

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2018年8月16日(16.08.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/147249 A1

(51) 国際特許分類:

C08G 63/183 (2006.01) G09F 3/04 (2006.01)
C08J 5/18 (2006.01) B65D 25/20 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2018/003924

(22) 国際出願日: 2018年2月6日(06.02.2018)

(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 2017-024183 2017年2月13日(13.02.2017) JP

(71) 出願人: 東洋紡株式会社(TOYOBO CO., LTD.)
[JP/JP]; 〒5308230 大阪府大阪市北区堂島浜
二丁目2番8号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 春田 雅幸 (HARUTA, Masayuki);
〒9148550 福井県敦賀市東洋町10番24号
東洋紡株式会社内 Fukui (JP). 石丸 慎太郎
(ISHIMARU, Shintaro); 〒9148550 福井県敦賀
市東洋町10番24号 東洋紡株式会社内 Fukui

(JP). 大橋 英人(OHASHI, Hideto); 〒9148550
福井県敦賀市東洋町10番24号 東洋紡
株式会社内 Fukui (JP). 南 壮一郎(MINAMI,
Soichiro); 〒9148550 福井県敦賀市東洋町10
番24号 東洋紡株式会社内 Fukui (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, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH,
KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,
MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,
NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
SM, ST, SV, SY, TH, 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, LR, LS,

(54) Title: RAW COPOLYESTER MATERIAL FOR AMORPHOUS FILM, HEAT-SHRINKABLE POLY-
ESTER-BASED FILM, HEAT-SHRINKABLE LABEL, AND PACKAGE

(54) 発明の名称: 非晶性のフィルム用共重合ポリエステル原料、熱収縮性ポリエステル
系フィルム、熱収縮性ラベル、及び包装体

(57) Abstract: [Problem] To provide: a heat-shrinkable polyester film which has a high degree of width-direction heat shrinkage and a low degree of longitudinal-direction heat shrinkage and which changes little in the degree of shrinkage through aging; and a raw material for producing the heat-shrinkable polyester film. [Solution] A raw copolyester material for amorphous films, characterized by satisfying the following requirements (1) to (4) and being for use in film production: (1) to contain ethylene terephthalate as a main constituent component and contain neopentyl glycol in an amount of 18-30 mol% with respect to the total amount, which is taken as 100 mol%, of the glycol components among all the polyester resin components; (2) to contain constituent units derived from diethylene glycol in amount of 8-16 mol% relative to the total amount, which is taken as 100 mol%, of the glycol components among all the polyester resin components; (3) to have an intrinsic viscosity of 0.70-0.86 dl/g; and (4) to have a melt viscosity, as measured at 250 °C and a shear rate of 6080 /S, of 200 Pa·S or less.

(57) 要約: 【課題】幅方向に高い熱収縮率を有し、長手方向は小さい熱収縮率を示し、エージング前後の収縮率の変化が小さい熱収縮性ポリエステルフィルム、及び該熱収縮ポリエステルフィルムを生産するための原料を提供することを課題としている。【解決手段】以下の要件(1)~(4)を満足し、フィルム製造用に用いられることを特徴とする非晶性のフィルム用共重合ポリエステル原料(1)エチレンテレフタレートの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グリコール成分の合計量を100モル%としたとき、ネオペンチルグリコールを18mol%以上30mol%以下含有している(2)全ポリエステル樹脂成分中においてグリコール成分の合計量100mol%中にジエチレングリコール由来の構成ユニットを8mol%以上16mol%以下含有している(3)原料の極限粘度が0.70dl/g以上0.86dl/g以下(4)原料をせん断速度6080/S、250℃で測定した時の熔融粘度が200Pa・S以下

MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ,
TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ,
DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT,
LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS,
SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称：

非晶性のフィルム用共重合ポリエステル原料、熱収縮性ポリエステル系フィルム、熱収縮性ラベル、及び包装体

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、およびその製造方法、フィルム用原料に関する。

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、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）ボトル容器等の増大に伴って、使用量が増加している傾向にある。

[0003] これまで、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。また、収縮仕上がり性を良好にするため、非収縮方向である長手方向の収縮率をマイナス（いわゆる、加熱により伸びる）も知られている（特許文献1）。

[0004] 様々な容器に対応できるように収縮率を高くした熱収縮フィルムの短所として、常温で保管した後（エージング後）に自然収縮率が高くなる（特許文献2、特許文献3）、70℃で測定した時の温湯収縮率が低下するという課題が有る。特許文献2では二軸延伸する生産方法を採用し、二軸配向と縦延伸後の冷却強化を行うことで自然収縮率を良化させているが、70℃で測定した時のエージング前後の温湯収縮率が記載されていない。特許文献3では自然収縮率が良化しているが、自然収縮率の良化に関する技術的な知見は不明である。また70℃収縮率のエージング前後の値に関しては不明である。70℃の収縮率の低下が大きいと、収縮させる時の初期収縮率が異なり、収

縮仕上り性が悪くなる問題がある。特に熱伝達係数が低い熱風を用いた収縮装置では、熱風による初期収縮率が異なると、仕上り時の収縮不足、ラベルの歪みが生じて好ましくない。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特公平5-33895号公報

特許文献2：特許第4411556号公報

特許文献3：特許第5249997号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明は、主収縮方向に高い熱収縮率を有し、かつ エージングしても自然収縮率や収縮率の変化が小さい熱収縮性ポリエステルフィルムを提供することを課題としている。また該熱収縮性ポリエステルフィルムを得るための原料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

[0007] 上記課題を解決してなる本発明は以下の構成よりなる。

1. 以下の要件(1)～(4)を満足し、フィルム製造用に用いられることを特徴とする非晶性のフィルム用共重合ポリエステル原料。

(1) 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グリコール成分の合計量を100mol%としたとき、ネオペンチルグリコールを18mol%以上30mol%以下含有している

(2) 全ポリエステル樹脂成分中においてグリコール成分の合計量100mol%中にジエチレングリコール由来の構成ユニットを8mol%以上16mol%以下含有している

(3) 原料の極限粘度が0.70dl/g以上0.86dl/g以下

(4) 原料をせん断速度6080/S、250℃で測定した時の熔融粘度が200Pa・S以下

2. 厚さ40 μ mのフィルム状とした際に、フィルム10平方メートル当りのフィルム長手方向、またはフィルム幅方向への大きさ1mm以上の欠点数が平均1.5個以下であることを特徴とする上記1に記載のフィルム用共重合ポリエステル原料。

3. 上記1または2に記載の非晶性の共重合ポリエステル原料を含有すると共に、以下の要件(1)～(6)を満たす熱収縮性ポリエステルフィルム

(1) 98℃の温水中にフィルムを10秒間浸漬したときの温湯熱収縮率が、フィルム主収縮方向で60%以上85%以下

(2) 98℃の温水中にフィルムを10秒間浸漬したときの温湯熱収縮率が、フィルム主収縮方向に対して直交する方向で-5%以上10%以下

(3) 70℃の温水中にフィルムを10秒間浸漬したときの温湯熱収縮率が、フィルム主収縮方向で25%以上50%以下

(4) 温度40℃、相対湿度65%の雰囲気下で672時間エージングした後の70℃の温水中にフィルムを10秒間浸漬したときの温湯熱収縮率が、エージング前と比較して収縮率の差が0%以上5%以下

