

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2019-178263

(P2019-178263A)

(43) 公開日 令和1年10月17日(2019.10.17)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C08J 5/18 (2006.01)	C08J 5/18 C F D	3E086
B29C 55/08 (2006.01)	B29C 55/08	4F071
B29C 61/02 (2006.01)	B29C 61/02	4F210
B65D 65/02 (2006.01)	B65D 65/02 F	
G09F 3/04 (2006.01)	G09F 3/04 C	
審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 15 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2018-69003 (P2018-69003)
 (22) 出願日 平成30年3月30日 (2018.3.30)

(71) 出願人 000003160
 東洋紡株式会社
 大阪府大阪市北区堂島浜二丁目2番8号
 (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
 Fターム(参考) 3E086 AC34 AD16 BA02 BA33 BB51
 BB67 DA06
 4F071 AA46 AA46X AA82X AA86 AA89X
 AF30 AF31Y AF61Y AG28 AH04
 AH05 AH06 BB06 BB08 BC01
 BC12 BC15
 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

(57) 【要約】

【課題】 幅方向の熱収縮率が高く、且つ、厚み斑の小さい熱収縮性ポリエステル系フィルムを提供する。

【解決手段】 本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムは、エチレンテレフタレートユニットを全エステルユニット100モル%中、90モル%以上含有す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)~(5)を満たす。

(1) 90 の温湯中に10秒間収縮させたときの幅方向における熱収縮率が50%以上75%以下

(2) 90 の温湯中に10秒間収縮させたときの長手方向における熱収縮率が-6%以上14%以下

(3) 70 の温湯中に10秒間収縮させたときの長手方向における熱収縮率が-6%以上6%以下

(4) 幅方向における厚み斑が1%以上20%以下

(5) 幅方向における屈折率Nyが1.64以上1.67以下

【選択図】 なし

【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全エステルユニット 100 モル%中、90 モル%以上含有す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)~(5)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) 90 の温湯中に 10 秒間収縮させたときの幅方向における熱収縮率が 50%以上 75%以下

(2) 90 の温湯中に 10 秒間収縮させたときの長手方向における熱収縮率が 0%以上 14%以下

(3) 70 の温湯中に 10 秒間収縮させたときの長手方向における熱収縮率が 0%以上 6%以下

(4) 幅方向における厚み斑が 1%以上 20%以下

(5) 幅方向における屈折率 N_y が 1.64 以上 1.67 以下

【請求項 2】

更に下記要件(6)を満たすものである請求項 1 に記載の熱収縮性ポリエステル系フィルム。

(6) 密度から算出した結晶化度が 1%以上 15%以下

【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、集積包装等の用途の他、弁当箱等の容器を結束するバンディング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からなる延伸フィルム(いわゆる、熱収縮性フィルム)が使用されている。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ィルムは耐熱性が低い上、焼却時に塩化水素ガスが発生する；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。一方、ポリエステルの熱収縮性フィルムは、耐熱性が高く、焼却が容易であり、耐溶剤性にも優れるため、熱収縮ラベルとして広範に利用されており、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、使用量が益々増加する傾向にある。

【0003】

従来の熱収縮性ポリエステル系フィルムは、例えば特許文献 1 に記載されているように、非晶質のポリエステル原料(非晶質原料)を用いることが一般的である。これは、収縮率の発現には非晶質分子が関与していると考えられているためである。例えば特許文献 1 の実施例には、非晶質成分となるモノマーの含有量が増加するに伴って収縮率も増加する傾向が示されている。しかし、非晶質原料を用いた熱収縮性ポリエステル系フィルムは、耐熱性が低く、厚み斑が悪いという問題がある。

【0004】

ところで、通常、熱収縮性フィルムをボトルラベルとして使用する際、フィルムの端部同士を溶剤や接着剤等によって固定して輪状(チューブ状)のラベルを作製し、これをボトルに被せて収縮させる方法が採用されている。収縮方向を幅方向とすることで、収縮ラベルを連続的に作製することができるため効率的である。

【0005】

そこで特許文献 2 には、横(幅)方向に熱収縮し縦(長手)方向には殆ど熱収縮が起こらない熱収縮性フィルムおよびその製造方法が開示されている。特許文献 2 の実施例では、ポリエチレンテレフタレートを原料とし、縦方向に皺曲処理されたフィルムを横一軸延

10

20

30

40

50

伸することにより所望とする熱収縮特性を示すフィルムを製造している。

【0006】

また、本願出願人は、非晶質成分となりうるモノマー成分を多く含まなくても、長手方向（機械方向）である主収縮方向に十分な熱収縮特性を有し、前記主収縮方向と直交する幅方向（垂直方向）においては熱収縮率が低く、且つ、長手方向の厚み斑が小さい熱収縮性ポリエステル系フィルムを特許文献3に開示している。上記特許文献では、エチレンテレフタレートを主たる構成成分とし、全ポリエステル樹脂成分中において非晶質成分となりうるモノマー成分が0モル%以上5モル%以下含有されたポリエステル系未延伸フィルムを用い、横延伸の後、縦延伸する二軸延伸方法によって上記フィルムを製造しており、例えば延伸方式Aとして、図1に示す同時二軸延伸機を用いて、フィルムTg以上（Tg + 40）以下の温度で3.5倍以上6倍以下の倍率で幅方向に延伸（横延伸）した後、フィルムTg以上（Tg + 40）以下の温度でクリップの間隔を広げることで1.5倍以上から2.5倍以下の倍率で長手方向に延伸（縦延伸）しながら、テンター幅を横延伸後から5%以上30%以下狭めることで幅方向に弛緩する方法が記載されている。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】特開平8 - 27260号公報

