(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)特許出願公開番号
特開2010-58366
(P2010-58366A)
(43)公開日　平成22年3月18日(2010.3.18)

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード（参考）
B32B 27/36	(2006.01)	B32B 27/36		3E086
B29C 61/06	(2006.01)	B29C 61/06		4F100
C08G 63/183	(2006.01)	C08G 63/183		4F210
B65D 65/40	(2006.01)	B65D 65/40	D	4J029
B29K 67/00	(2006.01)	B29K 67:00		

審査請求 未請求　請求項の数 6　ＯＬ　（全 22 頁）　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2008-225921 (P2008-225921)
(22)出願日　平成20年9月3日 (2008.9.3)

(71)出願人　301020226
帝人デュポンフィルム株式会社
東京都千代田区霞が関三丁目２番１号
(74)代理人　100099678
弁理士　三原　秀子
(72)発明者　宗像　伸枝
岐阜県安八郡安八町南條１３５７番地　帝人デュポンフィルム株式会社内
(72)発明者　小山松　淳
岐阜県安八郡安八町南條１３５７番地　帝人デュポンフィルム株式会社内

Ｆターム(参考)　3E086 AB02 AC06 AD16 BA04 BA15 BB22 BB52 BB61 BB67 CA11

最終頁に続く

(54)【発明の名称】熱収縮性ポリエステル系フィルム

(57)【要約】
【課題】玉虫色の金属光沢性を付与するとともに、ＰＥＴボトルなどの容器を被覆するフィルムとして溶剤を用いた接合が可能で、部分的な収縮斑による美観を損ねる欠点の発生しにくい熱収縮性ポリエステル系フィルムを提供する。
【解決手段】エチレンテレフタレートを必須成分とするポリエステル（Ａ）を含む第１の層と、エチレン－２，６－ナフタレンジカルボキシレートを主たる成分とするポリエステル（Ｂ）を含む第２の層とが交互に２５層以上１００１層以下の範囲で積層された積層構造を有するフィルムにおいて、全フィルム厚みに対する第１の層の層厚みの総計が８０％以上９６％以下であり、該ポリエステル（Ａ）がポリエステル（Ａ）の全グリコール成分を基準として４０モル％以上８０モル％以下の範囲でエチレングリコールを含有し、２０モル％以上６０モル％以下の範囲で第２のグリコール成分を含有し、該フィルムが波長４００～８００ｎｍの範囲の反射率曲線において反射率２５％以上の反射ピークを少なくとも１つ有し、６５℃の温水中に１０秒間放置したときの熱収縮率がフィルム長手方向および幅方向のいずれか一方において１５％以上、該方向と直交方向において絶対値で０％以上１０％未満である熱収縮性ポリエステル系フィルム。
【選択図】なし

【特許請求の範囲】
【請求項１】
エチレンテレフタレートを必須成分とするポリエステル（Ａ）を含む第１の層と、エチレン－２，６－ナフタレンジカルボキシレートを主たる成分とするポリエステル（Ｂ）を含む第２の層とが交互に２５層以上１００１層以下の範囲で積層された積層構造を有するフィルムにおいて、全フィルム厚みに対する第１の層の層厚みの総計が８０％以上９６％以下であり、該ポリエステル（Ａ）がポリエステル（Ａ）の全グリコール成分を基準として４０モル％以上８０モル％以下の範囲でエチレングリコールを含有し、２０モル％以上６０モル％以下の範囲で第２のグリコール成分を含有し、該フィルムが波長４００～８００ｎｍの範囲の反射率曲線において反射率２５％以上の反射ピークを少なくとも１つ有し、６５℃の温水中に１０秒間放置したときの熱収縮率がフィルム長手方向および幅方向のいずれか一方において１５％以上、該方向と直交方向において絶対値で０％以上１０％未満であることを特徴とする熱収縮性ポリエステル系フィルム。
【請求項２】
積層構造が交互積層体（Ｉ）およびその両面に配置されてなる厚み調整層（II）で構成される積層構造であり、厚み調整層（II）はエチレンテレフタレートを必須成分とするポリエステル（Ａ’）を含む第１の層で構成され、かつ交互積層体（Ｉ）における第１層の平均厚みが０．０２～０．４μｍ、第２の層の平均厚みが０．０３～０．５μｍである請求項１に記載の熱収縮性ポリエステル系フィルム。
【請求項３】
積層構造がエチレンテレフタレートを必須成分とするポリエステル（Ａ）を含む第１の層と、エチレン－２，６－ナフタレンジカルボキシレートを主たる成分とするポリエステル（Ｂ）を含む第２の層とが交互に積層された積層構造のみからなり、第１の層の平均厚みが０．０５～３．６μｍ、第２の層の平均厚みが０．００５～１．０μｍである請求項１に記載の熱収縮性ポリエステル系フィルム。
【請求項４】
フィルムのヘーズが０．１～１０％である請求項１～３のいずれかに記載の熱収縮性ポリエステル系フィルム。
【請求項５】
ポリエステル（Ａ）を構成する第２のグリコール成分が、ジエチレングリコール、１，４－ブタンジオール、１，６－ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコールおよび１，４－シクロヘキサンジメタノールからなる群から選ばれる少なくとも１種である請求項１～４のいずれかに記載の熱収縮性ポリエステル系フィルム。
【請求項６】
請求項１～５のいずれかに記載の熱収縮性積層ポリエステル系フィルムからなるシュリンクラベル。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は特定の波長の光を反射する意匠性に富んだ熱収縮性ポリエステル系フィルムに関し、さらに詳しくは、特定の波長の光を反射する光沢性の意匠性に富むと同時に、ＰＥＴボトルなどの容器や電線の外面を被覆するフィルムとして溶剤を用いて容易に接合でき、かつ収縮斑の小さい、シュリンクラベルや電線被覆等に用いられる熱収縮性ポリエステル系フィルムに関する。
【背景技術】
【０００２】
近年、飲料容器の包装、例えば、金属缶のラミネートフィルムや、ＰＥＴボトルの外面に被覆可能なシュリンクフィルムとして種々のポリエステルフィルムが用いられている。また包装用袋などにおいては、より高品質な意匠性を付与するため印刷品位に優れたグラビアなどによる印刷を施したフィルムを熱融着により貼り合せたフィルムを包装用の袋な

どとして使用する方法などが提案されている。

【０００３】

最近シュリンクラベルに対しても、従来の熱収縮率性、ハンドリング性、耐薬品性などの改良だけでなく、ますます美麗なものが求められつつある。

シュリンクラベル用フィルムとして、ポリエステル系からなるフィルムが種々検討されてきており、例えば特許文献１には熱風型の収縮トンネルでの収縮ムラの発生を抑制するために、ナフタレンジカルボン酸残基を含有する熱収縮性ポリエステル系フィルムが開示されている。また、特許文献２においてラベル化した際のミシン目カット性、接着部の強度、耐衝撃性、ボトル装着時の意匠性の全てに優れる熱収縮性ポリエステル系フィルムとして多層積層の熱収縮性ポリエステルフィルムが提案されており、ブレンド比の異なるポリエステルをそれぞれの層に用いることが開示されている。一方、特許文献２で検討されている意匠性とは角型のボトルに装着した際に縦引けによって意匠性が損なわれないことであり、熱収縮性に起因した表面外観性についてであって、金属光沢性といった美麗な意匠性については検討されていない。