(5) 温度40℃、相対湿度65%の雰囲気下で672時間エージングした後の主収縮方向に対する直交方向の引張破断伸度が30%以上

(6) フィルムの極限粘度が0.60dl/g以上0.74dl/g以下

4. 熱収縮性ポリエステルフィルムを温度40℃、湿度65%で672時間エージングした後のフィルム主収縮方向の自然収縮率が0.1%以上0.6%以下であることを特徴とする上記3に記載の熱収縮性ポリエステル系フィルム。

5. 90℃の熱風下で測定したフィルム主収縮方向の最大収縮応力が2MPa以上8MPa以下であることを特徴とする上記3～4のいずれかに記載の熱収縮性ポリエステル系フィルム。

6. フィルムの長手方向及び幅方向の1m長で測定した平均厚みムラがいずれも20%以下であることを特徴とする上記3～5のいずれかに記載の熱収縮性ポリエステル系フィルム。

7. 上記3～6のいずれかに記載の熱収縮性ポリエステル系フィルムを用いた熱収縮性ラベル。

8. 上記7に記載の熱収縮性ラベルで、包装対象物の少なくとも外周の一部を被覆して熱収縮させて形成されることを特徴とする包装体。

発明の効果

[0008] 本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムは、高い収縮率を有するだけでなく、エージング後の自然収縮率や70℃で測定した時の収縮率の低下が小さい。その為、倉庫等で長期保管した後でも主収縮方向の寸法変化が小さいので、フィルム製品の外観はシワや弛み等が少なく良好であるので、印刷等の加工工程でのトラブルを少なくできる。また印刷加工後、実際に熱収縮させてラベルとする工程で、エージング前後の70℃収縮率の低下が少ないので、エージング前後のフィルムを用いても同じ収縮条件で連続して工業的に安定して収縮させる事が可能である。

[0009] 幅方向に熱収縮するフィルムの非収縮方向はフィルム長手方向となる。従って印刷や加工する時にフィルム長手方向に張力がかかるので、フィルム長手方向の引張破断伸度が求められる。本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムは、エージング後の非収縮方向の引張破断伸度が20%以上あるので、エージング後でも印刷等の加工工程において、フィルム破断が無く、加工性に優れている。

[0010] 本発明の原料は、樹脂温度250℃でも熔融粘度が低い為、通常のポリエステル原料より低い温度で押出しが可能である。したがって、グリコール成分の合計量100mol%中にジエチレングリコール由来の構成ユニットを8mol%以上16mol%以下とジエチレングリコールを多く含有しているにも関わらず、厚さ40μmのフィルム状とした際に、フィルム10平方メートル当りのフィルム長手方向、またはフィルム幅方向への大きさ1mm以上の欠点数が平均1.5個以下と少なくすることが可能である。

[0011] 本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムは、高い収縮率を有するだけでなく、収縮応力が低い。その為、薄肉化された容器にも適しており、従来よ

りも広い対象物を包装する事が可能な熱収縮性フィルムを提供することができた。

[0012] また、本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムは、単層の熱収縮性ポリエステルフィルムだけでなく、本発明の熱収縮性ポリエステルフィルム層を有し、異なる樹脂層と積層した積層熱収縮性フィルムも本発明に包含される。

[0013] そして、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ラベルで包装された包装体は、美しい外観を有するものである。

発明を実施するための形態

[0014] 以下、本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムについて詳しく説明する。尚、熱収縮性ポリエステル系フィルムの製造方法は、後に詳述するが、熱収縮性フィルムは通常、ロール等を用いて搬送し、延伸することにより得られる。このとき、フィルムの搬送方向を長手方向と称し、前記長手方向に直交する方向をフィルム幅方向と称する。従って、以下で示す熱収縮性ポリエステル系フィルムの幅方向とは、ロール巻き出し方向に対し垂直な方向であり、フィルム長手方向とは、ロールの巻き出し方向に平行な方向をいう。

[0015] より高収縮なフィルムを得るための手法の一つに、フィルム中で非晶成分となりうるユニットを構成するモノマー成分（以下、単に非晶成分）量を増やすという手段がある。従来の横一軸延伸法で得られるフィルムでは、非晶分量を増やすことで、それに見合った収縮率の増加が認められていた。しかし、非晶量を単純に増やすと高収縮が可能であるが、エージングにより、自然収縮率の増加、70℃程度の低温で測定する収縮率が低下する等の悪さが発生することが判明した。また非晶分量を増すと厚みむらが悪くなり、フィルム製品ロールの外観を損なうことが判明した。そこで本発明者らはジエチレングリコール（以下、単に「DEG」とも表す。）に着目した。

[0016] ジエチレングリコールが多くなると、耐熱性が悪くなり、溶融押出しで異物の吐出が増える為これまで積極的に使用されていなかった。しかし本発明者らは、ポリエステル樹脂の構成ユニットとしてジエチレングリコールを使

用するとフィルム延伸時の延伸応力が低下し、更にエージング後の70℃程度の低温で測定する収縮率の低下を抑制できることが分かった。

[0017] 本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムの製造用に用いられる非晶性の共重合ポリエステルは、エチレンテレフタレートユニットを主たる構成成分とするものである。ここで、主たる構成成分とするとは、全構成成分中の50モル%以上となることをさす。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、50モル%以上が好ましく、60モル%以上がより好ましく、70モル%以上がさらに好ましい。

[0018] 本発明のポリエステルを構成するテレフタル酸以外の他のジカルボン酸成分としては、イソフタル酸、オルトフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン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1,4-シクロヘキサンジカルボン酸等の脂環式ジカルボン酸等を挙げることができる。本発明においては、テレフタル酸以外の他のジカルボン酸成分は含有しないことが好ましい。

[0019] ここで、上記の「非晶質成分となり得る」の用語の解釈について詳細に説明する。

[0020] 本発明において、「非晶性ポリマー」とは、具体的にはDSC（示差走査熱量分析装置）における測定で融解による吸熱ピークを有さない場合を指す。非晶性ポリマーは実質的に結晶化が進行しておらず、結晶状態をとりえないか、結晶化しても結晶化度が極めて低いものである。

[0021] また、本発明において「結晶性ポリマー」とは上記の「非晶性ポリマー」ではないもの、即ち、DSC示差走査熱量分析装置における測定で融解による吸熱ピークを有する場合を指す。結晶性ポリマーは、ポリマーが昇温すると結晶化されうる、結晶化可能な性質を有する、あるいは既に結晶化しているものである。

