

【0032】

ポリエステルを構成する上記以外の多価アルコール成分としては、ビスフェノールA等の芳香族系ジオール等を挙げることができる。

【0033】

本発明で用いるポリエステルは、ブタンジオールとε-カプロラク톤量や、非晶質成分となり得るモノマー量を適宜選択して、ガラス転移点(Tg)を50~80に調整したポリエステルが好ましい。

【0034】

ポリエステルには、炭素数8個以上のジオール（例えば、オクタンジオール等）、また

50

は3価以上の多価アルコール(例えば、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、グリセリン、ジグリセリン等)を含有させないことが好ましい。これらのジオール、または多価アルコールを含有するポリエステルを使用して得た熱収縮性ポリエステル系フィルムでは、必要な高収縮率を達成しにくくなる。また、ポリエステルには、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコールをできるだけ含有させないことも好ましい。

【0035】

最も好ましいポリエステルは、全ポリエステル構成ユニット100モル%中、ブチレンテレフタレートユニットが1~25モル%、 ϵ -カプロラクトンとテレフタル酸からなるユニットが1~25モル%、これらの合計が2~50モル%、非晶質成分となり得るモノマーとテレフタル酸からなるユニットが18~25モル%、残部がエチレンテレフタレートユニットであるポリエステルである。なお、テレフタル酸の一部がイソフタル酸に置き換わった非晶ユニットが含まれていてもよい。

10

【0036】

本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムを形成する樹脂の中には、必要に応じて各種の添加剤、例えば、ワックス類、酸化防止剤、帯電防止剤、結晶核剤、減粘剤、熱安定剤、着色用顔料、着色防止剤、紫外線吸収剤等を添加することができる。

【0037】

本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムを形成する樹脂の中には、フィルムの作業性(滑り性)を良好にする滑剤としての微粒子を添加することが好ましい。微粒子としては、任意のものを選択することができるが、例えば、無機系微粒子としては、シリカ、アルミナ、二酸化チタン、炭酸カルシウム、カオリン、硫酸バリウム等、有機系微粒子としては、例えば、アクリル系樹脂粒子、メラミン樹脂粒子、シリコーン樹脂粒子、架橋ポリスチレン粒子等を挙げることができる。微粒子の平均粒径は、0.05~3.0 μ mの範囲内(コールターカウンタにて測定した場合)で、必要に応じて適宜選択することができる。

20

【0038】

熱収縮性ポリエステル系フィルムを形成する樹脂の中に上記粒子を配合する方法としては、例えば、ポリエステル系樹脂を製造する任意の段階において添加することができるが、エステル化の段階、もしくはエステル交換反応終了後、重縮合反応開始前の段階でエチレングリコール等に分散させたスラリーとして添加し、重縮合反応を進めるのが好ましい。また、ベント付き混練押し機を用いてエチレングリコールまたは水等に分散させた粒子のスラリーとポリエステル系樹脂原料とをブレンドする方法、または混練押し機を用いて、乾燥させた粒子とポリエステル系樹脂原料とをブレンドする方法等によって行うのも好ましい。

30

【0039】

本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムには、フィルム表面の接着性を良好にするためにコロナ処理、コーティング処理や火炎処理等を施したりすることも可能である。

【0040】

2. 本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムの特性

40

2.1 収縮応力比

本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルム(エージング雰囲気下に置かれていないもの)は、90 $^{\circ}$ の熱風中で測定した主収縮方向(以下、幅方向)における収縮応力が、測定開始から30秒経過した後でも、最大収縮応力に対して75%以上100%以下であることが好ましい。すなわち、本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムは、熱収縮し始めてから30秒後も最大熱収縮応力と同程度の収縮応力を示すという特異な熱収縮特性を示す(図2の実施例1)。なお、最大熱収縮応力は、通常、測定開始後10秒以内に観察される。従来の熱収縮性フィルムでは、最大熱収縮応力が観察された後、すぐ、収縮応力が減衰し始める(図2の比較例1)。ボトルラベルを被せて加熱収縮させる際に、ボトルが加熱により膨張した時のラベルの追従性が悪くなり、収縮後にボトルの温度が下がって熱

50

膨張が無くなると、ラベルが弛んでしまうという状況の発生を防ぐためには、熱収縮性ポリエステル系フィルムの30秒後の収縮応力/最大収縮応力(以下、応力比)が75%以上であることが好ましい。上記応力比は、77%以上がより好ましく、80%以上がさらに好ましく、85%以上が特に好ましい。応力比は大きい方が、追従性が良好となるため好ましいが、30秒後の収縮応力が最大収縮応力を上回ることにはあり得ないので、上限は100%である。

なお、上記最大収縮応力の絶対値としては、5.5MPa以上15MPa以下が好ましく、7MPa以上12MPa以下がより好ましい。熱収縮の際、ラベルがボトルに強固に巻き付いてボトルの熱膨張を抑え込むことで、ボトル冷却後にラベルが弛むのを抑制することができるが、フィルム幅方向の90°での最大収縮応力が5.5MPaを下回ると、上記効果が不十分となることがある。90°の最大収縮応力は、7MPa以上がより好ましく、8MPa以上がさらに好ましい。反対に、90°の最大収縮応力が15MPaを上回ると、緩やかに収縮できなくなって、熱収縮後のラベルに歪みが生じ易くなるため好ましくない。90°の最大収縮応力は、12MPa以下がより好ましい。

【0041】

2.2 吸光度比

本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムは、偏光ATR-FTIR法で測定した熱収縮性ポリエステル系フィルムの 1340 cm^{-1} での吸光度A1と 1410 cm^{-1} での吸光度A2との比 $A1/A2$ (以下、吸光度比)が、フィルム主収縮方向(幅方向)と、主収縮方向に直交する方向(長手方向)のそれぞれで、0.45以上0.75以下でなければならない。

【0042】

上記吸光度比は、分子配向のトランスコンフォメーション比率を表す。これまで、収縮率に関係する非晶配向は、ゴーシュコンフォメーション比率と考えられていた。しかし、上ノ町 清巳氏の論文(「熱収縮性ポリエステルフィルムの収縮特性制御」、成形加工、第6巻、第10号、1994年、p679-682)では、製膜条件を変更して収縮率を変化させても、ゴーシュコンフォメーション比率の変化はほとんどなく、製膜条件変更により変化したのはトランスコンフォメーション比率であった。この論文の熱収縮性フィルムは、主収縮方向である幅方向のみに延伸された一軸延伸フィルムであり、熱収縮性ポリエステル系フィルムに要求される種々の特性を満足するものではない。そこで、本発明者等は、長手方向(MD方向)と幅方向(TD方向)の二軸に延伸されたフィルムにおける分子配向(トランスコンフォメーション比率)に着目して、好適な熱収縮特性を示す分子配向とはどのようなものかについて、長手方向と幅方向のトランスコンフォメーション比率を検討し、本発明に到達した。

【0043】

すなわち、本発明者等は、延伸温度等を変更することにより、トランスコンフォメーション比率の変化と収縮率が関係しているという実験結果を得ている。従って、熱収縮に関係する分子配向を表すのは、トランスコンフォメーション比率の方であると考えられる。

トランスコンフォメーションは分子鎖の配向状態を表すものと考えられ、トランスコンフォメーション比率が高いと分子鎖の配向状態も高い。非晶モノマーを用いたポリエステルの原料とする場合は、分子鎖の構造(回転異性体の長さ)の違いで収縮の容易さが変化すると、上記論文では考えられている。このため、フィルム製造段階で、収縮が容易な分子鎖の配向が高いと、分子鎖にかかっている応力を緩和(=収縮)することのできるのに十分な熱を加えることによって、分子鎖の応力が緩和されて小さくなり(分子鎖の変化が大きくなり)、収縮率も高くなると考えられる。

【0044】

また上記論文ではトランスコンフォメーションの吸光度比を 795 cm^{-1} と 975 cm^{-1} の比率で求めている。しかし、トランスコンフォメーション比率を測定する吸光度(波数)は他にも複数ある。本発明では、文献{Atlas of polymer and plastic analysis: Vch verlagsgesellschaft mbh, 370(1991)}を参考にして、複数の吸光度比からトランス

10

20

30

40

50

コンフォメーション指数を求めた結果、 1340 cm^{-1} と 1410 cm^{-1} の吸光度比が最も値の差が大きかったので、トランスコンフォメーション比率をこの吸光度比で求めた。

【0045】

本発明では、フィルム幅方向、長手方向のいずれにおいても、吸光度比が $0.45 \sim 0.75$ であることが好ましい。フィルム幅方向の吸光度比が 0.45 未満では分子配向が低いため、エージング前の 70° での温湯熱収縮率が小さくなり、エージング後にはエージング前より 70° での温湯熱収縮率がさらに小さくなるため、エージング後の 70° での温湯熱収縮率が小さすぎることになる。フィルム幅方向の吸光度比は 0.48 以上が好ましく、 0.5 以上がより好ましい。一方、フィルム幅方向の吸光度比が 0.75 を超える場合、フィルムの配向が進行しすぎてしまい（配向結晶化）、フィルムの白化や収縮率の低下が起こるため、好ましくない。幅方向の吸光度比は、 0.72 以下が好ましく、 0.7 以下がより好ましい。

10

【0046】

一方、フィルム長手方向の吸光度比が 0.45 未満では分子配向が低いため、長手方向の引張破壊強さが小さくなり、長手方向の強度が不十分となることがある。さらに、長手方向の吸光度比が 0.45 未満では直角引裂強度が大きくなり、ミシン目開封率が低下するため好ましくない。さらに、前記した収縮応力比も小さくなるので、好ましくない。長手方向にも分子を配向させることで、加熱収縮の際に、幅方向の分子の収縮が緩やかになるため、収縮応力の低下が小さくなって、収縮応力比を高く（ 75% 以上）保持することができると考えられる。フィルム長手方向の吸光度比は 0.48 以上が好ましく、 0.5 以上がより好ましい。またフィルム長手方向の吸光度比が 0.75 より高くなると分子配向が高いため、長手方向の引張破壊強さも大きくなってこの点では好ましいが、吸光度比が高すぎると、フィルムの白化が生じやすくなるため、好ましくない。長手方向の吸光度比は、 0.73 以下が好ましく、 0.71 以下がより好ましい。