【０００４】

一方、光沢性を有するフィルムとして、光干渉性に着目したポリエステル系多層フィルムが検討されてきており、例えば特許文献３にはポリエチレンナフタレート層と共重合ポリエチレンナフタレート層などの他層とを交互に積層し、これらの層間の構造的な光干渉によって特定の波長を選択的に反射する多層積層フィルムが開示されている。しかしながら特許文献３は、反射偏光子またはミラーに適した偏向および反射特性の向上を目的とするものであり、シュリンクラベルとしての熱収縮特性や溶剤接着性について何ら検討されていない。

【０００５】

また特許文献４には任意の波長帯の光を選択的に反射させる目的でポリエチレン－２，６－ナフタレート層とポリエチレン－２，６－ナフタレートよりも屈折率が低い熱可塑性樹脂からなる層が交互に少なくとも１１層積層された多層積層フィルムが開示されているものの、熱収縮特性や溶剤接着性について何ら検討されていない。

また、特許文献５には、玉虫色の金属光沢性を有する１１層以上の積層熱収縮性フィルムが開示されているものの、溶剤を用いたフィルム同士の接着性（接合）に関する開示はない。

【０００６】

このように、従来の熱収縮性ポリエステルフィルムは、シュリンクラベルに対して求められている熱収縮性、ハンドリング性等の改良を目的としたものがほとんどであり、最近、意匠性も備えた熱収縮性ポリエステルフィルムが検討され始めたところである。しかしながら、これらの熱収縮性ポリエステルフィルムは、最表面のポリエステル樹脂の特性より、溶剤を用いたフィルム接着強度が十分ではなかった。

そこで、金属光沢性が良好であり、かつ溶剤を用いたフィルム接合加工性に優れ、収縮斑のない収縮特性に優れた熱収縮性ポリエステルフィルムが求められているのが現状である。

【０００７】

【特許文献１】特開平９－１７４６８４号公報
【特許文献２】特開２００７－１５２９４３号公報
【特許文献３】特表平９－５０６８３７号公報
【特許文献４】特開２００２－１６０３３９号公報
【特許文献５】特開２００７－２３７４３４号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【０００８】

本発明の目的は、かかる従来技術の課題を解消し、玉虫色の金属光沢性を付与するとともに、ＰＥＴボトルなどの容器を被覆するフィルムとして溶剤を用いた接合が可能で、部

分的な収縮斑による美観を損ねる欠点の発生しにくい、優れた熱収縮性を有する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】

【０００９】

本発明者らは、前記課題を解決するために鋭意検討した結果、屈折率の異なる樹脂を交互に多層積層し、またそれら両樹脂の各層厚み、及びフィルム厚みに対するエチレンテレフタレートを必須成分とする層の割合を調整し、玉虫色の金属光沢性を有する収縮性ポリエステル系フィルムが得られることに加え、更に、部分的な収縮斑の発生がなく、ラベル作成時に溶剤を用いた接合を可能とするためには、フィルム全体に占める割合の高いエチレンテレフタレートを必須成分とするポリエステルが、グリコール成分由来の第２の酸成分を一定量以上含むことにより解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【００１０】

すなわち本発明によれば、本発明の目的は、エチレンテレフタレートを必須成分とするポリエステル（Ａ）を含む第１の層と、エチレン－２，６－ナフタレンジカルボキシレートを主たる成分とするポリエステル（Ｂ）を含む第２の層とが交互に２５層以上１００１層以下の範囲で積層された積層構造を有するフィルムにおいて、全フィルム厚みに対する第１の層の層厚みの総計が８０％以上９６％以下であり、該ポリエステル（Ａ）がポリエステル（Ａ）の全グリコール成分を基準として４０モル％以上８０モル％以下の範囲でエチレングリコールを含有し、２０モル％以上６０モル％以下の範囲で第２のグリコール成分を含有し、該フィルムが波長４００～８００ｎｍの範囲の反射率曲線において反射率２５％以上の反射ピークを少なくとも１つ有し、６５℃の温水中に１０秒間放置したときの熱収縮率がフィルム長手方向および幅方向のいずれか一方において１５％以上、該方向と直交方向において絶対値で０％以上１０％未満である熱収縮性ポリエステル系フィルムによって達成される。

【００１１】

また本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムは、その好ましい態様として、積層構造が交互積層体（Ｉ）およびその両面に配置されてなる厚み調整層（II）で構成される積層構造であり、厚み調整層（II）はエチレンテレフタレートを必須成分とするポリエステル（Ａ’）を含む第１の層で構成され、かつ交互積層体（Ｉ）における第１層の平均厚みが０．０２～０．４μｍ、第２の層の平均厚みが０．０３～０．５μｍであること、積層構造がエチレンテレフタレートを必須成分とするポリエステル（Ａ）を含む第１の層と、エチレン－２，６－ナフタレンジカルボキシレートを主たる成分とするポリエステル（Ｂ）を含む第２の層とが交互に積層された積層構造のみからなり、第１の層の平均厚みが０．０５～３．６μｍ、第２の層の平均厚みが０．００５～１．０μｍであること、フィルムのヘーズが０．１～１０％であること、ポリエステル（Ａ）を構成する第２のグリコール成分が、ジエチレングリコール、１，４－ブタンジオール、１，６－ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコールおよび１，４－シクロヘキサンジメタノールからなる群から選ばれる少なくとも１種であること、の少なくともいずれか１つを具備するものも包含する。

また本発明によれば本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムからなるシュリンクラベルが提供される。

【発明の効果】

【００１２】

本発明によれば、特定の波長の光を反射する光沢性の意匠性に富むことにより、玉虫色の金属光沢性を付与するとともに、ＰＥＴボトルなどの容器を被覆するフィルムとして溶剤を用いた接合が可能で、かつ部分的な収縮斑による美観を損ねる欠点の発生しにくい熱収縮性ポリエステル系フィルムを提供することができ、ＰＥＴボトルのシュリンクラベルに好適に用いることができる。その他、熱収縮性および意匠性を求められる電線被覆にも好適に用いることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【００１３】

以下、本発明を詳細に説明する。

［第１の層］

本発明における第１の層は、エチレンテレフタレートを必須成分とするポリエステル（Ａ）からなる。該ポリエステル（Ａ）は、ポリエステル（Ａ）全グリコール成分を基準として４０モル％以上８０モル％以下の範囲でエチレングリコールを含有し、２０モル％以上６０モル％以下の範囲で第２のジオール成分を含有する必要がある。また、ポリエステル（Ａ）を構成する第２のグリコール成分の割合の下限値は、好ましくは全グリコール成分を基準として２５モル％であり、第２の酸成分の割合の上限値は、好ましくは全グリコール成分を基準として５５モル％である。本発明の第１の層を構成するポリエステル（Ａ）は、エチレンテレフタレートを必須成分とし、上記範囲で第２のグリコール成分を含有するポリエステルであることにより、シュリンクラベルとしてシュリンク加工を施す際に十分な収縮特性を発現するとともに、ラベル作成時の溶剤接着を可能とし、ラベル装着の際の収縮斑を低減することができる。第２のグリコール成分の割合が下限値に満たない場合、十分な溶剤接着性が得られないばかりか、部分的な収縮斑による白化、シワ、歪み、タテヒケなどの欠点が発生しやすくなる。また、第２のグリコール成分の割合が上限値を超えるとシュリンク特性が損なわれたり、ポリエステルのガラス転移点（Ｔｇ）が低くなりすぎ、製膜が困難になる。