[0022] 一般的には、モノマーユニットが多数結合した状態であるポリマーについて、ポリマーの立体規則性が低い、ポリマーの対象性が悪い、ポリマーの側

鎖が大きい、ポリマーの枝分かれが多い、ポリマー同士の分子間凝集力が小さい、などの諸条件を有する場合、非晶性ポリマーとなる。しかし存在状態によっては、結晶化が十分に進行し、結晶性ポリマーとなる場合がある。例えば、側鎖が大きいポリマーであっても、ポリマーが単一のモノマーユニットから構成される場合、結晶化が十分に進行し、結晶性となり得る。そのため、同一のモノマーユニットであっても、ポリマーが結晶性になる場合もあれば、非晶性になる場合もあるため、本発明では「非晶質成分となり得るモノマー由来のユニット」という表現を用いた。

[0023] ここで、本発明においてモノマーユニットとは、1つの多価アルコール分子および1つの多価カルボン酸分子から誘導されるポリマーを構成する繰り返し単位のことである。

[0024] テレフタル酸とエチレングリコールからなるモノマーユニット（エチレンテレフタレートユニット）がポリマーを構成する主たるモノマーユニットである場合、イソフタル酸とエチレングリコールからなるモノマーユニット、テレフタル酸とネオペンチルグリコールからなるモノマーユニット、テレフタル酸と1,4-シクロヘキサジメタノールからなるモノマーユニット、イソフタル酸とブタンジオールからなるモノマーユニット等が、上記の非晶質成分となり得るモノマー由来のユニットとして挙げられる。

[0025] 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。

[0026] 本発明のポリエステルを構成するエチレンテレフタレートユニット以外のジオール成分としては、1,3-プロパンジオール、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-1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、ヘキ

サンジオール、ネオペンチルグリコール、ヘキササン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。

[0027] 本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムの製造用に用いられる非晶性の共重合ポリエステルは、ジエチレングリコール由来の構成ユニットを含む必要がある。ジエチレングリコール由来の構成ユニットは、ポリエステルの構成ユニット100モル%中、8モル%以上が好ましく、9モル%以上がより好ましく、10モル%以上がさらに好ましい。ジエチレングリコール由来の構成ユニットの上限は16モル%以下であることが好ましく、15モル%以下がより好ましく、14モル%以下であることがさらに好ましい。ジエチレングリコール由来の構成ユニットは、ポリエステルのガラス転移温度を低下させて熱収縮性ポリエステルフィルムの低温域での熱収縮率を増加させる成分であると共に、ジエチレングリコール由来の構成ユニットを8モル%以上含有する場合、エージング後の70℃で測定した収縮率の低下や収縮応力の低減のような本発明の効果が向上するため好ましい。一方、ジエチレングリコール成分が16モル%より多く含有する場合、エージング後の70℃で測定した収縮率の低下に対する改善効果は小さくなく、またフィルム中の劣化物や欠点が増えてしまうため好ましくない。

[0028] また、ポリエステルは、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%中および多価カルボン酸成分100モル%中（すなわち、合計200モル%中）の非晶成分の合計が18モル%以上、好ましくは19モル%以上、より好ましくは20モル%以上である。また非晶成分の合計の上限は30モル%以下、好ましくは29モル%以下、より好ましくは28モル%以下である。ジエチレングリコール由来の構成ユニットや非晶成分量を上記範囲にすることにより、ガラス転移点（ T_g ）を60～70℃に調整したポリエステルが得られる。 T_g が低いと常温でフィルムの分子が動きフィルム物性が変わるので、61℃以上が好ましく、62℃以上は更に好ましい。また T_g が高いと70℃温湯収縮率は低くなってしまうので、69℃以下が好

ましく、68℃以下は更に好ましい。

[0029] なお、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、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。またポリエステルは、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%中および多価カルボン酸成分100モル%中（すなわち、合計200モル%中）の非晶成分は、共重合する方が好ましい。共重合することにより原料偏析の懸念が無くなり、フィルム原料組成が変動によるフィルム物性の変化を防ぐことが可能である。さらに共重合することによりエステル交換が進むことで、非晶量が増えて主収縮方向の収縮率を高くするのに有利である。

[0030] 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。

[0031] 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、0.05～3.0μm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。含有量は例えばシリカなら、50ppm以上3000pp

m以下なら微粒子の平均粒径を上記の範囲に調整することが可能である。シリカの含有量は好ましくは200 ppm以上であり、更に好ましくは300 ppm以上である。シリカの含有量が多すぎると透明性が損なわれるので、透明性を必要とするフィルムは2000 ppm以下が好ましく1500 ppm以下が更に好ましい。

[0032] 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。

[0033] 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行うことも可能である。

[0034] 次に、本発明の非晶性の共重合ポリエステル原料、熱収縮性ポリエステル系フィルムの特性を説明する。

[0035] 本発明の非晶性の共重合ポリエステル原料の極限粘度は0.70 dl/g以上0.86 dl/g以下であることが好ましい。この範囲の極限粘度として、後述の溶融押し出し条件と組み合わせることで熱収縮性ポリエステル系フィルムの極限粘度を0.60 dl/g以上0.74 dl/g以下に調整することが可能となる。熱収縮性ポリエステル系フィルムの極限粘度が0.60 dl/g未満だと、エージング後のフィルム長手方向の引張破断伸度が5%未満となるので好ましくない。熱収縮性ポリエステル系フィルムの極限粘度は0.62 dl/g以上が好ましく、0.64 dl/g以上がより好ましい。なお、熱収縮性ポリエステル系フィルムの極限粘度が0.74 dl/gよ

り高いようなフィルムに対する要求度は低いため、温湯熱収縮率の上限を 0.74 dl/g とした。

[0036] 本発明の非晶性の共重合ポリエステル原料のせん断速度 6080 /s 、 250°C で測定した時の溶融粘度は $200 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下であることが好ましい。溶融粘度が高いと、樹脂温度を高くしないと押出しが困難となるが、本発明のようにジエチレングリコールが多い原料では樹脂温度が高いと、押出し後のフィルムやシートの異物が多くなり好ましくない。従って樹脂温度は 245°C 以下が好ましく、更に好ましくは 240°C 以下である。樹脂温度の下限は原料の融点温度であるが、本発明の原料では融点が明確では無く、 210°C では溶融しているので、 210°C を下限とする。

また 250°C で測定した時の溶融粘度は $200 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以上であると、原料を溶融押出す機械の負荷が大きくなり、設備が大型化するので好ましくない。好ましくは $190 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下であり、更に好ましくは $180 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下である。

また低すぎると、溶融樹脂の吐出部でせん断応力が低くなり厚みムラの原因となり好ましくない。 250°C で測定した時の溶融粘度は、好ましくは $100 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以上であり、更に好ましくは $110 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以上である。

[0037] 本発明の非晶性の共重合ポリエステル原料を用いて得られた熱収縮フィルムは、厚さ $40 \mu\text{m}$ のフィルム状とした際に、 10 平方メートル当りのフィルム長手方向または幅方向への大きさ 1 mm 以上の欠点数が 1.5 個より多いと、印刷時に欠点（異物）の箇所がインキ抜けとなり、印刷後のラベルの外観を損うので好ましくない。 10 平方メートル当りのフィルム長手方向または幅方向への欠点の大きさは、 1 個以下が好ましく、 0.5 個以下が更に好ましい。