20

【0047】

しかしながら、その後の検討の結果、吸光度比が幅方向、長手方向のいずれにおいても、 0.40 以上、 0.45 未満のフィルムであっても、それなりに分子配向があって、エージング前およびエージング後の 70° の温湯熱収縮率が、実用的に十分な程度発現することがわかった。よって、本発明には、幅方向、長手方向の吸光度比が 0.40 以上 0.45 未満のフィルムも含まれる。以下の説明では、本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムというときは、吸光度比が 0.40 以上 0.75 のフィルムを指すものとする。

30

【0048】

本発明では後述するように、フィルム長手方向に延伸した後に、フィルム幅方向に延伸する。従来の熱収縮性フィルムは、一般に幅方向の一軸延伸フィルムであり、このような一軸延伸フィルムでは、延伸方向の配向、すなわち幅方向のトランスコンフォメーション比率（吸光度比）しか高くないため、未延伸方向の強度が不十分であった。本発明では、長手方向と幅方向に延伸しているため、両方向のトランスコンフォメーション比率が近い値となり、強度のバランスに優れたフィルムとなる。

【0049】

フィルム幅方向の吸光度比と、フィルム長手方向の吸光度比の差は、 0.15 未満であることが好ましい。通常、二軸に延伸したフィルムは、一軸目と二軸目の延伸倍率が近ければ、最終延伸方向である幅方向の配向が高くなるのが一般的だが、本発明では、幅方向と長手方向の配向差が小さいことが特徴である。一般的な二軸延伸フィルムの最終延伸方向の配向が高くなる理由は、二軸目に延伸する方向の延伸応力が一軸目の延伸応力よりも高くなるためである。

40

【0050】

これに対して、本発明では前述したように、エチレングリコールよりも分子鎖の長いブタンジオールと ϵ -カプロラクトンを必須として用い、これらの成分に由来するユニットが混在しているため、二軸目の延伸応力が小さくなって、幅方向と長手方向の配向度合い（吸光度比）の差が 0.15 未満と小さくなるものと推測される。そして、この幅方向と

50

エンタルピー緩和を起こしにくい。このため、エージング中の性能低下が小さく、エージング中のフィルムの収縮量は小さくなる。よって、本発明では、自然収縮率の好ましい範囲を0.3%以上2%以下と定めている。なお自然収縮率は、後述するように、エージング前のサンプルの幅方向長さ、40、65%RHの雰囲気下に672時間放置された後のサンプルの長さから、下記式2で求められる。

自然収縮率 = { (エージング前の長さ - エージング後の長さ) / エージング前の長さ } × 100 (%) 式2

【0056】

上記自然収縮率が2%を超える場合、ロール状に巻き取られた熱収縮性ポリエステル系フィルムを保管しておく場合に、巻き締まりが起こり、フィルムロールにシワが入りやすくなり好ましくない。自然収縮率は1.8%以下がより好ましく、1.6%以下が更に好ましい。自然収縮率は小さいほど好ましいが、実際上は0.3%程度が限界である。

10

【0057】

2.6 フィルム長手方向の98度の温湯熱収縮率

本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムは、98度の温湯中に無荷重状態で10秒間浸漬し、フィルムを直ちに25 ± 0.5の水中に10秒間浸漬させた後、収縮前後の長さから、前記式1により算出したフィルム長手方向（主収縮方向に直交する方向）の熱収縮率が、0%以上15%以下であることが好ましい。この長手方向の熱収縮率が0%より小さい（マイナス）とは、容器の周方向に沿ってフィルムが伸びることを意味し、シワが発生して外観不良が起こりやすくなるため好ましくない。また、15%を超えると、収縮時に歪みが発生し易くなるため好ましくない。フィルム長手方向の98度の温湯熱収縮率のより好ましい範囲は2%以上14%以下であり、3%以上13%以下がさらに好ましい。

20

【0058】

2.7 フィルム長手方向の引張破壊強さ

本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムは、フィルム長手方向の引張破壊強さが80MPa以上200MPa以下であることが好ましい。なお、引張破壊強さの測定方法は実施例で説明する。上記引張破壊強さが80MPaを下回ると、ラベルとしてボトル等に装着する際の“腰”（スティフネス）が弱くなるので好ましくない。引張破壊強さは、90MPa以上がより好ましく、100MPa以上がさらに好ましい。引張破壊強さは高いほどラベルの“腰”が強くなるため好ましいが、本発明の分子設計のフィルムでは200MPaを超えることは難しいため、200MPaを上限としている。

30

【0059】

2.8 エージング前のフィルム長手方向の直角引裂強度

本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムは、80度の温水中で幅方向に10%収縮させた後に、フィルム長手方向の単位厚み当たりの直角引裂強度を求めたときに、その長手方向の直角引裂強度が180N/mm以上330N/mm以下であることが好ましい。なお、長手方向の直角引裂強度の測定方法は実施例で説明する。

【0060】

上記直角引裂強度が180N/mmより小さいと、ラベルとして使用した場合に、運搬中の落下等の衝撃によって簡単に破れてしまう事態が生ずる可能性があるため好ましくない。また、ラベルを引き裂く際の初期段階におけるカット性（引き裂き易さ）が不良とならないようにするには、直角引裂強度が330N/mm以下であることが好ましい。直角引裂強度は、185N/mm以上であるとより好ましく、190N/mm以上であるとさらに好ましい。また、直角引裂強度は、325N/mm以下であるとより好ましく、320N/mm以下であるとさらに好ましい。

40

【0061】

2.9 フィルム幅方向の98度の温湯熱収縮率

本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムは、98度の温湯中に、無荷重状態で10秒間浸漬し、フィルムを直ちに25 ± 0.5の水中に10秒間浸漬させた後、収縮前後

50

の長さから、前記式1により算出したフィルムの幅方向の熱収縮率（すなわち、98の温湯熱収縮率）が、40%以上75%以下であることが好ましい。

【0062】

98における幅方向の温湯熱収縮率が40%未満であると、収縮量が小さいため、ラベルとして用いた場合に、熱収縮後のラベルにシワや弛みが生じてしまうおそれがある。98の温湯熱収縮率は44%以上が好ましく、45%以上がより好ましい。反対に、98における幅方向の温湯熱収縮率が75%を超えると、収縮後のラベルに歪みが生じることがある。98の温湯熱収縮率は、73%以下が好ましく、71%以下がより好ましい。

【0063】

2.10 その他の特性

本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムは、特に限定されないが、厚みが10 μ m以上200 μ m以下が好ましく、20 μ m以上100 μ mがより好ましい。また、ヘイズ値が2%以上13%以下であることが好ましい。ヘイズ値が13%を超えると、透明性が不良となり、ラベル作成の際に見栄えが悪くなる可能性があるため好ましくない。なお、ヘイズ値は、11%以下であるとより好ましく、9%以下であると特に好ましい。また、ヘイズ値は小さいほど好ましいが、実用上必要な滑り性を付与する目的でフィルムに所定量の滑剤を添加せざるを得ないこと等を考慮すると、2%程度が下限になる。

【0064】

3. 熱収縮性ポリエステル系フィルムの製造方法

本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムは、上記したポリエステル原料を押し出し機により溶融押し出しして未延伸フィルムを形成し、その未延伸フィルムを以下に示す所定の方法により、二軸延伸して熱処理することによって得ることができる。なお、ポリエステルは、前記した好適なジカルボン酸成分とジオール成分とを公知の方法で重縮合させることで得ることができる。また、通常は、チップ状のポリエステルの2種以上混合してフィルムの原料として使用する。チップを構成するポリエステルの固有粘度は特に限定されないが、通常、0.50~1.30dl/gである。

【0065】

原料樹脂を溶融押し出しする際には、ポリエステル原料をホッパードライヤー、パドルドライヤー等の乾燥機、または真空乾燥機を用いて乾燥するのが好ましい。そのようにポリエステル原料を乾燥させた後に、押し出し機を利用して、200~300の温度で溶融しフィルム状に押し出す。押し出しに際しては、Tダイ法、チューブラー法等、既存の任意の方法を採用することができる。

【0066】

そして、押し出し後のシート状の溶融樹脂を急冷することによって未延伸フィルムを得ることができる。なお、溶融樹脂を急冷する方法としては、溶融樹脂を口金から回転ドラム上にキャストして急冷固化することにより実質的に未配向の樹脂シートを得る方法を好適に採用することができる。

【0067】

さらに、得られた未延伸フィルムを、後述するように、所定の条件で長手方向に延伸した後アニール処理し、次いで中間熱処理し、その中間熱処理後のフィルムを冷却した後に、所定の条件で幅方向に延伸し、再度、最終熱処理することによって、本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムを得ることが可能となる。以下、本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムを得るための好ましい製膜方法について、従来の熱収縮性ポリエステル系フィルムの製膜方法との差異を考慮しつつ詳細に説明する。

【0068】

上述したように、熱収縮性ポリエステル系フィルムは、通常、未延伸フィルムを収縮させたい方向（すなわち主収縮方向、通常は幅方向）のみに延伸することによって製造される。本発明者らが従来の製造方法について検討した結果、従来の熱収縮性ポリエステル系フィルムの製造においては、以下のような問題点があることが判明した。

10

20

30

40

50

・原料ポリエステルを構成するアルコール成分の炭素数が3つまでと比較的短く、非晶分子鎖の長さの揃ったポリエステルを用いた場合、延伸後の分子配向が比較的単純な構造となるため、エージングによって分子鎖にかかる応力が緩和しやすくなる。