【特許文献2】特開平5 169535号公報

【特許文献3】国際公開第2015 / 118968号

20

【非特許文献】

【0008】

【非特許文献1】鞠谷 雄士, 「繊維構造の形成機構と高性能繊維の開発」, 繊維学会誌 (繊維と工業), Vol. 63, No. 12 (2007)

【非特許文献2】Atsushi Taniguchi; Miko Cakmak. The suppression of strain induced crystallization in PET through sub micron TiO₂ particle incorporation. Polymer. 2004, vol. 45. p. 6647 - 6654.

30

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

前述したように幅方向に大きく収縮する熱収縮性フィルムとして特許文献2のフィルムが開示されている。しかし、特許文献2の実施例では、幅方向における95の熱収縮率が最大でも12.5%であり、現在の熱収縮フィルムに要求される収縮率の水準を満たしているとは言い難い。

【0010】

一方、上記特許文献3に記載の熱収縮性ポリエステル系フィルムは主収縮方向が長手方向である。よって、幅方向が主収縮方向であるフィルムにおいて幅方向の熱収縮率が高く、且つ、厚み斑の小さいものは未だ開示されていない。特許文献3に記載の横 縦延伸方法を、単純に縦 横延伸に変更したとしても、非収縮方向（長手方向）を緩和できず長手方向の収縮率が高くなってしまい、所望とするフィルムは得られない。更に縦 横延伸にしたとしても、幅方向の熱収縮応力も高くなる虞がある。

40

【0011】

本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであり、その目的は、実質的に非晶質成分を含まない熱収縮性ポリエステル系フィルムであって、幅方向の熱収縮率が高く、且つ、厚み斑の小さい熱収縮性ポリエステル系フィルム、およびその製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0012】

50

本発明者らは上記課題を解決するため、検討を行った。その結果、横延伸方法を採用すれば、長手方向と幅方向への収縮率をコントロールでき、幅方向における高い熱収縮率と厚み斑低減とを両立できることを見出し、本発明を完成した。

本発明の構成は以下のとおりである。

【0013】

1. エチレンテレフタレートユニットを全エステルユニット100モル%中、90モル%以上含有す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)~(5)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) 90の温湯中に10秒間収縮させたときの幅方向における熱収縮率が50%以上75%以下

(2) 90の温湯中に10秒間収縮させたときの長手方向における熱収縮率が0%以上14%以下

(3) 70の温湯中に10秒間収縮させたときの長手方向における熱収縮率が0%以上6%以下

(4) 幅方向における厚み斑が1%以上20%以下

(5) 幅方向における屈折率 N_y が1.64以上1.67以下

2. 更に下記要件(6)を満たすものである上記1に記載の熱収縮性ポリエステル系フィルム。

(6) 密度から算出した結晶化度が1%以上15%以下

【発明の効果】

【0014】

本発明によれば、実質的に非晶質成分を含まない熱収縮性ポリエステル系フィルムであって、主収縮方向である幅方向の熱収縮率が高く、且つ、厚み斑の小さい熱収縮性ポリエステル系フィルムを提供することができた。

【発明を実施するための形態】

【0015】

1. 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原料

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原料は、エチレンテレフタレートユニットを全エステルユニット100モル%中、90モル%以上有する。好ましくは95モル%以上であり、最も好ましくは100モル%である。エチレンテレフタレートユニットは、エチレングリコールおよびテレフタル酸を主な構成成分として含有する。エチレンテレフタレートを用いることにより、熱収縮性ポリエステル系フィルムとして優れた耐熱性と透明性を得ることができる。

【0016】

本発明に用いるポリエステル原料は、非晶質成分(非晶質アルコール成分および非晶質酸成分)を含み得るが、全アルコール成分100モル%中の非晶質アルコール成分の割合と、全酸成分100モル%中の非晶質酸成分の割合との合計が0モル%以上、5モル%以下に抑制されている。本発明では上記のとおり、エチレンテレフタレートユニットのみからなるポリエステルであることが好ましいが、積極的に共重合するわけではなく、エチレンテレフタレートユニット中に、テレフタル酸とジエチレングリコールによる構成ユニットが副生成物として存在しても良い。非晶質成分の含有量は少ない程良く、最も好ましくは0モル%である。

【0017】

非晶質酸成分(カルボン酸成分)のモノマーとしては、例えばイソフタル酸、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等が挙げられる。

【0018】

また非晶質アルコール成分(ジオール成分)のモノマーとしては、例えば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、ジエチレングリコール、2,2-ジエチル1,3-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

10

20

30

40

50

、3 - プロパンジオール、ヘキサジオール等が挙げられる。

【0019】

本発明に用いるポリエステル原料は、上述したエチレンテレフタレートや非晶質成分以外の成分として、エチレングリコール以外のジオール成分である1,4 - ブタンジオールを用いても良い。1,4 - ブタンジオールは、ポリエステルフィルムの融点を下げ、低Tg成分として有用であるが、本発明の趣旨から言えば出来るだけ含まないことが好ましい。全アルコール成分および全酸成分に占める1,4 - ブタンジオールの好ましい含有量は10モル%以下であり、より好ましくは5モル%以下、最も好ましくは0モル%である。