第１の層を構成するポリエステル（Ａ）は、共重合ポリエステルでもよく、又、他の種類のポリエステル樹脂とブレンドしたものであってもよい。

【００１４】

共重合成分のグリコール成分としては、ジエチレングリコール、１，４－ブタンジオール、１，６－ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコールの如き脂肪族ジオール、１，４－シクロヘキサンジメタノールの如き脂環族ジオールを例示することができ、これらの群から選ばれる少なくとも１種であることが好ましい。これらの共重合成分の中でも、ジエチレングリコール、１，４－ブタンジオールが特に好ましい。これら共重合成分は単独で用いても２成分以上用いてもよい。

他のポリエステル樹脂をブレンドする場合、ブレンド成分としてポリブチレンテレフタレートが例示される。

【００１５】

また、本発明のポリエステル（Ａ）のジカルボン酸成分は、主たる成分がテレフタル酸であり、０モル％以上２０モル％以下の範囲内で従たる成分を含んでいてもよい。また、かかる従たる成分は、共重合成分として含まれていてもよく、他の種類のポリエステル樹脂とのブレンドとして含まれていてもよい。ジカルボン酸成分の共重合成分として、イソフタル酸、フタル酸、２，６－ナフタレンジカルボン酸の如き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、１，１０－デカンジカルボン酸の如き脂肪族ジカルボン酸を例示することができる。

【００１６】

エチレンテレフタレートを必須成分とするポリエステル（Ａ）のガラス転移温度（Tg_1）は、６０℃を超え８０℃以下の範囲であることが好ましい。ポリエステル（Ａ）のガラス転移温度（Tg_1）は、より好ましくは６５℃以上７８℃以下であり、さらに好ましくは６５℃以上７５℃以下である。ポリエステル（Ａ）のガラス転移温度（Tg_1）が下限に満たない場合、金属光沢性を発現するための交互積層層を構成するもう一方の層、すなわち第２の層を構成するエチレン－２，６－ナフタレンジカルボキシレートを主たる成分とするポリエステル（Ｂ）とのガラス転移温度差が大きくなりすぎ、フィルム製膜性が低下することがある。一方、ポリエステル（Ａ）のガラス転移温度（Tg_1）が上限を超える場合、シュリンクラベルとしてシュリンク加工を施す際に十分な収縮率特性を得られないことがある。

【００１７】

第１の層は、本発明の目的を損なわない範囲で着色剤、帯電防止剤、酸化防止剤、有機滑剤、触媒、紫外線吸収剤などをごく少量含有しても良い。

【００１８】
エチレンテレフタレートを必須成分とするポリエステル（Ａ）は、公知の方法を適用して製造することができる。例えば、テレフタル酸、エチレングリコールおよび必要に応じて共重合成分をエステル化反応させ、次いで得られる反応生成物を重縮合反応させてポリエステルとする方法で製造することができる。また、これらの原料モノマーの誘導体をエステル交換反応させ、次いで得られる反応生成物を重縮合反応させてポリエステルとする方法で製造してもよい。また、エチレンテレフタレートを必須成分とするポリエステル（Ａ）は、ポリエチレンテレフタレートと他の種類のポリエステル樹脂とをブレンドし、溶融時の熱でエステル交換反応させる方法で製造することもできる。
【００１９】
第１の層を構成するポリエステル（Ａ）の固有粘度は、好ましくは０．５５～０．８０ｄｌ／ｇであり、更には０．５５～０．７５ｄｌ／ｇの範囲であることが好ましい。第１の層を構成するポリエステル（Ａ）の固有粘度がかかる範囲内にない場合は、製膜はできるものの製膜性が低下することがある。
【００２０】
また、本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムが厚み調整層（II）を含む層構成を有する場合、厚み調整層（II）はエチレンテレフタレートを必須成分とするポリエステル（Ａ’）を含んでなり、第１の層の一部を構成するものである。ここで、エチレンテレフタレートを必須成分とするポリエステル（Ａ’）は、ポリエステル（Ａ）に規定されるポリエステルに準じる。ポリエステル（Ａ’）は、後述する交互積層体（Ｉ）における第１の層と同一組成であっても、ポリエステル（Ａ）に規定される他の組成であってもよい。
【００２１】
［第２の層］
本発明における第２の層は、エチレン－２，６－ナフタレンジカルボキシレートを主たる成分とするポリエステル（Ｂ）からなる。ここで「主たる」とは、ポリエステル（Ｂ）を構成する全酸成分を基準として８０モル％以上１００モル％以下を指す。ポリエステル（Ｂ）を構成する主たる成分の割合の下限は、好ましくは全酸成分を基準として８５モル％以上、さらに好ましくは９０モル％以上である。
本発明の第２の層を構成するポリエステル（Ｂ）は、エチレン－２，６－ナフタレンジカルボキシレートを主たる成分とするポリエステルであることにより、第１の層との屈折率差が０．０５以上となり、交互積層構造とした場合に波長４００～８００ｎｍの範囲の反射率曲線において反射率３０％以上の反射ピークが出現し、金属光沢性が発現する。なお、第１の層を構成するポリエステル（Ａ）の屈折率は１．４０～１．７０の範囲であり、第２の層を構成するポリエステル（Ｂ）の屈折率は１．７０～１．８０の範囲であり、かつ第２の層の屈折率が第１の層の屈折率よりも０．０５以上大きいことが好ましい。なお、第２の層のポリエステルがエチレン－２，６－ナフタレンジカルボキシレートを主たる成分とするポリエステル（Ｂ）であることにより、ポリエチレンテレフタレートを主たる成分とする層同士を積層した場合に比べ、屈折率差が大きくなり、反射率がより高くなるものである。
【００２２】
第２の層を構成するポリエステル（Ｂ）は、ポリエチレン－２，６－ナフタレンジカルボキシレート単独でもよく、小割合の他の種類のポリエステル樹脂とブレンドしたもの、又は他の共重合成分を共重合したものであってもよい。ここで小割合とは、ポリエステル（Ｂ）を構成する全酸成分を基準として０モル％以上２０モル％以下の割合を指し、好ましい上限は１５モル％以下、さらに好ましくは１０モル％以下である。
【００２３】
共重合成分のジカルボン酸成分としては、イソフタル酸、フタル酸、テレフタル酸の如き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、１，１０－デカンジカルボン酸の如き脂肪族ジカルボン酸を例示することができる。共重合成分のジオール成分としては、ジエチレングリコール、１，４－ブタンジオール、１，６－ヘキサンジオール

、ネオペンチルグリコールの如き脂肪族ジオール、１，４－シクロヘキサンジメタノールの如き脂環族ジオールを例示することができる。これらの共重合成分の中でも、イソフタル酸、テレフタル酸が好ましいが、テレフタル酸は第１の層を構成するポリエステルと成分が近いため、製膜性、層構造の制御がしやすくなる利点がある。

