

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2009年4月23日 (23.04.2009)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2009/051167 A1

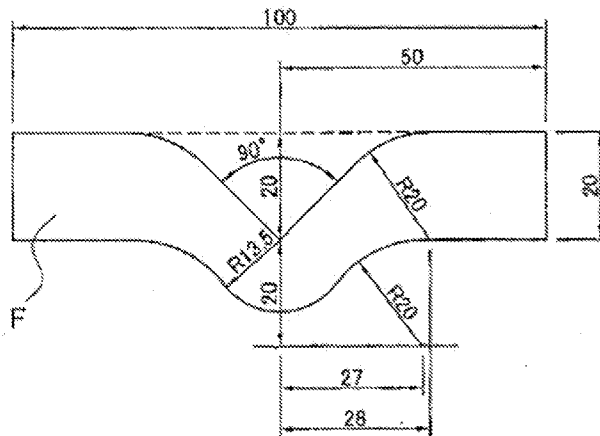
- (51) 国際特許分類:
C08J 5/18 (2006.01) B29K 67/00 (2006.01)
B29C 55/14 (2006.01) B29K 105/02 (2006.01)
B29C 61/06 (2006.01) B29L 7/00 (2006.01)
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東洋紡績株式会社 (TOYO BOSEKI KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒5308230 大阪府大阪市北区堂島浜二丁目2番8号 Osaka (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2008/068728
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 遠藤 卓郎 (ENDO, Takuro) [JP/JP]; 〒4848508 愛知県犬山市大字木津字前畑344番地 東洋紡績株式会社 内 Aichi (JP). 橋本 正敏 (HASHIMOTO, Masatoshi) [JP/JP]; 〒4848508 愛知県犬山市大字木津字前畑344番地 東洋紡績株式会社 内 Aichi (JP). 野瀬 克彦 (NOSE, Katsuhiko) [JP/JP]; 〒5308230 大阪府大阪市北区堂島浜二丁目2番8号 東洋紡績株式会社 内 Osaka (JP).
- (22) 国際出願日: 2008年10月16日 (16.10.2008)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2007-271690 2007年10月18日 (18.10.2007) JP
特願2007-314171 2007年12月5日 (05.12.2007) JP
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG,

[続葉有]

(54) Title: HEAT-SHRINKABLE POLYESTER FILM AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称: 熱収縮性ポリエステル系フィルム、およびその製造方法

[図1]



(57) Abstract: [PROBLEMS] To provide a heat-shrinkable polyester film which highly shrinks in the machine direction, which is the main shrinkage direction, has high mechanical strength in the width direction, which is perpendicular to the main shrinkage direction, and is satisfactory in shrunk-film finish, tenacity, and toughness after wrapping and subsequent heat shrinkage. [MEANS FOR SOLVING PROBLEMS] The heat-shrinkable polyester film has a main shrinkage direction which is the machine direction. The film has been regulated so that the values of the following properties are within respective given ranges: the degree of machine-direction hot-water heat shrinkage through 10-sec immersion in 90°C water; the degree of width-direction hot-water heat shrinkage through 10-sec immersion in 90°C water; machine-direction shrinkage stress in a 10-sec 90°C treatment; machine-direction Young's modulus at break; and the degree of natural shrinkage.

(57) 要約: 【課題】主収縮方向である長手方向への収縮性が高く、主収縮方向と直交する幅方向における機械的強度が高いのみならず、胴巻き後の熱収縮時の収縮仕上がり性、靱性、タフネス性が良好な熱収縮性ポリエステルフィルム

[続葉有]



WO 2009/051167 A1



BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY,

KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

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、主収縮方向が長手方向になっている。そして、90°Cの温水中で10秒間処理した場合における長手方向の湯温熱収縮率、90°Cの温水中で10秒間処理した場合における幅方向の湯温熱収縮率、90°Cで10秒間処理した場合における長手方向の収縮応力、長手方向の破断前ヤング率、自然収縮率が、それぞれ、所定の範囲となるように調整されている。

明 細 書

熱収縮性ポリエステル系フィルム、およびその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、熱収縮性ポリエステル系フィルム、およびその製造方法に関するものであり、詳しくは、ラベル用途に好適な熱収縮性ポリエステル系フィルム、およびその製造方法に関するものである。

背景技術

[0002] 近年、包装品の外観向上のための外装、内容物の直接的な衝突を避けるための包装、ガラス瓶またはプラスチックボトルの保護と商品の表示を兼ねたラベル包装等の用途に、各種の樹脂からなる熱収縮プラスチックフィルムが広範に使用されている。それらの熱収縮プラスチックフィルムの内、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は、ポリエチレンテレフタレート(PET)容器、ポリエチレン容器、ガラス容器等の各種の容器において、ラベルやキャップシールあるいは集積包装の目的で使用される。

[0003] ところが、ポリ塩化ビニル系フィルムは、収縮特性には優れるものの、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、ポリ塩化ビニル系樹脂フィルムをPET容器等の収縮ラベルとして用いると、容器をリサイクル利用する際に、ラベルと容器を分離しなければならない、という問題もある。一方、ポリスチレン系フィルムは、収縮後の仕上がり外観性が良好であるものの、耐溶剤性に劣るため、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、という不具合がある。また、ポリスチレン系フィルムは、高温で焼却する必要がある上に、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。それゆえ、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フィルムが、収縮ラベルとして広汎に利用されるようになってきており、PET容器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。

[0004] また、通常の熱収縮性ポリエステル系フィルムとしては、幅方向に大きく収縮させるものが広く利用されている(特許文献1)。そのように幅方向が主収縮方向である熱収

縮性ポリエステル系フィルムは、幅方向への収縮特性を発現させるために幅方向に高倍率の延伸が施されているが、主収縮方向と直交する方向(長手方向)に関しては、低倍率の延伸が施されているだけであることが多く、延伸されていないものもある。そのように、主収縮方向と直交する方向に低倍率の延伸を施したのみのフィルムや、主収縮方向のみしか延伸されていないフィルムは、主収縮方向と直交する方向の機械的強度が劣るといふ欠点がある。

[0005] 特許文献1:特開平9-239833号公報

[0006] また、ボトルのラベルは、環状にしてボトルに装着した後に周方向に熱収縮させなければならないため、幅方向に熱収縮する熱収縮性フィルムをラベルとして装着する際には、フィルムの幅方向が周方向となるように環状体を形成した上で、その環状体を所定の長さ毎に切断してボトルに装着しなければならない。したがって、幅方向に熱収縮する熱収縮性フィルムからなるラベルを高速でボトルに装着するのは困難である。それゆえ、最近では、フィルムロールから直接ボトルの周囲に装着する、所謂、胴巻き(ラップ・ラウンド)が可能な長手方向に熱収縮するフィルムが求められており、今後、需要が飛躍的に増大するものと見込まれる。

[0007] それゆえ、出願人らは、主収縮方向が長手方向であり主収縮方向と直交する方向(幅方向)における機械的強度の高い熱収縮性フィルムを得るべく鋭意検討し、その結果、横延伸-中間熱処理-縦延伸という特殊なプロセスによって、主収縮方向が長手方向であり幅方向における機械的強度の高い熱収縮性フィルムが得られることを見出し、当該熱収縮性フィルムについて、先に提案した(特願2006-165212)。

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0008] しかしながら、出願人らが先に出願した横延伸-中間熱処理-縦延伸というプロセスによって得られる熱収縮性フィルムは、主収縮方向が長手方向であり幅方向における機械的強度に優れるものの、長手方向の温湯収縮率や熱収縮応力が高すぎるものも存在し、フィルムロールから直接ボトルの周囲に胴巻きした後に熱収縮させた際の収縮仕上がり性が必ずしも良好であるとは言えなかった。また、フィルムロールか

