

(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



(10) 国際公開番号

WO 2010/143318 A1

(43) 国際公開日

2010年12月16日(16.12.2010)

PCT

- (51) 国際特許分類:
B32B 27/36 (2006.01) C08J 9/00 (2006.01)
B29C 55/14 (2006.01) C08L 67/02 (2006.01)
B32B 5/18 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2009/064827
- (22) 国際出願日: 2009年8月26日(26.08.2009)
- (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 2009-140834 2009年6月12日(12.06.2009) JP
特願 2009-191788 2009年8月21日(21.08.2009) JP
特願 2009-191789 2009年8月21日(21.08.2009) JP
- (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 KAI SHA) [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; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 山本 茂知(YAMAMOTO Shigetomo) [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). 春田 雅幸(HARUTA Masayuki) [JP/JP]; 〒9148550 福井県敦賀市東洋町10番24号 東洋紡績株式会社 内

Fukui (JP). 向山 幸伸(MUKOYAMA Yukinobu) [JP/JP]; 〒9148550 福井県敦賀市東洋町10番24号 東洋紡績株式会社内 Fukui (JP). 岩崎 正一(IWASAKI Masakazu) [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).

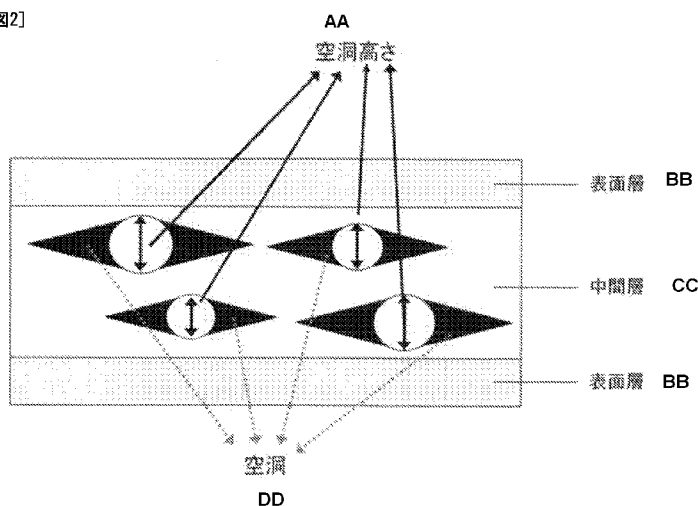
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, 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, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

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

(54) 発明の名称: 空洞含有熱収縮性ポリエステル系フィルム及びその製造方法

[図2]



- AA HEIGHT OF VOID
- BB SURFACE LAYER
- CC INTERLAYER
- DD VOID

(57) Abstract: A heat-shrinkable polyester film having voids is provided which is composed of at least two layers, at least one of which is a polyester resin layer containing a polycycloolefin resin and having voids. The film has an apparent specific gravity less than 1.00 and has specific thermal contraction properties and specific mechanical properties. Alternatively, the film imparts specific suitability for opening along a perforation. Also provided is a process for producing the heat-shrinkable polyester film having voids.

(57) 要約: 環状ポリオレフィン系樹脂を含有して空洞を有するポリエステル系樹脂層を少なくとも1層とし、少なくとも2層からなる空洞含有熱収縮性ポリエステル系フィルムであって、見かけ比重が1.00未満であり、特定の熱収縮特性と機械的特性を有する空洞含有熱収縮性熱収縮性ポリエステル系フィルム、または、特定のミシン目開封性を与える空洞含有熱収縮性熱収縮性ポリエステル系フィルム。及び、前記のような空洞含有熱収縮性熱収縮性ポリエステル系フィルムの製造方法。

WO 2010/143318 A1

添付公開書類:

- 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：

空洞含有熱収縮性ポリエステル系フィルム及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、空洞含有熱収縮性ポリエステル系フィルムに関し、特に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。さらに詳しくは、ペットボトルのラベル用であって、ラベルをペットボトルから剥がす際にラベルをマシン目に沿ってうまく引き裂くことが容易であり、ラベルをペットボトルから剥がした際に水分離が容易であり、製膜機械の流れ方向（フィルムの長手方向であり主収縮方向と直行する方向）の機械的強度不足起因の印刷加工トラブルが発生しにくく、収縮仕上がり性が良好な空洞含有熱収縮性ポリエステル系フィルムに関する。

背景技術

[0002] 熱収縮性フィルム、特にボトル胴部のラベル用の熱収縮性フィルムとしては、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン等からなるフィルムが主として用いられている。しかし、ポリ塩化ビニルについては、近年、廃棄時に焼却する際の塩素系ガス発生が問題となり、ポリスチレンについては、印刷が困難である等の問題があり、これらの問題の少ないポリエステル系の熱収縮性フィルムが注目を集めている。しかし、従来の熱収縮性ポリエステルフィルムは、主収縮方向と直交する長手方向については、ほとんど延伸されていないため、ラベルとしてペットボトル等に収縮させて被覆させた場合に、ラベルをマシン目に沿ってうまく引き裂くことができない（すなわち、マシン目開封性が悪い）、という不具合がある。また、ポリエステル系フィルムは比重が約1.4程度あり、ラベルとして使用した際に、水中でのボトルとの比重分離がしにくいという問題があった。

[0003] それゆえ、熱収縮性ポリエステルフィルムのマシン目開封性を向上させるべく、また、熱収縮性ポリエステルフィルムの見かけ比重を1.00未満に

するべく空洞含有熱収縮性ポリエステル系フィルムが研究されてきた。熱収縮性ポリエステルフィルムの主原料中に非相溶な熱可塑性樹脂を混合する方法（特許文献1）が提案されている。

[0004] 特許文献1：特開2002-366312号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 上記特許文献1に記載される熱収縮性ポリエステルフィルムの主原料中にポリエステルに非相溶な熱可塑性樹脂を混合する方法によれば、主原料中にポリエステルに非相溶な熱可塑性樹脂を混合することで空洞含有熱収縮性ポリエステル系フィルムをつくることができ、ポリエステルに非相溶な熱可塑性樹脂の比率を上げることで見掛け比重を1.00未満にすることが可能である。

[0006] しかしながら、一般的な熱収縮性ポリエステル系フィルムの製造方法である、幅方向への一軸延伸では、見掛け比重1.00未満まで空洞を作るべく高い延伸倍率で一軸延伸することになり、フィルムの空洞含有率が高くなるものの、製膜機械流れ方向（フィルム長手方向）のフィルムの機械的強度が低下することで、印刷加工時に機械流れ方向にフィルムを張る張力に耐えられず、破断等が発生する問題を生じる場合がある。また、幅方向への一軸延伸では、生産性にも限界が生じ、効率的に熱収縮ポリエステルフィルムを製造することができない。

[0007] また、上記特許文献1の如き熱収縮性ポリエステルフィルムの主原料中に非相溶な熱可塑性樹脂を混合する方法によれば、熱収縮性ポリエステルフィルムの主原料中に非相溶な熱可塑性樹脂を少量添加すれば、熱収縮性ポリエステルフィルムのミシン目開封性がある程度向上するものの、一般的な熱収縮性ポリエステル系フィルムの製造方法である、幅方向への一軸延伸では、必ずしもミシン目開封性が十分な熱収縮性ポリエステルフィルムが得られているとは言い難い。一方、熱収縮性ポリエステルフィルムの主原料中に非相溶な熱可塑性樹脂を多量に添加することも考えられるが、熱収縮性ポリエ

テルフィルムのミシン目開封性が向上するものの、空洞含有層の著しい機械的強度低下により、実用性に乏しいフィルムとなってしまふ。

[0008] また、得られたフィルムは、ミシン目開封性向上のため、熱収縮性ポリエステルフィルムの主原料中にポリエステル系樹脂と非相溶な熱可塑性樹脂を混合した空洞含有層のみの構成であり、ペットボトル等のラベルとして使用するべくフィルム同士を溶剤接着する際に、十分な強度を発現させにくいという問題もある。

[0009] 本発明の目的は、上記従来の空洞含有熱収縮性ポリエステル系フィルムが有する課題を解消し、見掛け比重が水より小さく、長手方向の機械的強度不足起因の印刷加工トラブルが発生しにくく、生産性を向上させた空洞含有熱収縮性ポリエステル系フィルムを提供することにある。また、ミシン目開封性、フィルムの機械的強度が良好で、ラベル作成時のフィルム同士の溶剤接着強度も良好である空洞含有熱収縮性ポリエステル系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] 本発明者らは上記課題を解決するため、鋭意検討した結果、本発明を完成するに至った。即ち本発明は以下の構成よりなる。

1. 環状ポリオレフィン系樹脂を含有して空洞を有するポリエステル系樹脂層を少なくとも1層とし、少なくとも2層からなる空洞含有熱収縮性ポリエステル系フィルムであつて、下記要件(1)～(3)を満たすことを特徴とする空洞含有熱収縮性熱収縮性ポリエステル系フィルム。

(1) 処理温度90℃・処理時間10秒の温水処理による主収縮方向の熱収縮率が40%以上80%以下であること

(2) 見かけ比重が1.00未満であること

(3) 30℃で85%RHの雰囲気中で672時間エージング後、引っ張り試験機を用いてチャック間距離を100mmとし、長手方向に引張試験を10回繰り返し、5%引張時まで破断する回数である初期破断回数が4回以下であること

2. 環状ポリオレフィン系樹脂を含有して空洞を有するポリエステル系樹脂層を少なくとも1層とし、空洞を含有しない層を空洞含有層に積層した空洞含有熱収縮性ポリエステル系フィルムであって、下記要件(1)～(4)を満たすことを特徴とする空洞含有熱収縮性熱収縮性ポリエステル系フィルム。

(1) 処理温度90℃・処理時間10秒の温水処理による主収縮方向の熱収縮率が40%以上80%以下であること

(2) 主収縮方向に10%収縮させた後に主収縮方向と直交する方向の引裂伝播抵抗が100mN以上500mN以下又は/及び直角引裂強度が100N/mm以上300N/mm以下であること

(3) 溶剤接着強度が、4N/15mm幅以上10N/15mm幅以下であること

(4) フィルムの見かけ比重が1.00未満であること

3. 任意の位置で幅方向に切断した断面における空洞の高さ平均値が2.0μm以上であることと特徴とする上記第1又は第2に記載の空洞含有熱収縮性熱収縮性ポリエステル系フィルム。

4. 80℃・処理時間10秒の温水処理による主収縮方向と直交する方向の熱収縮率が-2%以上4%以下であることを特徴とする上記第1又は第2に記載の空洞含有熱収縮性ポリエステル系フィルム。

5. 90℃熱風中における熱収縮応力の最大値が10MPa以下であることを特徴とする上記第1又は第2に記載の空洞含有熱収縮性ポリエステル系フィルム。

6. フィルム重量全体に対し、必須成分の環状ポリオレフィン系樹脂の含有量が、5～20質量%であり、フィルム重量全体に対し、ポリエステル系樹脂に非相溶な樹脂の合計含有量が10～20質量%であることを特徴とする上記第1又は第2に記載の空洞含有熱収縮性ポリエステル系フィルム。

7. 酸化チタンを含有する層を少なくとも1層有することを特徴とする上記第1又は第2に記載の空洞含有熱収縮性ポリエステル系フィルム。

8. 溶剤接着強度が、 $2\text{ N} / 15\text{ mm}$ 幅以上 $10\text{ N} / 15\text{ mm}$ 幅以下であることを特徴とする上記第1又は第2に記載の空洞含有熱収縮性ポリエステル系フィルム。

9. 環状ポリオレフィン系樹脂を含有して空洞を有するポリエステル系樹脂層を少なくとも1層とし、少なくとも2層からなる空洞含有熱収縮性ポリエステル系フィルムの製造方法であって、下記(a)～(e)の工程を含むことを特徴とする空洞含有熱収縮性ポリエステル系フィルムの製造方法。

(a) 未延伸フィルムを、 75°C 以上 100°C 以下の温度で長手方向に1.1倍以上1.8倍以下の倍率で延伸する縦延伸工程

(b) 縦延伸後のフィルムを、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 110°C 以上 150°C 以下の温度で5秒以上30秒以下の時間に亘って熱処理する中間熱処理工程