[0038] 本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムは、 98°C 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 $25^\circ\text{C} \pm 0.5^\circ\text{C}$ の水中に 10 秒間浸漬させた後、収縮前後の長さから、下記式 1 により算出したフィルムの幅方向（主収縮方向）の熱収縮率（すなわち、 98°C の温湯熱収縮率）が、

60%以上85%以下である。

熱収縮率 = { (収縮前の長さ - 収縮後の長さ) / 収縮前の長さ } × 100 (%) (式1)

[0039] 98℃における主収縮方向の温湯熱収縮率が60%未満であると、容器全体を覆う（いわゆるフルラベル）高収縮のフィルムに対する要求に対応できない上に、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歪み、収縮不足、シワ、弛み等が生じてしまう。98℃の温湯熱収縮率は63%以上が好ましく、66%以上がより好ましい。なお、98℃における主収縮の温湯熱収縮率が85%を超えるようなフィルムに対する要求度は低いため、温湯熱収縮率の上限を85%とした。

[0040] また、本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムは、上記と同様にして測定されたフィルム主収縮方向と直交する方向（長手方向）の98℃の温湯熱収縮率が、-5%以上10%以下である。98℃における主収縮方向と直交する方向の温湯熱収縮率が-5%よりも小さいと、加熱によりフィルムの伸長する量が多過ぎて、容器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、98℃における主収縮方向と直交する方向の温湯熱収縮率が10%を超えると、熱収縮後のラベルが短くなり（ラベル高さが減少）、ラベル面積が小さくなるので、フルラベルとしては好ましくなく、また、熱収縮後のラベルに歪みが生じ易くなるので好ましくない。98℃における主収縮方向と直交する方向の温湯熱収縮率の上限に関しては、8%以下が好ましく、6%以下がより好ましい。

[0041] なお、98℃における主収縮方向と直交する方向の温湯熱収縮率が-5%より低いと、収縮後にラベルの高さが高くなり、その結果、余剰分がダブツキ、シワとなるので下限を-5%とした。

[0042] 本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムは、90℃の熱風下で測定したフィルム主収縮方向の最大収縮応力が2MPa以上7MPa以下であり、かつ、収縮応力測定開始時から30秒後の収縮応力が最大収縮応力の60%以上100%以下であることが好ましい。なお、収縮応力の測定は実施例に記

載の方法で行うものとする。

[0043] フィルム主収縮の90℃での最大収縮応力が7 MPaを上回ると、ペットボトルの容器等では問題無いが、薄肉化した容器では収縮時に収縮応力により潰れが生じて好ましくない。90℃の最大収縮応力は、6 MPa以下がより好ましく、5 MPa以下がさらに好ましい。また90℃のフィルム主収縮方向の最大収縮応力は、2 MPaを下回ると、容器のラベルとして使用する際に、ラベルが弛んで容器に密着しないことがあるため、好ましくない。90℃の最大収縮応力は、2.5 MPa以上がより好ましく、3 MPa以上がさらに好ましい。

[0044] 本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムは、70℃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、上式1により算出したフィルムの幅方向（主収縮方向）の熱収縮率（すなわち、70℃の温湯熱収縮率）が、25%以上50%以下である。70℃における主収縮方向の温湯熱収縮率が25%未満であると、熱源として熱風を用いる装置で収縮させるときに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歪み、収縮不足、シワ、弛み等が生じてしまう。70℃の温湯熱収縮率は30%以上が好ましく、35%以上がより好ましい。なお、70℃における主収縮の温湯熱収縮率が50%を超えるようなフィルムに対する要求度は低いため、温湯熱収縮率の上限を50%とした。

[0045] 本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムは、温度40℃、湿度65%で672時間エージングした後の70℃の温水にフィルムを10秒間浸漬したときの温湯熱収縮率が、エージング前と比較して収縮率の差が0%以上5%以下であることが好ましい（下式2）。エージング前後70℃の温湯収縮率の差が大きいと、エージング前後でフィルムを収縮させてラベルとする工程の温度条件が異なるので好ましくない。特に在庫によりエージング前後のフィルムが混合された場合、工業的に連続で熱収縮させると収縮仕上りの外観が異なるので好ましくない。エージングした後の70℃の温水にフィルムを

10秒間浸漬したときの温湯熱収縮率が、エージング前と比較して収縮率の差4%以下が好ましく、3%以下がより好ましい。また最も望ましいのはエージング前後で温湯収縮率が変化しないことなので下限は0%とした。

熱収縮率の差＝（エージング前の温湯収縮率－エージング後の温湯収縮率）
（%）（式2）

[0046] 本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムは、温度40℃、湿度65%で672時間エージングした後の下式3で求めた主収縮方向の自然収縮率が0.1%以上0.6%以下であることが好ましい。主収縮方向（フィルム幅方向）の自然収縮率が高いと、フィルム製品ロールの幅が減少し、印刷等の加工時に幅が合わなくなるので好ましくない。0.5%以下が好ましく、0.4%以下がより好ましい。なお、自然収縮率は0%が最も好ましいが、本発明では0.1%までしかできなかったもので、下限は0.1%とした。

自然収縮率＝（エージング後の長さ－エージング前の長さ）÷エージング前の長さ×100（%）（式3）

[0047] 本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムは、温度40℃、湿度65%で672時間エージングした後のフィルムの主収縮方向に対する直交方向（長手方向）の引張破断伸度は30%以上が好ましい。引張破断伸度が5%未満であると、製品ロールを印刷や加工をするさいにかかる長手方向への張力によりフィルムが裂けてしまい好ましくない。温度40℃、湿度65%で672時間エージングした後のフィルムの主収縮方向に対する直交方向（長手方向）の引張破断伸度は40%以上が好ましく、50%以上がより好ましい。

[0048] 本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムは、フィルム製品の長手方向及び幅方向の1m長で測定したときの式4で示す厚みムラは20%以下が好ましい。厚みムラが20%より高いと、製品ロールを印刷や加工するさいにシワや蛇行による見当ズレが生じてしまい好ましくない。厚みムラは16%以下が好ましく、12%以下がより好ましい。

厚みムラ＝（最大厚み－最小厚み）÷平均厚み×100（%）（式4）

[0049] 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 μm 以上50 μm 以下であることが好ましい。厚みのより好ましい下限は15 μm である。

[0050] 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熔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幅方向に延伸し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をフィルムの原料として使用する。

[0051] 原料樹脂を熔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、230～270℃の温度で熔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。

[0052] 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。

[0053] (横延伸及び横延伸後の弛緩)

以下の(1)及び(2)の方法を採用することにより、本願の共重合ポリエステルの性能をより好適に発現させることができるので好ましい。

・ 横延伸条件の制御

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、 $T_g + 10^\circ\text{C}$ 以上 $T_g + 25^\circ\text{C}$ 以下の温度にフィルムを予熱する。その後 $T_g - 5^\circ\text{C}$ 以上 $T_g + 9^\circ\text{C}$ 以下となるように、冷却しながら幅方向へ3.5倍から6倍延伸することが好ましい。冷却しながら幅方向へ延伸することにより応力-歪み曲線の応力比(最終延伸時の引張応力÷上降伏点応力)の値が高くなり、幅方向の厚みムラの低減が可能となる。横延伸後は