【0020】

本発明に用いるポリエステル原料は、必要に応じて各種の添加剤を添加することができる。上記添加剤は特に限定されず、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、紫外線吸収剤などの公知の添加剤が挙げられる。

10

【0021】

また、上記ポリエステル原料は、フィルムの作業性(滑り性)を良好にするため、滑剤として作用する微粒子を添加することが好ましい。上記微粒子としては、無機系微粒子および有機系微粒子の種類を問わず、任意のものを選択することができる。無機系微粒子としては、例えばシリカ、アルミナ、二酸化チタン、炭酸カルシウム、カオリン、硫酸バリウム等が挙げられる。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が挙げられる。上記微粒子の平均粒径は、コールターカウンタにて測定した場合、約0.05 ~ 3.0 μmの範囲内であることが好ましい。

20

【0022】

上記ポリエステル原料中に上記微粒子を配合する方法は特に限定されず、例えば、ポリエステル系樹脂を製造する任意の段階で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、ベント付き混練押出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微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；または混練押出し機を用いて、乾燥させた微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っても良い。

30

【0023】

ポリエステル原料の固有粘度は、0.50 ~ 0.75 dl/gの範囲が好ましい。固有粘度が0.50 dl/gよりも低いと、耐引き裂き性向上効果が低下し、一方、0.75 dl/gより大きいと濾圧上昇が大きくなり、高精度濾過が困難となる。上記固有粘度は、より好ましくは0.52 dl/g以上、0.73 dl/g以下である。

【0024】

本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムは、フィルム表面の印刷性や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。

【0025】

2. 本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムの特性

本発明のフィルムは上記(1) ~ (5)の要件を満足する。熱収縮性フィルムをボトルのラベル用途に用いる場合、ラベルの収縮仕上がり性に最も寄与するのが、幅方向では(1)に規定する90、長手方向では(2)、(3)に規定する70、90であり、当該温度帯における収縮率の制御が他の温度帯より技術的に難しい。本発明によれば、(1)に規定する主収縮方向である幅方向の熱収縮率が非常に高く、(2)、(3)における長手向の熱収縮率が低いフィルムであって、且つ、厚み斑の小さい熱収縮性ポリエステル系フィルムを提供できた点で非常に有用である。

40

【0026】

2.1 幅方向の熱収縮率

50

本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムは、上記(1)に規定するとおり、90の温湯中に10秒間浸漬させたときの幅方向(主収縮方向)における収縮率が50%以上75%以下である。ここで「幅方向」とは長手方向(機械方向、Machine Direction; MD)と直交する方向であり、横方向(Transverse Direction; TD)とも呼ばれる。90における幅方向の熱収縮率が50%未満であると、容器等に被覆収縮させる際に、フィルムの収縮が不足して容器にきれいに密着せず、外観不良が起こるため好ましくない。一方、90における幅方向の熱収縮率が75%を超えると、容器等に被覆収縮させる際に収縮速度が極端に速くなってしまい、フィルムの歪み等が発生するため好ましくない。90における幅方向の熱収縮率は、55%以上70%以下が好ましく、60%以上65%以下がより好ましい。

10

【0027】

2.2. 長手方向の熱収縮率

本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムは、上記(2)に規定するとおり、90の温湯中に10秒間浸漬させたときの長手方向(機械方向、MD)における熱収縮率が0%以上14%以下である。90における長手方向の熱収縮率が0%未満であると、容器等に被覆収縮させる際に、伸びが生じすぎてシワになり易く、良好な収縮外観を得ることができないので好ましくない。一方、90における長手方向の熱収縮率が14%を超えると、収縮後に歪みやヒケが生じ易くなるので好ましくない。90における長手方向の熱収縮率は、2%以上12%以下が好ましく、4%以上10%以下がより好ましい。

20

【0028】

更に本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムは、上記(3)に規定するとおり、70の温湯中に10秒間浸漬させたときの長手方向(機械方向、MD)における熱収縮率が0%以上6%以下である。70における長手方向の熱収縮率が0%未満であると、容器等に被覆収縮させる際に、伸びが生じすぎてシワになり易く、良好な収縮外観を得ることができないので好ましくない。一方、70における長手方向の熱収縮率が6%を超えると、収縮後に歪みやヒケが生じ易くなるので好ましくない。70における長手方向の熱収縮率は、1%以上5%以下が好ましく、2%以上4%以下がより好ましい。

【0029】

2.3. 幅方向の厚み斑

本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムは、上記(4)に規定するとおり、幅方向にわたって測定長さを1mとした場合の厚み斑が1%以上20%以下である。幅方向の厚み斑が20%を超えると、フィルムをロールとして巻き取ったときに端面ズレやシワ等の外観不良が起こるだけでなく、フィルムを印刷するときに印刷不良が発生し易くなるので好ましくない。長手方向の厚み斑は、19%以下が好ましく、18%以下がより好ましい。幅方向の厚み斑は小さいほど好ましいが、製膜装置の性能等を考慮すると1%程度が限界であると考えられる。