(c) 中間熱処理後のフィルムを、表面温度が 70°C 以上 90°C 以下の温度となるまで積極的に冷却する積極冷却工程

(d) 積極冷却後のフィルムを、 65°C 以上 85°C 以下の温度で幅方向に3.5倍以上5.0倍以下の倍率で延伸する横延伸工程

(e) 横延伸後のフィルムを、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 80°C 以上 100°C 以下の温度で5秒以上30秒以下の時間に亘って熱処理する最終熱処理工程

10. 下記(f)の工程を含むことを特徴とする上記第9に記載の空洞含有熱収縮性ポリエステル系フィルムの製造方法。

(f) 未延伸フィルムを得る際のダイス内ポリマ一流のせん断速度が 100 s^{-1} 以上、ドラフト比が1.2以上の条件下で熔融樹脂を吐出する押出工程

発明の効果

[0011] 本発明によれば、高さの大きな空洞をフィルム内に含有させることができ、比重を1.00未満とすることができるとともに、高さの大きな空洞を含有していながらも、機械流れ方向の強度が大きく、印刷時に受けるフィルム長手方向の張力に対して破断問題の極めて少ない丈夫な空洞含有熱収縮性ポ

リエステル系フィルムの提供が可能となる。

[0012] また、本発明の空洞含有熱収縮性ポリエステル系フィルムは、主収縮方向である幅方向への収縮性を高く保ちながらもその熱収縮応力が低く、ラベルに加工した際の収縮仕上がり性が良好である。また、未延伸フィルムを得る際にダイス内ポリマー流のせん断速度とドラフト比が大きい生産条件では、従来はポリエステル系樹脂とポリエステルに非相溶な樹脂の分散径（空洞の高さに関係）が小さくなり、延伸時の高さの大きな空洞を形成し難かったが、本発明では、未延伸フィルム内のポリエステルに非相溶な樹脂の分散径が小さくならないよう、高粘度、高剛性の環状ポリオレフィン系樹脂を使用することで、ダイス内ポリマー流のせん断速度とドラフト比が大きい生産条件下においても効率的に高さが大きな空洞を作ることができ、容易に見掛け比重を1.00未満とすることが可能である。従って、ラベルとして使用した後にはペットボトルとの水比重分離が容易である。

[0013] また、本発明によれば、高さの大きな空洞をフィルム内に含有させることができ、この空洞含有層の存在により、優れたミシン目開封性を発現可能とし、さらに、空洞含有層に空洞を含まない溶剤接着層を積層することで優れた溶剤接着性、機械的強度を有する。

[0014] 本発明の空洞含有熱収縮性ポリエステル系フィルムは、印刷や加工を施さなくても光線カット性を有し（もちろん、印刷や加工を施せば、更に光線カット性を高めることが可能である）、さらに優れた溶剤接着性を有するため、ペットボトル等のラベルをはじめとする各種被覆ラベル等の用途に好適に用いることができる。

図面の簡単な説明

[0015] [図1]熱収縮応力を測定するための試料の模式図である。

[図2]空洞の高さの測定場所を示すためのフィルム断面の一例（2種3層構造フィルムの例）の模式図である。

[図3]引張試験による初期破断回数を測定するための試料の模式図である。

[図4]直角引裂強度を測定するための試料の模式図である。

発明を実施するための形態

[0016] 以下に本発明の実施の形態を具体的に説明する。

本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムは、ジカルボン酸成分と多価グリコール成分とで構成されるポリエステルの、押出機から熔融押し出し、導電性冷却ロール（キャストイングロールなど）で冷却してフィルム化することでその未延伸フィルムを得ることができる。

[0017] なお前記押し出しに際しては、必要な熱収縮特性をフィルムに与えるため、共重合ポリエステルの単独で押し出すか、又は複数のポリエステル（共重合ポリエステル、ホモポリエステルなど）を混合して押し出すことが好ましい。つまり、前記フィルムは、ベースユニット（ポリエチレンテレフタレートなどの結晶性ユニット）と、前記ベースユニットを構成する多価グリコール成分（エチレングリコール成分など）とは異なる非晶性をフィルムに与える第2のアルコール成分を含有している。前記ベースユニットを構成する主たる酸成分としてはテレフタル酸が好ましく、主たるジオール成分としてエチレングリコールが好ましい。なお、本発明の酸成分、ジオール成分の含有率は、2種以上のポリエステルポリマーを混合して使用する場合、ポリエステル全体の酸成分、ジオール成分に対する含有率で表す。混合後にエステル交換がなされているかどうかにはかかわらない。

[0018] エチレングリコール以外の第2のアルコール成分を含有するポリエステル系フィルムを延伸すると、熱収縮性ポリエステル系フィルムを容易に得ることができる。

[0019] 前記の非晶性を付与する第2のアルコール成分は、ジオール成分および三価以上のアルコール成分が使用できる。ジオール成分には、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、2, 2-ジエチル-1, 3-プロパンジオール、1, 6-ヘキサジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、2-メチル-1, 5-ペンタンジオール、1, 9-ノナンジオール、1, 10-デカンジオールなどのアルキレングリコール；1, 4-シクロヘキサジメタノールなどの環状アルコール；ジエチ

レングリコール、トリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリオキシテトラメチレングリコール、ビスフェノール化合物又はその誘導体のアルキレンオキサイド付加物などのエーテルグリコール類；ダイマージオールなどが含まれる。三価以上のアルコールには、トリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリスリトールなどが含まれる。

[0020] 全ポリステル樹脂中における多価アルコール成分 100 モル%中の非晶質成分となりうる 1 種以上のモノマー成分の合計が 14 モル%以上であることが好ましく、16 モル%以上であることがより好ましく、特に 18 モル%以上であることが好ましい。ここで非晶質成分となりうるモノマーとは、上記の第 2 のアルコール成分の中で、例えばネオペンチルグリコールや 1, 4-シクロヘキサジメタノールなどが挙げられる。

[0021] 上記ポリエステルは、いずれも従来の方法により重合して製造され得る。例えば、ジカルボン酸とジオールとを直接反応させる直接エステル化法、ジカルボン酸ジメチルエステルとジオールとを反応させるエステル交換法などを用いて、ポリエステルが得られる。重合は、回分式および連続式のいずれの方法で行われてもよい。

[0022] また、収縮仕上がり性が特に優れた熱収縮性ポリエステル系フィルムとすると共に、高い熱収縮率でありながら収縮仕上がり性を向上させるためには、前記のように全ポリステル樹脂中における多価アルコール成分 100 モル%中、ネオペンチルグリコールまたはシクロヘキサジメタノール成分量が 14 モル%以上であることが好ましく、16 モル%以上であることがより好ましく、特に 18 モル%以上であることが好ましい。該成分の上限は特に限定されるものではないが、該成分の量が多すぎると過度に熱収縮率が高くなり過ぎたり、フィルムの耐破断性を悪化させる場合があるので、40 モル%以下であることが好ましく、35 モル%以下がより好ましく、30 モル%以下であることが特に好ましい。

[0023] 収縮仕上がり性を満足させるためには、ポリエステルエラストマー含有量が 3 質量%以上とすることも好ましい。ここでポリエステルエラストマーとは

、例えば高融点結晶性ポリエステルセグメント（ T_m 200°C以上）と分子量400以上好ましくは400～800の低融点軟質重合体セグメント（ T_m 80°C以下）からなるポリエステル系ブロック共重合体であり、ポリ-ε-カプロラクトン等のポリラクトンを低融点軟質重合体セグメントに用いたポリエステル系エラストマーが挙げられる。また、ポリエステルエラストマーを上記範囲とし、後述の好ましい製造方法や条件と組み合わせることで主収縮方向と直交する方向の収縮率を適正の小さい範囲にすることが可能である。

[0024] 炭素数8個以上の脂肪族直鎖ジオール（例えばオクタンジオール等）、又は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）は、あまり含有させないことが好ましい。これらのジオール、又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、主収縮方向の熱収縮特性が小さくなる傾向がある。

[0025] また、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は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、存在しやすいが、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] 本発明において、フィルムの全光線透過率を特定の小さい範囲に調節して、フィルムに光線カット性を付与するためには、例えば、フィルム中に、無機粒子、有機粒子等の粒子をフィルム質量に対して0.1～20質量%、好ましくは1～15質量%含有させることが好適である。該粒子の含有量が0.1質量%未満の場合は、例えば十分な光線カット性を得ることが困難となりやすく好ましくない。一方20質量%を超えると、フィルム強度が低下して製膜が困難になりやすく好ましくない。

[0027] 該粒子は、ポリエステル重合前に添加しても良いが、通常は、ポリエステル重合後に添加される。添加される無機粒子としては、例えば、カオリン、

クレー、炭酸カルシウム

、酸化ケイ素、テフタル酸カルシウム、酸化アルミニウム、酸化チタン、リン酸カルシウム、カーボンブラック等の公知の不活性粒子、ポリエステル樹脂の溶融製膜に際して不溶な高融点有機化合物、架橋ポリマー及びポリエステル合成時に使用する金属化合物触媒、例えばアルカリ金属化合物、アルカリ土類金属化合物などによってポリエステル製造時に、ポリマー内部に形成される内部粒子であることができる。これらのうち、酸化チタン粒子が光線カット性を効率的に付与する観点から好ましい。

- [0028] フィルム中に含まれる前記粒子の平均粒径は、 $0.001 \sim 3.5 \mu\text{m}$ の範囲である。ここで、粒子の平均粒径は、コールターカウンター法により、測定したものである。該粒子の平均粒径は、好ましくは $0.001 \mu\text{m}$ 以上 $3.5 \mu\text{m}$ 以下であり、より好ましくは $0.005 \mu\text{m}$ 以上 $3.0 \mu\text{m}$ 以下である。該粒子の平均粒径が $0.001 \mu\text{m}$ 未満であると、例えば、光線カット性を得ることが困難となりやすいので好ましくない。該粒子の平均粒径が $3.5 \mu\text{m}$ を超えると、フィルム表面の平滑性に劣り印刷抜けなどの不具合が起こり易く好ましくない。アナターゼ形の平均粒径は一般的に $2.0 \mu\text{m}$ 以下であり、ルチル形の平均粒径は $2.0 \mu\text{m}$ 以上である。可視光線を隠蔽するためには $2.0 \sim 3.0 \mu\text{m}$ の平均粒径が一番効率良く、アナターゼ形よりもルチル形の酸化チタンの方が一般的には隠蔽性が高い。

- [0029] 酸化チタン粒子には、アナターゼ形とルチル形の結晶形に分類される。両者ともプラスチックの練り込み用途に使用されている。アナターゼ形は直射日光等による黄変や樹脂の劣化を引き起こし易く、屋外に使用する場合は酸化チタンの表面に特殊な処理（アルミナ、シリカ、有機等）を施したり、ルチル形を選択する場合が多い。

- [0030] 本発明において、フィルムの空洞含有層の見かけ比重を 0.6 程度に抑制し、フィルム全体の見掛け比重を 1.00 未満とするためには、例えば、内部に微細な空洞を含有させることが好ましい。好ましい方法としてはポリエ

ステル中に非相溶の熱可塑性樹脂を混合し少なくとも1軸方向に延伸することにより、空洞を得ることである。ただし、ダイス内ポリマ一流のせん断速度とドラフト比が大きい生産条件では、ポリエステルと非相溶な樹脂の熔融粘度、硬度が低いと、押出成形時に分散径が小さくなり、その後の延伸工程でフィルム内部の空洞の形成量が不十分となる。よって、ダイス内ポリマ一流のせん断速度とドラフト比が大きい生産条件では、ポリエステル中に非相溶の熱可塑性樹脂は熔融粘度、硬度が高いことが好ましい。本発明者らが実験した結果、ポリエステルに非相溶の熱可塑性樹脂として一番好適なのは、環状ポリオレフィンであることがわかった。環状ポリオレフィンは、樹脂中の環状オレフィン含有量を上げることにより高粘度、高硬度な樹脂となる。それ以外のポリエステルに非相溶性な樹脂としては、具体的には、ポリオレフィン系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリアクリル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリスルホン系樹脂、セルロース系樹脂などがあげられ、環状オレフィンと併用することも可能である。その中でも、ポリスチレン系樹脂は単体では熔融粘度が低く、好ましいとは言えないが、環状ポリオレフィンとの相溶性が良く、環状ポリオレフィンと併用することで熔融粘度が高くなり好ましくなる。