・また、このような分子鎖の長さがある程度揃ったポリエステルを用いると、分子鎖1本1本の収縮に必要なエネルギーがほぼ同等となる。このため、フィルムの収縮初期に幅方向の収縮力が一気に発現してしまうことになり、収縮終了直前にはほとんど収縮応力が残っておらず、結果として容器の加熱膨張を抑制することができなくなり、収縮させた後のラベルに弛みが生じてしまう。

・幅方向に延伸した後に長手方向に延伸する方法を採用すると、どのような延伸条件を採用しても、幅方向の収縮力を十分に発現させることができない。さらに、長手方向の収縮力が同時に発現してしまい、ラベルとした際に収縮装着後の仕上がりが悪くなる。

・長手方向に延伸した後に幅方向に延伸する方法を採用すると、幅方向の収縮力は発現させることができるものの、長手方向の収縮力が同時に発現してしまい、ラベルとした際に収縮装着後の仕上がりが悪くなる。

・しかし、長手方向に延伸した後に、熱処理を行い、次いで、幅方向に延伸する方法を採用すると、延伸によって配向した分子鎖は、その周辺の分子鎖を固定しているため、エージングによって起こる分子鎖の緩和が阻害されると考えられる。単純に幅方向に延伸しただけであると、分子鎖の配向は幅方向のみにしか生まれられないため、上記の固定効果が不十分となり、エージングによる分子鎖の緩和が大きくなる。

【0069】

さらに、上記従来の熱収縮性ポリエステル系フィルムの製造における問題点に基づいて、本発明者らが、耐エージング性が良好であり、収縮後のラベルの弛みが生じない熱収縮性ポリエステル系フィルムを得ることについてさらなる考察を進めた結果、次のような知見を得るに至った。

・耐エージング性を良好なものとするためには、長さの異なる分子鎖を幅方向と長手方向へある程度配向させておく必要があると考えられる。

・収縮との容器とラベルの弛みを少なくするためには、長さの異なる分子鎖を幅方向と長手方向に配向させることにより、幅方向に収縮する際に発生する収縮応力が時間による減少を抑制できれば、ラベルの追従性を改善できると考えられる。

・ラベルとした際の収縮装着後の仕上がりを良好なものとするためには、長手方向への収縮力を発現させないことが不可欠であり、そのためには長手方向へ配向した分子の収縮能を低減する必要があると考えられる。

【0070】

本発明者らは上記知見から、耐エージング性が良好であり、収縮仕上り性と追従性を両立するためには、長さの異なる分子鎖を幅方向と長手方向に配向させると共に、長手方向に配向しつつ収縮力に寄与しない分子鎖を存在させる必要がある、と考えるに至った。そして、どのような延伸を施せば“長手方向に配向しつつ収縮力に寄与しない分子”をフィルム中に存在させることができるか、また、それをコントロールできるかに注目して試行錯誤した。その結果、長手方向に延伸した後に幅方向に延伸する、いわゆる縦・横延伸法によるフィルム製造の際に、以下の手段を講じることにより、“長手方向に配向しつつ収縮力に寄与しない分子”をフィルム中に存在させてコントロールすることを実現し、耐エージング性、良好な収縮仕上り性、追従性、ミシン目開封性等を同時に満たす熱収縮性ポリエステル系フィルムを得ることが可能となり、本発明を完成するに至った。

(1) 縦延伸条件の制御

(2) 縦延伸後における中間熱処理

(3) 中間熱処理と横延伸との間における自然冷却(加熱の遮断)

(4) 自然冷却後のフィルムの強制冷却

(5) 横延伸条件の制御

(6) 横延伸後の熱処理

(7) 上記の製造工程中、長手方向にリラックスする工程を設ける

【0071】

以下、上記した各手段について順次説明する。

(1) 縦延伸条件の制御

本発明の縦 - 横延伸法によるフィルムの製造においては、実質的に未配向のフィルムを、 T_g 以上 $T_g + 30$ 以下とし、 3.0 倍以上 4.5 倍以下となるように縦延伸する必要がある。縦延伸は一段延伸でも二段以上の多段延伸でも、どちらも用いることができる。

【0072】

縦方向に延伸する際に、トータルの縦延伸倍率が大きくなると、長手方向の収縮率が大きくなっていく傾向にあるが、縦延伸後の中間熱処理や長手方向へのリラックスにより長手方向の分子配向のコントロールは可能である。しかし、縦延伸倍率が大きすぎると、縦延伸後フィルムの配向結晶化が進み、横延伸工程で破断が生じ易くなり好ましくない。縦延伸倍率の上限は 4.5 倍がより好ましく、 4.4 倍がさらに好ましい。一方、縦延伸倍率が小さすぎると、長手方向の収縮率は小さくなるが、長手方向の分子配向度合いも小さくなって、長手方向の直角引裂き強度が大きくなり、引張破壊強さが小さくなるため好ましくない。縦延伸倍率の下限は 3.3 倍がより好ましく、 3.4 倍がさらに好ましい。上記範囲の倍率で長手方向に延伸することにより、縦延伸後のフィルム長手方向の吸光度比が 0.40 以上 0.80 以下となる。

10

【0073】

なお、例えば、特許文献1には、収縮白化を起こしにくい熱収縮性ポリエステル系フィルムとして、 ϵ -カプロラクトンが $1 \sim 30$ モル%で、ネオペンチルグリコールが 1 モル%以上であり、ブタンジオールを含んでいてもよいフィルムが開示されているが、この技術では、長手方向への分子配向の重要性が全く考慮されておらず、縦方向への延伸倍率はせいぜい $1.05 \sim 1.2$ 倍にとどまっている ([0060])。この技術では、本発明で重要視する長手方向へ適度に分子が配向したエージング中の性能低下が小さい熱収縮性ポリエステル系フィルムを得ることはできない。

20

【0074】

(2) 縦延伸後における中間熱処理

“長手方向に配向しつつ収縮力に寄与しない分子”をフィルム内に存在させるためには、長手方向に配向した分子を熱緩和させることが好ましいが、従来、フィルムの二軸延伸において、一軸目の延伸と二軸目の延伸との間において、高温の熱処理をフィルムに施すと、熱処理後のフィルムが結晶化してしまうため、それ以上延伸することができない、というのが業界での技術常識であった。しかしながら、本発明者らが試行錯誤した結果、縦 - 横延伸法において、ある一定の条件で縦延伸を行い、その縦延伸後のフィルムの状態に合わせて中間熱処理を所定の条件で行い、さらに、その中間熱処理後のフィルムの状態に合わせて所定の条件で横延伸を施すことによって、横延伸時に破断を起こさせることなく、“長手方向に配向しつつ収縮力に寄与しない分子”をフィルム内に存在させ得る、という驚くべき事実が判明した。

30

【0075】

本発明の縦 - 横延伸法によるフィルムの製造においては、未延伸フィルムを縦延伸した後に、テンター内で幅方向の両端際をクリップによって把持した状態で、 $T_g + 40$ 以上 $T_g + 90$ 以下の温度で熱処理（以下、中間熱処理という）することが必要である。中間熱処理温度が $T_g + 40$ より低いと、フィルムの長手方向の収縮力が残り、横延伸後、フィルムの長手方向収縮率が高くなって好ましくない。また、中間熱処理温度が $T_g + 90$ より高いと、フィルム表層が荒れ、透明性が損なわれるため好ましくない。中間熱処理の温度は、 $T_g + 45$ 以上がより好ましく、 $T_g + 50$ 以上がさらに好ましく、 $T_g + 85$ 以下がより好ましく、 $T_g + 80$ 以下がさらに好ましい。また、原料組成や縦方向の延伸倍率によっても中間熱処理の温度を適宜調整することが好ましい。

40

【0076】

中間熱処理の温度を $T_g + 40$ 以上にすることにより、長手方向の分子配向度合いを

50

ある程度大きく維持できるので、直角引き裂き強度を小さく保ちつつ、長手方向の引張破壊強さを大きく保つことが可能となる。一方、中間熱処理の温度を $T_g + 90$ 以下にコントロールすることによって、フィルムの結晶化を抑えて長手方向への延伸性を維持し、破断によるトラブルを抑制することが可能となる。またフィルム表層の結晶化を抑えて溶剤接着強度を大きく保つことができ、さらに長手方向の厚み斑を小さくすることも可能となる。なお、中間熱処理の時間は 3.0 秒以上 12.0 秒以下の範囲内で原料組成に応じて適宜調整すればよい。中間熱処理はフィルムへ与える熱量が重要であり、中間熱処理の温度が低いと長時間の中間熱処理が必要となる。しかし、中間熱処理時間が余りに長いと設備も巨大化するので、温度と時間で適宜調整するのが好ましい。

【0077】

かかる中間熱処理を行うことによって、“長手方向に配向しつつ収縮力に寄与しない分子”をフィルム内に存在させることが可能となり、この長手方向に配向した分子鎖が幅方向の分子鎖を固定する作用を有するため、エージング中に、特に幅方向に延伸された分子鎖にかかる応力が緩和することがなく、耐エージング性に優れた、収縮仕上がり性も良好なフィルムを得ることが可能となる。なお、どのような縦延伸を行った場合でも、“長手方向に配向しつつ収縮力に寄与しない分子”をフィルム内に存在させることが可能となるわけではなく、前述した所定の縦延伸を実施することによって、中間熱処理後に、初めて“長手方向に配向しつつ収縮力に寄与しない分子”をフィルム内に存在させることが可能となる。