ら直接ボトルの周囲に胴巻きする際には、ある程度ボトルに密着するように巻き付けることができるので、長手方向の温湯収縮率や熱収縮応力をさほど高くする必要はなく、長手方向の温湯収縮率や熱収縮応力が高すぎると、却って、ボトルの周囲に巻き付けて熱収縮させた際にボトルを締め付ける力が強くなりすぎて、ボトルを開栓する際に噴きこぼれが生じる虞れがある。さらに、中央部に“くびれ”を有する形状のペットボトルのラベルとして使用する場合には、長手方向の温湯収縮率や熱収縮応力が高すぎると、熱収縮させた後の仕上がり状態が悪くなってしまう。加えて、上記した横延伸—中間熱処理—縦延伸というプロセスによって得られる熱収縮性フィルムの中には、靱性(粘り強さ)やタフネス性が不十分なものも存在し、そのような靱性やタフネス性が不十分なフィルムに後加工を施すと、強いテンションが加わった場合にフィルムが破断して大規模なトラブルが発生してしまう虞れがあった。

[0009] 本発明の目的は、上記従来の熱収縮性フィルムが有する問題点を解消し、主収縮方向である長手方向への収縮性が良好で、主収縮方向と直交する幅方向における機械的強度が高いのみならず、フィルムロールから直接ボトルの周囲に胴巻きした後、熱収縮させた際の収縮仕上がり性が良好で、後加工時の作業性の良好な熱収縮性ポリエステルフィルムを提供することにある。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明のうち、請求項1に記載された発明は、エチレンテレフタレートを主たる構成成分とし、フィルムを構成する全ポリエステル樹脂成分中に、エチレングリコール以外のグリコール成分、または、テレフタル酸以外のジカルボン酸成分を、少なくとも1種、15モル%以上40モル%以下含有しているとともに、一定幅の長尺状に形成されており、主収縮方向が長手方向であ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ものである。

(1) 90°Cの温水中で10秒間に亘って処理した場合における長手方向の温湯熱収縮率が15%以上40%未満であること

(2) 90°Cの温水中で10秒間に亘って処理した場合における長手方向と直交する幅方向の温湯熱収縮率が-5%以上5%以下であること

(3) 90°Cで10秒間に亘って処理した場合における長手方向の最大熱収縮応力が2

. 5MPa以上7. 0MPa以下であること

(4) フィルムの長手方向の破断前ヤング率が0. 05GPa以上0. 15GPa以下であること

(5) 40°C65%RHの雰囲気下で700時間以上に亘ってエージングした後の自然収縮率が0. 05%以上1. 5%以下であること

- [0011] 請求項2に記載された発明は、請求項1に記載された発明において、80°Cの温水中で長手方向に3%収縮させた後の単位厚み当たりの幅方向の直角引裂強度が100N/mm以上300N/mm以下であることを特徴とするものである。
- [0012] 請求項3に記載された発明は、請求項1に記載された発明において、80°Cの温水中で長手方向に3%収縮させた後に長手方向および幅方向のエルメンドルフ引裂荷重を測定した場合におけるエルメンドルフ比が0. 15以上1. 5以下であることを特徴とするものである。
- [0013] 請求項4に記載された発明は、請求項1に記載された発明において、長手方向の屈折率および幅方向の屈折率がいずれも1. 560以上1. 600未満であることを特徴とするものである。
- [0014] 請求項5に記載された発明は、請求項1に記載された発明において、エチレンテレフタレートの主たる構成成分としており、共重合成分の主成分が、グリコール成分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のいずれかであり、ジカルボン酸成分はイソフタル酸であることを特徴とするものである。
- [0015] 請求項6に記載された発明は、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を連続的に製造するための製造方法であって、未延伸フィルムを、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 $T_g + 5^\circ\text{C}$ 以上 $T_g + 40^\circ\text{C}$ 以下の温度で幅方向に2. 5倍以上6. 0倍以下の倍率で延伸した後、積極的な加熱操作を実行しない中間ゾーンを通過させた後に、75°C以上140°C以下の温度で1. 0秒以上20. 0秒以下の時間に亘って熱処理し、30°C/秒以上70°C/秒以下の冷却速度でフィルムの表面温度が45°C以上75°C以下となるまで急速に冷却し、しかる後、 $T_g + 5^\circ\text{C}$ 以上 $T_g + 80^\circ\text{C}$ 以下の温度で長手方向に2. 0倍以上5. 5倍以下の倍率で延伸した後に、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90℃以上140℃以下の温度で加熱しながら幅方向に1%以上30%以下の範囲内で緩和させることを特徴とするものである。

- [0016] 請求項7に記載された発明は、請求項6に記載された発明において、フィルムを熱処理して急速に冷却した後であって長手方向に延伸する前に、フィルムの幅方向の両端縁のクリップ把持部分を切断除去することを特徴とするものである。

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、主収縮方向である長手方向への収縮性が良好で、主収縮方向と直交する幅方向における機械的強度も高いのみならず、フィルムロールから直接ボトルの周囲に胴巻きした後に熱収縮させた際の収縮仕上がりが良好である。また、靱性やタフネス性が高く、後加工時に高いテンションが加わった場合でも破断しにくく、大規模なトラブルの発生を高い精度で防止することができる。したがって、本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムは、ボトル等の容器のラベルとして好適に用いることができ、ボトル等の容器に短時間の内に非常に効率良く綺麗に装着することができる。また、本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムの製造方法によれば、長手方向への収縮性が良好で幅方向における機械的強度が高い上、胴巻き後の熱収縮時の収縮仕上がりが良好で、後加工時の作業性の良好な熱収縮性ポリエステル系フィルムを、安価に効率良く製造することが可能となる。

発明を実施するための最良の形態

- [0018] 本発明で使用するポリエステルを構成するジカルボン酸成分としては、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、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。
- [0019] 脂肪族ジカルボン酸(たとえば、アジピン酸、セバシン酸、デカンジカルボン酸等)を含有させる場合、含有率は3モル%未満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。
- [0020] また、3価以上の多価カルボン酸(たとえば、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。

[0021] 本発明で使用するポリエステルを構成するジオール成分としては、エチレングリコール、1-3プロパンジオール、1-4ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、ヘキサジオール等の脂肪族ジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール等の脂環式ジオール、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。

[0022] 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、1,4-シクロヘキサジメタノール等の環状ジオールや、炭素数3~6個を有するジオール(たとえば、1-3プロパンジオール、1-4ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、ヘキサジオール等)のうちの1種以上を含有させて、ガラス転移点(Tg)を60~80°Cに調整したポリエステルが好ましい。

[0023] また、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、全ポリエステル樹脂中におけるエチレングリコール以外のグリコール成分、もしくはテレフタル酸以外のジカルボン酸成分の含有量が15モル%以上であることが好ましく、17モル%以上であるとより好ましく、20モル%以上であると特に好ましい。ここで、共重合成分としてグリコール成分、もしくはジカルボン酸成分となりうる主成分は、たとえば、ネオペンチルグリコール、1,4-シクロヘキサジオールやイソフタル酸を挙げることができ、必要に応じてそれらを混合することも可能である。なお、共重合成分(エチレングリコール以外のグリコール成分、もしくはテレフタル酸以外のジカルボン酸成分)の含有量が、40モル%を超えると、フィルムの耐溶剤性が低下して、印刷工程でインキの溶媒(酢酸エチル等)によってフィルムの白化が起きたり、フィルムの耐破れ性が低下したりするため好ましくない。また、共重合成分の含有量は、37モル%以下であるとより好ましく、35モル%以下であると特に好ましい。

[0024] 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中には、炭素数8個以上のジオール(たとえば、オクタンジオール等)、または3価以上の多価アルコール(たとえば、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。

[0025] また、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中には、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が好ましい。特に、ジエチレングリコールは、ポリエステル重合時の副生成成分のため、存在し易いが、本発明で使用するポリエステルでは、ジエチレングリコールの含有率が4モル%未満であることが好ましい。

[0026] また、本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムは、90°Cの温水中で無荷重状態で10秒間に亘って処理したときに、収縮前後の長さから、下式1により算出したフィルムの長手方向の熱収縮率(すなわち、90°Cの湯温熱収縮率)が、15%以上40%未満であることが必要である。