[0031] ポリエステルに非相溶の樹脂の含有量は、フィルム換算で10～20質量%以下の範囲であることが好適である。非相溶の樹脂が10質量%未満では、例えばフィルム内部の空洞の形成量が少なくなり見掛け比重を下げる効果が不十分となりやすく好ましくない。非相溶の樹脂が20質量%を超えると、例えば押出工程での混練が不均一となりやすく安定したフィルムを得ることが困難となり好ましくない。

[0032] 環状ポリオレフィンとは、具体的には、(1)環状オレフィンの開環共重合体を必要に応じ水素添加した重合体、(2)環状オレフィンの付加(共)重合体、(3)環状オレフィンとエチレン、プロピレン等 α -オレフィンとのランダム共重合体を含む熱可塑性樹脂を指し、その他に、前記(1)～(3)を不飽和カルボン酸やその誘導体へ変性したグラフト変性体等が含ま

れる。

- [0033] かかる環状ポリオレフィンとしては、具体的には、ノルボルネンを主構造とするもの、およびその誘導体や、テトラシクロドデセン（テトラシクロー3ードデセン）を主構造とするもの、および誘導体等を挙げることができる。また、ノルボルネンの誘導体としては、ビスクロヘプトー2-エン（2-ノルボルネン）およびその誘導体、6-メチルノルボルネン、6-エチルノルボルネン、5-プロピルノルボルネン、6-n-ブチルノルボルネン、1-メチルノルボルネン、7-メチルノルボルネン、5, 6-ジメチルノルボルネン、5-フェニルノルボルネン、ベンジルノルボルネン等を挙げることができる。なお、ノルボルネン系樹脂としては、ポリプラスチックス（株）製 TOPAS（登録商標）等を好適に用いることができる。一方、テトラシクロドデセンの誘導体としては、8-メチルテトラシクロー3ードデセン、8-エチルテトラシクロー3ードデセン、5, 10-ジメチルテトラシクロー3ードデセン等を挙げることができる。なお、テトラシクロドデセン系樹脂としては、三井化学（株）製 APEL（登録商標）、JSR（株）製 ARTON（登録商標）や、日本ゼオン（株）製 ZEONOR（登録商標）、ZEONEX（登録商標）等を好適に用いることができる。
- [0034] 環状ポリオレフィン樹脂は通常-20~400℃のガラス転移温度を有するが、本発明で好適に使用される環状ポリオレフィン樹脂は100~230℃であることが好ましく、より好ましくは150~200℃である。ガラス転移温度が100℃未満の場合、未延伸フィルム延伸時の温度よりT_gが低くなる可能性があり、フィルム延伸時に発泡し難くなり好ましくない。またT_gが230℃より高いとポリマーの押出機内での均一混合が困難となり、フィルムの特性が不均一となるため好ましくない。
- [0035] 環状ポリオレフィン系樹脂は、フィルム全体質量に対して、5~20質量%含有していることが好ましい。即ち、上記のようにポリエステル系樹脂に非相溶な樹脂全体の重量はフィルム全体の重量の10~20質量%であることが好ましいものであり、この意味するところは、環状ポリオレフィン樹脂

はフィルム全体質量に対して5～20質量%の割合で含まれていることが好ましく、後述のポリスチレン系樹脂等の他のポリエステル系樹脂に非相溶な樹脂がフィルム全体質量に対して15質量%以下含まれていても構わない、ことを意味している。但し、環状ポリオレフィン系樹脂を含むポリエステル系樹脂に非相溶な樹脂のトータル含有量は20質量%以下であることが好ましい、ということであり、環状ポリオレフィン系樹脂の含有量がフィルム全体質量に対して10質量%以上であれば、環状ポリオレフィン系樹脂以外のポリエステル系樹脂に非相溶な樹脂は、含まれていなくても構わないということである。繰返しになるが、ポリエステル系樹脂に非相溶な樹脂全体の重量はフィルム全体の重量の10質量%以上含有させるのは、フィルムの比重を確実に1.00未満に調節するためである。

[0036] ポリスチレン系樹脂とは、具体的には、ポリスチレン構造を基本構成要素として含む熱可塑性樹脂を指し、アタクティックポリスチレン、シンジオタクティックポリスチレン、アイソタクティックポリスチレン等のホモポリマーのほか、その他の成分をグラフトあるいはブロック共重合した改質樹脂、例えば耐衝撃性ポリスチレン樹脂や変性ポリフェニレンエーテル樹脂等、更にはこれらのポリスチレン系樹脂と相溶性を有する熱可塑性樹脂、例えばポリフェニレンエーテルとの混合物を含む。

[0037] 前記ポリエステルと非相溶の樹脂を混合してなる重合体混合物の調整にあたっては、例えば、各樹脂のチップを混合し押出機内で熔融混練して押出してもよいし、予め混練機によって両樹脂を混練したものを更に押出機より熔融押出ししてもよい。また、ポリエステルの重合工程において環状ポリオレフィン樹脂を添加し、攪拌分散して得たチップを熔融押出しても構わない。

[0038] 本発明におけるフィルムは内部に多数の空洞を含有する層Bの他に、実質的に空洞を含まない層Aを設けることが好ましい。この構成にするためには異なる原料をA、Bそれぞれ異なる押出機に投入、熔融し、T-ダイの前またはダイ内部にて熔融状態で貼り合わせ、導電性冷却ロール（キャストイングロールなど）で冷却してフィルム化する（未延伸フィルム）。

- [0039] 延伸は2軸延伸であることが好ましい。幅方向への1軸延伸のみでは、フィルムの見掛け比重が1.00未満となると、長手方向への機械的強度が低くなり、印刷等の加工トラブル発生原因となる。よって、フィルムの見掛け比重が1.00未満であり、かつ長手方向への機械的強度を保持するためには、長手方向、幅方向両方の延伸が好ましい。また、本発明におけるフィルムは内部に多数の空洞を含有するB層を中間層とし、両表面層に空洞のないA層を設けることが特に好ましい。このとき、原料としてA層には非相溶の樹脂を含有させないことが好ましい。こうすることによりA層における空洞がなく、好ましくないカールを防ぐことができ、フィルム表面が平滑になりやすいことから、印刷性の向上と印刷後の強度を保持できるフィルムとなる。また、空洞が存在しないため、フィルムの腰が弱くならず装着性に優れたフィルムとなる。また、空洞の形成により収縮率を低減する作用があるので、空洞のない層を設けることにより高い熱収縮率を付与することができる。
- [0040] さらに、必要に応じて、安定剤、着色剤、酸化防止剤、消泡剤、静電防止剤、紫外線吸収剤等の添加剤を含有させてもよい。また、フィルムの白色度を向上させるために蛍光増白剤を添加しても良い。
- [0041] 重合触媒としては、慣用の種々の触媒が使用でき、例えば、アルミニウム系触媒、チタン系触媒、アンチモン系触媒、ゲルマニウム系触媒、スズ系触媒、コバルト系触媒、マンガン系触媒など、好ましくはチタン系触媒（チタニウムテトラブトキシドなど）、アンチモン系触媒（三酸化アンチモンなど）、ゲルマニウム系触媒（二酸化ゲルマニウムなど）、コバルト系触媒（酢酸コバルトなど）などが挙げられる。
- [0042] 本発明の空洞含有熱収縮性ポリエステル系フィルムは、90℃の温水中で無荷重状態で10秒間処理して収縮前後の長さから、熱収縮率＝ $\left(\frac{\text{収縮前の長さ}-\text{収縮後の長さ}}{\text{収縮前の長さ}}\right) \times 100$ （％）の式で算出したフィルムの幅方向の熱収縮率が、40％以上80％以下であることが好ましい。下限値について、より好ましくは55％以上であり、更に好ましくは60％以上である。上限値についてより好ましくは75％以下であり、更に好ま

しくは70%以下である。

[0043] 90°Cにおける幅方向の温湯熱収縮率が40%未満の場合は、瓶の細い部分で、ラベルの収縮不足が発生し好ましくない。一方、80%を超える場合は収縮率が大きいため、例えば収縮処理時にラベルの飛び上がりが発生する等の不具合が生じ易くなり好ましくない。尚、90°Cの温度を採用する理由は、スチームトンネルなどでラベルの装着処理をする場合を想定して、フィルムに最大どれだけの熱収縮ポテンシャルがあるかを顧客から問合せを受けた場合に、水の沸点100°Cに比較的近い温度で評価することが多いからである。

[0044] また、本発明の空洞含有熱収縮性ポリエステル系フィルムは、80°C、10秒処理における長手方向の熱収縮率が、-2%以上4%以下であることが好ましい。下限値はより好ましくは-1.5%以上であり、更に好ましくは-1%以上である。上限値は更に好ましくは3%以下であり、更に好ましくは2%以下である。

[0045] 80°Cにおける長手方向の温湯熱収縮率が-2%未満であると（すなわち、熱処理により2%を超えて伸長すると）、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難いので好ましくない。一方、4%を超える場合はラベルとして用いた場合に熱処理時に収縮に歪みが生じ易くなるので好ましくない。80°Cの温度を採用する理由は、実際のスチームトンネルで処理をする場合の実際のフィルム温度に近い温度で、主収縮方向に直交する方向の好ましくない熱収縮（又は熱伸長）のレベルを確認しようとするためである。

[0046] 本発明の空洞含有熱収縮性ポリエステル系フィルムは、主収縮方向における90°C熱風中における熱収縮応力の最大値が10MPa以下が好ましく、4MPa以上10MPa以下がより好ましい。熱収縮応力の最大値が4MPaを下回ると、例えば、容器の形状によってはラベルを収縮させた後にボトルとの密着が充分とならず開栓時にラベルも回るといった問題が生じやすく好ましくない。また、熱収縮応力の最大値が10MPaを超えると急激な収縮

となりに飛び上がり、シワ等の不具合が発生しやすく好ましくない。

[0047] 本発明の空洞含有熱収縮性ポリエステル系フィルムは、フィルム表面に垂直な任意の位置での幅方向断面における個々の空洞の高さの平均値が2.0 μm 以上であることが好ましい。空洞の高さの平均値が2.0 μm 未満だと見掛け比重を小さくすることが困難となる。また空洞の高さの平均値が6.0 μm 以上だとフィルム製膜時に破断等のトラブルが発生するという問題があり好ましくない。

[0048] 本発明の空洞含有熱収縮性ポリエステル系フィルムは、フィルムの見掛け比重が1.00未満であることが好ましい。フィルムの見掛け比重が小さく軽量であることは、マスプロダクションにおいて大きな利点となり、またフィルムの見掛け比重が1.00未満である場合、ペットボトルのラベルとしてフィルムを使用した際に、ボトルとラベルとを水比重分離することが容易となる。より好ましくは0.95以下、更に好ましくは0.90以下である。しかし、あまりに見掛け比重が小さいと、フィルム強度が損なわれ易いため、見掛け比重は0.75以上であることが好ましい。更に好ましくは0.80以上である。

[0049] 本発明の空洞含有熱収縮性ポリエステル系フィルムは、30°Cで85%RHの雰囲気中で672時間（4週間）エージング後のフィルム長手方向の初期破断回数が4回以下であることが好ましい。この初期破断回数とは、上記条件で保管した後、複数のフィルム試験片について主収縮方向に直交する方向についての引張試験を試験片長さ140mm、チャック間距離100mm、試験片幅15mm、温度23°C、引張速度200mm/分の条件下で行ったときに、10回の引張試験を繰り返した中で、破断伸度5%以下で破断した試験回数が何回あるかという回数のことである。この初期破断回数が5回以上であると、フィルムの印刷等の加工時の張力がかかった折に、フィルムの長手方向に破断等が発生する可能性が高くなり好ましくない。従って、初期破断回数が4回以下であることが好ましく、更に好ましくは2回以下、最も好ましくは0回である。