30

【0030】

2.4. 屈折率

本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムは、上記(5)に規定するとおり、幅方向における屈折率 N_y が1.64以上1.67以下であることが好ましい。

40

屈折率は分子配向の度合いを示しており、後述の非晶分子、結晶分子それぞれの配向の総和として測定される。 N_y は、幅方向における分子配向度を示している。 N_y が1.64未満であると非晶分子の配向度が低いため、幅方向における90の熱収縮率が50%以上となりにくいいため好ましくない。一方、 N_y が1.67を超えると、結晶分子が多く生成されてしまい、熱収縮に関与する非晶分子が相対的に少なくなってしまう。その結果、幅方向における90の熱収縮率が50%以上となりにくいいため、好ましくない。 N_y は1.642以上1.668以下であるとより好ましく、1.644以上1.666以下であるとさらに好ましい。

【0031】

2.5. 密度から算出した結晶化度

50

本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムは、上記(6)に規定するとおり、密度から算出した結晶化度が1%以上15%以下であることが好ましい。上記結晶化度が15%を上回ると、幅方向における熱収縮率が増加する。幅方向における熱収縮率と結晶化度との関係については、後述する。上記結晶化度は低ければ低いほど、幅方向における熱収縮率が増加するため良く、13%以下がより好ましく、11%以下が更に好ましい。なお上記結晶化度は、現在の技術水準では1%程度が下限である。結晶化度の測定方法は、実施例の欄に記載する。

【0032】

2.6. その他の特性

本発明に係る熱収縮性ポリエステル系フィルムの厚みは、ボトルのラベル用途や弁当箱等の結束目的で使用するバンディングフィルム用途等に用いられることを考慮すると、5 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。厚みが200 μ mを超えると、単にフィルムの面積あたりの重量が増加するだけで経済的でない。一方、厚みが5 μ mを下回るとフィルムが極端に薄くなるため、チューブ状ラベルにする等の工程で扱い難く(ハンドリング性が悪く)になってしまう。

10

【0033】

また、ヘイズ値は2%以上13%以下が好ましい。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虞があるので好ましくない。ヘイズ値は、11%以下がより好ましく、9%以下が更に好ましい。なお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。

20

【0034】

3. 本発明に係る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、上記ポリエステル原料を押出機により溶融押し出しして得られた未延伸フィルムを用いて、下記条件で横延伸することによって製造することができる。具体的には、未延伸フィルムを($T_g + 40$)以上($T_g + 70$)以下の温度(T_1)で加熱した後に T_g 以下の温度(T_2)まで冷却し、前記冷却されたフィルムを T_g 以上($T_g + 30$)以下の温度(T_3)で横延伸する。また、必要に応じて、前記 T_3 での第2横延伸の後、($T_g - 30$)以上 T_g 以下の温度で熱処理しても良い。なお、ポリエステルは、前述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によって得ることができる。また通常は、チップ状のポリエステルを2種以上混合してフィルムの原料として使用する。

30

【0035】

以下、各工程について詳述する。

【0036】

3.1. 溶融押し出し

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。このようにしてポリエステル原料を乾燥した後、押出機を利用して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。

40

【0037】

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が好適に用いられる。

【0038】

得られた未延伸フィルムを、以下に詳述する方法で幅(横)方向へ延伸することにより、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できる。

【0039】

50

3.2. 横延伸

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延伸方法について、従来の熱収縮性ポリエステル系フィルムの製膜方法、および非特許文献1及び2を引用して分子構造との差異を考慮しつつ、詳細に説明する。

【0040】

フィルムの収縮挙動を支配する分子構造の詳細は、未だ明らかになっていない部分が多いが、大まかには配向した非晶質分子が収縮特性に関与していると考えられている。そのため、通常、熱収縮性ポリエステル系フィルムは非晶質原料を使用し、収縮させたい方向（主収縮方向、通常は幅方向）へ延伸することによって製造される。従来の非晶質原料を用いた熱収縮性ポリエステル系フィルムは、一般的にはガラス転移温度（ T_g ）から $T_g + 30$ の温度で、3.5倍から5.5倍程度の延伸倍率（最終延伸倍率）で延伸して製造されている。この延伸条件によって非晶質分子が配向し、フィルムに収縮率が備わると考えられており、延伸温度が低いほど、または延伸倍率が高いほど収縮率は高くなる（すなわち非晶質分子が配向し易くなる）。

10

【0041】

一方、本発明のように非晶質成分となり得るモノマー成分（非晶質原料）が0モル%以上5モル%以下と、実質的に非晶質原料を含まない場合、上記と同じ温度、すなわち T_g から $T_g + 30$ の温度で延伸すると、2倍から2.5倍までの倍率で延伸すればフィルムは収縮するものの、上記と同じ倍率、すなわち3.5倍から5.5倍程度の延伸を施すとフィルムの収縮率は逆に低下してしまう。