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

[0027] 90°Cにおける長手方向の湯温熱収縮率が15%未満であると、収縮量が小さいために、ラベルとして胴巻き方式で巻き付けた後の熱収縮時にシワやタルミが生じてしまうので好ましくなく、反対に、90°Cにおける長手方向の湯温熱収縮率が40%以上であると、ラベルとして胴巻き方式で巻き付けた後の熱収縮時に収縮歪みが生じ易くなったり、いわゆる“飛び上がり”が発生してしまうので好ましくない。なお、90°Cにおける長手方向の湯温熱収縮率の下限値は、17%以上であると好ましく、19%以上であるとより好ましく、21%以上であると特に好ましい。また、90°Cにおける長手方向の湯温熱収縮率の上限値は、38%以下であると好ましく、36%以下であるとより好ましく、34%以下であると特に好ましい。

[0028] また、本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムは、90°Cの温水中で無荷重状態で10秒間に亘って処理したときに、収縮前後の長さから、上式1により算出したフィルムの幅方向の湯温熱収縮率が、-5%以上5%以下であることが必要である。

[0029] 90°Cにおける幅方向の湯温熱収縮率が-5%未満であると、ボトルのラベルとして使用する際に良好な収縮外観を得ることができないので好ましくなく、反対に、90°Cにおける幅方向の湯温熱収縮率が5%を上回ると、ラベルとして胴巻き方式で巻き付けた後の熱収縮時に収縮歪みが生じ易くなるので好ましくない。なお、90°Cにおける

幅方向の湯温熱収縮率の下限值は、 -4% 以上であると好ましく、 -3% 以上であるとより好ましく、 -2% 以上であると特に好ましい。また、 90°C における幅方向の湯温熱収縮率の上限値は、 4% 以下であると好ましく、 3% 以下であるとより好ましく、 2% 以下であると特に好ましい。

[0030] また、本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムは、 90°C で10秒間に亘って処理したときの長手方向の最大熱収縮応力が、 2.5MPa 以上 7.0MPa 以下であることが必要である。

[0031] 90°C における長手方向の最大熱収縮応力が 2.5MPa 未満であると、ボトルのラベルとして使用する際に、胴巻き後の熱収縮時に収縮不足を生じて良好な外観を得ることができなくなるので好ましくなく、反対に、 90°C における長手方向の最大熱収縮応力が 7.0MPa を上回ると、胴巻き後の熱収縮時に収縮歪みが生じ易くなるので好ましくない。なお、 90°C における長手方向の最大熱収縮応力の下限值は、 3.0MPa 以上であると好ましく、 3.5MPa 以上であるとより好ましく、 4.0MPa 以上であると特に好ましい。また、 90°C における長手方向の最大熱収縮応力の上限値は、 6.5MPa 以下であると好ましく、 6.0MPa 以下であるとより好ましく、 5.5MPa 以下であると特に好ましい。

[0032] また、本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムは、以下の方法で算出される長手方向の破断前ヤング率が破断前ヤング率が 0.05GPa 以上 0.15GPa 以下であることが必要である。

[0033] [破断前ヤング率の測定方法]

ASTM-D882にしたがって、所定の大きさ(長さ 150mm ×幅 10mm)に切り出したフィルム試料を、温度 25°C 、湿度 $65\%\text{RH}$ の雰囲気下で、引張試験機を用いて、試長が 100mm となるように両端(長手方向に沿った両端)を掴んで $200\text{mm}/\text{分}$ の引張速度にて引っ張った場合の応力-歪み曲線を求める。そして、破断時の伸長倍率の 90% の倍率となるように伸長した時点(破断時の伸長倍率から逆算)から破断時点までにおける応力と歪みとの比の平均値を、破断前ヤング率として算出する。

[0034] 長手方向の破断前ヤング率が 0.05GPa を下回ると、フィルムの韌性やタフネス性

が不十分となり、後加工時に強いテンションが加わった場合にフィルムが破断し易くなるので好ましくなく、反対に、長手方向の破断前ヤング率が0.15GPaを上回ると、フィルムの靱性やタフネス性が高すぎてフィルムを切断する際のカット性が悪くなるので好ましくない。なお、長手方向の破断前ヤング率の下限値は、0.06GPa以上であると好ましく、0.07GPa以上であるとより好ましく、0.08GPa以上であると特に好ましい。また、長手方向の破断前ヤング率の上限値は、0.14GPa以下であると好ましく、0.13GPa以下であるとより好ましく、0.12GPa以下であると特に好ましい。

[0035] また、本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムは、80°Cの温水中で長手方向に3%収縮させた後に、以下の方法で単位厚み当たりの幅方向の直角引裂強度を求めたときに、その幅方向の直角引裂強度が100N/mm以上300N/mm以下であることが好ましい。

[0036] [直角引裂強度の測定方法]

80°Cに調整された湯温中にてフィルムを長手方向に3%収縮させた後に、JIS-K-7128に準じて所定の大きさの試験片としてサンプリングする。しかる後に、万能引張試験機で試験片の両端を掴み、引張速度200mm/分の条件にて、フィルムの幅方向における引張破壊時の強度の測定を行う。そして、下式2を用いて単位厚み当たりの直角引裂強度を算出する。

$$\text{直角引裂強度} = \text{引張破壊時の強度} \div \text{厚み} \quad \cdots \text{式2}$$

[0037] 80°Cの温水中で長手方向に3%収縮させた後の直角引裂強度が100N/mm未満であると、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ので好ましくなく、反対に、直角引裂強度が300N/mmを上回ると、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)が不良となるため好ましくない。なお、直角引裂強度の下限値は、125N/mm以上であると好ましく、150N/mm以上であるとより好ましく、175N/mm以上であると特に好ましい。また、直角引裂強度の上限値は、275N/mm以下であると好ましく、250N/mm以下であるとより好ましく、225N/mm以下であると特に好ましい。

[0038] また、本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムは、80°Cの温水中で長手方向に3%収縮させた後に、以下の方法で長手方向および幅方向のエルメンドルフ引裂荷重

を求めたときに、それらのエルメンドルフ引裂荷重の比であるエルメンドルフ比が0.15以上1.5以下であることが好ましい。

[0039] [エルメンドルフ比の測定方法]

所定の長さを有する矩形状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秒間に亘って80°Cの温水に浸漬させることによって、フィルムを長手方向に10%収縮させる。しかる後に、JIS-K-7128に準じて、フィルムの長手方向および幅方向のエルメンドルフ引裂荷重の測定を行い、下式3を用いてエルメンドルフ比を算出する。

エルメンドルフ比 = 長手方向のエルメンドルフ引裂荷重 ÷ 幅方向のエルメンドルフ引裂荷重 …式3

[0040] エルメンドルフ比が0.15未満であると、ラベルとして使用した場合にミシン目に沿って真っ直ぐに引き裂きにくいので好ましくない。反対にエルメンドルフ比が1.5を上回ると、ミシン目とずれた位置で裂け易くなるので好ましくない。なお、エルメンドルフ比の下限値は、0.20以上であると好ましく、0.25以上であるとより好ましく、0.3以上であると特に好ましい。また、エルメンドルフ比の上限値は、1.4以下であると好ましく、1.3以下であるとより好ましく、1.2以下であると特に好ましい。

[0041] また、本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムは、40°C65%RHの雰囲気下で700時間以上に亘ってエージングした後の自然収縮率が0.05%以上1.5%以下であることが必要である。なお、自然収縮率は、下式4を用いて算出することができる。

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4

[0042] 自然収縮率が1.5%を上回ると、ロール状に巻き取られた製品を保管しておく場合に、巻き締めりが起こり、フィルムロールにシワが入り易いので好ましくない。なお、自然収縮率は、小さいほど好ましいが、測定精度の面から、0.05%程度が下限であると考えている。また、自然収縮率は、1.3%以下であると好ましく、1.1%以下であるとより好ましく、1.0%以下であると特に好ましい。

[0043] また、本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムは、長手方向の屈折率が1.560

以上1.600未満であると好ましい。長手方向の屈折率が1.600を上回ると、ラベルとする際の溶剤接着性が悪くなるので好ましくない。反対に、1.560未満となると、ラベルとした際のカット性が悪くなるので好ましくない。なお、長手方向の屈折率の上限値は、1.597以下であると好ましく、1.594以下であるとより好ましい。また、長手方向の屈折率の下限値は、1.563以上であると好ましく、1.566以上であるとより好ましい。