- [0050] 本発明の白色熱収縮性ポリエステル系フィルムは、 80°C の温水中で幅方向に10%収縮させた後の単位厚み当たりの長手方向の引裂き伝播抵抗は100mN以上500mN以下であることが好ましい。 80°C の温水中で幅方向に10%収縮させた後の引裂き伝播抵抗が100mN未満であるとミシン目に沿って引裂き難くなり好ましくない。より好ましくは230mN以上である。反対に、引裂き伝播抵抗が500mNを超えると、ラベルを引き裂く際にカット性（引き裂き易さ）が不良となるため好ましくない。より好ましくは、420mN以下である。
- [0051] 本発明の白色熱収縮性ポリエステル系フィルムは、 80°C の温水中で幅方向に10%収縮させた後の単位厚み当たりの長手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。 80°C の温水中で幅方向に10%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恐れがあるので好ましくない。より好ましくは、140N/mm以上である。反対に、直角引裂強度が300N/mmを超えると、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。より好ましくは260N/mm以下である。
- [0052] 本発明の空洞含有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用途としてラベル用熱収縮性フィルムを想定すると $30\mu\text{m}$ 以上 $50\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。加えて、本発明の空洞含有熱収縮性ポリエステル系フィルムの各構成厚みは、特に限定するものではないが、それぞれ $2\mu\text{m}$ 以上であることが好ましい。
- [0053] 以上の特性を満足するために本発明のフィルムは、好ましくは層構成はA/B、A/B/A、あるいはA/B/Cである。A層とB層の厚み比は $B/A=2/1$ 以上が好ましく、より好ましくは $3/2$ 以上である。 $B/A=1/1$ 未満では、見かけ比重と外観の両立が困難である。A/B/Aの2種3層構成は収縮処理後のカールを抑制する点などで特に好ましい。
- [0054] 本発明の空洞含有熱収縮性ポリエステル系フィルムの全光線透過率は40

%以下であることが好ましい。40%を超えると内容物が透けて見えたり、印刷物が見えにくかったりと外観に劣る場合があり、好ましくない。全光線透過率は0%に近いことが好ましいが40%未満であれば光線カット性効果を発現できる。

[0055] 本発明の空洞含有熱収縮性ポリエステル系フィルムは、溶剤接着強度が2 N/15 mm幅以上であることが好ましい。更に好ましくは4 N/15 mm幅以上である。溶剤接着強度が2 N/15 mm幅未満であると、ラベルが熱収縮した後に溶剤接着部から剥れ易くなるので好ましくない。尚、溶剤接着強度は大きいことが好ましいが、溶剤接着強度は、製膜装置の性能上から10 (N/15 mm)程度が現在のところ上限であると考えている。また、溶剤接着強度があまりにも高すぎると2枚のフィルムを溶剤接着させてラベルとする際、不必要なフィルムに接着されてしまう事態が起きやすくなり、ラベルの生産性が低下する場合もあるので、7 (N/15 mm)以下であっても実用上構わない。上記の溶剤接着強度を達成するためには、特定量の非晶質成分を含有するポリエステルを表層に位置する層に用い、該表層には空洞を実質的に含有させず、フィルム表面を平滑にしておくことが好ましい。

[0056] 次に本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムの製造法について、具体例を説明するが、この製造法に限定されるものではない。

[0057] 本発明に用いるポリエステル原料をホップドライヤー、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し、200~300℃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して構わない。押し出し後、急冷して未延伸フィルムを得る。

[0058] また、押し出し温度に関しては250℃~290℃の範囲で行うことが好ましい。押し出し温度が250℃を下回ると、例えば負荷が掛かり過ぎて正常な押し出しが困難となる。押し出し温度が290℃を超えると、例えば押し出し機内でポリエステル樹脂が熱劣化しやすく、得られるフィルムの機械的強度の低下や縦収縮が過剰にマイナス値を示し収縮仕上がり性を低下させる等の不具合

を生じる。

[0059] 未延伸フィルムを得る際のダイス出口でのせん断速度が100 (sec⁻¹)以上、ドラフト比が12以上で実施してもなお且つ空洞の高さの平均値を2.0 μm以上とすることが好ましい。せん断速度やドラフト比は、小さい方が見掛け比重を小さくするのには有利である。しかし、低いせん断速度では樹脂の押し出し量が小さくなり生産性が悪くなる。また小さいドラフト比では生産速度が遅くなり、生産性が悪くなる。また延伸フィルム厚み30 μm~50 μmを得るための未延伸フィルムを作る工程での速度を50 (m/min)以上にしようとする、ドラフト比は必然に高くなる。

[0060] また、ダイス出口でのせん断速度とドラフト比は以下の式(1)及び(2)より求めた。

せん断速度

$$\gamma = 6Q / (W \times H^2) \quad \dots \text{式 (1)}$$

1)

γ ; せん断速度 (sec⁻¹)

Q ; 原料の押し出し機からの吐出量 (cm³/sec)

W ; ダイス出口の開口部の幅 (cm)

H ; ダイスの Lip ギャップ (cm)

ドラフト比

$$\text{ドラフト比} = V_f / V_l \quad \dots \text{式 (2)}$$

2)

V_f ; 樹脂のダイス Lip 出口速度 (cm/sec)

V_l ; 冷却ドラムの引き取り速度 (cm/sec)

[0061] 上記した大きいせん断速度や大きいドラフト比の範囲では、ポリエステルに対して特に工夫なく非相溶樹脂を混合するだけでは、空洞が扁平してしまい、フィルム厚み方向での空洞の高さが低くなり、見掛け比重を十分に下げることができなかった。そこで本発明者らは、以下の手段で大きいせん断速

度や大きいドラフト比であっても、フィルム厚み方向の空洞高さの平均値を $2.0 \mu\text{m}$ 以上にできるような、非相溶樹脂を検討した。ダイス内ポリマー流のせん断速度とドラフト比が大きい生産条件で空洞の大きいフィルムをつくるには、未延伸フィルム内での非相溶樹脂の分散径を高くすることが好ましい。それにはポリエステルに非相溶な樹脂の中でも、高粘度、高強度（曲げ弾性率が高い）な非相溶樹脂が好ましい。本発明者らが実験した結果、粘度はMFRで 20 g/min 以下が好ましい。MFRは低ければ低い方が好ましいが、実際には 0.1 が下限である。硬さは、曲げ弾性率で 2000 MPa 以上が好ましい。曲げ弾性率は高ければ高い方が好ましいが、あまりにも高すぎると延伸時に破断生じやすくなり生産性が悪くなることから 6000 MPa が一通りの上限と言える。もちろん、例えば、A層/B層/A層のような層構造のB層に上記のような非相溶樹脂を含有させるのが好ましい。

[0062] さらに、得られた未延伸フィルムを、後述するように、所定の条件で長手方向に延伸し、その縦延伸後のフィルムを急冷した後に、一旦、熱処理し、その熱処理後のフィルムを所定の条件で冷却した後に、所定の条件で幅方向に延伸し、再度、熱処理することによって本発明の白色熱収縮性ポリエステル系フィルムを得ることが好ましい。以下、本発明の白色熱収縮性ポリエステル系フィルムを得るための好ましい製膜方法について、従来の熱収縮性ポリエステル系フィルムの製膜方法との差異を考慮しつつ詳細に説明する。

[0063] 上述したように、従来は、熱収縮性ポリエステル系フィルムは、未延伸フィルムを収縮させたい方向（即ち、主収縮方向、通常は幅方向）のみに延伸することによって製造されて来た。本発明者らが従来の製造方法について検討した結果、従来の熱収縮性ポリエステル系フィルムの製造においては、以下のような問題点があることが判明した。

- ・ ミシン目開封性を良化するべく、見掛け比重 1.00 未満の空洞含有フィルムを製膜する場合、単純に幅方向に延伸するだけであると、見掛け比重 1.00 未満の空洞含有フィルムを製膜する場合、長手方向の機械的強度が低下することで、印刷加工時に破断等が発生するという問題がある。その上、

製膜装置のライン速度を上げることが困難である。

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

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

[0064] さらに、上記従来の熱収縮性ポリエステル系フィルムの製造における問題点に基づいて、本発明者らが、見掛け比重が1.00未満かつ長手方向の機械的強度が良好で生産性の高い空洞含有熱収縮性ポリエステル系フィルムを得ることについてさらなる考察を進めた結果、現在のところ次のように推定して考察している。

- ・ラベルとした際の長手方向の機械的強度を良好なものとするためには、長手方向へ配向した分子をある程度残しておく必要があると考えられること

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

[0065] そして、本発明者らは、上記知見から、見掛け比重が1.00未満かつ長手方向の機械的強度が良好であり、ラベルのミシン目開封性を向上させることを同時に満たすためには、“長手方向に配向しつつ収縮力に寄与しない分子”をフィルム中に存在させる必要がある、と考えるに至った。そして、どのような延伸を施せば“長手方向に配向しつつ収縮力に寄与しない分子”をフィルム中に存在させることができるかに注目して試行錯誤した。その結果、長手方向に延伸した後に幅方向に延伸する所謂、縦一横延伸法によるフィルム製造の際に、以下の手段を講じることにより、“長手方向に配向しつつ収縮力に寄与しない分子”をフィルム中に存在させることを実現し、見掛け比重が1.00未満かつ長手方向の機械的強度が良好であり、ラベルとした

場合にミシン目開封性が良好な空洞含有熱収縮性ポリエステル系フィルムを得ることが可能となり、本発明を案出するに至った。

- (1) 縦延伸条件の制御
- (2) 縦延伸後における中間熱処理
- (3) 中間熱処理後のフィルムの強制冷却
- (4) 横延伸条件の制御

以下、上記した各手段について順次説明する。

[0066] (1) 縦延伸条件の制御

本発明の縦—横延伸法によるフィルムの製造においては、本発明のフィルムロールを得るためには、75℃以上100℃以下の温度で長手方向に実質的に1段の縦延伸工程だけとして1.1倍以上1.8倍以下の比較的低倍率で縦延伸することが好ましい。

[0067] また、延伸温度が75℃を下回ると、縦方向への配向が高くなりすぎて、次の工程の横延伸時に破断し易くなり好ましくない。一方、延伸温度が100℃を上回ると延伸ロールにフィルムが融着し延伸が困難となるため好ましくない。上記の如く低倍率で縦延伸することにより、後述する中間熱セット、横延伸、最終熱処理時にフィルムの長手方向・幅方向への配向度合い、分子の緊張度合いをコントロールすることが可能となり、フィルム比重が1.00未満となっても最終的なフィルムの長手方向機械的強度を維持できることが可能となる。縦延伸の延伸倍率が1.1倍未満であると、実質的に縦延伸するメリットが活かせず、長手方向の機械的強度が不十分となる場合があるのであまり好ましくない。また、初期破断回数が増える傾向が見られ、更には、製膜装置のライン速度を上げることが困難である。縦延伸の延伸倍率が1.8倍を超えると、長手方向の機械的強度や初期破断回数については好ましいデータが得られるものの、長手方向の収縮率が大きくなりやすく、あまり好ましくない。

[0068] また、縦方向の厚み斑は縦方向の延伸倍率が大きくなるにつれて増大するが本発明者らの研究によれば2.5倍程度で極大となりその後は低下する傾

向が見られる。即ち、縦延伸の延伸倍率を1.1～1.8倍の比較的低倍率に設定することにより、縦方向の厚み斑を小さくする効果が得られる。

[0069] (2) 縦延伸後における中間熱処理

上述の如く、“長手方向に配向しつつ収縮力に寄与しない分子”をフィルム内に存在させるためには、長手方向に配向した分子を熱緩和させることが好ましいが、従来、フィルムの二軸延伸において、一軸目の延伸と二軸目の延伸との間において、高温の熱処理をフィルムに施すと、熱処理後のフィルムが結晶化してしまうため、それ以上延伸することができない、というのが業界での技術常識であった。しかしながら、本発明者らが試行錯誤した結果、縦一横延伸法において、ある一定の条件で縦延伸を行い、その縦延伸後のフィルムの状態に合わせて中間熱セットを所定の条件で行い、さらに、その中間熱セット後のフィルムの状態に合わせて所定の条件で横延伸を施すことによって、横延伸時に破断を起こさせることなく、“長手方向に配向しつつ収縮力に寄与しない分子”をフィルム内に存在させ得る、という事実が判明した。