延伸温度 + 1℃ ~ + 10℃ で熱処理することが好ましい。熱処理温度が延伸温度より低いと分子配向の緩和が十分でなく、自然収縮率が高くなり好ましくない。また熱処理温度が延伸温度 + 10℃ よりも高いと、幅方向の収縮率が低下するので好ましくない。

[0054] ・ 横延伸後の幅方向への弛緩

熱処理工程で、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、幅方向へ 0% ~ 5% 弛緩（リラックス）をすることが好ましい（0% はリラックス無しである）。リラックスをすることで幅方向の収縮率は若干低下するが、幅方向へ分子配向が緩和され、収縮応力や自然収縮率の低下が可能となる。また最終熱処理工程で、延伸温度より高い温度で熱処理することにより、分子配向が緩和され、収縮応力や自然収縮率の低下が可能となる。

[0055] 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、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 5 ~ 70% 程度熱収縮させて包装体に密着させる。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。

[0056] 本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムからラベルを作製する方法としては、長方形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。この他、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。

実施例

[0057] 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、フィルムの評価方法を以下に示す。

[0058] [熱収縮率（温湯熱収縮率）]

フィルムを10cm×10cmの正方形に裁断し、所定の温度 $^{\circ}\text{C} \pm 0.5$ 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、 $25^{\circ}\text{C} \pm 0.5$ 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 = $\{ (\text{収縮前の長さ} - \text{収縮後の長さ}) / \text{収縮前の長さ} \} \times 100$ (%) 式（1）

[0059] [エージング前後の熱収縮率差]

上記式（1）と同様の方法で 70°C の温湯収縮率を求めた。その後 未測定 of フィルムを温度 40°C 、湿度65%の環境試験室で672時間エージングした後に、同様に 70°C の温水にフィルムを求めた。下記式（2）にしたがって、それぞれ熱収縮率の差を求めた。

熱収縮率の差 = $(\text{エージング前の温湯収縮率} - \text{エージング後の温湯収縮率})$ (%) 式（2）

[0060] [自然収縮率]

フィルムに距離が200mmとなるように標線を引いた。その後に 標線間の距離（mm）を少数第一位まで読み取った。次にフィルムを温度 40°C 、湿度65%の環境試験室で672時間エージングした後、同様に標線間の距離を読み取

った。下式（３）で自然収縮率を求めた。

自然収縮率＝（エージング後の長さ－エージング前の長さ）÷エージング前の長さ×１００（％）（式３）

[0061] [エージング後の長手方向の引張破断伸度]

フィルムを温度４０℃、湿度６５％の環境試験室で６７２時間エージングした後に、フィルム長手方向に１４０ｍｍ、測定方向と直交する方向（フィルム幅方向）へ２０ｍｍの短冊状の試験片を作製した。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、引張破壊時の伸びを引張破壊伸度とした。

[0062] [収縮応力]

熱収縮性フィルムから主収縮方向（幅方向）の長さが２００ｍｍ、幅２０ｍｍの短冊状フィルムサンプルを切り出し、東洋ボールドウィン社製（現社名オリエンテック）の加熱炉付き強伸度測定機テシロン万能試験機ＰＴＭ－２５０（オリエンテック社の登録商標）を用いて収縮応力を測定した。強伸度測定機の加熱炉は予め炉内を９０℃に加熱しておき、フィルムサンプルを把持するためのチャック間距離は１００ｍｍとした。サンプルを強伸度測定機のチャックに取り付ける際には、加熱炉の送風を一旦止めて加熱炉の扉を開け、長さ方向１５０ｍｍのサンプルの両端２５ｍｍずつをチャック間に挟み、チャック間距離は１００ｍｍとして、チャック間とサンプルの長さ方向とが一致し且つサンプルが水平となるように緩みなく固定した。サンプルをチャックに取り付けた後、速やかに加熱炉の扉を閉めて、送風を再開した。加熱炉の扉を閉め送風を再開した時点を収縮応力の測定開始時点とし、３０秒後の収縮応力（ＭＰａ）を求めた。

[0063] [厚みムラ]

フィルムを測定したい方向に１ｍ×幅方向に４０ｍｍの短冊状にサンプリングし、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、５（ｍ／

分)の速度でフィルム試料の長手方向に沿って連続的に厚みを測定した。下式4からフィルムの厚み斑を算出した。厚みムラ＝(最大厚み－最小厚み)÷平均厚み×100 (%) (式4)

[0064] [溶融粘度]

キャピログラフ1D PMD-C (株)東洋精機製作所を用いて樹脂温度250℃、せん断速度6080/Sの条件でJIS K7199に準じて測定を行った。

[0065] [欠点の数の数え方]

フィルムを幅方向に50cm、長手方向に50cmのサイズにサンプリングを行った。カットされたフィルムを卓上型フィルム配向ビューワ(ユニチカ製)へ載せ偏光をかけた。その後、倍率10倍のルーペを用いて1mm以上の欠点の数を数えた。同じように計120枚(30平方メートル)のフィルムの欠点数を数えた。そして下式5からフィルム10平方メートル辺りの欠点数の平均を求めた。

平均の欠点数＝全ての欠点数÷3 (個/10平方メートル) (式5)

[0066] [非晶ユニット含有量]

熱収縮性フィルムをカミソリ刃で削り取りサンプリングを行った。サンプリングしたフィルム約5mgを重クロロホルムとトリフルオロ酢酸の混合溶液(体積比9/1)0.7mlに溶解し、¹H-NMR(v a r i a n製、U N I T Y 5 0)を使用して非晶ユニット(以下の例ではネオペンチルグリコールユニットおよびシクロヘキサジメタノールユニット)の存在量を算出し、そのモル%(ポリオールユニットを100モル%とした時のポリオール型非晶ユニットの割合と、ポリカルボン酸ユニットを100モル%とした時のポリカルボン酸型非晶ユニットの割合の合計)を求めた。フィルム中のポリマー量(質量%)と前記モル%との積を非晶ユニットの含有量(質量モル%)とした。

[0067] [T_g(ガラス転移点)]

セイコー電子工業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℃から120℃まで、昇温速度10℃／分で昇温し、得られた吸熱曲線より求めた。ガラス転移温度以下のベースラインの延長線と遷移部における最大傾斜を示す接線との交点の温度をガラス転移温度（T_g）とした。

[0068] [収縮仕上り性]

熱収縮性フィルムに、予め東洋インキ製造（株）の草・金・白色のインキで3色印刷を施した。そして、印刷した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、それを裁断した。ラベルの収縮方向の直径は70mmであった。しかる後、Fuji Astec Inc 製スチームトンネル（型式；SH-1500-L）を用い、通過時間4秒、ゾーン温度90℃で、500mlのPETボトル（胴直径62mm、ネック部の最小直径25mm）に熱収縮させることにより、ラベルを装着した。なお、装着の際には、ネック部においては、直径30mmの部分がラベルの一方の端になるように調整した。収縮後の仕上がり性の評価は目視で行い、基準は下記の通りとした。