[0044] また、本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムは、幅方向の屈折率が1.560以上1.600未満であると好ましい。幅方向の屈折率が1.600を上回ると、ラベルとする際の溶剤接着性が悪くなるので好ましくない。反対に、1.560未満となると、ラベルとした際のカット性が悪くなるので好ましくない。なお、幅方向の屈折率の上限値は、1.598以下であると好ましく、1.596以下であるとより好ましい。また、幅方向の屈折率の下限値は、1.565以上であると好ましく、1.570以上であるとより好ましい。

[0045] 加えて、本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムは、長手方向の厚み斑が20%以下であることが好ましい。長手方向の厚み斑が20%を超える値であると、ラベル作成の際の印刷時に印刷斑が発生し易くなったり、熱収縮後に収縮斑が発生し易くなったりするので好ましくない。なお、長手方向の厚み斑は、15%以下であるとより好ましく、10%以下であるとより好ましい。

[0046] 上記の熱収縮フィルムの長手方向、幅方向の熱収縮率、破断前ヤング率、最大熱収縮応力、直角引裂強度、エルメンドルフ比、自然収縮率、厚み斑は、前述の好ましいフィルム組成を用いて、後述の好ましい製造方法と組み合わせることにより達成することが可能となる。

[0047] 本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムの厚みは、特に限定するものではないが、ラベル用熱収縮性フィルムとして10~200 μ mが好ましく、20~100 μ mがより好ましい。

[0048] また、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出機により溶融押し出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。

[0049] 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、押出機を利用して、200～300℃の温度で熔融しフィルム状に押し出す。かかる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。

[0050] そして、押し出し後のシート状の熔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、熔融樹脂を急冷する方法としては、熔融樹脂を口金より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。

[0051] さらに、得られた未延伸フィルムを、後述するように、所定の条件で幅方向に延伸した後に、一旦、熱処理し、しかる後に所定の条件で長手方向に延伸し、その縦延伸後のフィルムを急冷することによって、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二軸延伸・熱処理方法について、従来の熱収縮性ポリエステル系フィルムの二軸延伸・熱処理方法との差異を考慮しつつ詳細に説明する。

[0052] [熱収縮性ポリエステル系フィルムの好ましい延伸・熱処理方法]

通常の熱収縮性ポリエステル系フィルムは、収縮させたい方向に未延伸フィルムを延伸することによって製造される。従来から長手方向に収縮する熱収縮性ポリエステル系フィルムについての要求は高かったものの、未延伸フィルムを単純に長手方向に延伸するだけでは、幅の広いフィルムが製造できないため生産性が悪い上、厚み斑の良好なフィルムを製造することができない。また、予め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、長手方向への収縮量が不十分となったり、幅方向に不必要に収縮するものとなってしまふ。また、特開平8-244114号公報には、長手方向の機械的特性を向上させるために未延伸フィルムを所定の条件下で縦一横一縦の順に延伸する方法が示されているが、発明者らのパイロット機での追試によれば、かかる方法では、主収縮方向である長手方向への収縮性の十分なフィルムを得ることができない上、製造されたフィルムロールに幅方向のシワが発生し易くなることが判明した。加えて、長手方向への収縮性を上げるべく縦方向の延伸倍率(1段目の縦延伸倍率あるいは2段目の縦延伸倍率)を増加させると、最終的に長手方向に

延伸する際にフィルムの破断が多発して連続的に安定した製造を行うことが困難であることも判明した。また、上記追試によって得られたフィルムは、自然収縮率が大きく、製造されたフィルムロールに長手方向のシワが発生した。

[0053] 本発明者らは、最終的に長手方向の収縮量を大きくするためには、特開平8-244114号のように長手方向および幅方向に二軸延伸した後に長手方向に延伸する方法は不利であり、単純に幅方向に延伸した後に長手方向に延伸する方が有利ではないかと考えた。そして、そのような幅方向の延伸後に長手方向に延伸する方法(以下、単に、横-縦延伸法という)において、各延伸工程における条件によりフィルムの長手方向の湯温収縮率、自然収縮率がどのように変化するかについて鋭意検討した。その結果、横-縦延伸法によるフィルム製造の際に、後述する(a)の手段(幅方向への延伸後に中間熱処理を施すことによる収縮応力の制御)を施すことにより、長手方向の湯温収縮率や熱収縮応力を高くすることができ、連続的に安定して製造することが可能となることを突き止めた。

[0054] ところが、そのような(a)の手段を施した熱収縮性フィルム(すなわち、「横延伸-中間熱処理-縦延伸」という特殊なプロセスによって得られる熱収縮性フィルム)は、主収縮方向が長手方向であり幅方向における機械的強度に優れるものの、長手方向の湯温収縮率や熱収縮応力が高すぎるものも存在し、フィルムロールから直接ボトルの周囲に胴巻きした後に熱収縮させた際の収縮仕上がり性が必ずしも良好であるとは言えないことが判明した。加えて、単純に「横延伸-中間熱処理-縦延伸」というプロセスを採用しただけでは、フィルムの靱性、粘性やタフネス性が必ずしも良好であるとは言えないことも判明した。

[0055] それゆえ、本発明者らは、横延伸-中間熱処理-縦延伸を施した後のフィルムを処理することによって、胴巻き後の熱収縮時の収縮仕上がり性を改善できないか否かについて鋭意検討した。その結果、横延伸-中間熱処理-縦延伸というプロセス後のフィルムに、後述する(b)の手段(縦延伸後における最終的な熱セットおよび幅方向への緩和処理の実施)を講じることにより、胴巻き後の熱収縮時の収縮仕上がり性が飛躍的に改善できることを見出し、本発明を案出するに至った。以下、上記(a)、(b)の各手段について順次説明する。

[0056] (a)幅方向への延伸後の中間熱処理による収縮応力の制御

本発明の横－縦延伸法によるフィルムの製造においては、未延伸フィルムを幅方向に延伸した後に、75℃以上140℃以下の温度で1.0秒以上20.0秒以下の時間に亘って熱処理(以下、中間熱処理という)することが好ましい。かかる中間熱処理を行うことによって、ラベルとした場合に収縮斑が生じないフィルムを得ることが可能となる。そのように横延伸後に特定の間熱処理を施すことにより収縮斑が生じないフィルムを得ることが可能となる理由は明らかではないが、特定の間熱処理を施すことによって、幅方向への分子配向をある程度残存させつつ、幅方向の収縮応力を低減させることが可能となるためではないかと考えている。なお、熱処理の温度の下限は、85℃以上であると好ましく、90℃以上であるとより好ましい。また、熱処理の温度の上限は、135℃以下であると好ましく、130℃以下であるとより好ましい。一方、熱処理の時間は、1.0秒以上20.0秒以下の範囲内で原料組成に応じて適宜調整する必要がある。

[0057] (b)縦延伸後の最終セットおよび幅方向の緩和処理

本発明の横－縦延伸法によるフィルムの製造においては、上記の如く、横延伸後に中間熱処理を施してから長手方向に延伸した後に、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90℃以上140℃以下の温度で加熱しながら幅方向に1%以上30%以下の範囲内で緩和させることが好ましい。すなわち、本発明の熱収縮性フィルムのように、長手方向の温湯熱収縮率(90℃)が15%以上40%未満の適度な温湯熱収縮率を有する熱収縮性フィルムを得るためには、単純に縦方向への延伸倍率を調整することによって、長手方向の温湯熱収縮率を調整するのでは、所望する温湯熱収縮率をフィルムの長尺方向に亘って精度良く発現させるのは困難であり、一旦、所望とする温湯熱収縮率を発現し得る延伸倍率よりも高い倍率で縦方向へ延伸した後に、フィルムに最終的な熱セット(最終セット)を加えると同時に幅方向への緩和処理を施すことにより、温湯熱収縮率を低減させて、所望する温湯熱収縮率となるように調整するのが好ましい。そのようにフィルムを高い倍率で縦方向に延伸した後に最終的な熱セットを加えながら幅方向に適度な量だけ緩和させて、最終的なフィルムの縦方向および幅方向の温湯熱収縮率を微調整することによって、ラ