[0070] 即ち、本発明の縦一横延伸法によるフィルムの製造においては、未延伸フィルムを縦延伸した後に、テンター内で幅方向の両端際をクリップによって把持した状態で、110℃以上150℃以下の温度で5秒以上30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、“長手方向に配向しつつ収縮力に寄与しない分子”をフィルム内に存在させることが可能となる。なお、どのような縦延伸を行った場合でも、“長手方向に配向しつつ収縮力に寄与しない分子”をフィルム内に存在させることが可能となるわけではなく、前述した所定の低倍率の縦延伸を実施することによって、中間熱処理後に、初めて“長手方向に配向しつつ収縮力に寄与しない分子”をフィルム内に存在させることが可能となる。そして、後述する強制冷却、横延伸を施すことによって、フィルム内に形成された“長手方向に配向しつつ収縮力に寄与しない分子”を保持したまま、幅方向へ分子を配向させて幅方向への収縮力を発現させるこ

とが可能となる。

[0071] なお、中間熱処理の温度は、 110°C 以上 150°C 以下であると好ましい。中間熱処理の温度の下限は 110°C 未満であるとフィルムの長手方向の収縮力が残り、横方向に延伸後フィルムの長手方向収縮率が高くなり好ましくない。また、中間熱処理の温度の上限は 150°C より高いとフィルム表層が荒れて好ましくない。

[0072] なお、中間熱処理の時間は5秒以上30秒以下が好ましい。30秒より長い時間中間熱処理する方が、低温で熱処理できるが、生産性が悪くなる。また5秒より短いと、フィルムの長手方向の収縮力が残り、横方向に延伸後フィルムの長手方向収縮率が高くなり好ましくない。

[0073] また、上記の如く中間熱処理する際には、中間熱処理後のフィルムの長手方向の熱収縮応力が 0.5MPa 以下となるように、中間熱処理の条件を調整するのが好ましい。そのような所定の条件の中間熱処理を施すことにより、横延伸、最終熱処理時にフィルムの長手方向・幅方向への配向度合い、分子の緊張度合いをコントロールすることが可能となる。

[0074] (3) 中間熱処理後のフィルムの強制冷却

本発明の縦一横延伸法によるフィルムの製造においては、上記の如く中間熱処理したフィルムをそのまま横延伸するのではなく、フィルムの温度が 70°C 以上 90°C 以下となるように急冷することが好ましい。フィルムを急冷する際に、急冷後のフィルムの温度が 90°C を上回ったままであると、フィルムの幅方向の収縮率が低くなってしまい、ラベルとした際の収縮性が不十分となってしまい好ましくない。また、フィルムを急冷する際に、急冷後のフィルムの温度が 70°C を下回ったままであると、フィルム延伸時の応力があがり、破断し易くなるのであまり好ましくない。

[0075] (4) 横延伸条件の制御

本発明の縦一横延伸法によるフィルムの製造においては、縦延伸、中間熱セット、急冷後のフィルムを所定の条件で横延伸することが好ましい。即ち、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、65°C以上85°C以下の温度で3.5倍以上5.0倍以下の倍率となるように行うことが好ましい。かかる所定条件での横延伸を施すことによって、縦延伸および中間熱セットによって形成された“長手方向に配向しつつ収縮力に寄与しない分子”を保持したまま、幅方向へ分子を配向させて幅方向の収縮力を発現させることが可能となり、ラベルとした際の長手方向機械的強度が良好なフィルムを得ることが可能となる。縦一横延伸法を採用し、従来の一軸延伸法よりも大きな面積延伸倍率とすることは、より小さい見かけ比重を得る上からも好ましい。

[0076] また、延伸温度が85°Cを上回ると、幅方向の収縮率が低くなり易く、同時に厚み斑が大きくなり易い傾向にあり、さらに延伸時に体積の大きな空洞形成が起こり難くなるため、フィルムの見かけ比重が大きくなる傾向があり、好ましくない。一方、延伸温度が65°Cを下回ると、幅方向への配向が高くなりすぎて、横延伸時に破断し易くなり好ましくない。なお、延伸倍率が3.5倍を下回ると、幅方向へ均一に延伸されず厚み斑が発生するため好ましくない。一方延伸倍率が5.0倍を上回ると、幅方向への配向が高くなりすぎて、延伸時に破断し易くなり好ましくない。

[0077] フィルムの横延伸実施後、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80°C以上100°C以下の温度で5秒以上30秒以下の時間に亘って熱処理することが好ましい。また100°Cを上回る温度で熱処理を行うと、幅方向の熱収縮率が小さくなり、横延伸時に形成された空洞が潰れて見掛け比重が大きくなるため好ましくない。また、熱処理は通常、緊張固定下、実施されるが、同時に20%以下の弛緩または幅出しを行うことも可能である。

[0078] 前記延伸中、延伸前または延伸後にフィルムの片面または両面にコロナ処理を施し、フィルムの印刷層および/または接着剤層等に対する接着性を向上させることも可能である。

[0079] また、上記延伸工程中、延伸前または延伸後にフィルムの片面または両面に塗布を施し、フィルムの接着性、離型性、帯電防止性、易滑性、遮光性等

を向上させることも可能である。

実施例

[0080] 以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、これらの実施例に限定されるものではない。

[0081] 本発明のフィルムの評価方法は下記の通りである。

[0082] [主収縮方向の熱収縮率]

フィルムを10cm×10cmの正方形に裁断し、温水温度90°C±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、フィルムの横方向（主収縮方向）の寸法を測定し、下記（3）式に従い熱収縮率を求めた。

[0083] [主収縮方向と直交する方向の熱収縮率]

フィルムを10cm×10cmの正方形に裁断し、温水温度80°C±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、フィルムの縦方向（主収縮方向と直交する方向）の寸法を測定し、下記（3）式に従い熱収縮率を求めた。

[0084] 熱収縮率 = $\left(\frac{\text{収縮前の長さ} - \text{収縮後の長さ}}{\text{収縮前の長さ}} \right) \times 100$ （％）

...

（3）

[0085] [熱収縮応力]

オリエンテック社製テンシロン（加熱炉付き）強伸度測定機を用い、熱収縮性フィルムから主収縮方向の長さ160mm、幅20mmのサンプルを切り出し、フィルムのチャックする位置を30mm×28mmのダンボール片で挟み込み（図1参照）、チャック間100mmで、予め90°Cに加熱した雰囲気中で送風を止めて、サンプルをチャックに取り付け、その後速やかに加熱炉の扉を閉め送風（吹き出し風速5m/秒）を開始した時に検出される応力を30秒間測定し、チャートから求まる最大値を熱収縮応力（MPa）とした。

[0086] [フィルムの見掛け比重]

フィルムをA4判サイズ（21.0cm×29.7cm）に1枚切り出して試料とした。この試料を、マイクロメーターを用いて有効数字4桁で、厚みを場所を変えて10点測定し、厚み（ t : μm ）の平均値を求めた。この試料1枚の質量（ w : g ）を有効数字4桁で自動上皿天秤を用いて測定し、下記（4）式より見掛け比重を求めた。なお、見掛け比重は小数点以下2桁に丸めた。

$$\text{見掛け比重} = w / (21.0 \times 29.7 \times t \times 10^{-4}) = w \times 100 / t \quad \dots \text{式 (4)}$$

[0087] [空洞高さの平均値]

フィルム表面に垂直な断面（フィルム幅方向）を走査型電子顕微鏡（日立製作所製、S-510型）で2000倍に拡大して写真撮影した後、空洞をトレーシングフィルムにトレースして塗りつぶした図を画像解析装置で画像処理を施した。なお、使用した画像解析装置は、セイコーエプソン（株）製のイメージスキャナー（GT-8000）であり、得られた画像をパーソナルコンピュータ（マッキントッシュ製）のソフトウェア（Adobe PhotoshopTM 2.5J）に取り込んだ後、該ソフトウェア（UltimageTM/242.1.1）にて画像解析を行った。この様にして得られた空洞の形状を示す断面図で各々の空洞の高さを求めた（図2参照）。そして空洞高さの平均値を下記（5）式より用いた。

$$\text{空洞高さの平均値} = \text{個々の空洞の高さの合計} \div \text{空洞の数} \quad \dots \text{式 (5)}$$

[0088] [初期破断回数]

フィルムを長手方向に140mm、幅方向に15mmの長方形にサンプリングした。サンプリング後のフィルムを温度30℃、湿度85%で4週間経時させた。そのフィルムを万能引張試験機で長手方向の試験片の両端を把持

して（片側チャックの噛み位置 20 mm、チャック間距離 100 mm）（図 3 参照）、温度 23 °C、引張速度 200 mm/分の条件にて引張試験を行い、サンプル数 10 で引張試験を繰り返し、フィルムの長手方向の 5 % 伸長以下の時点で破断した回数を求め、初期破断回数とした。

[0089] [非相溶樹脂のメルトフローレート (MFR)]

米国材料試験協会規格 ASTM-D1238 に準じて測定した。

[0090] [曲げ弾性率]

米国材料試験協会規格 ASTM-D790 に準じて測定した。

[0091] [溶剤接着強度]

延伸したフィルムに 1, 3-ジオキソランを塗布量 $5 \pm 0.3 \text{ g/m}^2$ 、塗布幅 $5 \pm 1 \text{ mm}$ で塗布して 2 枚を張り合わせるによってシールを施した。しかる後、シール方向と直交方向に 15 mm の幅に切り取り、それを（株）ポールドウィン社製 万能引張試験機 STM-50 にチャック間 20 mm でセットし、引張速度 200 mm/分の条件で引張り剥離し、剥離抵抗力を測定した。そしてその時の強度を溶剤接着強度とした。

[0092] [収縮仕上がり性]

熱収縮性フィルムに、あらかじめ東洋インキ製造（株）の草・金色のインキで 2 色印刷した。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）を作成した。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 10 秒、ゾーン温度 80 °C で、500 ml のペットボトル（胴直径 62 mm、ネック部の最小径 25 mm）を用いてテストした（測定数 = 20）。評価は目視で行い、基準は下記の通りとした。

○：シワ、飛び上り、収縮不足の何れも未発生

×：シワ、飛び上り、又は収縮不足が発生

[0093] [ラベル密着性]

上記した収縮仕上がり性の測定条件と同一の条件でラベルを装着した。そ

して、装着したラベルとペットボトルとを軽くねじった時に、ラベルが動かなければ○、すり抜けたり、ラベルとボトルがずれたりした場合には×とした。

[0094] [全光線透過率]

日本電飾工業(株)製NDH-2000Tを用い、JIS K 7136に準じ測定した。

[0095] [フィルム組成]

共重合ポリエステルの組成比

積層フィルム各面から削り出した測定対象層のポリマー片サンプル約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(varian製、UNITY50)を使用して求めた。

[0096] [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幅方向に10%収縮させた後に、JIS-K-7128に準じて所定の大きさの試験片を作製した。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、フィルムの長手方向における引張破壊時の強度の測定を行った。そして、下式(6)を用いて単位厚み当たりの直角引裂強度を算出する。

直角引裂強度=引張破壊時の強度÷厚み・・・式(6)

[0097] [引裂伝播抵抗の測定方法]

80°Cに調整された湯温中にてフィルムを幅方向に10%収縮させた。しかる後に、JIS-K-7128に準じて、主収縮方向×直交方向=63mm×75mmのサイズに切り取り、長尺な端縁(直交方向に沿った端縁)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、東洋精機(株)製軽荷重引裂き器を用いて測定し、得られた値を引裂き伝播抵抗とした。

[0098] [ミシン目開封性]

予め主収縮方向とは直向する方向にミシン目を入れておいたラベルを、上

記した収縮仕上り性の測定条件と同一の条件でPETボトルに装着した。ただし、ミシン目は、長さ1mmの孔を1.5mm間隔で入れることによって形成し、ラベルの縦方向（高さ方向）に幅12mm、長さ120mmに亘って2本設けた。その後、このボトルに水を500ml充填し、5℃に冷蔵し、冷蔵庫から取り出した直後のボトルのラベルのミシン目を指先で引裂き、長手方向にミシン目に沿って綺麗に裂け、ラベルをボトルから外すことができた本数を数え、ミシン目開封不良率（%）を算出した（測定数=20）。