20

この理由は、延伸によって配向した分子が結晶化（配向結晶化）し、フィルムの収縮（すなわち、非晶質分子の収縮）を阻害するためと考えられている。例えば非特許文献1の図4には、ポリエチレンテレフタレート繊維の一軸延伸における応力（横軸）と複屈折（縦軸）との関係が示されており、この図から分子配向の変化の様子を読み取ることができる。すなわち、延伸倍率DRが約2倍までの領域では応力と複屈折は線形関係にあり、延伸を停止すると応力が緩和されると共に複屈折が低下する。複屈折の低下は分子鎖の緩和を示しており、フィルムに置き換えた場合、フィルムの収縮を示している（収縮率の発現）と考えられる。一方、延伸倍率DRが2倍を超えると、応力と複屈折の線形関係は成立し難くなり、延伸を停止しても複屈折の低下は見られなくなる。この現象が配向結晶化による収縮率の低下を示していると考えられる。このことより、本発明のように非晶質原料を実質的に含まない場合であっても、延伸による配向結晶化が発生しない条件であればフィルムに収縮率を発現させることができると考えられる。

30

【0042】

ここで、延伸しても配向結晶化を抑制できる条件の一例として、非特許文献2の図9、10が示されている。図9より、原料となるポリエチレンテレフタレート樹脂に TiO_2 を添加することで結晶化が抑制され、 TiO_2 の添加量が多いほど配向結晶化の抑制効果は大きいことがわかる。この理由として、 TiO_2 が延伸中の分子配向を阻害するため、結果として配向結晶化が起こりにくくなると図10を基にして解説されている。図10中に示されているフィルムの延伸応力は、降伏点を超えた後の上昇が抑制されており、配向結晶化しにくくなっていることが示唆されている。ただし、 TiO_2 は白色であるため、原料に添加した場合はフィルムのヘイズが増加してしまう。本発明のように透明性が必要な場合、 TiO_2 の添加は適していない。

40

そこで、本発明者らは、非特許文献2の考え方を参考にしてさらに工夫を重ね、延伸中の配向結晶化を阻害できる製造条件を検討した。そして、原料への添加物がなくとも、延伸前の分子構造を制御しておくことにより、延伸中の配向結晶化を抑制できることを新たに見出した。すなわち、未延伸フィルムを予め加熱して結晶分子を生成させておくことにより、延伸中にはそれ自身が配向結晶化を阻害し、延伸後にはトータルの結晶化度が低く抑えられることがわかった。

【0043】

以下、各工程について、順次説明する。

50

【0044】

まず、 $(T_g + 40)$ 以上 $(T_g + 70)$ 以下の温度 T_1 でフィルムを加熱する。具体的には、上記加熱温度 T_1 となるように、加熱ゾーンの通過時間を2秒以上10秒以下に制御することが好ましい。予熱ゾーンの通過時間が2秒未満であると、フィルムが上記の加熱温度 T_1 に達しにくい。そのため、予熱温度 T_1 が $(T_g + 40)$ 未満の場合と同様の問題が生じてしまう。予熱ゾーンの通過時間が長いほど、フィルムの温度が上記加熱温度 T_1 に達しやすくなるため好ましいが、通過時間が長いほど生産設備は増大するため好ましくない。予熱ゾーンの通過時間は10秒あれば十分である。この加熱工程は、その後の横延伸を行うテンターと同一のテンター内で行ってもよいし、異なるテンター内で行ってもよい。また、未延伸フィルムを加熱する方法は、テンター内だけでなく、複数の加熱ロール群にフィルムを通したり、赤外線ヒーターを通過させたりしてもよく、任意の方法を採用することができる。一般に、ポリエチレンテレフタレート($T_g = 75$)の昇温過程における冷結晶化温度 T_c1 は、 $100(T_g + 25) \sim 110(T_g + 35)$ であることが知られている。予熱温度 T_1 が $(T_g + 40)$ 未満であると、延伸前に結晶分子の生成が少なくなるため、その後の横延伸で配向結晶化が促進されてしまう。その結果として、幅方向における熱収縮率が50%を下回りやすくなってしまいうため好ましくない。一方、加熱温度 T_1 が $(T_g + 70)$ よりも高いと、加熱工程のパスライン中で受ける張力により、フィルムが長手方向に変形(延伸)してしまい、長手方向の熱収縮率が上限の6%を超えやすくなるため好ましくない。加熱温度 T_1 は $(T_g + 42)$ 以上 $(T_g + 68)$ 以下であるとより好ましく、 $(T_g + 44)$ 以上 $(T_g + 66)$ 以下であるとさらに好ましい。

【0045】

次に、上記温度 T_1 で予熱されたフィルムを、 T_g 以下の温度 T_2 まで冷却する。冷却温度 T_2 を T_g 以下とすることにより、前工程で昇温されたフィルム中に結晶分子を生成することができる。冷却温度 T_2 が T_g を上回ると結晶分子の生成は十分でなくなり、その後の横延伸で配向結晶化が促進され、幅方向における熱収縮率が50%を下回りやすくなってしまいうため好ましくない。冷却温度 T_2 は T_g 以下であれば結晶分子の生成効果に変化はない。冷却ゾーンの通過時間は、2秒以上10秒以下に制御することが好ましい。冷却ゾーンの通過時間が2秒未満であると、フィルムが冷却温度 T_2 に達しにくい。そのため、冷却温度 T_2 が T_g より高い場合と同様の問題が生じてしまう。冷却ゾーンの通過時間が長いほど、フィルムの温度が低下しやすくなるため好ましいが、通過時間が長いほど生産設備は増大するため好ましくない。冷却ゾーンの通過時間は10秒あれば十分である。