[0069] [ラベルの収縮歪み]

収縮後の仕上がり性の評価として、装着されたラベル上部の360度方向の歪みをゲージを使用して測定し、歪みの最大値を求めた。以下の基準に従って評価した。

○：最大歪み 2.0mm未満

×：最大歪み 2.0mm以上

[0070] [ラベル収縮不足]

上記したラベル収縮状態を以下の基準に従って評価した。

○：装着したラベルと容器との間に弛み無く収縮している。

×：ラベルと容器の間に収縮不足による弛みがある。

[0071] [ラベルのシワ]

上記したラベルの収縮歪みの条件と同一の条件で、シワの発生状態を、以下の基準に従って評価した。

○：大きさ2 mm以上のシワの数が2個以下。

×：大きさ2 mm以上のシワの数が3個以上。

[0072] <ポリエステル原料の調製>

ジメチルテレフタレート（DMT）および以下に記載の各グリコール成分を用いて、エステル交換を経て重縮合を行う公知の方法により、原料A～Hを得た。

原料A：ネオペンチルグリコール20モル%とジエチレングリコール10モル%とエチレングリコール65モル%とテレフタル酸とからなるポリエステル。 極限粘度0.71 dl/g せん断速度6080/S・250℃で測定した時の熔融粘度が160 Pa・S

原料B：ネオペンチルグリコール30モル%とジエチレングリコール9モル%とエチレングリコール61モル%とテレフタル酸とからなるポリエステル。

極限粘度0.71 dl/g せん断速度6080/S・250℃で測定した時の熔融粘度が160 Pa・S

原料C：ネオペンチルグリコール20モル%とジエチレングリコール15モル%とエチレングリコール65モル%とテレフタル酸とからなるポリエステル。 極限粘度0.71

dl/g せん断速度6080/S・250℃で測定した時の熔融粘度が140 Pa・S

原料D：ネオペンチルグリコール15モル%とジエチレングリコール10モル%とエチレングリコール75モル%とテレフタル酸とからなるポリエステル。 極限粘度0.71 dl/g せん断速度6080/S・250℃で測定した時の熔融粘度が160 Pa・S

原料E：ネオペンチルグリコール25モル%とジエチレングリコール6モル%とエチレングリコール69モル%とテレフタル酸とからなるポリエステル。

極限粘度0.71 dl/g せん断速度6080/S・250℃で測定した時の熔融粘度が190 Pa・S

原料F：ネオペンチルグリコール25モル%とジエチレングリコール10モル

%とエチレングリコール65モル%と テレフタル酸とからなるポリエステル。
。 極限粘度0.82 dl/g セン断速度6080/S・250℃で測定した時の溶融粘度が190 Pa・S

原料G：ネオペンチルグリコール25モル%とジエチレングリコール10モル%とエチレングリコール65モル%と テレフタル酸とからなるポリエステル。
。 極限粘度0.65 dl/g セン断速度6080/S・250℃で測定した時の溶融粘度が130 Pa・S

原料H：ネオペンチルグリコール20モル%とジエチレングリコール16モル%とエチレングリコール64モル%と テレフタル酸とからなるポリエステル。
。 極限粘度0.65 dl/g セン断速度6080/S・250℃で測定した時の溶融粘度が130 Pa・Sなお、上記ポリエステルの製造の際には、滑剤としてSiO₂（富士シリシア社製サイリシア266）をポリエステルに対して600 ppmの割合で添加した。

なお、表中のEGはエチレングリコール、DEGはジエチレングリコール、NPGはネオペンチルグリコールである。なお、各ポリエステルは、適宜チップ状にした。

[0073] 実施例、比較例で使用したポリエステル原料の組成、実施例、比較例におけるフィルムの樹脂組成と製造条件を、それぞれ表1、表2に示す。

[0074]

[表1]

	ジカルボン酸成分 (モル%)		多価アルコール成分 (モル%)			滑剤 添加量 (ppm)	T _g (°C)	極限 粘度 (dl/g)	溶融 粘度 (Pa·S)
	DMT		EG	DEG	NPG				
原料A	100		65	10	25	600	70	0.71	160
原料B	100		61	9	30	600	70	0.71	160
原料C	100		65	15	20	600	68	0.71	140
原料D	100		75	10	15	600	70	0.71	160
原料E	100		69	6	25	600	72	0.71	190
原料F	100		65	10	25	600	70	0.82	190
原料G	100		65	10	25	600	70	0.65	130
原料H	100		64	16	20	600	67	0.65	130

[0075]

[表2]

	使用 原料	押出機内 樹脂温度 (°C)	横延伸工程				熱処理 温度(°C)	リラックス 率(%)
			予備加熱 温度(°C)	延伸 温度(°C)	延伸 倍率	延伸 温度(°C)		
実施例1	A	250	90	73	5	74	5	5
実施例2	B	250	90	73	5	74	5	5
実施例3	C	250	90	73	5	74	5	5
実施例4	F	250	90	73	5	74	5	5
実施例5	F	270	90	73	5	74	5	5
実施例6	A	250	90	73	5	74	0	0
実施例7	A	250	90	73	5	80	5	5
実施例8	A	220	90	73	5	74	5	5
比較例1	D	250	90	73	5	74	5	5
比較例2	E	250	90	73	5	74	5	5
比較例3	G	250	90	73	5	74	5	5
比較例4	H	250	90	80	4	85	0	0
比較例5	C	290	90	73	5	74	5	5

[0076] 実施例1

原料Aを押出機に投入した。この樹脂を250℃で溶融させてTダイから押出し、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190μm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。未延伸フィルムの T_g は 70°C であった。得られた未延伸フィルムをテンターに導き、フィルムの表面温度が 90°C で予熱した後に、フィルムの表面温度が 73°C になるよう冷却しながら幅方向に5倍で延伸した。次にフィルムの表面温度が 74°C になるよう加熱しながら、幅方向に5%弛緩（リラックス）した。その後、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 $40\mu\text{m}$ の一軸延伸フィルムを所定の長さにわたって連続的に製造した。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。評価結果を表3に示す。エージング前後の物性変化が少なく、良好な結果であった。

[0077] 実施例2

原料Aを原料Bに変更した以外は実施例1と同様の方法で厚さ $40\mu\text{m}$ のフィルムを製造した。評価結果を表3に示す。実施例1同様に良好な結果であった。

[0078] 実施例3

原料Aを原料Cに変更した以外は実施例1と同様の方法で厚さ $40\mu\text{m}$ のフィルムを製造した。評価結果を表3に示す。実施例1同様に良好な結果であった。

[0079] 実施例4

原料Aを原料Fに変更した以外は実施例1と同様の方法で厚さ $40\mu\text{m}$ のフィルムを製造した。評価結果を表3に示す。実施例1同様に良好な結果であった。

[0080] 実施例5

実施例4で押出機の吐出温度を 250°C から 270°C に変更した以外は実施例4と同様の方法で厚さ $40\mu\text{m}$ のフィルムを製造した。評価結果を表3に示す。実施例4より極限粘度は低くなったが、実施例5同様に良好な結果であった。