ベルとして胴巻き方式で巻き付けて熱収縮させた際の収縮仕上がり性を良好なものとするのが可能となる。緩和温度が90°Cを下回ったり140°Cを上回ったりすると、幅方向の温湯熱収縮率の微調整が困難となるので好ましくない。また、緩和量が1%を下回ると、幅方向の温湯熱収縮率の微調整が困難となるので好ましくなく、反対に、緩和量が30%を上回ると、長手方向の温湯熱収縮率の微調整が困難となるので好ましくない。

[0058] 上記した(a), (b)の手段を講じることによって、胴巻き後の熱収縮時の収縮仕上がり性がきわめて良好な上、靱性、粘性やタフネス性の良好な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。また、上記した(a), (b)の手段の内の特定の何れかのみが、フィルムの長手方向における熱収縮性、低い自然収縮率、安定した製膜性、および、胴巻き後の収縮時の収縮仕上がり性、靱性やタフネス性に有効に寄与するものではなく、(a), (b)の手段を組み合わせて用いることにより、非常に効率的に、長手方向における熱収縮性、低い自然収縮率、安定した製膜性、および、良好な収縮仕上がり性、靱性、タフネス性等を同時に発現させることが可能となるものと考えられる。

[0059] なお、上記した本発明の横一縦延伸法によるフィルムの製造においては、未延伸フィルムの幅方向への延伸は、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、 $T_g + 5^\circ\text{C}$ 以上 $T_g + 40^\circ\text{C}$ 以下の温度で2.5倍以上6.0倍以下の倍率となるように行うのが好ましい。延伸温度が $T_g + 5^\circ\text{C}$ を下回ると、延伸時に破断を起こし易くなるので好ましくなく、反対に $T_g + 40^\circ\text{C}$ を上回ると、幅方向の厚み斑が悪くなるので好ましくない。なお、横延伸の温度の下限は、 $T_g + 10^\circ\text{C}$ 以上であると好ましく、 $T_g + 15^\circ\text{C}$ 以上であるとより好ましい。また、横延伸の温度の上限は、 $T_g + 35^\circ\text{C}$ 以下であると好ましく、 $T_g + 30^\circ\text{C}$ 以下であるとより好ましい。一方、幅方向の延伸倍率が2.5倍を下回ると、生産性が悪いばかりでなく幅方向の厚み斑が悪くなるので好ましくなく、反対に6.0倍を上回ると、延伸時に破断を起こし易くなる上、緩和させるのに多大なエネルギーと大掛かりな装置が必要となり、生産性が悪くなるので好ましくない。なお、横延伸の倍率の下限は、3.0倍以上であると好ましく、3.5倍以上であるとより好ましい。また、横延伸の倍率の上限は、5.5倍以下であると好ましく、5.0

倍以下であるとより好ましい。

[0060] また、上記した本発明の横一縦延伸法によるフィルムの製造においては、中間熱処理を施したフィルムを長手方向に延伸する前に、フィルム端縁際の十分に横延伸されていない肉厚部分(主として横延伸時のクリップ把持部分)をトリミングしても良い(特に、原料として結晶性の高い樹脂を使用する場合には、トリミングするのが好ましい)。より具体的には、フィルムの左右の端縁際に位置した中央部分の厚みの約1.1~1.3倍の厚みの部分において、カッター等の工具を用いてフィルム端縁際の肉厚部分を切断し、肉厚部分を除去しつつ、残りの部分のみを長手方向に延伸する方法を採用することができる。また、上記の如くフィルム端部をトリミングする際には、トリミングする前のフィルムの表面温度が50℃以下となるように冷却しておくことが好ましい。そのようにフィルムを冷却することにより、切断面を乱すことなくトリミングすることが可能となる。加えて、フィルム端部のトリミングは、通常のカッター等を用いて行うことができるが、周状の刃先を有する丸刃を用いると、局部的に刃先が鈍くなる事態が起こらず、フィルム端部を長期間に亘ってシャープに切断し続けることができ、長手方向への延伸時における破断を誘発する事態が生じないので好ましい。原料として結晶性の高い樹脂を使用する場合には、上記の如く、長手方向への延伸前にフィルムの端部をトリミングすることによって、一旦熱固定したフィルムを均一に長手方向へ延伸することが可能となり、破断のない安定したフィルムの連続製造が可能となる。さらに、フィルムを均一に長手方向へ延伸することが可能となるため、長手方向の厚み斑の小さなフィルムを得ることができる。その上、フィルムの端部をトリミングすることによって、長手方向への延伸時におけるボーイングが回避され、左右の物性差の小さなフィルムを得ることが可能となる。

実施例

[0061] 以下、実施例によって本発明をより詳細に説明するが、本発明は、かかる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。実施例、比較例で使用した原料の性状、組成、実施例、比較例におけるフィルムの製造条件(延伸・熱処理条件等)を、それぞれ表1、表2に示す。

[0062] [表1]

	樹脂原料の組成・特性等	
	樹脂組成	非晶成分となる E/A-成分の合計 (mol%)
実施例1	樹脂A1 : 樹脂A2 = 70 : 30	21
実施例2	樹脂A1 : 樹脂A2 = 90 : 10	27
実施例3	樹脂A1 : 樹脂A2 = 70 : 30	21
比較例1	樹脂A1 : 樹脂A2 = 70 : 30	21
比較例2	樹脂A1 : 樹脂A2 = 70 : 30	21

[0063] [表2]

	延伸条件										
	延伸方式	延伸時の温度(°C)		延伸時間(秒)	中間熱処理(一軸延伸後の熱処理)		延伸後の温度(°C)		延伸後の延伸率(%)	最終熱処理温度(°C)	最終熱処理時の延伸率(%)
		温度(°C)	倍率		温度(°C)	時間(秒)	温度(°C)	倍率			
実施例1	横→縦	85	3.7	1.2	105	6.0	95	2.2	45	115	15
実施例2	横→縦	85	3.7	1.2	105	6.0	95	2.4	45	120	20
実施例3	横→縦	85	4.0	1.2	105	6.0	95	2.4	45	120	15
比較例1	横→縦	75	4.0	1.2	130	6.0	95	3.0	45	87	10
比較例2	横→縦	75	4.0	1.2	110	6.0	90	1.5	45	110	0

[0064] フィルムの評価方法は下記の通りである。

[0065] [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、未延伸フィルム5mgを、-40°Cから120°Cまで、昇温速度10°C/分で昇温し、得られた吸熱曲線より求めた。吸熱曲線の変曲点の前後に接線を引き、その交点をTg(ガラス転移点)とした。

[0066] [T_m(融点)]

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、未延伸フィルム5mgを採取し、室温より昇温速度10°C/分で昇温したときの吸熱曲線のピークの温度より求めた。

[0067] [熱収縮率(湯温熱収縮率)]

フィルムを10cm×10cmの正方形に裁断し、所定温度±0.5°Cの温水中において、無荷重状態で10秒間処理して熱収縮させた後、フィルムの縦および横方向の寸法を測定し、上式1にしたがって、それぞれ熱収縮率を求めた。当該熱収縮率の大きい方向を主収縮方向とした。

[0068] [最大熱収縮応力値]

延伸したフィルムを、主収縮方向×主収縮方向と直交する方向=200mm×15mmのサイズにカットした。しかる後、(株)ボールドウィン社製 万能引張試験機 STM-50を温度90°Cに調整した上で、カットしたフィルムをセットし、10秒間保持したときの応力値を測定した。

[0069] [破断前ヤング率の測定方法]

ASTM-D882にしたがって、長さ150mm×幅10mmに切り出したフィルム試料を、温度25°C、湿度65%RHの雰囲気下で、(株)島津製作所社製オートグラフを用いて、試長が100mmとなるように両端(長手方向に沿った両端)を掴んで200mm/分の引張速度にて引っ張った場合の応力-歪み曲線を求めた。そして、破断時の伸長倍率の90%の倍率となるように伸長した時点(破断時の伸長倍率から逆算)から破断時点までにおける応力と歪みとの比の平均値を、破断前ヤング率として算出した。

[0070] [直角引裂強度]

80°Cに調整された湯温中にてフィルムを主収縮方向に3%収縮させた後に、JIS-K-7128に準じて、図1に示す形状にサンプリングすることによって試験片を作製した(なお、サンプリングにおいては、試験片の長手方向をフィルムの主収縮方向とした)。しかる後に、万能引張試験機((株)島津製作所製 オートグラフ)で試験片の両端を掴み、引張速度200mm/分の条件にて、フィルムの幅方向における引張破壊時の強度の測定を行い、上式2を用いて単位厚み当たりの直角引裂強度を算出した