【0046】

続いて、冷却工程を経たフィルムを T_g 以上 $(T_g + 30)$ 以下の温度 T_3 で、2.5倍以上4.5倍以下の延伸倍率で横延伸する(第1横延伸と呼ぶ場合がある)。横延伸温度 T_3 が T_g 未満であると、たとえ延伸前の加熱工程で結晶分子を生成させたとしても、横延伸中の応力が高くなってしまいうため、配向結晶化が起きやすくなる。その結果として、幅方向における熱収縮率が50%を下回りやすくなると共に、長手方向における熱収縮率が6%を超えやすくなり、さらに横延伸中で破断が発生しやすくなるため好ましくない。横延伸温度 T_3 が $(T_g + 30)$ よりも高いと、幅方向の熱収縮率は高くなるものの、幅方向の厚み斑が20%を超えやすくなってしまいうため好ましくない。横延伸温度 T_3 は $(T_g + 5)$ 以上 $(T_g + 25)$ 以下であるとより好ましく、 $(T_g + 10)$ 以上 $(T_g + 20)$ 以下であるとさらに好ましい。また、横延伸での延伸倍率が2.5倍未満であると、配向結晶化は抑制されやすくなるが、フィルム幅方向の厚み斑が20%を超えやすくなるため好ましくない。一方、横延伸倍率が4.5倍を超えると、横延伸温度 T_3 が T_g 未満となったときと同様、幅方向の熱収縮率が50%を下回りやすくなる、長手方向の熱収縮率が6%を超えやすくなる、横延伸中で破断が発生しやすくなるといった問題が生じるため好ましくない。第1横延伸での延伸倍率は、2.7倍以上4.3倍以下がより好ましく、2.9倍以上4.1倍以下が更に好ましい。

【 0 0 4 7 】

3 . 3 . 熱処理

上記のようにして横延伸を行ったフィルムは、必要に応じて、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熱処理しても良い。ここで熱処理とは、(T g - 2 0) 以上 T g 以下の温度で 1 秒以上 9 秒以下、熱処理することを意味する。このような熱処理により、熱収縮率の低下を抑制できる他、経時保管後の寸法安定性が向上するため、好ましく用いられる。熱処理温度が (T g - 2 0) より低いと、熱処理による上記効果が有効に発揮されない。一方、熱処理温度が T g より高いと、幅方向の熱収縮率が下限の 5 0 % を下回り易くなる。なお、熱処理時の温度は、横延伸温度 T 3 以下であることが好ましい。

10

【 0 0 4 8 】

熱処理時間は長いほど効果を発揮し易くなるが、あまり長くと設備が巨大化するので、1 秒以上 9 秒以下に制御することが好ましい。より好ましくは、5 秒以上、8 秒以下である。

【 0 0 4 9 】

また、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、幅方向へのリラックスを実施することもできる。これにより、経時保管後の寸法変化や熱収縮特性の低下を抑制することができる。

【実施例】

【 0 0 5 0 】

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ず、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で変更することが可能である。

20

【 0 0 5 1 】

後記する表 2 に記載の各ポリエステルフィルムについて、以下の特性を評価した。

【 0 0 5 2 】

[熱収縮率 (温湯熱収縮率)]

ポリエステル系フィルムを 1 0 c m × 1 0 c m の正方形に裁断し、所定温度 [(9 0 または 7 0) ± 0 . 5] の温湯中に無荷重状態で 1 0 秒間浸漬して熱収縮させた後、2 5 ± 0 . 5 の水中に 1 0 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、下式 1 に従ってそれぞれの熱収縮率を求めた。熱収縮率の大きい方向を主収縮方向 (幅方向) とした。

30

熱収縮率 (%) = { (収縮前の長さ - 収縮後の長さ) / 収縮前の長さ } × 1 0 0 式 1

【 0 0 5 3 】

[幅方向の厚み斑]

フィルムロールから、フィルム長手方向の寸法 4 0 m m × フィルム幅方向の寸法 1 . 2 m の幅広い帯状のフィルム試料をサンプリングし、ミクロン測定器株式会社製の連続接触式厚み計を用いて、測定速度 5 m / m i n で上記フィルム試料の幅方向に沿って連続的に厚みを測定した (測定長さは 1 m) 。測定時の最大厚みを T m a x . 、最小厚みを T m i n . 、平均厚みを T a v e . とし、下式 2 に従ってフィルムの幅方向の厚み斑を算出した。

40

厚み斑 (%) = { (T m a x . - T m i n .) / T a v e . } × 1 0 0 式 2

【 0 0 5 4 】

[ヘイズ]

J I S K 7 1 3 6 に準拠して、ヘイズメータ「 5 0 0 A 」 (日本電色工業株式会社製) を用いて測定した。測定は 2 回行い、その平均値を求めた。

【 0 0 5 5 】

[屈折率]

J I S K 7 1 0 5 に準拠して屈折率を測定した。フィルムを幅 2 c m 、長さ 3 c m とするように切り出したものをサンプルとした。このとき、サンプルの長手方向がフィルムの長さ方向と平行になるようにして切り出したサンプルを準備した。