【００２４】

小割合の他のポリエステル樹脂をブレンドする場合、ブレンド成分として、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンイソフタレート、ポリブチレンテレフタレートを例示することができる。

【００２５】

第２の層を構成するエチレン－２，６－ナフタレンジカルボキシレートを主たる成分とするポリエステル（Ｂ）は、ガラス転移温度（Tg_2）が９５℃以上１２５℃以下の範囲であることが好ましい。ポリエステル（Ｂ）のガラス転移温度（Tg_2）の下限値は、より好ましくは１００℃、さらに好ましくは１０５℃であり、一方ポリエステル（Ｂ）のガラス転移温度（Tg_2）の上限値は、より好ましくは１２０℃である。ポリエステル（Ｂ）の主たる成分および共重合成分の構成上、ポリエステル（Ｂ）のガラス転移温度（Tg_2）の下限は自ずと上述の範囲に限定される。一方、ポリエステル（Ｂ）のガラス転移温度（Tg_2）が上限を超える場合、金属光沢性を発現するための積層構造を構成するもう一方の層、すなわち第１の層を構成するエチレンテレフタレートを必須成分とするポリエステル（Ａ）とのガラス転移温度差が大きくなりすぎ、フィルム製膜性が低下し、また熱収縮性が低下することがある。

【００２６】

第２の層は、本発明の目的を損なわない範囲で着色剤、帯電防止剤、酸化防止剤、有機滑剤、触媒、紫外線吸収剤などをごく少量含有しても良い。

【００２７】

エチレン－２，６－ナフタレンジカルボキシレートを主たる成分とするポリエステル（Ｂ）は、公知の方法を適用して製造することができる。例えば、エチレン－２，６－ナフタレンジカルボン酸、エチレングリコールおよび必要に応じて共重合成分をエステル化反応させ、次いで得られる反応生成物を重縮合反応させてポリエステルとする方法で製造することができる。また、これらの原料モノマーの誘導体をエステル交換反応させ、次いで得られる反応生成物を重縮合反応させてポリエステルとする方法で製造してもよい。また、ポリエステル（Ｂ）は、ポリエチレン－２，６－ナフタレンジカルボキシレートと他の種類のポリエステル樹脂とをブレンドし、溶融時の熱でエステル交換反応させる方法で製造することもできる。

【００２８】

第２の層を構成するポリエステル（Ｂ）の固有粘度は、好ましくは０．４０～０．６５ｄｌ／ｇであり、更には０．４５～０．６２ｄｌ／ｇの範囲であることが好ましい。第２の層を構成するポリエステル（Ｂ）の固有粘度がかかる範囲内にない場合は、製膜はできるものの製膜性が低下することがある。

【００２９】

［ガラス転移温度］

本発明のエチレンテレフタレートを必須成分とするポリエステル（Ａ）のガラス転移温度（Tg_1）と、エチレン－２，６－ナフタレンジカルボキシレートを主たる成分とするポリエステル（Ｂ）のガラス転移温度（Tg_2）との差は、下記式（１）を満足することが好ましい。

$$-60℃ < (Tg_1 - Tg_2) < -30℃ \quad \cdots (1)$$

【００３０】

ポリエステル（Ａ）とポリエステル（Ｂ）とのガラス転移温度差（$Tg_1 - Tg_2$）は、より好ましくは－５７℃以上－３５℃以下、さらに好ましくは－５５℃以上－３５℃以下である。

かかるガラス転移温度差（$Tg_1 - Tg_2$）が下限に満たない場合、積層構造を構成す

るポリエステル（Ａ）とポリエステル（Ｂ）とのガラス転移温度差が大きくなりすぎ、フィルム製膜性が低下することがある。また各層のポリエステル成分の構成上、ガラス転移温度差（$Tg_1 - Tg_2$）の上限はかかる範囲に制限される。

【００３１】

ガラス転移温度差を上述の範囲にするためには、第１の層を構成するポリエステル（Ａ）および第２の層を構成するポリエステル（Ｂ）の主たる成分の種類、小割合の成分の種類およびそれらの成分量について、それぞれ既述の範囲のものを用いることによって達成される。

【００３２】

［熱収縮性ポリエステル系フィルム］

本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムは、エチレンテレフタレートを必須成分とするポリエステル（Ａ）を含む第１の層と、エチレン－２，６－ナフタレンジカルボキシレートを主たる成分とするポリエステル（Ｂ）を含む第２の層とが交互に２５層以上１００１層以下の範囲で積層された積層構造を有する。積層数が下限に満たない場合、光の干渉が十分でないため発色しない。積層数が上限を超える場合、各層の厚みが１層あたりの厚みの下限よりも薄く、反射波長が紫外線領域になり発色しない。

【００３３】

積層構造の層数の下限は、好ましくは４５層、さらに好ましくは７５層である。また積層構造の総数の上限について、１００１層以下の範囲であれば特に制限されないが、工業的観点で好ましくは７０１層以下、より好ましくは５０１層以下、さらに好ましくは２０１層以下である。

【００３４】

また、全フィルム厚みに対する第１の層の層厚みの総計が８０％以上９６％以下である。第１の層の層厚みの総計がかかる範囲にあることにより、金属光沢性と熱収縮性とを兼備することができる。第１の層の層厚みの総計が全フィルム厚みに対して下限に満たない場合、シュリンク加工温度において十分な熱収縮性が得られない。一方、第１の層の層厚みの総計が全フィルム厚みに対して上限を超える場合、金属光沢性が十分に発現しない。

【００３５】

本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムの全フィルム厚みは３０～８０μｍであることが好ましく、更に好ましくは３５～６０μｍである。全フィルム厚みが下限に満たない場合、フィルムにコシがなくなり、加工時のハンドリング性に劣ることがある。一方、全フィルム厚みが上限を超える場合、フィルムが硬すぎて加工時のハンドリング性が低下することがある。

【００３６】

本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムは、波長４００～８００ｎｍの範囲の反射率曲線において反射率２５％以上の反射ピークが少なくとも１つ観察される。反射ピークの反射率は、好ましくは３０％以上、より好ましくは５０％以上、さらに好ましくは７０％以上であり、反射率が高くなるほど金属光沢発色性が鮮明になる。反射ピークの反射率はより高い方が好ましいが、高々９５％、さらには高々９０％である。

【００３７】

反射ピークが波長４００ｎｍに満たない範囲に存在する場合、または反射ピークが波長８００ｎｍを超える範囲に存在する場合は、可視光領域からはずれるため、金属光沢発色性が発現しない。また反射ピークの反射率が下限に満たない場合、十分に反射色を認識することができない。

【００３８】

ここで反射率曲線とは、分光光度計を用い、主配向方向（収縮率の大きい方向または主収縮方向と称することがある）に合わせてフィルムと受光部の間に偏光板を挟み、４００～８００ｎｍの各波長でのアルミ蒸着したミラーとの相対鏡面反射率を測定して得られる曲線であり、反射率曲線において反射率２５％以上とは、波長ごとに測定された反射率の中でピークとなる反射率が２５％以上であることを指す。