[0081] 実施例6

実施例1で未延伸フィルムの厚みを $190\mu\text{m}$ から $200\mu\text{m}$ に変更した

。またテンター内の熱処理工程でのリラックス率を5%から0%に変更した以外は実施例1と同様の方法で厚さ40 μ mのフィルムを製造した。評価結果を表3に示す。実施例1より収縮率や収縮応力は高くなったが、実施例1同様に良好な結果であった。

[0082] 実施例7

実施例1でテンター内での延伸後の熱処理温度を74℃から80℃に変更した以外は実施例1と同様の方法で厚さ40 μ mのフィルムを製造した。評価結果を表3に示す。実施例1より収縮率や収縮応力は低くなったが、実施例1同様に良好な結果であった。

[0083] 実施例8

実施例1で押出機の吐出温度を250℃から220℃に変更した以外は実施例1と同様の方法で厚さ40 μ mのフィルムを製造した。評価結果を表3に示す。実施例1より極限粘度は高くなり、欠点の数が減少する良好な結果であった。

[0084] 比較例1

原料Aを原料Dに変更した以外は実施例1と同様の方法で厚さ40 μ mのフィルムを製造した。評価結果を表3に示す。実施例1に対して、70℃幅方向の収縮率が低く、収縮応力が高く、収縮仕上り性に劣る結果であった。

[0085] 比較例2

原料Aを原料Eに変更した以外は実施例1と同様の方法で厚さ40 μ mのフィルムを製造した。評価結果を表3に示す。実施例1に対して、エージング前の収縮仕上り性は良好であったが、エージング後の70℃幅方向の収縮率が低く（エージングによる低下が大きい）、収縮応力が高く、収縮仕上り性に劣る結果であった。

[0086] 比較例3

原料Aを原料Gに変更した以外は実施例1と同様の方法で厚さ40 μ mのフィルムを製造した。評価結果を表3に示す。実施例1に対して、収縮仕上

り性は同等であった。しかしエージング後の長手方向（非収縮方向）の引張破断伸度が低く、印刷作業時にフィルムの破袋や裂けが多い結果であった。

[0087] 比較例 4

原料 A を原料 H に変更し、厚さ $160\text{ }\mu\text{m}$ 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 20 m/min であった。未延伸フィルムの T_g は 67°C であった。得られた未延伸フィルムをテンターに導き、フィルムの表面温度が 90°C で予熱した後に、フィルムの表面温度が 80°C になるよう冷却しながら幅方向に 4 倍で延伸した。次にフィルムの表面温度が 85°C になるよう加熱した。その後、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 $40\text{ }\mu\text{m}$ の一軸延伸フィルムを所定の長さにわたって連続的に製造した。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。評価結果を表 3 に示す。収縮仕上り性は同等であった。しかしエージング後の長手方向（非収縮方向）の引張破断伸度が低く、印刷作業時にフィルムの破袋や裂けが多い結果であった。

[0088] 比較例 5

実施例 3 で押出機の吐出温度を 250°C から 290°C に変更した以外は実施例 3 と同様の方法で厚さ $40\text{ }\mu\text{m}$ のフィルムを製造した。評価結果を表 3 に示す。実施例 3 に対して、収縮仕上り性は同等であった。しかしフィルムの欠点数が増加し、印刷時の抜けが多い結果であった。

[0089]

[表3]

	エーシング前													大きな 1mm以上 欠点数 (個/10m ²)
	フタ 膜厚 (μ m)	収縮率(%)				引張 破断 伸び (%)	収縮 応力 (MPa)	長手 方向 厚み A(%)	幅 方向 厚み B(%)	フタ の収縮 歪み	フタ の収縮 不足	フタ のシワ		
		70℃ 長手 方向	70℃ 幅 方向	98℃ 長手 方向	98℃ 幅 方向									
実施例1	0.64	40	-3	33	2	71	610	4.4	5	5	○	○	0.3	
実施例2	0.64	40	-4	37	1	73	640	3.8	5	5	○	○	0.3	
実施例3	0.62	40	-4	34	1	71	670	2.9	6	5	○	○	0.7	
実施例4	0.74	40	-2	35	2	72	720	4.7	5	4	○	○	0.3	
実施例5	0.63	40	-3	32	2	70	590	4.2	5	5	○	○	1	
実施例6	0.64	40	-3	34	2	76	590	4.7	5	4	○	○	0.3	
実施例7	0.64	40	-3	26	2	64	450	3	5	5	○	○	0.3	
実施例8	0.69	40	-2	35	3	73	680	4.7	5	5	○	○	0	
比較例1	0.64	40	-1	24	6	61	600	8.2	4	4	×	○	0.3	
比較例2	0.65	40	0	29	4	70	660	5.6	4	4	○	○	0	
比較例3	0.58	40	-4	30	1	70	500	4	7	8	○	○	0.3	
比較例4	0.58	40	-5	30	-2	68	450	3	7	8	○	○	1	
比較例5	0.58	40	-5	30	-1	69	590	2.5	7	8	○	○	2	

	エーシング後													大きな 1mm以上 欠点数 (個/10m ²)
	収縮率(%)				引張 破断 伸び (%)	自然 収縮 率(%)	フタ の収縮 歪み	フタ の収縮 不足	フタ のシワ					
	70℃ 長手 方向	70℃ 幅 方向	98℃ 長手 方向	98℃ 幅 方向										
実施例1	-3	31	2	71	55	0.3	○	○	○	○	0	0	98℃ 幅 方向	
実施例2	-4	34	1	73	48	0.4	○	○	○	○	0	0	0	
実施例3	-4	33	1	71	85	0.1	○	○	○	○	0	0	0	
実施例4	-2	34	2	72	85	0.2	○	○	○	○	0	0	0	
実施例5	-3	30	2	70	45	0.3	○	○	○	○	0	0	0	
実施例6	-3	31	2	76	45	0.4	○	○	○	○	0	0	0	
実施例7	-3	25	2	64	45	0.2	○	○	○	○	0	0	0	
実施例8	-2	34	3	73	75	0.4	○	○	○	○	0	0	0	
比較例1	-1	23	6	61	60	0.2	×	×	×	×	0	0	0	
比較例2	0	15	4	70	40	0.6	×	×	×	×	0	0	0	
比較例3	-4	27	1	70	15	0.4	○	○	○	○	0	0	0	
比較例4	-5	29	-2	68	20	0.3	○	○	○	○	0	0	0	
比較例5	-5	30	-1	69	20	0.3	○	○	○	○	0	0	0	

産業上の利用可能性

[0090] 本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムは、高い熱収縮率を有しているにも関わらず、エージング後の熱収縮率収縮の低下が少なく、かつエージング後の非収縮方向の引張破断伸度が高いので、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

られて得られた容器等の包装体は美しい外観を有するものである。また、本発明の非晶性のフィルム用共重合ポリエステル原料は、該熱収縮性ポリエステル系フィルム製造用に好適に用いられるものである。