。

[0071] [エルメンドルフ比]

得られたフィルムを矩形状の枠に予め弛ませた状態で装着し(フィルムの両端を枠によって把持させ)、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秒間に亘って80°Cの温水に浸漬させることによって、フィルムを主収縮方向に3%収縮させた(以下、予備収縮という)。しかる後に、JIS-K-7128に準じて、主収縮方向×直交方向=75mm×63mmのサイズに切り取り、長尺な端縁(主収縮方向に沿った端縁)の中央から当該端縁に直交するように20mmのスリット(切り込み)を入れることによって試験片を作製した。そして、作製された試験片を用いて直交方向のエルメンドルフ引裂荷重の測定を行った。また、上記方法と同様な方法でフィルムを主収縮方向に予備収縮させた後に、フィルムの主収縮方向と直交方向とを入れ替えて試験片を作製し、主収縮方向のエルメンドルフ引裂荷重の測定を行った。そして、得られた主収縮方向および主収縮方向と直交する方向のエルメンドルフ引裂荷重から上式3を用いてエルメンドルフ比を算出した。

[0072] [自然収縮率]

得られたフィルムを、主収縮方向×直交方向=200mm×30mmのサイズに切り取り、40°C×65%RHの雰囲気下で700時間放置(エージング)した後、フィルムの主収縮方向(実施例1~3および比較例1, 2では長手方向)における収縮量を測定し、上式4によって自然収縮率を算出した。

[0073] [厚み方向・幅方向の屈折率]

アタゴ社製の「アッベ屈折計4T型」を用いて、各試料フィルムを23°C、65%RHの雰囲気中で2時間以上放置した後に測定した。

[0074] [胴巻き(ラップ・ラウンド)後の収縮時の収縮仕上がり性]

熱収縮性フィルムに東洋インキ製造(株)の草・金・白色のインキで3色印刷を施し、当該印刷後の熱収縮性フィルムを、長手方向が縦になるように、縦230mm×横100mmのサイズで切り出した。そして、265mlアルミニウムボトル缶(胴直径68mm、ネック部の最小直径25mmで、胴の中央の直径が60mmとなるように“くびれ”が設けられているもの)を立てた状態で、切り出したフィルムの長辺の一方が感の底部に沿うように

フィルムを巻き付けながら、フィルムの短辺のボトル缶当接面側の端縁際の上下および中央の3箇所、下記の方法により製造された活性エネルギー線(UV)硬化型接着剤を散点状に塗布して、フィルムをボトル缶に固定した。次いで、巻き付けたフィルムの他端縁際にも、同様な活性エネルギー線硬化型接着剤を塗布し、その他端縁を、先にボトル缶に固定した端縁際に5mmの幅で重ね合わせて、当該他端縁に塗布された接着剤層を挟み込んだ。しかる後、直ちに、その接着部分(フィルムの端縁際同士が重なり合った部分)に3kW(120W/cm)×1灯空冷式水銀灯で紫外線を100mJ/cm²となるように照射して、フィルムの両端を硬化接着させて、熱収縮性ラベル付きボトル缶を製造した。続いて、熱収縮性ラベル付きボトル缶を、ラベル装着後、直ちに、長さ3mで92°Cに保温された水蒸気炉シュリンクトンネルに送入し、10秒かけて通過させることにより、ラベルを収縮させてボトル缶の外周に密着させた。なお、かかるフィルムの装着の際には、ネック部においては、直径40mmの部分がラベルの一方の端になるように調整した。しかる後に、収縮後の仕上がり性を目視により下記の四段階で評価した。

◎:シワ、飛び上り、収縮不足の何れも未発生で、かつ色の斑も見られない

○:シワ、飛び上り、または収縮不足は確認できないが、若干、色の斑が見られる

△:飛び上り、収縮不足の何れも未発生だが、ネック部の斑が見られる

×:シワ、飛び上り、収縮不足が発生

[0075] <活性エネルギー線(UV)硬化型接着剤の製造方法>

温度計、攪拌機、蒸留塔、コンデンサー、減圧装置を具備した反応容器の中に、ジメチルテレフタレート440部、ジメチルイソフタレート440部、エチレングリコール412部、ヘキサンジオール393部、及びテトラブトキシチタネート0.5部を仕込み、150~230°Cで120分間加熱してエステル交換反応をさせた。ついで、反応系を10mmHgに減圧し、30分間で250°Cまで昇温して反応を行い、共重合ポリエステルポリオールを得た。ポリエステルポリオールの分子量は1600であった。次に、温度計、攪拌機、還流冷却器を具備した反応容器中に共重合ポリエステルポリオール100部、フェノキシエチルアクリレート120部を仕込み、溶解後、イソホロンジイソシアネート15部およびジブチル錫ジラウレート0.05部を仕込み、70~80°Cで2時間反応させた後、さ

らに、2-ヒドロキシエチルアクリレート5部を加えて70~80°Cで反応を行うことにより、ウレタンアクリレート樹脂のフェノキシエチルアクリレート溶液を得た。そして、この溶液100部に対し、使用直前に、光重合開始剤として2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン(ダロキユアー(登録商標)1173:チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製)3質量部を添加し、活性エネルギー線(UV)硬化型接着剤を得た。ウレタンアクリレートの分子量は2000であった。なお、上記中の分子量は数平均分子量であり、テトラヒドロフランを溶離役としてGPC150c(ウォータース社製)を用いて測定した結果(ポリスチレン換算)である。測定の際に、カラム温度は35°C、流量1ml/分とした。

[0076] また、実施例および比較例に用いたポリエステルは以下の通りである。

[0077] ポリエステル1:エチレングリコール70モル%、ネオペンチルグリコール30モル%とテレフタル酸とからなるポリエステル(IV 0.72dl/g)

ポリエステル2:ポリエチレンテレフタレート(IV 0.75dl/g)

[0078] [実施例1]

上記したポリエステル1とポリエステル2とを重量比70:30で混合して押出機に投入した。しかる後、その混合樹脂を280°Cで熔融させてTダイから押し出し、表面温度30°C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、厚さが200 μ mの未延伸フィルムを得た。このときの未延伸フィルムの引取速度(金属ロールの回転速度)は、約20m/min.であった。また、未延伸フィルムのTgは67°Cであった。しかる後、その未延伸フィルムを、横延伸ゾーン、中間ゾーン、中間熱処理ゾーンを連続的に設けたテンター(第1テンター)に導いた。なお、当該テンターにおいては、横延伸ゾーンと中間熱処理ゾーンとの中間に位置した中間ゾーンの長さが、約40cmに設定されている。また、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、延伸ゾーンからの熱風および熱処理ゾーンからの熱風が遮断されている。

[0079] そして、テンターに導かれた未延伸フィルムを、フィルム温度が90°Cになるまで予備加熱した後、横延伸ゾーンで横方向に85°Cで3.7倍に延伸し、中間ゾーンを通過させた後に(通過時間=約1.2秒)、中間熱処理ゾーンへ導き、幅方向に10%緩

和させながら、105°Cの温度で6.0秒間に亘って熱処理することによって厚み60 μ mの横一軸延伸フィルムを得た。しかる後、テンターの後方に設けられた左右一対のトリミング装置(周状の刃先を有する丸刃によって構成されたもの)を利用して、横一軸延伸フィルムの端縁際(中央のフィルム厚みの約1.2倍の厚みの部分)を切断し、切断部位の外側に位置したフィルムの端部を連続的に除去した。

[0080] さらに、そのように端部をトリミングしたフィルムを、複数のロール群を連続的に配置した縦延伸機へ導き、予熱ロール上でフィルム温度が70°Cになるまで予備加熱した後、表面温度95°Cに設定された延伸ロール間で2.2倍に延伸した。しかる後、縦延伸したフィルムを、表面温度25°Cに設定された冷却ロールによって強制的に冷却した。なお、冷却前のフィルムの表面温度は約75°Cであり、冷却後のフィルムの表面温度は約25°Cであった。また、70°Cから25°Cに冷却するまでに要した時間は約1.0秒であり、フィルムの冷却速度は、45°C/秒であった。