【００３９】
かかる金属光沢性に優れた反射率特性を達成する手段は、第１の層と第２の層の各層が屈折率の異なる樹脂として、エチレンテレフタレートを必須成分とするポリエステル（Ａ）とエチレン－２，６－ナフタレンジカルボキシレートを主たる成分とするポリエステル（Ｂ）を交互に２５層以上１００１層以下の範囲で積層し、積層構造におけるそれぞれの層厚みが一定範囲にあることによって達成される。
【００４０】
また本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムは、６５℃の温水中に１０秒間放置したときの熱収縮率がフィルム長手方向及び幅方向のいずれか一方において１５％以上の特性を有する。６５℃の温水中に１０秒間放置したときの収縮率の大きい方向における熱収縮率が下限に満たない場合、シュリンクラベルの加工温度域での収縮量が小さく、シュリンクラベルとしてＰＥＴボトルと十分な密着性を示さない。６５℃の温水中に１０秒間放置したときの熱収縮率は、かかる範囲内でより大きい方が密着性の観点から好ましいが、シュリンク後の外観を考慮して上限は高々２５％程度である。
かかる熱収縮率特性を達成する手段として、第１の層の層厚みの総計が全フィルム厚みに対して８０％以上であり、２．５～４．５倍の所定の延伸倍率で主収縮方向に延伸することにより達成される。
【００４１】
また本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムは、６５℃の温水中に１０秒間放置したときの熱収縮率が１５％以上である方向と直交方向において絶対値で０％以上１０％未満の特性を有する。６５℃の温水中に１０秒間放置したときの収縮率の小さい方向における熱収縮率の絶対値が上限を超える場合、タテヒケと呼ばれる収縮斑部分が発生する。６５℃の温水中に１０秒間放置したときの収縮率の小さい方向における熱収縮率の絶対値はかかる範囲内でより小さい方が好ましいが、通常は８％以下、さらには６％以下である。
【００４２】
かかる熱収縮率特性を達成する手段は、第１の層を構成するポリエステルの種類およびフィルム全層に占める第１の層の割合の他、上述の収縮率の大きい方向と直交方向については、収縮率を下げるためにフィルムを延伸しないのが好ましく、フィルム強度を高める場合には１．５倍以下の低倍率で延伸することによって達成される。
【００４３】
なお６５℃の温水中に１０秒間放置したときの熱収縮率とは、サンプルを１０ｃｍ×１０ｃｍの正方形に切り出して６５℃の温水に１０秒間浸漬し、その後冷水中で冷却して標線間の長さを測定し、原寸法に対する収縮量の割合を熱収縮率として求めた値である。
【００４４】
本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムの積層構成は、以下の積層構成を有することが好ましい。
（交互積層体（Ｉ）および厚み調整層（II）を有する積層構造）
本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムの積層構造は、エチレンテレフタレートを必須成分とするポリエステル（Ａ）を含む第１の層と、エチレン－２，６－ナフタレンジカルボキシレートを主たる成分とするポリエステル（Ｂ）を含む第２の層とが交互に積層された交互積層体（Ｉ）、およびその両面に配置されてなる厚み調整層（II）で構成されてなる積層構造を有することが好ましい。
【００４５】
交互積層体（Ｉ）は、エチレンテレフタレートを必須成分とするポリエステル（Ａ）を含む第１の層と、エチレン－２，６－ナフタレンジカルボキシレートを主たる成分とするポリエステル（Ｂ）を含む第２の層とが交互に積層された積層構造である。
かかる交互積層体（Ｉ）は、光の干渉による金属光沢発色性の観点から、第１の層の１層あたりの厚みが０．０２～０．４μｍ、第２の層の１層あたりの厚みが０．０３～０．５μｍの範囲である。なお、それぞれの層の１層あたりの平均厚みは、層数の増加に応じて薄くなり、また層数の減少に応じて厚くなる関係にある。

第１の層および第２の層それぞれの１層あたりの厚みがかかる範囲にあることにより、波長４００～８００ｎｍの範囲において反射ピークが出現し、可視光での反射色を発現する。各層の厚みがそれぞれ下限に満たない場合、反射波長が紫外線領域になるために発色しない。一方、各層の厚みがそれぞれ上限を超える場合、反射波長が赤外線領域になるために発色しない。

【００４６】

本発明の熱収縮率性ポリエステル系フィルムは、かかる層厚み範囲内で第１の層および第２の層の各層の厚み斑が小さく、均一な層厚みを有することにより、反射率曲線における反射ピーク強度が高くなり、発色性を高めることができる。

【００４７】

厚み調整層（II）は、エチレンテレフタレートを必須成分とするポリエステル（Ａ’）を含んでなり、第１の層の一部を構成するものである。本発明における厚み調整層（II）は、交互積層体（Ｉ）の第１層の平均厚み、第２層の平均厚みのうち、数値の大きい方を基準として少なくとも５倍以上の厚みを有する層で定義される。

厚み調整層（II）は、ＰＥＴボトルのシュリンクラベルを収縮させる温度近傍での熱収縮率を高めるために設けるものであり、さらに詳しくは、収縮加工温度に近いガラス転移温度を有するポリエステルを一定量以上含み、なおかつ金属光沢性も高めるべく、交互積層体（Ｉ）における第１の層と第２の層との厚みを均一なものとする目的で設けるものである。また、厚み調整層（II）を両方の最表面に配置することにより、最表層の表面が平滑になるため、フィルムの透明性が高まり、かつ、第２のグリコール成分量が２０モル％以上６０モル％以下であるため、溶剤を用いた接着加工を施すことができる。

【００４８】

かかる積層構造を有する場合、全フィルム厚みに対する第１の層の層厚みの総計は、８６％以上９６％以下であることが好ましい。ここで該積層構造における第１の層の層厚みの総計は、交互積層体（Ｉ）における第１の層と厚み調整層（II）の層厚みの総計を指す。

【００４９】

また、本積層構造の場合、全フィルム厚みに対する厚み調整層（II）の層厚みの総計は５０～８５％であることが好ましい。厚み調整層（II）の層厚みの総計が全フィルム厚みに対して下限に満たない場合、交互積層体（Ｉ）に占める第１の層の割合が相対的に増えるため、交互積層体（Ｉ）における第１の層厚みが上限を超えることがあり、反射波長が赤外線領域になるため発色しないことがある。一方、厚み調整層（II）の層厚みの総計が全フィルム厚みに対して上限を超える場合、交互積層体（Ｉ）に占める第１の層の割合が相対的に低下して第１の層厚みが下限に満たないことがあり、反射波長が紫外線領域になるために発色しないことがある。

【００５０】

本積層構造を有する場合、波長４００～８００ｎｍの範囲の反射率曲線において観察されるフィルムの反射率ピークの反射率は３０％以上であることが好ましい。本積層構造における反射率が３０％以上となる理由は、第１の層と第２の層のポリエステルの屈折率差に加え、第一の層と第二の層を一定の厚みの範囲内とすることに起因している。

【００５１】

なお、交互積層体（Ｉ）におけるポリエステル（Ａ）と、厚み調整層（II）を構成するポリエステル（Ａ’）が同一組成である場合、フィルム製造工程において同じ押出機を用いることができる。

【００５２】

（厚み調整層を有しない積層構造）

本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムの積層構造は、別の態様として、エチレンテレフタレートを必須成分とするポリエステル（Ａ）を含む第１の層と、エチレン－２，６－ナフタレンジカルボキシレートを主たる成分とするポリエステル（Ｂ）を含む第２の層とが交互に積層された積層構造のみからなる積層構造を有することが好ましい。