請求の範囲

- [請求項1] 以下の要件（１）～（４）を満足し、フィルム製造用に用いられることを特徴とする非晶性のフィルム用共重合ポリエステル原料。
- （１）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グリコール成分の合計量を１００ｍｏｌ％としたとき、ネオペンチルグリコールを１８ｍｏｌ％以上３０ｍｏｌ％以下含有している
- （２）全ポリエステル樹脂成分中においてグリコール成分の合計量１００ｍｏｌ％中にジエチレングリコール由来の構成ユニットを８ｍｏｌ％以上１６ｍｏｌ％以下含有している
- （３）原料の極限粘度が０．７０ｄｌ／ｇ以上０．８６ｄｌ／ｇ以下
- （４）原料をせん断速度６０８０／Ｓ、２５０℃で測定した時の熔融粘度が２００Ｐａ・Ｓ以下
- [請求項2] 厚さ４０μｍのフィルム状とした際に、フィルム１０平方メートル当りのフィルム長手方向、またはフィルム幅方向への大きさ１ｍｍ以上の欠点数が平均１．５個以下であることを特徴とする請求項１に記載のフィルム用共重合ポリエステル原料。
- [請求項3] 請求項１または２に記載の非晶性の共重合ポリエステル原料を含有すると共に、以下の要件（１）～（６）を満たす熱収縮性ポリエステルフィルム
- （１）９８℃の温水中にフィルムを１０秒間浸漬したときの温湯熱収縮率が、フィルム主収縮方向で６０％以上８５％以下
- （２）９８℃の温水中にフィルムを１０秒間浸漬したときの温湯熱収縮率が、フィルム主収縮方向に対して直交する方向で－５％以上１０％以下
- （３）７０℃の温水中にフィルムを１０秒間浸漬したときの温湯熱収縮率が、フィルム主収縮方向で２５％以上５０％以下
- （４）温度４０℃、相対湿度６５％の雰囲気下で６７２時間エージン

グした後の70℃の温水にフィルムを10秒間浸漬したときの温湯熱収縮率が、エージング前と比較して収縮率の差が0%以上5%以下

(5) 温度40℃、相対湿度65%の雰囲気下で672時間エージングした後の主収縮方向に対する直交方向の引張破断伸度が30%以上

(6) フィルムの極限粘度が0.60dl/g以上0.74dl/g以下

[請求項4] 熱収縮性ポリエステルフィルムを温度40℃、湿度65%で672時間エージングした後のフィルム主収縮方向の自然収縮率が0.1%以上0.6%以下であることを特徴とする請求項3に記載の熱収縮性ポリエステル系フィルム。

[請求項5] 90℃の熱風下で測定したフィルム主収縮方向の最大収縮応力が2MPa以上8MPa以下であることを特徴とする請求項3～4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] フィルムの長手方向及び幅方向の1m長で測定した平均厚みムラがいずれも20%以下であることを特徴とする請求項3～5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] 請求項3～6のいずれかに記載の熱収縮性ポリエステル系フィルムを用いた熱収縮性ラベル。

[請求項8] 請求項7に記載の熱収縮性ラベルで、包装対象物の少なくとも外周の一部を被覆して熱収縮させて形成されることを特徴とする包装体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/003924

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C08G63/183 (2006.01) i, C08J5/18 (2006.01) i, G09F3/04 (2006.01) i,
B65D25/20 (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)

Int.Cl. C08G63/183, C08J5/18, G09F3/04, B29C55/00-55/20, B32B27/36

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2018
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018

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.
P, X P, A	JP 2017-177677 A (TOYOBO CO., LTD.) 05 October 2017, claims, paragraphs [0045], [0046], [0055], [0067], [0084]-[0087] & WO 2017/170495 A1	1, 2 3-8
A	JP 2004-175937 A (TOYOBO CO., LTD.) 24 June 2004 (Family: none)	1-8
A	JP 2007-83734 A (TOYOBO CO., LTD.) 05 April 2007 (Family: none)	1-8



Further documents are listed in the continuation of Box C.



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
23 April 2018 (23.04.2018)

Date of mailing of the international search report
01 May 2018 (01.05.2018)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/003924

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2007-196679 A (TOYOBO CO., LTD.) 09 August 2007 (Family: none)	1-8
A	JP 2007-152943 A (TOYOBO CO., LTD.) 21 June 2007 (Family: none)	1-8
A	JP 64-4326 A (TOYOBO CO., LTD.) 09 January 1989 & US 4996291 A & EP 271928 A2 & EP 751183 A2 & DE 3752051 T2 & DE 3752365 T2 & KR 10-1992-0007711 B1	1-8
A	JP 2007-79280 A (TOYOBO CO., LTD.) 29 March 2007 (Family: none)	1-8
A	WO 2008/117842 A1 (TORAY INDUSTRIES, INC.) 02 October 2008 (Family: none)	1-8
A	JP 2004-58383 A (MITSUBISHI PLASTICS, INC.) 26 February 2004 (Family: none)	1-8
A	WO 2016/083521 A1 (CRYOVAC, INC.) 02 June 2016 & US 2017/0321024 A1 & CA 2968014 A & CN 107108921 A	1-8

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C08G63/183(2006.01)i, C08J5/18(2006.01)i, G09F3/04(2006.01)i, B65D25/20(2006.01)n

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. C08G63/183, C08J5/18, G09F3/04, B29C55/00-55/20, B32B27/36

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

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018年

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）

C. 関連すると認められる文献

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 請求項の番号
P, X P, A	JP 2017-177677 A（東洋紡株式会社）2017.10.05, 特許請求の範囲, [0045], [0046], [0055], [0067], [0084]-[0087] & WO 2017/170495 A1	1, 2 3-8
A	JP 2004-175937 A（東洋紡績株式会社）2004.06.24 （ファミリーなし）	1-8
A	JP 2007-83734 A（東洋紡績株式会社）2007.04.05 （ファミリーなし）	1-8

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「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

「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

「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）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「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

「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

「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

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

23.04.2018

国際調査報告の発送日

01.05.2018

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

特許庁審査官（権限のある職員）

内田 靖恵

4 J

9553

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

C (続き) . 関連すると認められる文献

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 請求項の番号
A	JP 2007-196679 A (東洋紡績株式会社) 2007. 08. 09 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2007-152943 A (東洋紡績株式会社) 2007. 06. 21 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 64-4326 A (東洋紡績株式会社) 1989. 01. 09 & US 4996291 A & EP 271928 A2 & EP 751183 A2 & DE 3752051 T2 & DE 3752365 T2 & KR 10-1992-0007711 B1	1-8
A	JP 2007-79280 A (東洋紡績株式会社) 2007. 03. 29 (ファミリーなし)	1-8
A	WO 2008/117842 A1 (東レ株式会社) 2008. 10. 02 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2004-58383 A (三菱樹脂株式会社) 2004. 02. 26 (ファミリーなし)	1-8
A	WO 2016/083521 A1 (CRYOVAC, INC.) 2016. 06. 02 & US 2017/0321024 A1 & CA 2968014 A & CN 107108921 A	1-8