[0081] そして、冷却後のフィルムをテンター(第2テンター)へ導き、当該第2テンター内で115°Cの雰囲気下で幅方向に15%緩和させながら5.0秒間に亘って熱処理(最終セット)した後に冷却し、両縁部を裁断除去することによって、約30 μ mの二軸延伸フィルム(熱収縮性フィルム)を所定の長さに亘って巻き取ってなるフィルムロールを得た。そして、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。評価結果を表3に示す。

[0082] [実施例2]

原料であるポリエステル1とポリエステル2との混合比(重量比)を90:10に変更するとともに、縦延伸倍率を2.4倍に変更し、縦延伸後のフィルムを第2テンター内で幅方向に熱緩和させる際の温度を120°Cに変更し、当該幅方向の緩和時における緩和量を20%に変更した以外は、実施例1と同様の方法によって熱収縮性フィルムを連続的に製造した。そして、得られたフィルムの特性を実施例1と同様の方法によって評価した。評価結果を表3に示す。

[0083] [実施例3]

実施例1と同様に得られた240 μ mの未延伸フィルムを第1テンターにおける横延伸倍率を4.0倍に変更するとともに、縦延伸倍率を2.4倍に変更し、縦延伸後のフィ

フィルムを第2テンター内で幅方向に緩和させる際の温度を120°Cに変更した以外は、実施例1と同様の方法によって熱収縮性フィルムを連続的に製造した。そして、得られたフィルムの特性を実施例1と同様の方法によって評価した。評価結果を表3に示す。

[0084] [比較例1]

実施例1と同様に得られた300 μ mの未延伸フィルムを、第1テンターに導き、フィルム温度が90°Cになるまで予備加熱した後、横延伸ゾーンで横方向に75°Cで4.0倍に延伸し、中間ゾーンを通過させた後に(通過時間=約1.2秒)、中間熱処理ゾーンへ導き、幅方向に10%緩和させながら、130°Cの温度で6.0秒間に亘って熱処理することによって厚み80 μ mの横一軸延伸フィルムを得た。しかる後、実施例1と同様に、横一軸延伸フィルムの端縁際(中央のフィルム厚みの約1.2倍の厚みの部分)を切断し、切断部位の外側に位置したフィルムの端部を連続的に除去し、端部トリミング後のフィルムを、縦延伸機へ導き、予熱ロール上でフィルム温度が70°Cになるまで予備加熱した後に、表面温度95°Cに設定された延伸ロール間で3.0倍に延伸した。しかる後、縦延伸後のフィルムを、実施例1と同様に、冷却ロールによって強制的に冷却した後、第2テンターへ導き、当該第2テンター内で87°Cの雰囲気下で幅方向に10%緩和させながら5.0秒間に亘って熱処理した後に冷却し、両縁部を裁断除去することによって、約30 μ mの二軸延伸フィルム(熱収縮性フィルム)を所定の長さに亘って巻き取ってなるフィルムロールを得た。そして、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。評価結果を表3に示す。

[0085] [比較例2]

実施例1と同様に得られた180 μ mの未延伸フィルムを、横延伸ゾーン、中間熱処理ゾーンを連続的に設けたテンター(第1テンター)に導いた。そして、テンターに導かれた未延伸フィルムを、フィルム温度が90°Cになるまで予備加熱した後、横延伸ゾーンで横方向に75°Cで4.0倍に延伸した後、中間熱処理ゾーンへ導き、110°Cの温度で6.0秒間に亘って熱処理することによって厚み45 μ mの横一軸延伸フィルムを得た。しかる後、その横一軸延伸フィルムを、複数のロール群を連続的に配置した縦延伸機へ導き、予熱ロール上でフィルム温度が70°Cになるまで予備加熱した後に

、表面温度90°Cに設定された延伸ロール間で1.5倍に延伸した。しかる後、縦延伸したフィルムを、表面温度25°Cに設定された冷却ロールによって強制的に冷却した。そして、冷却後のフィルムをセンター(第2センター)へ導き、当該第2センター内で110°Cの雰囲気下で5.0秒間に亘って熱処理し、両縁部を裁断除去することによって、約30 μmの二軸延伸フィルム(熱収縮性フィルム)を所定の長さに亘って巻き取ってなるフィルムロールを得た。そして、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。評価結果を表3に示す。

[0086] [表3]

	熱収縮性フィルムの特性										製造時の 特徴的 改善 仕上の特性	
	90°Cの速温収縮率 (%)		最大 熱収縮 応力 (MPa)	破断前 ヤング率 (GPa)	自然 収縮率 (%)	直角 引裂 強度 (N/mm)	3.6μmの引張荷重 (mg)		3.6μmの7比	延伸率		
	主収縮 方向	副収縮 方向*					主収縮 方向	副収縮 方向*		主収縮 方向		副収縮 方向*
実施例1	27	-1.5	4.7	0.055	0.5	255	388	407	0.93	1.5767	1.5773	◎
実施例2	34	0	5.2	0.066	0.5	255	382	368	1.04	1.5767	1.5780	◎
実施例3	33	-1.0	4.9	0.068	0.5	245	275	373	0.74	1.5958	1.5975	◎
比較例1	53	15	6.5	0.112	0.5	230	179	118	1.52	1.5972	1.5869	×
比較例2	33	13	3.9	0.03	0.5	255	405	253	1.60	1.5792	1.5687	△

副収縮方向* : 主収縮方向と垂直する方向

[0087] 表3から明らかなように、実施例1～3で得られたフィルムは、いずれも、長手方向(主収縮方向)の温湯収縮率、幅方向の温湯収縮率、破断前ヤング率がいずれも本発明の範囲に入っており、胴巻き後の熱収縮時の収縮仕上がり性、靱性、タフネス性が良好であった。さらに、実施例1～3の熱収縮性ポリエステル系フィルムは、自然収縮率が小さく、製造されたフィルムロールにシワが発生することがなかった。すなわち、実施例で得られた熱収縮性ポリエステル系フィルムは、いずれもラベルとしての品質が高く、きわめて実用性の高いものであった。

[0088] それに対して、比較例1で得られた熱収縮性フィルムは、長手方向(主収縮方向)の温湯収縮率、幅方向の温湯収縮率とも本発明の範囲に入っておらず、胴巻き後の熱収縮時の収縮仕上がり性が不良であった。また、比較例2で得られた熱収縮性フィルムは、直交方向の温湯収縮率、破断前ヤング率とも本発明の範囲に入っておらず、胴巻き後の熱収縮時の収縮仕上がり性が不十分で、靱性、タフネス性が不良であった。すなわち、比較例1, 2で得られた熱収縮性ポリエステル系フィルムは、ラベルとしての品質に劣り、実用性の低いものであった。

産業上の利用可能性

[0089] 本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムは、上記の如く優れた加工特性を有しているので、ボトルのラベル用途に好適に用いることができる。

図面の簡単な説明

[0090] [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である)。

[0091] F・・フィルム。

請求の範囲

- [1] エチレンテレフタレートを主たる構成成分とし、フィルムを構成する全ポリエステル成分中に、エチレングリコール以外のグリコール成分、または、テレフタル酸以外のジカルボン酸成分を、少なくとも1種、15モル%以上40モル%以下含有しているとともに、
- 一定幅の長尺状に形成されており、主収縮方向が長手方向であ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°Cの温水中で10秒間に亘って処理した場合における長手方向の温湯熱収縮率が15%以上40%未満であること
- (2)90°Cの温水中で10秒間に亘って処理した場合における長手方向と直交する幅方向の温湯熱収縮率が-5%以上5%以下であること
- (3)90°Cで10秒間に亘って処理した場合における長手方向の最大熱収縮応力が2.5MPa以上7.0MPa以下であること
- (4)フィルムの長手方向の破断前ヤング率が0.05GPa以上0.15GPa以下であること
- (5)40°C65%RHの雰囲気下で700時間以上に亘ってエージングした後の自然収縮率が0.05%以上1.5%以下であること
- [2] 80°Cの温水中で長手方向に3%収縮させた後の単位厚み当たりの幅方向の直角引裂強度が100N/mm以上300N/mm以下であることを特徴とする請求項1に記載の熱収縮性ポリエステル系フィルム。
- [3] 80°Cの温水中で長手方向に3%収縮させた後に長手方向および幅方向のエルメンドルフ引裂荷重を測定した場合におけるエルメンドルフ比が0.15以上1.5以下であることを特徴とする請求項1に記載の熱収縮性ポリエステル系フィルム。
- [4] 長手方向の屈折率および幅方向の屈折率がいずれも1.560以上1.600未満であることを特徴とする請求項1に記載の熱収縮性ポリエステル系フィルム。
- [5] エチレンテレフタレートを主たる構成成分としており、共重合成分の主成分が、グリコール成分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のいずれ