[0099] 実施例に用いたポリエステルは以下の通りである。

ポリエステルa：ポリエチレンテレフタレート

ポリエステルb：ネオペンチルグリコール30モル%とエチレングリコール70モル%とテレフタル酸とからなるポリエステル

ポリエステルc：ポリエステルa 50重量%と酸化チタン 50重量%とからなるポリエステル原料

ポリエステルd：ポリブチレンテレフタレート

原料e：環状ポリオレフィン樹脂（ポリプラスチック株式会社製 製品名：Topas（商標登録）6017）

原料f：環状ポリオレフィン樹脂（ポリプラスチック株式会社製 製品名：Topas（商標登録）6013）

原料g：非晶性ポリスチレン樹脂（日本ポリスチレン株式会社製 製品名：G797N）

原料h：非晶性ポリオレフィン樹脂（三井化学株式会社製 製品名：DX820）

原料i：非晶性ポリオレフィン樹脂（三井化学株式会社製 製品名：DX845）

[0100]

[表1]

	ジカルボン	多価アルコール成分			酸化チタン (質量%)
	酸成分	EG	NPG	BD	
	DMT				
ポリエステルa	100	100	-	-	-
ポリエステルb	100	70	30	-	-
ポリエステルc	ポリエステルa: 50質量%				50
ポリエステルd	100	-	-	100	-

[0101] [表2]

	製品名	MFR	曲げ弾性率
		(g/min)	(MPa)
原料e	TOPAS(登録商標)6017	1.5	3000
原料f	TOPAS(登録商標)6013	14	2900
原料g	G797N	30	3200
原料h	D×820	180	1770
原料i	D×845	9	1600

[0102] (実施例 1 ~ 5、及び、比較例 1 ~ 5)

[0103]

[表3]

実施例	樹脂組成		Tダイ出口		未延伸フィルム		延伸工程		中間乾燥工程		強制冷却工程		後延伸工程		最終冷却工程	
	A層	B層	せん断速度 (sec ⁻¹)	Tダイ出口比 (←)	層構成	延伸比 (←)	予熱温度 (°C)	延伸倍率	延伸温度 (°C)	延伸速度 (°C)	延伸温度 (°C)	延伸速度 (°C)	延伸温度 (°C)	延伸速度 (°C)	延伸温度 (°C)	延伸速度 (°C)
実施例1	a/b=6/94	b/c/d/e=45/15/10/30	150	12.5	4/3/A=2/6/2	1.27	85	1.5	75	120	10	90	75	4	92	10
実施例2	a/b=6/94	b/c/d/e=45/15/10/30	150	14.2	4/3/A=2/6/2	1.27	85	1.2	75	105	10	80	75	4	82	10
実施例3	a/b=6/94	b/c/d/e=45/15/10/30	150	13.5	4/3/A=2/6/2	1.27	85	1.5	75	120	10	80	75	4	82	10
実施例4	a/b=6/94	b/c/d/e=45/15/10/30	150	12.5	4/3/A=2/6/2	1.27	85	1.5	75	120	10	90	75	4	92	10
実施例5	a/b=6/94	b/c/d/e=55/15/10/30	110	12.5	4/3/A=2/6/2	1.27	85	1.7	75	130	10	80	75	4	82	10
比較例1	a/b=6/94	b/c/d/e=45/15/10/30	150	12.5	4/3/A=2/6/2	1.27	85	1.5	75	120	10	80	75	4	82	10
比較例2	a/b=6/94	b/c/d/e=45/15/10/30	150	12.5	4/3/A=2/6/2	1.27	85	1.5	75	120	10	90	75	4	92	10
比較例3	a/b=6/94	b/c/d/e=45/15/10/30	150	12.5	4/3/A=2/6/2	1.27	85	1.5	75	120	10	80	75	4	82	10
比較例4	a/b=6/94	b/c/d/e=45/15/10/30	110	21.0	4/3/A=2/6/2	1.27	-	-	-	-	-	90	75	4	82	10
比較例5	a/b=6/94	b/c/d/e=45/15/10/30	150	12.5	4/3/A=2/6/2	1.27	85	1.5	75	120	10	90	75	4	110	10

[0104] (実施例1)

A層としてポリエステルaを6質量%、ポリエステルbを94質量%、B層としてポリエステルbを45質量%、ポリエステルcを15質量%、ポリエステルdを10質量%、原料eを30質量%混合したポリエステルをそれぞれ280°Cで溶融し、層厚み比率がA層／B層／A層＝20／60／20となるようにTダイから共押し出し、チルロ

ールで急冷して厚み $160\mu\text{m}$ の未延伸多層フィルムを得た。この時のTダイのせん断速度は 150 、ドラフト比は 12.5 であった。

[0105] 上記の如く得られた未延伸フィルムを、複数のロール群を連続的に配置した縦延伸機へ導き、ロールの回転速度差を利用して、縦方向に延伸した。すなわち、未延伸フィルムを予熱ロール上でフィルム温度が 85°C になるまで予備加熱した後に、表面温度 85°C に設定された低速回転ロールと表面温度 30°C に設定された高速回転ロールとの間で回転速度差を利用して 1.5 倍に縦延伸した。

[0106] しかる後、その縦延伸フィルムを幅方向の両端側をクリップによって把持した状態で、 120°C 、風速 18m/s で 10 秒間に亘って熱処理した後に冷却し、そのフィルムを冷却ゾーンに導き、フィルムの表面温度が 80°C になるまで、低温の風を吹きつけることによって積極的に冷却し、冷却後のフィルムを横延伸ゾーンに導き、 75°C で幅方向（横方向）に 4.0 倍延伸した。

[0107] しかる後、その横延伸フィルムを幅方向の両端側をクリップによって把持した状態でテンター内の最終熱処理ゾーンに導き、当該最終熱処理ゾーンにおいて、 82°C の温度で 10 秒間に亘って熱処理した後に冷却し、両縁部を裁断除去してロール状に巻き取ることによって、約 $40\mu\text{m}$ の二軸延伸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上記した方法によって評価した。評価結果を表4及び表6に示す。

[0108] (実施例2)

縦方向の延伸倍率を 1.2 倍とし、未延伸多層フィルムの厚みを $125\mu\text{m}$ とした以外は、実施例1と同様の方法によって二軸延伸フィルムを連続的に製造した。なお、溶融押出時のTダイのせん断速度は 150 、ドラフト比は 14.2 であった。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4及び表6に示す。

[0109] (実施例3)

B層としてポリエステルbを 45 質量%、ポリエステルcを 15 質量%、

ポリエステルdを10質量%、原料fを30質量%混合したポリエステルをそれぞれ280℃で溶融し、層厚み比率がA層/B層/A層=20/60/20となるようにした以外は、実施例1と同様の方法によって二軸延伸フィルムを連続的に製造した。なお、溶融押出時のTダイのせん断速度は150、ドラフト比は12.5であった。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4に示す。

[0110] (実施例4)

B層としてポリエステルbを45質量%、ポリエステルcを15質量%、ポリエステルdを10質量%、原料eを10質量%、原料gを20質量%混合したポリエステルの層厚み比率がA層/B層/A層=20/60/20となるようにした以外は、実施例1と同様の方法によって二軸延伸フィルムを連続的に製造した。なお、溶融押出時のTダイのせん断速度は150、ドラフト比は12.5であった。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4及び表6に示す。

[0111] (実施例5)

B層としてポリエステルbを55質量%、ポリエステルcを15質量%、ポリエステルdを10質量%、原料dを20質量%混合したポリエステルの層厚み比率がA層/B層/A層=20/60/20となるようにし、縦方向の延伸倍率を1.7倍と、中間熱処理ゾーン温度を130℃とした以外は、実施例1と同様の方法によって二軸延伸フィルムを連続的に製造した。なお、溶融押出時のTダイのせん断速度は110、ドラフト比は12.5であった。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4に示す。

[0112] (比較例1)

B層としてポリエステルbを45質量%、ポリエステルcを15質量%、ポリエステルdを10質量%、原料gを30質量%混合したポリエステルの層厚み比率がA層/B層/A層=20/60/2

0となるようにした以外は、実施例1と同様の方法によって二軸延伸フィルムを連続的に製造した。なお、熔融押出時のTダイのせん断速度は150、ドラフト比は12.5であった。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4に示す。

[0113] (比較例2)

B層としてポリエステルbを45質量%、ポリエステルcを15質量%、ポリエステルdを10質量%、原料hを30質量%混合したポリエステルのそれぞれ280°Cで熔融し、層厚み比率がA層/B層/A層=20/60/20となるようにした以外は、実施例1と同様の方法によって二軸延伸フィルムを連続的に製造した。なお、熔融押出時のTダイのせん断速度は150、ドラフト比は12.5であった。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4に示す。

[0114] (比較例3)

横方向の延伸温度を90°Cとした以外は、実施例1と同様の方法によって二軸延伸フィルムを連続的に製造した。なお、熔融押出時のTダイのせん断速度は150、ドラフト比は12.5であった。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4に示す。

[0115] (比較例4)

未延伸多層フィルムの厚みを110 μ mとし、縦方向延伸およびその後の中間熱処理をせず、フィルム温度が80°Cになるまで予備加熱した後、75°Cで幅方向(横方向)にのみ4.0倍延伸した以外は実施例1と同様の方法によって一軸延伸フィルムを連続的に製造した。なお、熔融押出時のTダイのせん断速度は110、ドラフト比は21.0であった。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4に示す。

[0116] (比較例5)

横方向延伸後の熱処理温度を110°Cとした以外は、実施例1と同様の方法によって二軸延伸フィルムを連続的に製造した。なお、熔融押出時のTダ

イのせん断速度は150、ドラフト比は12.5であった。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4に示す。

[0117] [表4]

	空洞含有熱収縮性フィルムの特性										
	厚み (μm)	透過収縮率		空洞の 平均高さ (μm)	見掛け 比重 (…)	初期 破断 (回)	溶剤 接着 強度 (N/15mm)	熱収縮 応力 (MPa)	全光線 透過率 (%)	フィル 密着性	収縮 仕上がり 性
		左右 換手方向 (%)	上下 換手方向 (%)								
実施例1	40	0	65	30	0.93	9	4.8	7.0	20	○	○
実施例2	38	-1	69	27	0.92	2	4.6	6.8	21	○	○
実施例3	38	0	68	25	0.95	9	4.8	7.1	21	○	○
実施例4	40	0	65	31	0.93	9	4.8	7.0	19	○	○
実施例5	38	15	69	29	0.95	9	4.6	7.5	18	○	○
比較例1	34	0	66	16	1.08	9	4.7	7.4	35	○	○
比較例2	29	0	66	10	1.13	9	4.8	7.7	41	○	○
比較例3	34	0	51	29	1.09	7	5.1	6.2	34	×	×
比較例4	38	0	67	24	0.95	10	4.8	6.0	27	○	○
比較例5	39	0	18	30	0.93	4	4.4	2.1	26	×	×

[0118] 表4から明らかなように、実施例1～5で得られたフィルムは、いずれも収縮仕上がり性、見掛け比重および空洞高さが良好であった。また、実施例1～5で得られたフィルムは、いずれも長手方向の機械的強度が問題なく、溶剤接着強度が高く、十分な光線カット性を有していた。

[0119] 一方、比較例1～2で得られた空洞含有熱収縮性フィルムは、いずれも空洞高さが小さく見掛け比重が大きかった。比較例3で得られた空洞含有熱収縮性フィルムは、見掛け比重が大きく、初期破断数が多かった。比較例4で得られた空洞含有熱収縮性フィルムは、幅方向の熱収縮特性がやや小さく、初期破断数が多かった。比較例5で得られた空洞含有熱収縮性フィルムは、幅方向の熱収縮特性が不十分であった。このように比較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品質が劣り、実用性が低いものであった。

[0120] (実施例1, 2, 4, 6～9、及び、比較例6～8)

[0121]

[表5]