さらに、中間熱処理により、配向方向であるフィルム長手方向では、配向した分子鎖が加熱によって拘束されて結晶化が進み、その結果フィルム長手方向の吸光度比が増加する。中間熱処理する前のフィルム長手方向の配向が高いと、中間熱処理後のフィルム長手方向の吸光度比の増加も大きくなる。また、中間熱処理の温度が高い方が、結晶化が進み易くなるので、フィルム長手方向の吸光度比の増加も大きくなる。一方、後述する長手方向へのリラックスを実施すると長手方向の配向が低下するので、吸光度比は低下する。このように、中間熱処理温度や、長手方向へのリラックス率（後述する）を調整することで、中間熱処理後のフィルムの長手方向の吸光度比の調整が可能となる。好ましい実施態様では、長手方向への延伸後にリラックスを実施し、その後所定温度で中間熱処理を実施すると、中間熱処理後のフィルムの長手方向の吸光度比が 0.45 以上 0.80 以下となる。なお、フィルム幅方向については、中間熱処理の段階では未延伸であり、分子配向して

いないので、中間熱処理ではフィルム幅方向の吸光度比は変化が小さく、吸光度比も 0.3 以下と小さくなっている。

そして、後述する所定の自然冷却、強制冷却、横延伸を施すことによって、フィルム内に形成された“長手方向に配向しつつ収縮力に寄与しない分子”を保持したまま、幅方向へ分子を配向させて幅方向への収縮力を発現させることが可能となる。

【0078】

(3) 中間熱処理と横延伸との間における自然冷却（加熱の遮断）

本発明の縦 - 横延伸法によるフィルムの製造においては、縦延伸後に中間熱処理を施す必要があるが、その縦延伸と中間熱処理の後において、0.5 秒以上 3.0 秒以下の時間にわたって、フィルムを積極的な加熱操作を実行しない中間ゾーンを通過させる必要がある。すなわち、横延伸用のテンターの横延伸ゾーンの前方に中間ゾーンを設けておき、縦延伸後の中間熱処理後のフィルムをテンターに導き、所定時間をかけてこの中間ゾーンを通過させた後に、横延伸を実施するのが好ましい。加えて、その中間ゾーンにおいては、フィルムを通過させていない状態で短冊状の紙片を垂らしたときに、その紙片がほぼ完全に鉛直方向に垂れ下がるように、フィルムの走行に伴う随伴流および冷却ゾーンからの熱風を遮断するのが好ましい。なお、中間ゾーンを通過させる時間が 0.5 秒を下回ると、横延伸が高温延伸となり、横方向の収縮率を十分に高くすることができなくなるので好ましくない。反対に中間ゾーンを通過させる時間は 3.0 秒もあれば充分であり、それ以上の長さに設定しても、設備の無駄となるので好ましくない。なお、中間ゾーンを通過させる時間は、0.7 秒以上がより好ましく、0.9 秒以上がさらに好ましく、2.8 秒以下

10

20

30

40

50

がより好ましく、2.6秒以下がさらに好ましい。

【0079】

(4) 自然冷却後のフィルムの強制冷却

本発明の縦 - 横延伸法によるフィルムの製造においては、自然冷却したフィルムをそのまま横延伸するのではなく、フィルムの温度が $T_g + 5$ 以上 $T_g + 40$ 以下となるように急冷することが必要である。かかる急冷処理を施すことによって、エージングした後でも70%での温湯熱収縮率が高いフィルムを得ることが可能となる。なお、急冷後のフィルムの温度は、 $T_g + 10$ 以上がより好ましく、 $T_g + 15$ 以上がさらに好ましく、 $T_g + 35$ 以下がより好ましく、 $T_g + 30$ 以下がさらに好ましい。

【0080】

フィルムを急冷する際に、急冷後のフィルムの温度が $T_g + 40$ を上回ったままであると、フィルムの幅方向の収縮率が低くなってしまい、ラベルとした際の収縮性が不充分となってしまいが、急冷後のフィルムの温度を $T_g + 40$ 以下となるようにコントロールすることによって、フィルムの幅方向の収縮率を高く保持することが可能となる。また、急冷後のフィルムの温度が $T_g + 5$ を下回ると、横延伸時の延伸応力が大きくなり、フィルムが破断し易くなるので好ましくない。

【0081】

(5) 横延伸条件の制御

本発明の縦 - 横延伸法によるフィルムの製造においては、縦延伸、中間熱処理、自然冷却、急冷後のフィルムを所定の条件で横延伸することが必要である。横延伸は、テンター内で幅方向の両端際をクリップによって把持した状態で、 $T_g + 10$ 以上 $T_g + 30$ 以下の温度で3倍以上6倍以下の倍率となるように行う。かかる所定条件での横延伸を施すことによって、縦延伸および中間熱処理によって形成された“長手方向に配向しつつ収縮力に寄与しない分子”を保持したまま、幅方向へ分子を配向させて幅方向の収縮力を発現させることが可能となり、長手方向の強度も良好なフィルムを得ることが可能となる。なお、横延伸の温度は、 $T_g + 12$ 以上がより好ましく、 $T_g + 14$ 以上がさらに好ましく、 $T_g + 28$ 以下がより好ましく、 $T_g + 26$ 以下がさらに好ましい。一方、横延伸の倍率は、3.5倍以上がより好ましく、3.7倍以上がさらに好ましく、5.5倍以下がより好ましく、5倍以下がさらに好ましい。

【0082】

横方向に延伸する際に、延伸温度が $T_g + 30$ を上回ると、長手方向の収縮率が高くなると共に、幅方向の収縮率が低くなりやすいが、延伸温度を $T_g + 30$ 以下にコントロールすることによって、長手方向の収縮率を低く抑えると共に、幅方向の収縮率を高く保持することが容易となり好ましい。また、延伸温度が $T_g + 30$ を上回ると、幅方向の厚み斑が大きくなり易い傾向にあるが、延伸温度を $T_g + 30$ 以下にコントロールすることによって、幅方向の厚み斑を小さくすることができる。

【0083】

一方、延伸温度が $T_g + 10$ を下回ると、幅方向への配向が大きくなりすぎて、横延伸時に破断し易くなるが、延伸温度を $T_g + 10$ 以上にコントロールすることによって、横延伸時におけるフィルムの破断の低減が可能となる。

上記の温度や倍率で幅方向に延伸することにより、フィルム幅方向の吸光度比が0.40以上0.75以下となる。一方、フィルムを幅方向に延伸することで、フィルム長手方向の配向の一部が幅方向に配向するため、フィルム長手方向の配向が若干低下し、フィルム長手方向の吸光度比は0.40以上0.75以下となる。

【0084】

(6) 横延伸後の熱処理

横延伸後のフィルムは、テンター内で幅方向の両端際をクリップで把持した状態で、 T_g 以上 $T_g + 50$ 以下の温度で1秒以上9秒以下の時間にわたって最終的に熱処理されることが必要である。熱処理温度が $T_g + 50$ より高いと、幅方向の収縮率が低下し、70%の熱収縮率が30%より小さくなって好ましくない。また、熱処理温度が T_g

10

20

30

40

50

より低いと、幅方向へ十分に弛緩できず、最終的な製品を常温下で保管した時に、経時で幅方向の収縮（いわゆる自然収縮率）が大きくなり好ましくない。また、熱処理時間は長いほど好ましいが、あまりに長いと設備が巨大化するので、9秒以下とすることが好ましい。この熱処理工程では、フィルムの長手方向、幅方向ともに、 $T_g + 50$ 以下の温度で僅かに結晶化が起こり分子配向が拘束されるが、吸光度比はほとんど変化せず、フィルムの長手方向、幅方向の吸光度比はそれぞれ0.40以上0.75以下のままである。

【0085】

(7) 長手方向への弛緩（リラックス）工程

上述の如く、“長手方向に配向しつつ収縮力に寄与しない分子”をフィルム内に存在させるためには、長手方向に配向した分子を熱緩和させることが好ましい。縦延伸後のフィルムの長手方向の残留収縮応力が大きいと、横延伸後のフィルム長手方向の温湯熱収縮率が大きくなり、収縮仕上り性が悪くなる欠点がある。横延伸工程で熱処理を加えることが、フィルム長手方向の温湯熱収縮率を下げるのに有効であるが、熱による緩和だけでは十分にフィルム長手方向の温湯熱収縮率を下げることはできず、大きい熱量が必要となる。しかし、熱による緩和の際に大きい熱量にすると、フィルムが結晶化し、フィルムを幅方向に延伸する際の延伸応力が大きくなり、横延伸時にフィルムが破断するおそれがある。

【0086】

そこで本発明者らは、フィルム長手方向の分子配向を直角引裂強度や引張破壊強さを満足する程度まで下げ、幅方向の収縮率の差と収縮応力、長手方向の直角引裂強度と引張破壊強さをコントロールする手段を検討した。そして、以下に示す工程を1つ以上行うことでフィルムを長手方向に弛緩（リラックス）させて、上記コントロールが行えることを見出した。

【0087】

(i) 縦延伸後のフィルムを T_g 以上 $T_g + 90$ 以下の温度で加熱し、速度差のあるロールを用いて、0.05秒以上5秒以下の時間で長手方向に10%以上60%以下のリラックスを実施する工程。加熱手段は、温調ロール、近赤外線、遠赤外線、熱風ヒータ等のいずれも用いることができる。

【0088】

(ii) 中間熱処理工程において、テンター内の把持用クリップ間の距離を縮めることにより、0.1秒以上1.2秒以下の時間で長手方向に5%以上20%以下リラックスを実施する工程。

【0089】

(iii) 最終熱処理工程において、テンター内の把持用クリップ間の距離を縮めることにより、0.1秒以上9秒以下の時間で長手方向に5%以上20%以下リラックスを実施する工程。

【0090】

上記(i)~(iii)の中でも、(i)の縦延伸後のリラックスを行うことが最も好ましく、(i)に(ii)または(iii)を組み合わせてもよい。以下、各工程を説明する。