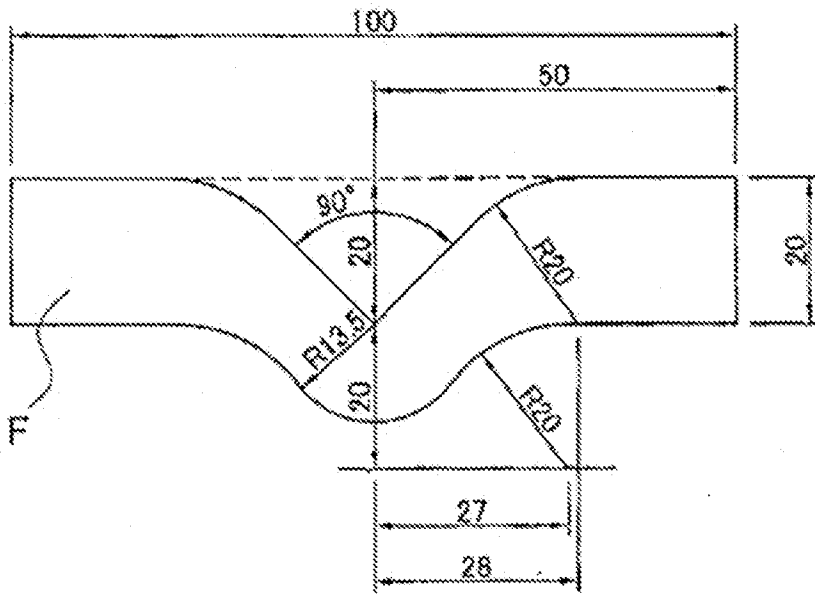
かであり、ジカルボン酸成分はイソフタル酸であることを特徴とする請求項1に記載の熱収縮性ポリエステル系フィルム。

- [6] 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を連続的に製造するための製造方法であって、

未延伸フィルムを、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 $T_g+5^{\circ}\text{C}$ 以上 $T_g+40^{\circ}\text{C}$ 以下の温度で幅方向に2.5倍以上6.0倍以下の倍率で延伸した後、積極的な加熱操作を実行しない中間ゾーンを通過させた後に、 75°C 以上 140°C 以下の温度で1.0秒以上20.0秒以下の時間に亘って熱処理し、 $30^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ 以上 $70^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ 以下の冷却速度でフィルムの表面温度が 45°C 以上 75°C 以下となるまで急速に冷却し、しかる後、 $T_g+5^{\circ}\text{C}$ 以上 $T_g+80^{\circ}\text{C}$ 以下の温度で長手方向に2.0倍以上5.5倍以下の倍率で延伸した後に、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 90°C 以上 140°C 以下の温度で加熱しながら幅方向に1%以上30%以下の範囲内で緩和させることを特徴とする熱収縮性ポリエステル系フィルムの製造方法。

- [7] フィルムを熱処理して急速に冷却した後であって長手方向に延伸する前に、フィルムの幅方向の両端縁のクリップ把持部分を切断除去することを特徴とする請求項6に記載の熱収縮性ポリエステル系フィルムの製造方法。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/068728

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C08J5/18(2006.01)i, B29C55/14(2006.01)i, B29C61/06(2006.01)i, B29K67/00(2006.01)n, B29K105/02(2006.01)n, B29L7/00(2006.01)n According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08J5/18, C08L67/00-67/08 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2008 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2008 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2008 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2003-170498 A (Toyobo Co., Ltd.), 17 June, 2003 (17.06.03), Claims; Par. Nos. [0029], [0075] to [0076]; examples & JP 3678229 B2	1-5 1-7
Y	JP 2007-56156 A (Toyobo Co., Ltd.), 08 March, 2007 (08.03.07), Claims; Par. Nos. [0040] to [0045] (Family: none)	1-7
Y	JP 2007-16120 A (Toyobo Co., Ltd.), 25 January, 2007 (25.01.07), Claims; Par. Nos. [0037] to [0042]; examples (Family: none)	1-7
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: “A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date “L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) “O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means “P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed “T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention “X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone “Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art “&” document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 28 November, 2008 (28.11.08)		Date of mailing of the international search report 09 December, 2008 (09.12.08)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer Telephone No.
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/068728

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2007-203652 A (Toyobo Co., Ltd.), 16 August, 2007 (16.08.07), Claims; Par. Nos. [0027] to [0028]; examples (Family: none)	1-7

<p>A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C08J5/18(2006.01)i, B29C55/14(2006.01)i, B29C61/06(2006.01)i, B29K67/00(2006.01)n, B29K105/02(2006.01)n, B29L7/00(2006.01)n</p>														
<p>B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C08J5/18, C08L67/00-67/08</p>														
<p>最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2008年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2008年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2008年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2008年	日本国実用新案登録公報	1996-2008年	日本国登録実用新案公報	1994-2008年				
日本国実用新案公報	1922-1996年													
日本国公開実用新案公報	1971-2008年													
日本国実用新案登録公報	1996-2008年													
日本国登録実用新案公報	1994-2008年													
<p>国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)</p>														
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示</th> <th>関連する 請求の範囲の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>JP 2003-170498 A (東洋紡績株式会社) 2003.06.17</td> <td>1-5</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>特許請求の範囲, 【0029】, 【0075】 - 【0076】, 実施例 &JP 3678229 B2</td> <td>1-7</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2007-56156 A (東洋紡績株式会社) 2007.03.08 特許請求の範囲, 【0040】 - 【0045】 (ファミリーなし)</td> <td>1-7</td> </tr> </tbody> </table>			引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号	X	JP 2003-170498 A (東洋紡績株式会社) 2003.06.17	1-5	Y	特許請求の範囲, 【0029】, 【0075】 - 【0076】, 実施例 &JP 3678229 B2	1-7	Y	JP 2007-56156 A (東洋紡績株式会社) 2007.03.08 特許請求の範囲, 【0040】 - 【0045】 (ファミリーなし)	1-7
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号												
X	JP 2003-170498 A (東洋紡績株式会社) 2003.06.17	1-5												
Y	特許請求の範囲, 【0029】, 【0075】 - 【0076】, 実施例 &JP 3678229 B2	1-7												
Y	JP 2007-56156 A (東洋紡績株式会社) 2007.03.08 特許請求の範囲, 【0040】 - 【0045】 (ファミリーなし)	1-7												
<p><input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>														
<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <table border="0"> <tr> <td>「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの</td> <td>「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</td> </tr> <tr> <td>「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの</td> <td>「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの</td> </tr> <tr> <td>「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)</td> <td>「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの</td> </tr> <tr> <td>「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td>「&」 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</td> <td></td> </tr> </table>			「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの	「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの	「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)	「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの	「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献	「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願			
「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの													
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの													
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)	「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの													
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献													
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願														
<p>国際調査を完了した日 28.11.2008</p>	<p>国際調査報告の発送日 09.12.2008</p>													
<p>国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>	<p>特許庁審査官 (権限のある職員) 大熊 幸治 電話番号 03-3581-1101 内線 3457</p>	<p>4 J 9042</p>												

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2007-16120 A (東洋紡績株式会社) 2007.01.25 特許請求の範囲, 【0037】 - 【0042】, 実施例 (ファミリーなし)	1-7
Y	JP 2007-203652 A (東洋紡績株式会社) 2007.08.16 特許請求の範囲, 【0027】 - 【0028】, 実施例 (ファミリーなし)	1-7