実施例	樹脂組成	T ₀ 出口		未延伸フィルム		延伸工程		中間熱処理工程		冷却工程		延伸工程		最終熱処理工程	
		せん断速度 (sec ⁻¹)	F/D比 (←)	層構成	厚み比 (←)	子熱温度 (°C)	延伸倍率	温度 (°C)	時間 (分)	フィルム温度 (°C)	延伸温度 (°C)	延伸倍率	温度 (°C)	時間 (分)	
実施例1	a/b/c/d/e=45/15/10/20	150	12.5	a/b/A=2/8/2	1.27	85	1.5	130	10	80	75	4	92	10	
実施例2	a/b/c/d/e=45/15/10/20	150	14.2	a/b/A=2/6/2	1.27	85	1.2	120	10	80	75	4	92	10	
実施例3	a/b/c/d/e=45/15/10/20	150	12.5	a/b/A=2/8/2	1.27	85	1.5	130	10	80	75	4	92	10	
実施例4	a/b/c/d/e=40/15/10/25	150	12.5	a/b/A=2.5/6/2.5	1.27	85	1.5	130	10	80	75	4	92	10	
実施例5	a/b/c/d/e=45/15/10/15/15	150	13.1	a/b/A=2/6/2	1.26	85	1.5	120	10	80	75	4	92	10	
実施例6	a/b/c/d/e=47/15/10/20/20	150	12.5	a/b/A=1.5/7/1.5	1.26	85	1.5	120	10	80	75	4	92	10	
実施例7	a/b/c/d/e=45/15/10/20	110	12.5	a/b/A=2/8/2	1.26	85	1.7	190	10	80	75	4	92	10	
比較例1	a/b/c/d/e=45/15/10/10	150	14.2	a/b/A=2.5/5/2.5	1.29	85	1.3	120	10	80	75	4	92	10	
比較例2	a/b/c/d/e=34/10/10/20	155	15.6	a/b/A=0.7/10/0	1.23	85	1.2	120	10	80	75	4	92	10	
比較例3	a/b/c/d/e=45/15/10/20	170	13.6	a/b/A=4/2/4	1.31	85	1.2	120	10	80	75	4	92	10	

[0122] (実施例6)

B層としてポリエステルbを40質量%、ポリエステルcを15質量%、ポリエステルdを10質量%、原料eを35質量%混合したポリエステルをそれぞれ280°Cで溶融し、層厚み比率がA層/B層/A層=25/50/25となるようにした以外は、実施例1と同様の方法によって二軸延伸フィ

フィルムを連続的に製造した。なお、溶融押出時のＴダイのせん断速度は１５０、ドラフト比は１２．５であった。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６に示す。

[0123] (実施例 7)

B層としてポリエステルbを５５質量%、ポリエステルcを１５質量%、ポリエステルeを１５質量%、原料iを１５質量%混合したポリエステンをそれぞれ２８０℃で溶融し、層厚み比率がA層／B層／A層＝２０／６０／２０となるようにした以外は、実施例１と同様の方法によって二軸延伸フィルムを連続的に製造した。なお、溶融押出時のＴダイのせん断速度は１１０、ドラフト比は１２．５であった。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６に示す。

[0124] (実施例 8)

B層としてポリエステルbを４７質量%、ポリエステルcを１５質量%、ポリエステルdを１０質量%、原料eを８質量%、原料gを２０質量%混合したポリエステンをそれぞれ２８０℃で溶融し、層厚み比率がA層／B層／A層＝１５／７０／１５となるようにした以外は、実施例１と同様の方法によって二軸延伸フィルムを連続的に製造した。なお、溶融押出時のＴダイのせん断速度は１５０、ドラフト比は１２．５であった。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６に示す。

[0125] (実施例 9)

縦方向の延伸倍率を１．７倍とし、中間熱処理温度を１３０℃とし、未延伸多層フィルムの厚みを１８０μmとした以外は、実施例１と同様の方法によって二軸延伸フィルムを連続的に製造した。なお、溶融押出時のＴダイのせん断速度は１１０、ドラフト比は１２．５であった。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６に示す。

[0126] (比較例 6)

B層としてポリエステルbを65質量%、ポリエステルcを15質量%、ポリエステルdを10質量%、原料gを10質量%混合したポリエステをそれぞれ280°Cで熔融し、層厚み比率がA層/B層/A層=25/50/25となるようにし、縦方向の延伸倍率を1.2倍とし、未延伸多層フィルムの厚みを125 μ mとした以外は、実施例1と同様の方法によって二軸延伸フィルムを連続的に製造した。なお、熔融押出時のTダイのせん断速度は150、ドラフト比は12.5であった。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6に示す。

[0127] (比較例7)

B層のみの層構成とし、B層としてポリエステルaを6質量%、ポリエステルbを54質量%、ポリエステルcを10質量%、ポリエステルdを10質量%、原料iを20質量%混合したポリエステをそれぞれ280°Cで熔融し、縦方向の延伸倍率を1.2倍とし、未延伸多層フィルムの厚みを125 μ mとした以外は、実施例1と同様の方法によって二軸延伸フィルムを連続的に製造した。なお、熔融押出時のTダイのせん断速度は126、ドラフト比は15.6であった。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6に示す。

[0128] (比較例8)

縦方向の延伸倍率を1.2倍とし、未延伸多層フィルムの厚みを180 μ mとし、層厚み比率がA層/B層/A層=40/20/40となるようにした以外は、実施例1と同様の方法によって二軸延伸フィルムを連続的に製造した。なお、熔融押出時のTダイのせん断速度は170、ドラフト比は13.8であった。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6に示す。

[0129]

[表6]

	空洞含有熱収縮性フィルムの特徴								
	厚み (μm)	温湯収縮率		見掛け 比重 (ρ)	直角 引裂 強度 (N/mm)	引裂 伝播 抵抗 (mN)	溶剤 接着 強度 ($\text{N}/15\text{mm}$)	収縮 斑	ミシン目 開封 不良率 (%)
		80℃ 長手方向 (%)	90℃ 幅方向 (%)						
実施例1	40	0	65	0.89	205	330	4.8	○	5
実施例2	39	-1	66	0.92	220	340	4.9	○	5
実施例4	40	0	65	0.90	260	310	4.9	○	5
実施例6	37	0	67	0.95	250	360	4.8	○	10
実施例7	38	0.5	66	0.96	240	400	4.5	○	10
実施例8	44	0	62	0.84	160	250	4.3	○	10
実施例9	42	1	66	0.86	190	275	4.7	○	5
比較例6	32	0	69	1.16	310	1200	5.1	○	25
比較例7	50	0	57	0.82	185	540	3.5	○	30
比較例9	37	-1	70	1.22	280	2100	5.7	○	60

[0130] 表6から明らかなように、実施例1, 2, 4, 6, 7~9で得られたフィルムは、いずれも収縮仕上がり性、ミシン目開封性が良好であった。また、実施例1, 2, 4, 6~9で得られたフィルムは、いずれも溶剤接着強度が高く、十分な実用性を有していた。

[0131] 一方、比較例6及び8で得られた空洞含有熱収縮性フィルムは、引裂伝播抵抗、見かけ比重が高く、ミシン目開封性が良好とは必ずしも言えない結果となった。また、比較例7で得られた空洞含有熱収縮性フィルムは、ミシン目開封性、溶剤接着強度ともに良好とは言えない結果となった。このように比較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品質が劣り、実用性が低いものであった。

産業上の利用可能性

[0132] 本発明の空洞含有熱収縮性ポリエステル系フィルムは高品質で実用性が高く、水との比重分離が可能である。また、本発明の空洞含有熱収縮性ポリエステル系フィルムは高品質で実用性が高く、溶剤接着強度に優れ、ミシン目開封性が良好で、特に収縮ラベル用として好適である。

請求の範囲

[請求項1] 環状ポリオレフィン系樹脂を含有して空洞を有するポリエステル系樹脂層を少なくとも1層とし、少なくとも2層からなる空洞含有熱収縮性ポリエステル系フィルムであって、下記要件(1)～(3)を満たすことを特徴とする空洞含有熱収縮性熱収縮性ポリエステル系フィルム。

(1) 処理温度90℃・処理時間10秒の温水処理による主収縮方向の熱収縮率が40%以上80%以下であること

(2) 見かけ比重が1.00未満であること

(3) 30℃で85%RHの雰囲気中で672時間エージング後、引っ張り試験機を用いてチャック間距離を100mmとし、長手方向に引っ張り試験を10回繰り返す、5%引張時までに破断する回数である初期破断回数が4回以下であること

[請求項2] 環状ポリオレフィン系樹脂を含有して空洞を有するポリエステル系樹脂層を少なくとも1層とし、空洞を含有しない層を空洞含有層に積層した空洞含有熱収縮性ポリエステル系フィルムであって、下記要件(1)～(4)を満たすことを特徴とする空洞含有熱収縮性熱収縮性ポリエステル系フィルム。

(1) 処理温度90℃・処理時間10秒の温水処理による主収縮方向の熱収縮率が40%以上80%以下であること

(2) 主収縮方向に10%収縮させた後に主収縮方向と直交する方向の引裂伝播抵抗が100mN以上500mN以下又は∠及び直角引裂強度が100N/mm以上300N/mm以下であること

(3) 溶剤接着強度が、4N/15mm幅以上10N/15mm幅以下であること

(4) フィルムの見かけ比重が1.00未満であること

[請求項3] 任意の位置で幅方向に切断した断面における空洞の高さ平均値が2.0μm以上であることと特徴とする請求項1又は2に記載の空洞含有

熱収縮性熱収縮性ポリエステル系フィルム。

[請求項4] 80°C・処理時間10秒の温水処理による主収縮方向と直交する方向の熱収縮率が-2%以上4%以下であることを特徴とする請求項1又は2に記載の空洞含有熱収縮性ポリエステル系フィルム。

[請求項5] 90°C熱風中における熱収縮応力の最大値が10MPa以下であることを特徴とする請求項1又は2に記載の空洞含有熱収縮性ポリエステル系フィルム。

[請求項6] フィルム重量全体に対し、必須成分の環状ポリオレフィン系樹脂の含有量が、5~20質量%であり、フィルム重量全体に対し、ポリエステル系樹脂に非相溶な樹脂の合計含有量が10~20質量%であることを特徴とする請求項1又は2に記載の空洞含有熱収縮性ポリエステル系フィルム。

[請求項7] 酸化チタンを含有する層を少なくとも1層有することを特徴とする請求項1又は2に記載の空洞含有熱収縮性ポリエステル系フィルム。

[請求項8] 溶剤接着強度が、2N/15mm幅以上10N/15mm幅以下であることを特徴とする請求項1又は2に記載の空洞含有熱収縮性ポリエステル系フィルム。

[請求項9] 環状ポリオレフィン系樹脂を含有して空洞を有するポリエステル系樹脂層を少なくとも1層とし、少なくとも2層からなる空洞含有熱収縮性ポリエステル系フィルムの製造方法であって、下記(a)~(e)の工程を含むことを特徴とする空洞含有熱収縮性ポリエステル系フィルムの製造方法。

(a) 未延伸フィルムを、75°C以上100°C以下の温度で長手方向に1.1倍以上1.8倍以下の倍率で延伸する縦延伸工程

(b) 縦延伸後のフィルムを、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110°C以上150°C以下の温度で5秒以上30秒以下の時間に亘って熱処理する中間熱処理工程

(c) 中間熱処理後のフィルムを、表面温度が70°C以上90°C以下

の温度となるまで積極的に冷却する積極冷却工程

(d) 積極冷却後のフィルムを、65°C以上85°C以下の温度で幅方向に3.5倍以上5.0倍以下の倍率で延伸する横延伸工程

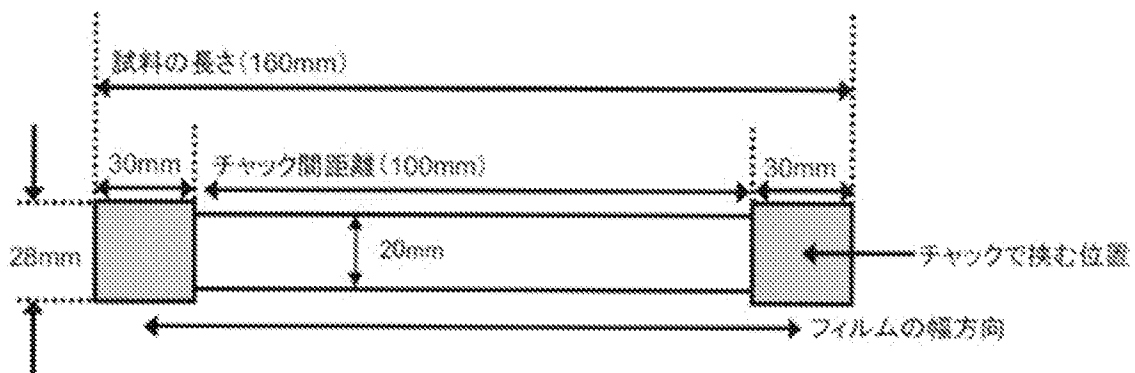
(e) 横延伸後のフィルムを、テンター内で幅方向の両端際をクリップによって把持した状態で80°C以上100°C以下の温度で5秒以上30秒以下の時間に亘って熱処理する最終熱処理工程