【0091】

(i) 縦延伸後のリラックス

縦延伸後のフィルムを T_g 以上 $T_g + 90$ 以下の温度で加熱し、速度差のあるロールを用いて、0.05秒以上5.0秒以下の時間で長手方向に10%以上60%以下のリラックスを実施することが望ましい。温度が T_g より低いと縦延伸後のフィルムが収縮せずリラックスを実施できないため、好ましくない。一方、 $T_g + 90$ より高いと、フィルムが結晶化し、透明性等が悪くなるため、好ましくない。縦延伸後のリラックス時のフィルム温度は、 $T_g + 10$ 以上 $T_g + 80$ 以下が好ましく、 $T_g + 20$ 以上 $T_g + 70$ 以下がより好ましい。

【0092】

また縦延伸後のフィルムの長手方向のリラックスを行う時間は0.05秒以上5秒以下

10

20

30

40

50

が好ましい。0.05秒未満であるとリラックスが短時間になってしまい、温度を $T_g + 90$ より高くしないとリラックスムラが生じるので好ましくない。またリラックスの時間が5秒より長くなると低い温度でリラックスができフィルムとしては問題無いが、設備が巨大化するので、温度と時間を適宜調整するのが好ましい。リラックス時間は、より好ましくは0.1秒以上4.5秒以下であり、さらに好ましくは0.5秒以上4秒以下である。

【0093】

また縦延伸後フィルムの長手方向のリラックス率が10%未満であると、長手方向の分子配向の緩和が充分に行えず、長手方向の収縮率が増加し、98における熱収縮率が15%を超えてしまうため好ましくない。また縦延伸後フィルムの長手方向のリラックス率が60%より大きいと、長手方向の直角引裂強度が大きくなり、引張破壊強さが小さくなるので好ましくない。縦延伸後フィルムのリラックス率は15%以上55%以下がより好ましく、20%以上50%以下がさらに好ましい。

10

【0094】

縦延伸後のフィルムをリラックスさせる手段としては、縦延伸後のフィルムをロール間に配設した加熱装置（加熱炉）で加熱し、ロール間の速度差で実施する方法や、縦延伸後のフィルムをロールと横延伸機間に配設した加熱装置（加熱炉）で加熱し、横延伸機の速度をロールより遅くする方法等で、実施できる。加熱装置（加熱炉）としては、温調ロール、近赤外線ヒータ、遠赤外線ヒータ、熱風ヒータ等のいずれも用いることができる。

【0095】

20

(ii)中間熱処理工程でのリラックス

中間熱処理工程においては、テンター内の把持用クリップ間の距離を縮めることにより、0.1秒以上1.2秒以下の時間で長手方向に5%以上20%以下のリラックスを実施することが望ましい。リラックス率が5%未満であると、長手方向の分子配向の緩和が充分に行えず、長手方向の収縮率が増加し、98における熱収縮率が15%を超えてしまうため好ましくない。またリラックス率が20%より大きいと、フィルム物性調整は可能であるが、設備上20%が限界であるため、20%を上限とした。リラックス率は8%以上がより好ましく、11%以上がさらに好ましい。

【0096】

また中間熱処理工程で長手方向のリラックスを行う時間は0.1秒以上1.2秒以下が好ましい。0.1秒未満であるとリラックスが短時間になってしまい、温度を $T_g + 90$ より高くしないとリラックスムラが生じるので好ましくない。またリラックス時間が1.2秒より長くなるとフィルムとしては問題無いが、設備が巨大化するので、温度と時間で適宜調整するのが好ましい。リラックス時間は、より好ましくは0.3秒以上1.1秒以下であり、さらに好ましくは0.5秒以上1.0秒以下である。

30

【0097】

(iii)最終熱処理工程でのリラックス

最終熱処理工程においては、テンター内の把持用クリップ間の距離を縮めることにより、0.1秒以上9秒以下の時間で長手方向に5%以上20%以下のリラックスを実施することが望ましい。リラックス率が5%未満であると、長手方向の分子配向の緩和が充分に行えず、長手方向の収縮率が増加し、98における熱収縮率が15%を超えてしまうため好ましくない。またリラックス率が20%より大きいと、フィルム物性調整は可能であるが、設備上20%が限界であるため、20%を上限とした。リラックス率は8%以上がより好ましく、11%以上がさらに好ましい。

40

【0098】

また最終熱処理工程で長手方向のリラックスを行う時間は0.1秒以上9秒以下が好ましい。0.1秒未満であるとリラックスが短時間になってしまい、温度を $T_g + 50$ より高くしないとリラックスムラが生じるので好ましくない。またリラックス時間が9秒より長くなるとフィルムとしては問題無いが、設備が巨大化するので、温度と時間で適宜調整するのが好ましい。リラックス時間は、より好ましくは0.3秒以上8秒以下であり、

50

さらに好ましくは0.5秒以上7秒以下である。

上記(i)~(iii)のいずれかのリラックスにより、長手方向の分子配向は緩和されるため、吸光度比は減少する。最も好ましい実施形態である長手方向への延伸後にリラックスを実施する場合、リラックス後で中間熱処理前のフィルム長手方向の吸光度比は0.30以上0.60以下となる。

【0099】

4. 包装体

本発明の包装体は、本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムから得られたミシン目またはノッチを有するラベルが、包装対象物の少なくとも外周の一部に被覆して熱収縮させて形成されるものである。包装対象物としては、飲料用のPETボトルを始め、シャンプーやコンディショナー等に用いられるポリエチレン製容器、各種の瓶、缶、菓子や弁当等のプラスチック容器、紙製の箱等を挙げることができる。なお、通常、それらの包装対象物に、熱収縮性ポリエステル系フィルムから得られるラベルを熱収縮させて被覆させる場合には、当該ラベルを約2~15%程度熱収縮させて包装対象物に密着させる。なお、包装対象物に被覆されるラベルには、印刷が施されていても良いし、印刷が施されていなくても良い。

【0100】

ラベルを作製する方法としては、長形状のフィルムの片面の端部から少し内側に有機溶剤を塗布し、直ちにフィルムを丸めて端部を重ね合わせて接着してラベル状にするか、あるいは、ロール状に巻き取ったフィルムの片面の端部から少し内側に有機溶剤を塗布し、直ちにフィルムを丸めて端部を重ね合わせて接着して、チューブ状体としたものをカットしてラベル状とする。接着用の有機溶剤としては、1,3-ジオキソランあるいはテトラヒドロフラン等の環状エーテル類が好ましい。その他、ベンゼン、トルエン、キシレン、トリメチルベンゼン等の芳香族炭化水素、塩化メチレン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素やフェノール等のフェノール類あるいはこれらの混合物が使用できる。

【0101】

本願は、2013年5月16日に出願された日本国特許出願第2013-104466号と2014年2月14日に出願された日本国特許出願第2014-026788号とに基づく優先権の利益を主張するものである。2013年5月16日に出願された日本国特許出願第2013-104466号と2014年2月14日に出願された日本国特許出願第2014-026788号の明細書の全内容が、本願に参考のため援用される。

【実施例】

【0102】

次に、実施例および比較例を用いて本発明を具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例の態様に何ら限定されるものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で適宜変更することが可能である。なお、ポリエステルや、フィルムの評価方法を以下に示す。

【0103】

[Tg]

示差走査熱量計(「DSC220」、セイコー電子工業社製)を用いて、未延伸フィルム10mgを、-40から120まで、昇温速度10/分で昇温し、吸熱曲線を測定した。得られた吸熱曲線の変曲点の前後に接線を引き、その交点をガラス転移点(Tg;)とした。

【0104】

[収縮応力]

エージング環境下におかれていない熱収縮性フィルム(以下、特に断らない限り、単に熱収縮性フィルムというときはエージング環境下におかれていない熱収縮性フィルムを指すものとする)から主収縮方向の長さが200mm、幅20mmのサンプルを切り出し、加熱炉付き強伸度測定機(テンシロン(オリエンテック社の登録商標))を用いて測定した。加熱炉は予め90に加熱しておき、チャック間距離は100mmとした。加熱炉の送風を一旦止めて加熱炉の扉を開け、サンプルをチャックに取付け、その後速やかに加熱

炉の扉を閉めて、送風を再開した。収縮応力を30秒以上測定し、30秒後の収縮応力(MPa)を求め、測定中の最大値を最大収縮応力(MPa)とした。また、最大収縮応力に対する30秒後の収縮応力の比率(百分率)を応力比(%)とした。

【0105】

[吸光度比]

FT-IR装置「FTS 60A/896」(バリアン社製)を用いて、測定波数領域650~4000 cm^{-1} 、積算回数128回で、ATR法で偏光をかけて、熱収縮性フィルムの赤外吸収スペクトルを測定した。1340 cm^{-1} での吸光度A1と1410 cm^{-1} での吸光度A2との比A1/A2を吸光度比とした。

【0106】

[熱収縮率(温湯熱収縮率)]

熱収縮性フィルム、または、30、85%RHで672時間エージングしたフィルムを10cm×10cmの正方形に裁断し、所定温度 ± 0.5 の温水中に無荷重状態で10秒間浸漬して熱収縮させた後、25 ± 0.5 の水中に10秒間浸漬し、水中から引き出してフィルムの縦および横方向の寸法を測定し、下記式1にしたがって、それぞれ熱収縮率を求めた。熱収縮率の大きい方向を主収縮方向(幅方向)とした。

$$\text{熱収縮率} = \{ (\text{収縮前の長さ} - \text{収縮後の長さ}) / \text{収縮前の長さ} \} \times 100 (\%) \quad \text{式1}$$

【0107】

[エンタルピー緩和量]

温度変調示差走査熱量計(DSC)「Q100」(TA Instruments社製)を用いて、30、85%RH雰囲気下で672時間エージングした後のフィルムサンプルをハメチックアルミニウムパン内に4.0mg秤量し、MDSC(登録商標)ヒートオンリーモードで、平均昇温速度2.0/min、変調周期50秒で測定して得られるノンリバースヒートフローのガラス転移点付近のエンタルピー緩和部分のピーク面積をエンタルピー緩和量(J/g)とした。