【００５３】
本積層構造において、第１の層の平均厚みは０．０５～３．６μｍであり、ポリエステル（Ｂ）からなる第２の層の平均厚みは０．００５～１．０μｍである。
本積層構成の場合、本積層構造における第１の層の各層厚みは、厚み方向に連続的に変化していることが好ましい。第１の層の各層厚みが厚み方向に連続的に変化しておらず均一な場合、光学的厚みの規則性から極めて狭い幅の波長域しか選択的に反射しないため、反射ピークを可視光域にコントロールするのが難しいことがある。
本積層構造における第１の層の各層厚みは、厚み方向に連続的に変化している場合、第１の層の１層あたりの平均厚みは、各層の厚みの合計を層数で割った値で求められる。また第１の層の各層厚みが、フィルム両表層から中心層にかけて連続的に層厚みが減少していく態様の場合は、フィルム表層付近が最大厚み、フィルム中心層が最小厚みとなることから、最大となる層厚みと最小となる層厚みの平均値で求められる。
【００５４】
第１の層の１層あたりの平均厚みの下限は、好ましくは０．１μｍ、より好ましくは０．２μｍ、さらに好ましくは０．３μｍ、特に好ましくは０．４μｍである。また第１の層の１層あたりの平均厚みの上限は、好ましくは３．０μｍ、さらに好ましくは１．０μｍである。なお、第１の層の１層あたりの平均厚みは、層数の増加に応じて薄くなり、また層数の減少に応じて厚くなる関係にある。
【００５５】
第１の層および第２の層それぞれの１層あたりの厚みがかかる範囲にあり、好ましくは第１の層が厚み勾配を有することにより、波長４００～８００ｎｍの範囲において反射ピークが出現し、可視光での反射色を発現する。各層の厚みがそれぞれ下限に満たない場合、反射波長が紫外線領域になるために発色しない。一方、各層の厚みがそれぞれ上限を超える場合、反射波長が赤外線領域になるために発色しない。
【００５６】
ここで、「厚み方向に連続的に変化している」とは、フィルム厚み方向のフィルム断面を観察した場合に、一方のフィルム表層から他方のフィルム表層にかけて、第１の層の各層が徐々に連続的に変化していることを指し、具体的には一方のフィルム表層から他方のフィルム表層にかけて連続的に各層厚みが増加または減少しているか、あるいはフィルム両表層から内部にかけて連続的に各層厚みが増加または減少している状態を指す。なお、「連続的に変化」には、等割合の変化、階段状の変化、傾きを持った変化が含まれる。
【００５７】
このような厚み変化を厚みの分布曲線で表わした場合、厚み分布の極大値および最小値はそれぞれ１つに限られず、複数であってもよい。なお、本発明では、厚みの分布曲線の最大値を最大厚み、厚みの分布曲線の最小値を最小厚みと称することがある。
かかる態様の中でも、第１の層の各層厚みはフィルム両表層から中心層にかけて連続的に層厚みが減少していく態様が好ましく、その場合、フィルム表層付近が最大厚み、フィルム中心層が最小厚みとなる。
【００５８】
また最大厚みを最小厚みで割った比は１．０を越え３．０以下であることが好ましく、さらに好ましい下限は１．１以上、またさらに好ましい上限は２．０以下である。最大厚みを最小厚みで割った比が上限を超えると、反射波長帯が広くなりすぎ、十分な反射率が得られないことがある。第１の層の各層厚みは、フィードブロックの各層厚みを制御して調整される。
【００５９】
本積層構造において、第１の層の平均厚みで均一に積層された状態では、反射ピークを可視光域にコントロールするのが難しいが、均一に積層された状態と同じ平均厚みであっても、第１の層の各層厚みを厚み方向に連続的に変化させることにより反射ピークの波長域を広げ、かつ１次干渉、２次干渉、３次干渉も含めた少なくともいずれかのピークが可視光域に生じることにより、金属光沢感のある発色が生じやすいと考えられる。

【００６０】
なお、本構成のような第１の層厚みの場合、反射率のメインピークは赤外域となるものの、反射ピークが多重に発生するために上述の１次干渉、２次干渉などのピークが可視光域に生じ、反射色が観察されるものである。厚み調整層を有する層構成の場合に比べ、１つ１つの反射率は弱い傾向にあるものの、複数のピークが重なるため、反射色が視認できる。
【００６１】
本積層構造において、全フィルム厚みに対する第１の層の層厚みの総計は８０％以上８６％以下であることが好ましい。第１の層の層厚みの総計が全フィルム厚みに対して下限に満たない場合、シュリンク加工温度において十分な収縮が得られないことがある。一方、本積層構造における第１の層の層厚みの総計が全フィルム厚みに対して上限を超える場合、フィルム表面近くの層構成に乱れが生じてフィルム表面に凹凸が形成され、透明性が低下し、すりガラス調外観となることがある。
【００６２】
［粒子］
本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムは、フィルムの透明性を高める観点から、粒子を含有しないか、フィルムへの滑り性付与等を目的として粒子を含有させるとしてもごく少量の範囲で添加させることが好ましく、具体的には、第１の層または第２の層の少なくとも１つが、粒子の含有量が０重量％以上０．１重量％未満の範囲であることが好ましい。粒子含有量の下限は、より好ましくは０．００５重量％、さらに好ましくは０．０１重量％である。また粒子含有量の上限は、より好ましくは０．０８重量％、さらに好ましくは０．０６重量％である。
かかる粒子含有量は、粒子含有層の重量を基準として、該層に含まれる粒子の重量の比（％）で表わされる。
【００６３】
粒子の種類として、例えば炭酸カルシウム、シリカ、タルク、クレーなどの無機粒子、シリコーン、アクリルなどの熱可塑性樹脂および熱硬化性樹脂のいずれかからなる有機粒子などを少なくとも１種用いることができ、これらの中でも真球状シリカ粒子が好ましい。粒子の平均粒径は０．００１～５μｍの範囲であれば特に限定されないが、０．０１～３μｍであることがより好ましい。
【００６４】
［製造方法］
次に、本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムの製造方法の一例について詳述する。
本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムは、第１の押出機より供給された第１の層用ポリエステル（Ａ）と、第２の押出機より供給された第２の層用ポリエステル（Ｂ）とを、多層フィードブロック装置を用いて溶融状態で交互に２５層以上１００１層以下の範囲で重ね合わせた状態を形成する。
その後、ダイを用いて該溶融積層体を回転するドラム上にキャストすることにより、多層未延伸フィルムとする。また積層構造における最外層は溶剤接着性の点で第１の層であり、第１の層が奇数層、第２の層が偶数層となる。
【００６５】
このようにして得られた多層未延伸フィルムは、製膜方向またはその直交方向である幅方向のいずれか１軸方向に延伸される。延伸温度は、第１の層を構成するポリエステル（Ａ）のガラス転移点の温度（Ｔｇ）～Ｔｇ＋５０℃の範囲が好ましい。このときの面積倍率は２～６倍、更に好ましくは２．５～５倍であることが好ましい。延伸倍率が大きい程、第１の層および第２の層の個々の層における層厚みのバラツキが、延伸による薄層化により小さくなり、多層延伸フィルムの光干渉が面方向に均一になる一方、収縮特性に対しては、延伸倍率が高すぎると、結晶化により主収縮方向の収縮率が得られないばかりか、主収縮方向の直交方向の収縮率も大きくなってしまうことから、延伸倍率は主収縮方向について２．５～４．５倍の範囲とする必要があり、主収縮方向の直交方向は延伸しないか