50

上記サンプルについて、アタゴ光学社製アッペ屈折計4Tを用いて、フィルム幅方向の屈折率(Ny)を測定した。測定に使用した溶剤はジヨードメタンであり、測定条件は23±60RH%下である。測定数はn=3とした。

【0056】

[結晶化度]

JIS-K-7112の密度勾配管法により、硝酸カルシウム水溶液を用いて約3mm四方のサンプルの密度dを測定し、下式3に従って結晶化度を測定した。

結晶化度(%) = { $d_c \times (d - d_a) / (d \times (d_c - d_a))$ } × 100 式3

d_c : 1.455 g/cm³ (ポリエチレンテレフタレート完全結晶の密度)

d_a : 1.335 g/cm³ (ポリエチレンテレフタレート完全非晶の密度)

d : サンプルの密度 (g/cm³)

10

【0057】

[Tg(ガラス転移点)]

セイコー電子工業株式会社製の示差走査熱量計(型式: DSC220)を用いて、JIS-K7121-1987に従ってTgを求めた。詳細には未延伸フィルム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。

【0058】

[収縮仕上がり性の評価]

ポリエステル系フィルムの端部をインパルスシーラー(富士インパルス社製)で溶着し、幅方向を周方向とした円筒状ラベルを得た。このラベルを、市販のPETボトル(内容物入り; 伊藤園社製の「おーいお茶」)に被せて、85に調整したスチームに通して熱収縮させた(トンネル通過時間30秒)。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。以下に記載の欠点とは、飛び上がり、シワ、収縮不足、ラベル端部折れ込み、収縮白化等を意味する。

20

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)

30

【0059】

<ポリエステル原料の合成>

ポリエステル原料Aの合成

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酸成分に対して0.05モル%、重縮合触媒として三酸化アンチモンを酸成分に対して0.225モル%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の減圧下にて重縮合反応を行い、固有粘度0.58dl/gのポリエステル原料Aを得た。なお固有粘度は、ポリエステル0.2gをフェノール/1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン(60/40、重量比)の混合溶媒50mLに溶解し、30でオストワルド粘度計を用いて固有粘度(dl/g)を測定した。このポリエステル原料Aはポリエチレンテレフタレートである。ポリエステル原料Aのモノマー成分の組成を表1に示す。表1中、「酸成分」の欄には全酸成分100モル%に占める各モノマー成分の含有量を、「多価アルコール成分」の欄には全多価アルコール成分100モル%中に占める各モノマー成分の含有量を示している。

40

【0060】

ポリエステル原料B~Eの合成

上記ポリエステル原料Aと同様の方法により、表1に示すように、モノマー成分の異なる

50

るポリエステル原料 B ~ E を得た。なお、ポリエステル原料 B は、滑剤として SiO_2 (富士シリシア社製サイリシア 266 ; 平均粒径 $1.5 \mu\text{m}$) をポリエステルに対して 7,000 ppm の割合で添加して製造した。各ポリエステル原料は、適宜チップ状にした。表 1 において、TPA はテレフタル酸、BD は 1,4-ブタンジオール、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、DEG は副生成物のジエチレングリコールである。各ポリエステル原料の固有粘度は、それぞれ、B : 0.58 dl/g 、C : 0.72 dl/g 、D : 0.80 dl/g 、E : 1.20 dl/g であった。

【0061】

【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					
	TPA	EG	BD	NPG	CHDM	DEG	
A	100	99	—	—	—	1	—
B	100	99	—	—	—	1	7000
C	100	68	—	30	—	2	—
D	100	68	—	—	30	2	—
E	100	—	100	—	—	—	—

10

20

【0062】

上記ポリエステル原料 A ~ E を用いて、表 2 に記載の各種ポリエステル系フィルムを得た。

【0063】

[実施例 1]

ポリエステル A およびポリエステル B を質量比 95 : 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、厚さ約 $140 \mu\text{m}$ の未延伸フィルムを得た。未延伸フィルムの Tg は 75 であった。

30

【0064】

得られた未延伸フィルムを第一テンターに導き、加熱ゾーンにて 120 で 8 秒間の予熱を行った。加熱後のフィルムは第一テンター内の冷却ゾーンへ連続して導き、60 になるまで 5 秒間冷却した。冷却後のフィルムを第二テンターに導き、85 になるまで予熱した後、85 のまま 3.5 倍になるまで横延伸した。最後に熱処理ゾーンにて 50 で 3 秒間熱処理した後、冷却し、両縁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 $40 \mu\text{m}$ の横延伸フィルムを所定の長さにならって連続的に製造し、実施例 1 のフィルムを得た。

【0065】

[実施例 2 ~ 5、比較例 1、3、4]

上記実施例 1 において、横延伸の条件を表 2 のように変更したこと以外は実施例 1 と同様にして実施例 2 ~ 5、および比較例 1、3、4 のフィルムを製造した。

40

[比較例 2]

上記実施例 1 と同様の方法で原料の溶融押し出しを行い、実施例 1 と同様の未延伸フィルムを得た。その後、未延伸フィルムを第一テンターに導き、加熱ゾーンで 160 にフィルムを加熱し、冷却ゾーンで 60 になるまで冷却した。このとき、加熱ゾーン内の張力によってフィルムが長手方向に伸長され、フィルム幅が波打って安定しなかったため、第二テンターのクリップにフィルムをつかませることができなかった。そのため、横延伸以降の工程には進むことができなかった。