また、上記ノンリバースヒートフローと同様に測定して得られたリバースヒートフローにおいて、Tg付近のベースラインシフトが乱れなく生じたことから、ノンリバースヒートフローの測定も正常に行えたことを確認した。

【0108】

[自然収縮率]

200mm×200mmの正方形に切り出したフィルムサンプルを、40、65%RHの雰囲気下に672時間放置してエージングを行った。自然収縮率(主収縮方向)は、下記式2で求めた。

$$\text{自然収縮率} = \{ (\text{エージング前の長さ} - \text{エージング後の長さ}) / \text{エージング前の長さ} \} \times 100 (\%) \quad \text{式2}$$

【0109】

[引張破壊強さ]

JIS K7113に準拠し、測定方向(フィルム長手方向)が140mm、測定方向と直交する方向(フィルム幅方向)が20mmの短冊状のフィルムサンプルを作製した。万能引張試験機「DSS-100」(島津製作所製)を用いて、試験片の両端をチャックで片側20mmずつ把持(チャック間距離100mm)して、雰囲気温度23、引張速度200mm/minの条件にて引張試験を行い、引張破壊時の強度(応力)を引張破壊強さ(MPa)とした。

【0110】

[直角引裂強度]

所定の長さを有する矩形の枠にフィルムを予め弛ませた状態で装着する(すなわち、フィルムの両端を枠によって把持させる)。そして、弛んだフィルムが枠内で緊張状態となるまで(弛みがなくなるまで)、約5秒間にわたって80の温水に浸漬させることによって、フィルムを幅方向に10%収縮させた。この10%収縮後のフィルムから、JIS K7128-3に準じて、図1に示す形状の試験片を切り出した。なお、試験片を切

10

20

30

40

50

り出す際は、フィルム長手方向が引き裂き方向になるようにした。次に、万能引張試験機（島津製作所製「オートグラフ」）で試験片の両端（幅方向）を掴み、引張速度200mm/分の条件にて引張試験を行い、フィルムが長手方向に完全に引き裂かれたときの最大荷重を測定した。この最大荷重をフィルムの厚みで除して、単位厚み当たりの直角引裂強度（N/mm）を算出した。

【0111】

[収縮後のラベルの弛み（エージング前）]

熱収縮性フィルムの両端部をジオキソランで接着することにより、円筒状のラベル（熱収縮性フィルムの主収縮方向を周方向としたラベル）を作製し、このラベルをポリエチレン製容器（胴直径160mm、ネック部の最小直径70mm）に被せ、120（風速12m/秒）の熱風を60秒当てて熱収縮させ容器に装着した。ラベル装着後の容器を室温に冷却した後の、容器とラベルとの間の弛みについて手でねじったときの感覚を、以下の基準に従って評価した。

3：装着したラベルと容器の間に弛みが無く、容器のキャップ部を手で固定してラベルを回そうとしたときに、ラベルが動かない。

2：容器のキャップ部を手で固定してラベルを回そうとしたときにはラベルが動かないが、ラベルと容器の間に少し弛みがある。

1：容器のキャップ部を手で固定してラベルを回したとき、ラベルが回る。

【0112】

[エージング後の収縮仕上がり性]

熱収縮性フィルムに、金色で印刷を行った後、ジオキソランで端部を溶着し、円筒状ラベル（熱収縮性フィルムの主収縮方向を周方向としたラベル）を得た。このラベルを、30、85%RH雰囲気下で672時間エージングした。その後、温度60に調整した前述のポリエチレン製容器に被せて、120（風速12m/秒）の熱風を60秒当てて熱収縮させた。ラベルの収縮仕上がり性を、以下の基準に従って、目視で5段階評価した。

5：仕上がり性最良（欠点なし）

4：仕上がり性良（欠点1箇所あり）

3：欠点2箇所あり

2：欠点3～5箇所あり

1：欠点多数あり（6箇所以上）

なお、欠点とは、飛び上がり、シワ、収縮不足、ラベル端部折れ込み、収縮白化等である。

【0113】

[ミシン目開封性]

予め主収縮方向と直交する方向にミシン目を入れておいたラベルを、前述のポリエチレン製容器に被せ、上記した収縮仕上がり性と同一条件で、加熱収縮させた。ミシン目は、長さ1mmの孔を1mm間隔で入れることによって形成し、ラベルの縦方向（高さ方向）に幅22mm、長さ120mmにわたって2本設けた。その後、このボトルに水を500ml充填し、5に冷蔵し、冷蔵庫から取り出した直後のボトルのラベルのミシン目を指先で引裂き、縦方向にミシン目に沿って綺麗に裂け、ラベルをボトルから外すことができた本数を数え、全サンプル50本からこの本数を差し引いて、ミシン目開封不良率（%）を算出した。

【0114】

[ヘイズ]

フィルムのヘイズを、JIS K7136に準拠し、ヘイズメータ「500A」（日本電色工業社製）を用いて測定した。なお、測定は2回行い、平均値をヘイズとした。

【0115】

<ポリエステル原料の調製>

合成例1

10

20

30

40

50

攪拌機、温度計および部分環流式冷却器を備えたステンレススチール製オートクレーブに、ジカルボン酸成分としてジメチルテレフタレート（DMT）100モル%と、多価アルコール成分としてエチレングリコール（EG）100モル%とを、エチレングリコールがモル比でジメチルテレフタレートの2.2倍になるように仕込み、エステル交換触媒として酢酸亜鉛を0.05モル%（酸成分に対して）、重縮合触媒として三酸化アンチモン0.225モル%（酸成分に対して）を添加し、生成するメタノールを系外へ留去しながらエステル交換反応を行った。その後、280で26.7Paの減圧条件のもとで重縮合反応を行い、固有粘度0.75dl/gのポリエステルAを得た。組成を表1に示す。

【0116】

合成例2～7

合成例1と同様の方法により、表1に示すポリエステルB～Gを得た。ポリエステルFの製造の際には、滑剤としてSiO₂（富士シリシア社製サイリシア266；平均粒径1.5μm）をポリエステルに対して7,000ppmの割合で添加した。なお、表中、IPAはイソフタル酸、NPGはネオペンチルグリコール、CHDMは1,4-シクロヘキサジメタノール、BDは1,4-ブタンジオール、ε-CLはε-カプロラクトン、DEGは副生成物のジエチレングリコールである。各ポリエステルの固有粘度は、それぞれ、B：0.72dl/g、C：0.80dl/g、D：1.20dl/g、E：0.77dl/g、F：0.75dl/g、G：0.78dl/gであった。なお、各ポリエステルは、適宜チップ状にした。

【0117】

【表1】

ポリエ ステル 原料	ポリエステルの原料組成(モル%)								滑剤 添加量 (ppm)
	酸成分		多価アルコール成分					エステル成分	
	TPA	IPA	EG	BD	NPG	CHDM	DEG	ε-CL	
A	100	0	99	—	—	—	1	—	
B	100	0	68	—	30	—	2	—	
C	100	0	67	—	—	30	3	—	
D	100	0	—	100	—	—	—	—	
E	100	0	—	55	—	—	—	45	
F	100	0	99	—	—	—	1	—	7000
G	80	20	85	0	14	0	1	—	

【0118】

実施例1

上記したポリエステルA、ポリエステルB、ポリエステルEおよびポリエステルFを質量比5：75：15：5で混合して押出機に投入した。この混合樹脂を280で溶融させてTダイから押し出し、表面温度30に冷却された回転する金属ロールに巻き付けて急冷することにより、厚さ400μmの未延伸フィルムを得た。未延伸フィルムのTgは60であった。

【0119】

得られた未延伸フィルムを、複数のロール群を連続的に配置した縦延伸機へ導き、予熱ロールでフィルム温度が80になるまで予備加熱した後、表面温度86に設定された低速回転ロールと、表面温度86に設定された高速回転ロールとの間で、回転速度差を利用して、縦方向に4.1倍延伸した。

【0120】

縦延伸直後のフィルムを、加熱炉へ通した。加熱炉内は熱風ヒータで加熱されており、設定温度は95であった。加熱炉の入口と出口のロール間の速度差を利用して、長手方向に45%リラックス処理を行った。リラックスの時間は0.6秒であった。

【0121】

10

20

30

40

50

リラックス処理後のフィルムを横延伸機（テンター）に導き、123 で中間熱処理を行った。中間熱処理後のフィルムを第1中間ゾーンに導き、1.0秒で通過させて自然冷却を行った。なお、テンターの第1中間ゾーンにおいては、フィルムを通過させていない状態で短冊状の紙片を垂らしたときに、その紙片がほぼ完全に鉛直方向に垂れ下がるように、中間熱処理ゾーンからの熱風、冷却ゾーンからの冷却風を遮断した。フィルムの走行時には、フィルムの走行に伴う随伴流の大部分が、中間熱処理ゾーンと第1中間ゾーンとの間に設けられた遮蔽板によって遮断されるように、フィルムと遮蔽板との距離を調整した。加えて、フィルムの走行時には、第1中間ゾーンと冷却ゾーンとの境界において、フィルムの走行に伴う随伴流の大部分が遮蔽板によって遮断されるようにフィルムと遮蔽板との距離を調整した。

10

【0122】

続いて、自然冷却後のフィルムを冷却ゾーンに導き、フィルムの表面温度が87 になるまで、低温の風を吹き付けることによって積極的に急冷した。このフィルムを第2中間ゾーンを1.0秒で通過させて再度自然冷却した。その後、横延伸ゾーンで、フィルムの表面温度が86 になるまで予備加熱した後、86 で幅方向（横方向）に4.0倍延伸した。