、最大でも１．５倍以下の範囲で延伸する必要がある。また収縮率の精度を高めるために、さらに７０℃以上８０℃未満の温度で熱処理を施してもよい。

【００６６】

厚み調整層を有する積層構成の熱収縮性ポリエステル系フィルムを製造する場合、第１の押出機より供給された第１の層用ポリエステル（Ａ）と、第２の押出機より供給された第２の層用ポリエステル（Ｂ）とを、多層フィードブロック装置を用いて溶融状態で交互に２５層以上１００１層以下の範囲で重ね合わせた状態（交互積層体（Ｉ））を形成し、さらに、第３の押出機より供給された厚み調整層（II）用ポリエステル（Ａ’）を、厚み調整されたフィードブロック最外層を通じて、交互積層体（Ｉ）の両面に積層する。厚み調整層（II）用ポリエステル（Ａ’）が第１の層用ポリエステル（Ａ）と同一の場合は、第１の押出機より供給されたポリエステル（Ａ）の一部を厚み調整層として、厚み調整されたフィードブロック最外層を通じて交互積層体（Ｉ）の両面に積層すればよい。その後、ダイを用いて該溶融積層体を回転するドラム上にキャストする以降の製膜方法は、前述の方法に準ずる。

【００６７】

また、厚み調整層を含まない積層構成の熱収縮性ポリエステル系フィルムを製造する場合、第１の押出機より供給された第１の層用ポリエステル（Ａ）と、第２の押出機より供給された第２の層用ポリエステル（Ｂ）とを、多層フィードブロック装置を用いて溶融状態で交互に２５層以上１００１層以下の範囲で重ね合わせた状態を形成し、ダイを用いてこれを回転するドラム上にキャストすることにより、多層未延伸フィルムとする。なおフィードブロックは、第１の層に厚み勾配をつける場合は第１の層の各層厚みが所望の厚み勾配となるよう制御され、第２の層の各層厚みがそれぞれ均一な厚みとなるように制御される。その結果、第１の層については厚み勾配を有し、第２の層については各層厚みのばらつきをなくすことができる。その後、ダイを用いて該溶融積層体を回転するドラム上にキャストする以降の製膜方法は、前述の方法に準ずる。

【００６８】

上記工程中にプライマー層などを塗設する場合は、例えば縦延伸後にフィルムの片面ないし両面に、水分散性の塗剤を塗布し、横延伸の前に乾燥してフィルムに皮膜を形成させることが好ましい。塗工法は限定されないが、リバースロールコーターによる塗工が好ましい。

【実施例】

【００６９】

以下、実施例を挙げて、本発明をさらに具体的に説明する。

なお、実施例および比較例において用いた特性の測定方法ならびに評価方法は、次のとおりである。

【００７０】

（１）熱収縮率

フィルムサンプルを１０ｃｍ×１０ｃｍの正方形に切り出し、６５℃の温水に浸漬し、１０秒後に引き上げて冷水に入れた。標線間の長さを測定し、フィルムの収縮量を原寸法に対する割合として百分率で表した。

$S = 100 \times (L_0 - L) / L_0$

（上式中、Ｓは熱収縮率（単位：％）、Ｌは熱処理後の標線間長さ（単位：ｍｍ）、L_0は熱処理前の標線間長さ（単位：ｍｍ）をそれぞれ表わす）

【００７１】

（２）光線反射率

分光光度計（島津製作所製、ＭＰＣ－３１００）を用い、主配向方向（収縮率の大きい方向または主収縮方向）に合わせてフィルムと受光部の間に偏光板を挟み、各波長でのアルミ蒸着したミラーとの相対鏡面反射率を波長４００ｎｍから８００ｎｍの範囲で測定する。その測定された反射率の中で最大のものを最大反射率とし、その波長を反射波長とした。

更に意匠性について、目視評価により以下の基準で評価した。
○：　金属光沢の色調が観察される
×：　金属光沢の色調が観察されない
【００７２】
（３）収縮（シュリンク）フィルムとしての評価
フィルムサンプルを収縮ラベルとして円筒形にした後、ＰＥＴボトルに被せ、第１ゾーンを８５℃で滞留時間５秒、第２ゾーンを９０℃で滞留時間５秒とする条件でシュリンクトンネルを通過させて収縮させた。以下の４つの評価方法により、シュリンク加工を施した場合の溶剤接着性、シュリンク特性及び意匠性を評価した。以下の４つの評価方法により、シュリンク加工を施した場合の溶剤接着性、シュリンク特性及び意匠性を評価した。
【００７３】
ｉ）ラベル端にテトラヒドロフランを２ｍｍ幅で塗布し、乾燥しないうちに迅速にラベル両端を重ねて貼り合せた。このときの接着（接合）状態を以下の基準で評価した。
○　：　ラベル端部が完全に接着されている。
×　：　ラベル端部が接着しているが、極軽い力で剥がれてしまう。
××：　ラベル端部に剥がれが見られる。
ii）トンネル通過後、該フィルムが十分にＰＥＴボトルに密着しているかを目視評価により以下の基準で評価した。
○　：　ＰＥＴボトルの形状に密着しており、ＰＥＴボトルとの間に隙間が観察されない
×　：　ＰＥＴボトルとの間に一部隙間が観察される
iii）またシュリンクトンネル通過後のフィルムの収縮斑について、上端部又は下端部が収縮後に斜めになったり歪んでいないかを目視評価により以下の基準で判定した。
○　：　上端部または下端部のいずれにも収縮斑により斜めになったり歪んだ部分が観察されず、ボトル胴体部分にも収縮斑によるシワなどが観察されない。
×　：　上端部または下端部のいずれかに、収縮斑により斜めになったり歪んだ部分か、ボトル胴体部分に収縮斑によるシワのいずれかが観察される。
××：　上端部または下端部のいずれにも収縮斑により斜めになったり歪んだ部分が観察される
iv)さらにシュリンクトンネル通過後のフィルムの意匠性について、透明性および金属光沢性を目視評価により以下の基準で評価した。
Ａ：　金属光沢の色調が観察され、かつフィルムに濁りがなく透明
Ｂ：　金属光沢の色調が観察されるが、フィルムに濁りが発生
Ｃ：　金属光沢の色調が観察されないが、フィルムに濁りはなく透明
Ｄ：　金属光沢の色調が観察されず、かつフィルムに濁りが発生
【００７４】
（４）各層厚み、層数
フィルムサンプルの断面を株式会社日立サイエンスシステムズ製の走査電子顕微鏡（Ｓ－４３００ＳＥ／Ｎ形）で観察し、厚さ方向で略中心付近の第１の層および第２の層の各層の厚みを３層ずつｎ＝３で測定し、平均値より求めた。厚み調整層（II）の層厚みについても同じ測定装置を用い、両層について３箇所ずつ測定し、平均値より求めた。
なお、第１の層に厚み勾配がある場合は、第１の層について、フィルム表層付近と、厚さ方向で略中心付近のについてそれぞれ３層ずつｎ＝３で測定し、両測定位置における平均値より両測定位置における平均厚みを求めた。
また、層数についても、同様にフィルムサンプルの断面を株式会社日立サイエンスシステムズ製の走査電子顕微鏡（Ｓ－４３００ＳＥ／Ｎ形）で観察して求めた。
【００７５】
（５）全フィルム厚み
フィルムの全フィルム厚みは、電子マイクロメータ（アンリツ（株）製の商品名「Ｋ－３１２Ａ型」）を用いて針圧３０ｇにて１０箇所測定し、それらの平均値より求めた。