【0066】

50

【比較例 5】

ポリエステル原料 A、ポリエステル原料 B、ポリエステル原料 D、ポリエステル原料 E を質量比 18 : 5 : 67 : 10 の割合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、厚さ約 180 μm の未延伸フィルムを得た。未延伸フィルムの Tg は 68 であった。

次いで、加熱、冷却、横延伸の条件を表 2 のように変更したこと以外は上記実施例 1 と同様にして比較例 5 のフィルムを製造した。

このようにして得られた各フィルムの特性を上記の方法で評価した。これらの結果を表 2 に併記する。

【0067】

【表 2】

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	
フィルムの原料組成 (質量%)	ポリエステルA	95	95	95	95	95	95	95	95	95	18	
	ポリエステルB	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	
	ポリエステルC	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
	ポリエステルD	0	0	0	0	0	0	0	0	0	67	
	ポリエステルE	0	0	0	0	0	0	0	0	0	10	
エチレングリコールモノマー量(mol%)		99	99	99	99	99	99	99	99	99	68.7	
テレフタル酸モノマー量(mol%)		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	
非晶質成分の割合(mol%)		1	1	1	1	1	1	1	1	1	21	
ガラス転移温度 Tg(°C)		75	75	75	75	75	75	75	75	75	68	
第一テンダー	加熱	温度T1(°C)	120	140	140	140	140	30	160	140	30	30
	冷却	温度T2(°C)	60	60	60	60	70	30	60	90	30	30
第二テンダー	横延伸	温度T3(°C)	85	85	85	85	80	75	—	85	80	80
		倍率	3.5	3.5	3.0	2.8	3.0	4.0	—	3.5	2.4	4.4
	熱処理	温度	50	50	50	70	50	50	—	50	50	81
厚み(μm)		40	40	40	40	40	40	—	40	40	40	
70°Cでの温湯熱収縮率(%)	長手方向	5.8	3.9	3.1	2.4	3.8	8.9	—	5.8	2.4	-0.3	
	幅方向	12.7	15.3	16.1	9.8	18.9	2.1	—	7.9	11.0	32.1	
90°Cでの温湯熱収縮率(%)	長手方向	13.0	11.2	10.8	9.9	8.8	16.8	—	13.5	3.8	4.5	
	幅方向	52.0	58.9	63.1	56.1	69.1	13.1	—	48.5	55.3	58.7	
幅方向における厚み斑(%)	幅方向	17.7	18.1	19.1	19.6	19.5	6.5	—	17.8	27.7	22.0	
へイズ(%)		5.4	4.9	4.6	5.3	5.6	6.2	—	5.9	4.1	6.0	
屈折率	幅方向(Ny)	1.6624	1.6613	1.6589	1.6600	1.6513	1.6911	—	1.6617	1.6404	1.6195	
密度(g/cm ³)		1.3501	1.3468	1.3444	1.3491	1.3421	1.3568	—	1.3518	1.3401	1.2959	
結晶化度(%)		13.6	10.6	8.5	12.7	6.4	19.5	—	15.1	4.6	—	
収縮仕上がり性評価結果		4	5	5	4	5	1	—	2	4	5	

【0068】

本発明の要件を満足する実施例 1~5 の熱収縮性フィルムは、非晶質成分の割合が 1 モル%と非常に少ないポリエチレンテレフタレートを用いたにもかかわらず、幅方向の熱収縮率が高く、且つ、幅方向の厚み斑が低減されており、長手方向の熱収縮率も低く抑えられて、ラベルに被覆したときの収縮仕上がり性も良好であった(評価 4 または 5)。

これに対し、比較例 1 では、加熱温度 T1 が 30 と低かったため、幅方向における 90 での熱収縮率が 13.1% と低くなった。さらに長手方向における 70 収縮率が 8.9%、90 収縮率は 16.8% と高くなり、ラベルの収縮仕上がり性が著しく低下した(評価 1)。

【0069】

比較例 3 では、冷却温度 T2 が 90 と高かったため、幅方向における 90 での熱収縮率が 48.5% と低くなり、ラベルの収縮仕上がり性が低下した(評価 2)。

比較例 4 では、横延伸倍率が 2.4 と低かったため、幅方向の厚み斑が 27.7% と極端に悪化した。

【0070】

比較例 5 では、非晶成分を多く含むポリエステルフィルムを用いたため、幅方向の厚み斑

10

20

30

40

50

が 22.0%と大きくなった。比較例 5 ではポリエチレンテレフタレート以外の非晶質原料を使用しており、上記式 3 による結晶化度の算出方法を適用できないため、表 2 の欄は「-」と記載している。

【産業上の利用可能性】

【0071】

本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムは上記の特性を有しているため、ボトルのラベル用途や弁当箱等の結束目的で使用するバンディングフィルム用途等に好適に用いることができる。

フロントページの続き

(51) Int.Cl.			F I			テーマコード(参考)
B 2 9 K	67/00	(2006.01)	B 2 9 K	67:00		
B 2 9 L	7/00	(2006.01)	B 2 9 L	7:00		

Fターム(参考) 4F210 AA24 AG01 AH54 AR02 AR12 AR20 QA02 QC03 QG01 QL01
QW11 RG02 RG04 RG43