【0123】

その横延伸後のフィルムを最終熱処理ゾーンに導き、最終熱処理ゾーンにおいて、86 で熱処理した後、冷却し、両縁部を裁断除去して幅500mmでロール状に巻き取ることによって、厚さ40 μ mの二軸延伸フィルムを所定の長さにならって連続的に製造した。なお、この例では、中間熱処理時および最終熱処理時のリラックス率は0%とした。得られたフィルムの特性を上記した方法によって評価した。製造条件を表2に、評価結果を表3に示す。また、収縮応力曲線を図2に、温度変調DSC測定結果を図3に示した。図3中、無印が実施例1のノンリバースヒートフローの結果であり、がリバースヒートフローの結果である。ノンリバースヒートフローにおいて、きれいな吸熱ピークが観察されており、エンタルピー緩和が行われていることがわかる。なお、リバースヒートフローにおいてはT_g付近でベースラインがシフトしているため、DSCの測定が正常に行えたことが確認できた。

20

【0124】

実施例2

実施例1と同じポリエステル原料を実施例1と同様に溶融押し出しし、実施例1と同じ方法で縦延伸した。その後、フィルム長手方向に15%のリラックス処理を95 の加熱炉で行った。続いて、140 で中間熱処理を行った以外は、自然冷却、強制冷却、横延伸、最終熱処理を実施例1と同様に行い、最終熱処理工程でフィルム長手方向に5%のリラックス処理を86 で行った。よって、フィルム長手方向へのリラックス率は計20%である。幅500mm、厚さ40 μ mの二軸延伸フィルムが得られた。製造条件を表2に、評価結果を表3に示す。

30

【0125】

実施例3

実施例1と同じポリエステル原料を実施例1と同様に溶融押し出しし、実施例1と同じ方法で縦延伸した。その後、フィルム長手方向に50%のリラックス処理を95 の加熱炉で行い、続く中間熱処理時にも20%のリラックス処理を行った以外は、自然冷却、強制冷却、横延伸、最終熱処理を実施例1と同様にして行った。よって、フィルム長手方向へのリラックス率は計60%である。幅500mm、厚さ40 μ mの二軸延伸フィルムが得られた。製造条件を表2に、評価結果を表3に示す。

40

【0126】

実施例4

実施例1と同じポリエステル原料を実施例1と同様に溶融押し出しし、実施例1と同じ方法で縦延伸した。その後、140 で中間熱処理を行い、最終熱処理での温度を90 とした以外は実施例1と同様にして、幅500mm、厚さ40 μ mの二軸延伸フィルムを

50

連続的に製造した。製造条件を表 2 に、評価結果を表 3 に示す。

【 0 1 2 7 】

実施例 5

ポリエステル B とポリエステル E とポリエステル F とを質量比で 6 5 : 3 0 : 5 となるように混合して押出機に投入した。その混合樹脂を、実施例 1 と同様の条件で熔融押し出しし、未延伸フィルムを形成した。この未延伸フィルムの T g は 5 5 であった。この未延伸フィルムを、縦延伸時のフィルム温度を 8 0 、中間熱処理の温度を 1 4 0 、ゾーン横延伸のフィルム温度を 8 3 とした以外は、実施例 1 と同様にして、幅 5 0 0 mm、厚さ 4 0 μ m の二軸延伸フィルムを連続的に製造した。製造条件を表 2 に、評価結果を表 3 に示す。

10

【 0 1 2 8 】

実施例 6

ポリエステル B とポリエステル C とポリエステル E とポリエステル F とを質量比で 1 8 : 6 2 : 1 5 : 5 となるように混合して押出機に投入した。その混合樹脂を、実施例 1 と同様の条件で熔融押し出しし、厚さ 4 0 0 μ m の未延伸フィルムを形成した。この未延伸フィルムの T g は 6 1 であった。この未延伸フィルムを、中間熱処理の温度を 1 4 0 とした以外は、実施例 1 と同様にして、幅 5 0 0 mm、厚さ 4 0 μ m の二軸延伸フィルムを連続的に製造した。製造条件を表 2 に、評価結果を表 3 に示す。

【 0 1 2 9 】

実施例 7

ポリエステル A とポリエステル C とポリエステル E とポリエステル F とを質量比 5 : 8 0 : 1 0 : 5 に変更し、中間熱処理の温度を 1 4 0 に変更した以外は実施例 1 と同様の方法で、幅 5 0 0 mm、厚さ 4 0 μ m の二軸延伸フィルムを連続的に製造した。なお、未延伸フィルムの T g は 6 1 であった。製造条件を表 2 に、評価結果を表 3 に示す。

20

【 0 1 3 0 】

実施例 8

ポリエステル A とポリエステル E とポリエステル F とポリエステル G とを質量比 5 : 1 5 : 5 : 7 5 に変更した以外は実施例 1 と同様の方法で、幅 5 0 0 mm、厚さ 4 0 μ m の二軸延伸フィルムを連続的に製造した。なお、未延伸フィルムの T g は 5 9 であった。製造条件を表 2 に、評価結果を表 3 に示す。

30

【 0 1 3 1 】

実施例 9

実施例 1 と同じポリエステル原料を実施例 1 と同様に熔融押し出しし、実施例 1 と同じ方法で縦延伸およびリラックス処理を行った。続いて、縦延伸後のリラックス処理後のフィルムを、横延伸倍率を 3 . 0 倍、横延伸温度を 9 0 、最終熱処理温度を 9 0 とした以外は、実施例 1 と同様の方法で、横延伸を行い、幅 5 0 0 mm、厚さ 4 0 μ m の二軸延伸フィルムを連続的に製造した。製造条件を表 2 に、評価結果を表 3 に示す。

【 0 1 3 2 】

実施例 1 0

実施例 1 と同じポリエステル原料を実施例 1 と同様に熔融押し出しし、縦延伸倍率を 3 . 5 倍とした以外は、実施例 1 と同じ方法で縦延伸およびリラックス処理を行った。続いて、縦延伸後のリラックス処理後のフィルムを、横延伸温度と最終熱処理温度を 8 3 にした以外は実施例 9 と同様にして横延伸を行い、幅 5 0 0 mm、厚さ 4 0 μ m の二軸延伸フィルムを連続的に製造した。製造条件を表 2 に、評価結果を表 3 に示す。

40

【 0 1 3 3 】

比較例 1

実施例 6 と同じポリエステル原料を実施例 6 と同様に熔融押し出しする際に、未延伸フィルムの厚みが 1 8 0 μ m となるように、押出機の吐出量を調整した。それ以外は、実施例 6 と同様にして未延伸フィルムを得た。その後、縦延伸を行わず、テンター内で 7 6 に予熱した後、6 7 で 4 . 0 倍延伸し、7 6 で最終熱処理を施した後に冷却し、両縁

50

部を裁断除去して幅 500 mm でロール状に巻き取ることによって、厚さ 40 μ m の一軸延伸フィルムを所定の長さにならって連続的に製造した。製造条件を表 2 に、評価結果を表 3 に示す。また、収縮応力曲線を図 2 に示した。

【0134】

比較例 2

ポリエステル A とポリエステル B とポリエステル D とポリエステル F とを質量比 10 : 75 : 10 : 5 に変更した以外は実施例 1 と同様の方法で未延伸フィルムを得た。この未延伸フィルムを、縦延伸後のリラックス処理温度 105 、リラックス率 40 %、中間熱処理温度 130 、冷却後のフィルム表面温度 103 、横延伸温度 100 、最終熱処理温度を 95 とした以外は、実施例 1 と同様にして、幅 500 mm、厚さ 40 μ m の二軸延伸フィルムを連続的に製造した。なお、未延伸フィルムの Tg は 70 であった。製造条件を表 2 に、評価結果を表 3 に示す。

10

【0135】

比較例 3

比較例 2 と同じポリエステル原料を比較例 2 と同様にして未延伸フィルムを得、冷却後のフィルム表面温度 95 、横延伸温度 90 、最終熱処理温度 101 とした以外は比較例 2 と同様の方法で、幅 500 mm、厚さ 40 μ m の二軸延伸フィルムを製造した。製造条件を表 2 に、評価結果を表 3 に、温度変調 DSC 測定結果を図 3 に示した。図 3 中、
が実施例 1 のノンリバースヒートフローの結果であり、
がリバースヒートフローの結果である。ノンリバースヒートフローにおいて、きれいな吸熱ピークが観察されており、
エンタルピー緩和が行われていること、実施例 1 の吸熱ピークに比べて大面積（エンタルピー緩和量が大きい）ことがわかる。比較例 3 の測定においても、リバースヒートフローのベースラインが Tg 付近でシフトしているので、DSC の測定が正常に行えたことが確認できた。

20

【0136】

比較例 4

比較例 2 と同じポリエステル原料を比較例 2 と同様にして未延伸フィルムを得、比較例 2 と同じ方法で縦延伸を行った。その後フィルム長手方向へのリラックス処理を 0 % とした以外は、比較例 2 と同様の方法で、幅 500 mm、厚さ 40 μ m の二軸延伸フィルムを製造した。製造条件を表 2 に、評価結果を表 3 に示す。