[請求項10] 下記(f)の工程を含むことを特徴とする請求項9に記載の空洞含有熱収縮性ポリエステル系フィルムの製造方法。

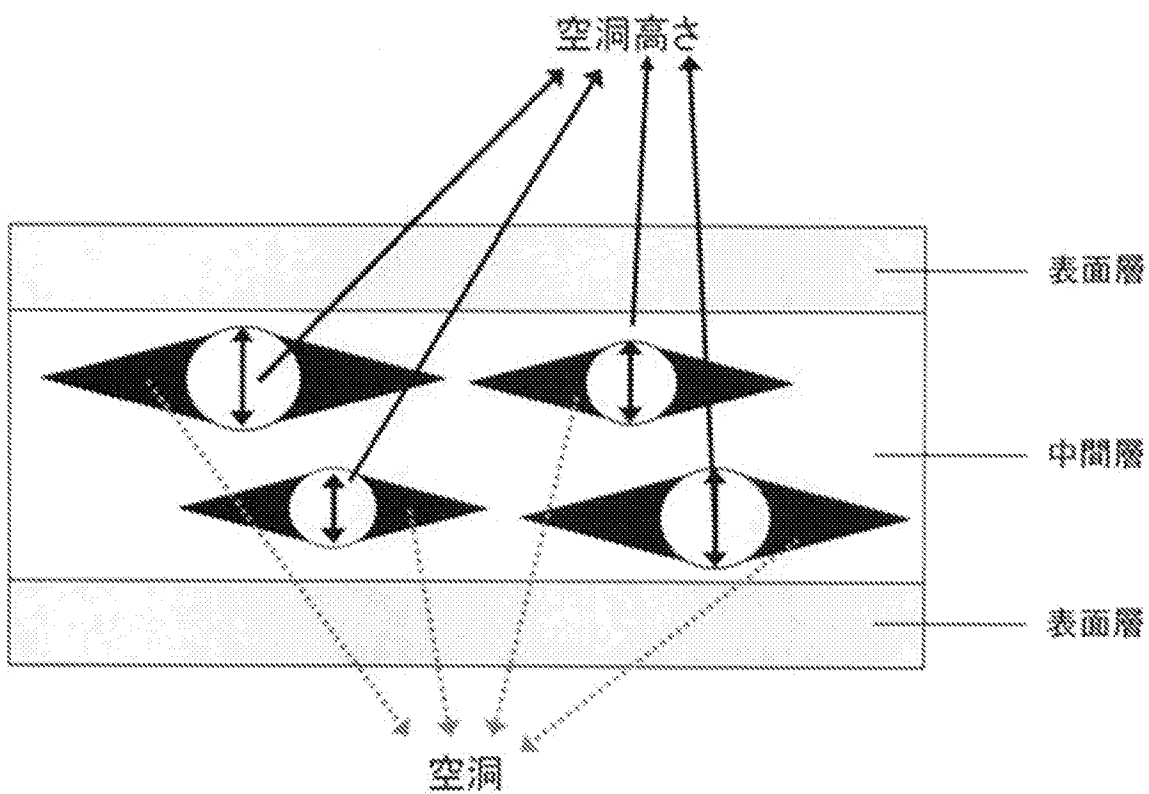
(f) 未延伸フィルムを得る際のダイス内ポリマー流のせん断速度が 100 sec^{-1} 以上

、ドラフト比が1.2以上の条件下で熔融樹脂を吐出する押出工程

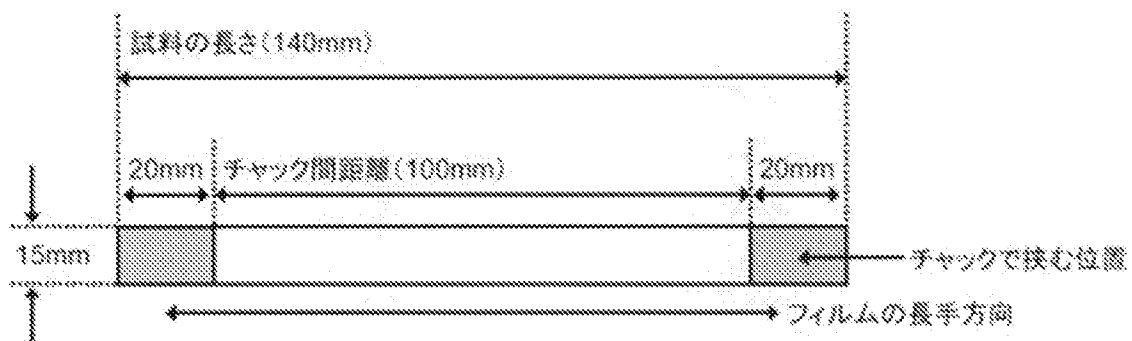
[図1]



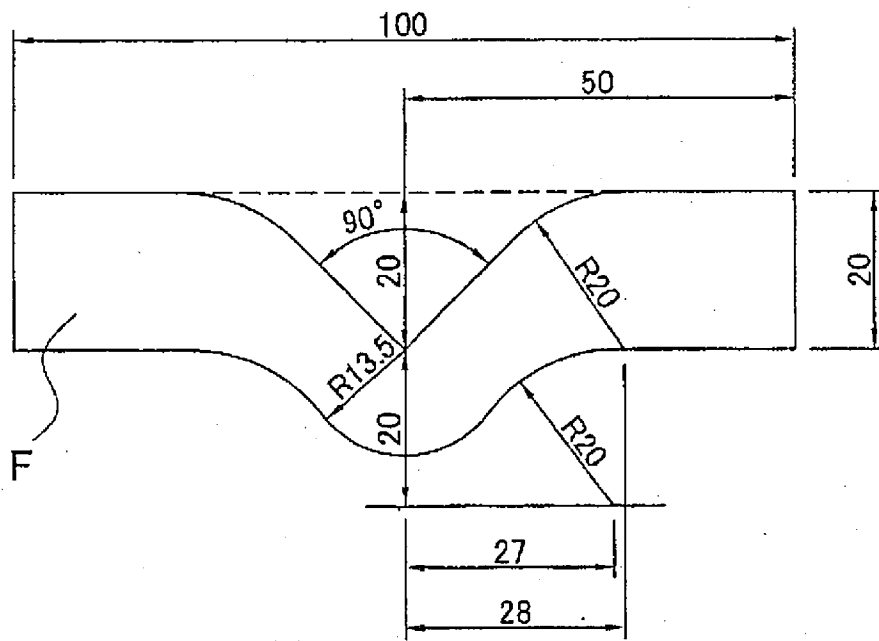
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/064827

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER B32B27/36(2006.01)i, B29C55/14(2006.01)i, B32B5/18(2006.01)i, C08J9/00(2006.01)i, C08L67/02(2006.01)i 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) B32B1/00-43/00, B29C55/00-55/30, C08J9/00-9/42, 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 1996-2009 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2009 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2009 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.
Y A	WO 2008/096798 A1 (Mitsubishi Plastics, Inc.), 14 August, 2008 (14.08.08), Claim 1; Par. Nos. [0001] to [0002], [0102] to [0127] & JP 2008-214624 A	1-8 9,10
Y A	JP 7-53756 A (Toyobo Co., Ltd.), 28 February, 1995 (28.02.95), Claim 1; Par. Nos. [0001], [0007], [0010], [0019] to [0021], [0024] (Family: none)	1-8 9,10
Y A	JP 2007-160635 A (Mitsubishi Plastics, Inc.), 28 June, 2007 (28.06.07), Par. No. [0008] (Family: none)	1-8 9,10
<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 15 September, 2009 (15.09.09)		Date of mailing of the international search report 06 October, 2009 (06.10.09)
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/JP2009/064827

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 2002-363321 A (Toray Industries, Inc.), 18 December, 2002 (18.12.02), Claim 1; Par. Nos. [0002], [0017] (Family: none)	1-8 9,10
Y A	JP 2009-40045 A (Toray Industries, Inc.), 26 February, 2009 (26.02.09), Claims 1 to 2; Par. No. [0017] & US 2009/0042016 A & CN 101348602 A	1-8 9,10
A	JP 2003-321562 A (Toyobo Co., Ltd.), 14 November, 2003 (14.11.03), Claims (Family: none)	1-10
A	JP 11-12377 A (Toyobo Co., Ltd.), 19 January, 1999 (19.01.99), Claims (Family: none)	1-10
A	WO 2007/063973 A1 (Mitsubishi Plastics, Inc.), 07 June, 2007 (07.06.07), Par. Nos. [0001], [0003], [0092] to [0101] & EP 1955845 A1 Par. Nos. [0001], [0003], [0092] to [0101] & US 2008/0311320 A1 & CN 101316708 A	1-10
A	JP 10-58847 A (Toyobo Co., Ltd.), 03 March, 1998 (03.03.98), Claims (Family: none)	1-10
A	JP 2003-534948 A (Mitsubishi Polyester Film GmbH), 25 November, 2003 (25.11.03), Claims & US 2003/0170476 A1 & EP 1289759 A & WO 2001/092012 A1	1-10

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. B32B27/36(2006.01)i, B29C55/14(2006.01)i, B32B5/18(2006.01)i, C08J9/00(2006.01)i, C08L67/02(2006.01)i		
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. B32B1/00-43/00, B29C55/00-55/30, C08J9/00-9/42, C08L67/00-67/08		
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 1971-2009年 日本国実用新案登録公報 1996-2009年 日本国登録実用新案公報 1994-2009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
Y A	WO 2008/096798 A1 (三菱樹脂株式会社) 2008.08.14, 請求項1、[0001]-[0002]、[0102]-[0127] & JP 2008-214624 A	1-8 9, 10
Y A	JP 7-53756 A (東洋紡績株式会社) 1995.02.28, 請求項1、【0001】、【0007】、【0010】、【0019】-【0021】、【0024】 (ファミリーなし)	1-8 9, 10
<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。		
* 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 15.09.2009	国際調査報告の発送日 06.10.2009	
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) 山本 晋也 電話番号 03-3581-1101 内線 3474	4S 3341

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
Y A	JP 2007-160635 A (三菱樹脂株式会社) 2007. 06. 28, 【0008】 (ファミリーなし)	1 - 8 9, 10
Y A	JP 2002-363321 A (東レ株式会社) 2002. 12. 18, 請求項 1、【0002】、【0017】 (ファミリーなし)	1 - 8 9, 10
Y A	JP 2009-40045 A (東レ株式会社) 2009. 02. 26, 請求項 1 - 2、【0017】 & US 2009/0042016 A & CN 101348602 A	1 - 8 9, 10
A	JP 2003-321562 A (東洋紡績株式会社) 2003. 11. 14, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1 - 10
A	JP 11-12377 A (東洋紡績株式会社) 1999. 01. 19, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1 - 10
A	WO 2007/063973 A1 (三菱樹脂株式会社) 2007. 06. 07, [0001]、[0003]、[0092] - [0101] & EP 1955845 A1, [0001]、[0003]、[0092] - [0101] & US 2008/0311320 A1 & CN 101316708 A	1 - 10
A	JP 10-58847 A (東洋紡績株式会社) 1998. 03. 03, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1 - 10
A	JP 2003-534948 A (三菱樹脂株式会社) 2003. 11. 25, 特許請求の範囲 & US 2003/0170476 A1 & EP 1289759 A & WO 2001/092012 A1	1 - 10