30

【0137】

【 表 2 】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
フィルムの	5	5	5	5	—	—	5	5	5	5	—	10	10	10
原料組成	75	75	75	75	65	18	—	—	75	75	18	75	75	75
(質量%)	—	—	—	—	—	62	80	—	—	—	62	—	—	—
ポリエステルA	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	10	10	10
ポリエステルB	15	15	15	15	30	15	10	15	15	15	15	—	—	—
ポリエステルC	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
ポリエステルD	0	0	0	0	0	0	0	75	0	0	0	0	0	0
非晶質成分のモノマー量(mol%)	22.0	22.0	22.0	22.0	18.6	23.3	23.5	26.7	22.0	22.0	23.2	22.7	22.7	22.7
ブタンジオール量(mol%)	9.5	9.5	9.5	9.5	21.4	9.9	6.4	8.3	9.5	9.5	9.9	9.4	9.4	9.4
ε-カプロラクトン量(mol%)	7.8	7.8	7.8	7.8	18.3	8.1	5.2	6.8	7.8	7.8	8.1	0.0	0.0	0.0
エチレングリコールモノマー量(mol%)	59.7	59.7	59.7	59.7	46.8	56.8	63.6	74.3	59.7	59.7	56.8	66.9	66.9	66.9
ガラス転移温度 Tg(°C)	60	60	60	60	55	61	61	59	60	60	61	70	70	70
平均粒子径(μm)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
添加量(質量%)	0.042	0.042	0.042	0.042	0.042	0.042	0.042	0.042	0.042	0.042	0.042	0.042	0.042	0.042
縦延伸	86	86	86	86	80	86	86	86	86	86	—	86	86	86
延伸温度(°C)	4.1	4.1	4.1	4.1	4.1	4.1	4.1	4.1	4.1	4.1	—	4.1	4.1	4.1
縦延伸後	95	95	95	95	95	95	95	95	95	95	—	105	105	105
リラックス	45	15	50	45	45	45	45	45	45	45	—	40	40	0
リラックス率(%)	123	140	123	140	140	140	140	123	123	123	76	130	130	130
中間熱処理	0	0	20	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
(予熱)	リラックス率(%)	リラックス率(%)	リラックス率(%)	リラックス率(%)	リラックス率(%)	リラックス率(%)	リラックス率(%)	リラックス率(%)	リラックス率(%)	リラックス率(%)	リラックス率(%)	リラックス率(%)	リラックス率(%)	リラックス率(%)
冷却ゾーン	87	87	87	87	87	87	87	87	87	87	—	103	95	103
延伸ゾーン	86	86	86	86	83	86	86	86	90	83	67	100	90	100
延伸ゾーン	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	3.0	3.0	4.0	4.0	4.1	4.0
最終熱処理	86	86	86	86	86	86	86	86	90	83	76	95	101	95
リラックス率(%)	0	5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

【 0 1 3 8 】

10

20

30

40

【表 3】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
熱収縮 応力	10.1	13.9	8.9	8.2	6.5	9.3	9.3	9.9	7.9	7.1	5.2	9.6	15.3	14.3
90°C最大 (MPa)														
30秒後 (MPa)	9.0	10.8	8.2	7.5	5.7	8.3	8.1	8.4	6.4	5.4	3.2	8.2	12.2	10.9
応力比 (%)	89.1	77.7	92.1	91.5	87.7	89.2	87.1	84.8	81.0	76.1	61.5	85.4	79.7	76.2
70°Cでの温湯熱収縮率 (%)	43.0	44.5	42.9	35.2	51.2	44.0	41.3	39.3	34.6	33.4	44.0	13.8	28.3	18.7
98°Cでの温湯熱収縮率 (%)	68.2	69.0	68.5	67.9	63.7	70.2	69.6	69.1	57.4	55.1	74.0	56.4	64.2	57.5
98°Cでの温湯熱収縮率 (%)	9.8	13.2	8.3	8.3	5.3	9.9	9.8	10.5	8.9	6.2	7.6	9.6	10.3	46.4
取縮後のラベル弛み	3	3	2	3	2	3	3	3	3	3	1	1	2	2
吸光度比	0.59	0.70	0.55	0.59	0.51	0.58	0.64	0.57	0.52	0.41	0.15	0.58	0.63	0.78
幅方向の吸光度比と長手方向の吸光度比の差	0.62	0.70	0.61	0.63	0.53	0.62	0.65	0.60	0.43	0.42	0.70	0.81	0.89	0.83
幅方向の吸光度比と長手方向の吸光度比の差	0.03	0.00	0.06	0.04	0.02	0.04	0.01	0.03	0.09	0.01	0.55	0.23	0.26	0.05
エージング後 70°C温湯熱収縮率 (%)	41.3	42.5	41.0	33.8	49.3	43.2	38.2	34.2	32.2	30.5	42.2	11.7	22.0	12.1
エージング前 エンタルピー緩和量 (J/g)	0.1	0.1	0.1	0.0	0.1	0.0	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.1
エージング後 エンタルピー緩和量 (J/g)	2.6	2.3	2.2	1.8	2.3	1.1	3.5	3.8	2.8	3.1	1.8	2.0	4.3	3.6
エージング後 自然収縮率 (%)	1.1	1.3	1.1	1.0	1.1	0.5	1.7	0.7	0.9	0.8	0.6	0.4	2.4	1.2
エージング後の仕上がり性評価	5	4	5	4	4	5	4	5	4	4	4	1	1	1
引張破壊強度 (MPa)	107	170	91	110	85	110	122	92	95	82	53	134	142	246
直角引裂強度 (N/mm)	280	210	300	275	315	270	270	290	280	320	440	230	230	180
ミシン目開封不良率 (%)	12	9	20	12	20	13	13	13	12	20	45	11	10	5
ヘイズ (%)	4.6	5.3	4.4	5.3	5.3	5.7	5.2	5.5	4.2	4.0	5.6	5.1	5.4	6.9

【0139】

本発明の実施例の熱収縮性フィルムは、ブタンジオールとε-カプロラク톤を所定量
 用い、所定のリラックス工程を経た二軸延伸フィルムであり、ラベルの弛みがなく、エー
 ジング中の熱収縮特性の劣化も少なく、エージング後のラベルの収縮仕上がり性にも優れ

10

20

30

40

50

たものであった。

【0140】

比較例1では、縦延伸を施さなかったため、90°での収縮応力が、30秒後には61.5%にまで減少し、ラベルの弛みが認められた。また、長手方向に分子鎖が配向していないため、長手方向の吸光度比や引張破壊強度が本発明の規定範囲を満足しないものであった。比較例2と3は、ε-カプロラクトンを用いておらず、縦延伸後の長手方向のリラックスを行っていないため、幅方向の吸光度比が高くなりすぎている。特に、比較例3は横方向の延伸温度が低い(T_g+20°)ために横方向の配向が極端に高くなり、分子鎖にかかっている応力が高いと推測される。フィルムをエージングしている間は、分子鎖にかかっている応力を緩和しようとする傾向が強くなり、エンタルピー緩和量の増加や自然収縮率の増加につながったといえる。

10

【0141】

一方、比較例4もε-カプロラクトンを用いていない系であるが、縦横二軸延伸を行った例である。しかし、長手方向のリラックスを行っていないため、エージング中に性能低下が起こり、エージング後の70°の温湯熱収縮率が低かったり、仕上がりに劣る結果となった。

【産業上の利用可能性】

【0142】

本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムは、上記の如く優れた特性を有しているため、ボトル等のラベル用途に好適に用いることができる。本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムがラベルとして用いられて得られたボトル等の包装体は美しい外観を有するものである。

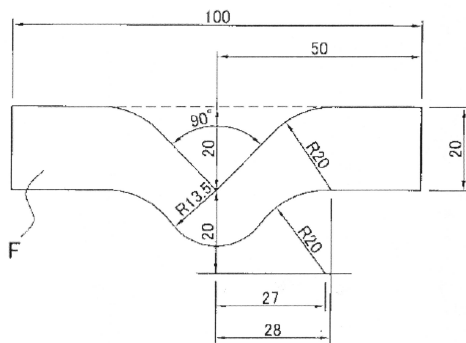
20

【符号の説明】

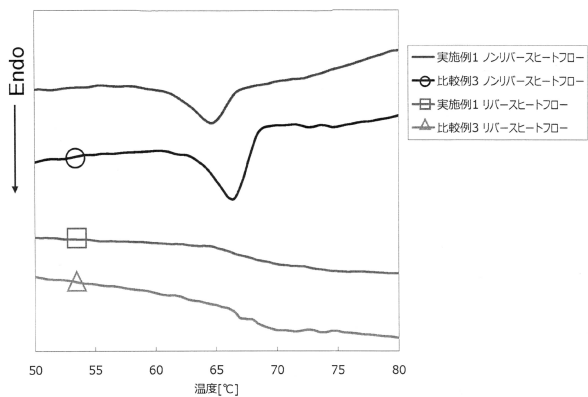
【0143】

F：フィルム

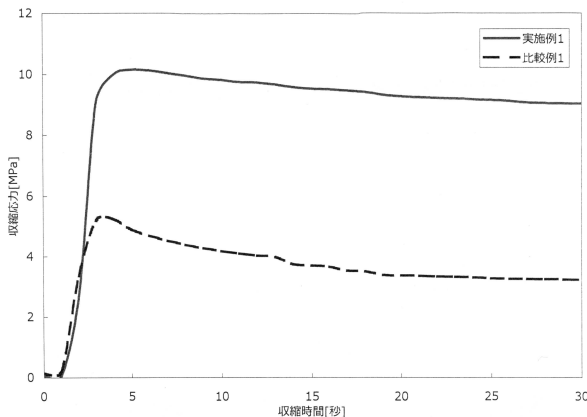
【図1】



【図3】



【図2】



フロントページの続き

- (72)発明者 石丸 慎太郎
福井県敦賀市東洋町10番24号 東洋紡株式会社内
- (72)発明者 春田 雅幸
福井県敦賀市東洋町10番24号 東洋紡株式会社内
- (72)発明者 向山 幸伸
福井県敦賀市東洋町10番24号 東洋紡株式会社内

審査官 大村 博一

- (56)参考文献 特開2008-291200(JP,A)
特開2005-047959(JP,A)
特開2005-335111(JP,A)
特開2003-145619(JP,A)
特開2006-274257(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08J 5/00 - 5/02 ; 5/12 - 5/22
B29C 55/00 - 55/30
B29C 61/00 - 61/10
C08K 3/00 - 13/08
C08L 1/00 - 101/14
C08G 63/00 - 64/42