【００７６】
（６）全フィルム厚みに対する第１の層の層厚みの総計
（４）の方法で得られた第１の層の厚みに第１の層数を乗じて第１の層厚みの総計を求め、また厚み調整層を有する場合は、（４）の方法で得られた厚み調整層（II）の層厚みを用いて、ポリエステル（Ａ）からなる層の層厚みの総計を求めた。一方、全フィルム厚みは（５）の方法に準じて求め、全フィルム厚みに対する第１の層（厚み調整層を含む）の層厚みの総計（％）を算出した。
【００７７】
（７）全フィルム厚みに対する厚み調整層（II）の層厚みの総計
（４）の方法で得られた厚み調整層（II）の層厚み、および（５）の方法で得られた全フィルム厚みをもとに、全フィルム厚みに対する厚み調整層（II）の層厚みの総計（％）を算出した。
【００７８】
（８）ヘーズ
ＪＩＳ　Ｋ７１３６に準じ、日本電色工業社製のヘーズ測定器（ＮＤＨ－２０００）を使用してフィルムのヘーズ値を測定した。
【００７９】
（９）ガラス転移温度
フィルムサンプル約１０ｍｇを測定用のアルミニウム製パンに封入して示差熱量計（デュポン社製・Ｖ４．ＯＢ２０００型ＤＳＣ）に装着し、２５℃から２０℃／分の速度で３００℃まで昇温させ、３００℃で５分間保持した後取出し、直ちに氷の上に移して急冷する。このパンを再度示差熱量計に装着し、２５℃から２０℃／分の速度で昇温させてガラス転移温度（Ｔｇ：℃）を測定した。
【００８０】
（１０）固有粘度
固有粘度（［η］ｄｌ／ｇ）は、２５℃のｏ－クロロフェノール溶液で測定した。
【００８１】
（１１）ポリエステル成分量
フィルムサンプルの各層について、^{1}Ｈ－ＮＭＲ測定よりポリエステルの成分および共重合成分及び各成分量を特定した。
【００８２】
［実施例１］
第１の層用のポリエステル（Ａ）及び厚み調整層（II）用のポリエステル（Ａ’）として、表１に示す組成の固有粘度０．６４ｄｌ／ｇ、ガラス転移温度（Tg_1）６６℃のポリエステルを用意し、第２の層用のポリエステル（Ｂ）として、固有粘度０．５１ｄｌ／ｇ、ガラス転移温度（Tg_2）１１７℃のポリエチレン－２，６－ナフタレンジカルボキシレートホモポリマーを用意し、それぞれペレットを攪拌しながら１１０℃で１０時間加熱し表面を結晶化させたものを用意した。なお厚み調整層（II）用のポリエステル（Ａ’）は第１の層用のポリエステル（Ａ）と同一のポリマーであるため、以降はポリエステル（Ａ）として記載した。
【００８３】
ポリエステル（Ａ）およびポリエステル（Ｂ）を、それぞれ１７０℃で４時間乾燥後、ポリエステル（Ａ）を第１の押出機に、またポリエステル（Ｂ）を第２の押出機に供給し、２９０℃まで加熱して溶融状態にして、ポリエステル（Ａ）を交互積層体（Ｉ）における第１の層として９９層と厚み調整層２層に分岐させ、ポリエステル（Ｂ）を第２の層として１００層に分岐させた後、第１の層と第２の層が交互に積層するような多層フィードブロック装置を使用して、積層状態の溶融体とし、その積層状態を保持したままキャスティングドラム上にキャストして、第１の層と第２の層が交互に積層された総数１９９層からなる交互積層体（Ｉ）およびその両面に厚み調整層を有する未延伸多層積層フィルムを作成した。なお押出量の比はポリエステル（Ａ）８７％（交互積層体（Ｉ）における第１

層として２６％、厚み調整層（II）として６１％）、第２の層用ポリエステル（Ｂ）１３％に調整した。またフィードブロックの第１の層の各層厚み、第２の層の各層厚みは均一層となるように制御した。

【００８４】

この多層未延伸フィルムを８０℃の温度で連続製膜方向は延伸せずに、幅方向に３．２倍延伸し、７５℃で３秒間熱処理を行い、厚さ４５μｍのフィルムを得た。得られたフィルムの特性を表２に示す。

【００８５】

［実施例２］

ポリエステル（Ａ）を表１に示す組成の固有粘度０．６４ｄｌ／ｇ、ガラス転移温度（Tg_1）６２℃のポリエステルとし、押出量の比を第１の層用ポリエステル（Ａ）を９０％（交互積層体（Ｉ）における第１層として２７％、厚み調整層（II）として６３％）、第２の層用ポリエステル（Ｂ）を１０％とした以外は、実施例１と同様にして、厚さ４５μｍのフィルムを得た。得られたフィルムの特性を表２に示す。

【００８６】

［実施例３］

第１の層用ポリエステル（Ａ）を表１に示す組成の固有粘度０．６７ｄｌ／ｇ、ガラス転移温度（Tg_1）７５℃のポリエステルとし、押出量の比を第１の層用ポリエステル（Ａ）を９２％（交互積層体（Ｉ）における第１層として２８％、厚み調整層（II）として６４％）、第２の層用ポリエステル（Ｂ）を８％とした以外は、実施例１と同様にして、厚さ４５μｍのフィルムを得た。得られたフィルムの特性を表２に示す。

【００８７】

［実施例４］

第１の層用ポリエステル（Ａ）を表１に示す組成の固有粘度０．５９ｄｌ／ｇ、ガラス転移温度（Tg_1）６５℃のポリエステルとし、ポリエステル（Ｂ）を固有粘度を０．５８ｄｌ／ｇ、ガラス転移温度（Tg_2）１０９℃のポリエチレンナフタレート－テレフタレート共重合体（テレフタル酸含有量：８モル％）とし、押出量の比を第１の層用ポリエステル（Ａ）を９０％（交互積層体（Ｉ）における第１層として２７％、厚み調整層（II）として６３％）、第２の層用ポリエステル（Ｂ）を１０％とした以外は、実施例１と同様にして、厚さ４５μｍのフィルムを得た。得られたフィルムの特性を表２に示す。

【００８８】

［実施例５］

第１の層用ポリエステル（Ａ）を表１に示す組成の固有粘度０．６７ｄｌ／ｇ、ガラス転移温度（Tg_1）７６℃のポリエステルとし、押出量の比を第１の層用ポリエステル（Ａ）を９０％（交互積層体（Ｉ）における第１層として２７％、厚み調整層（II）として６３％）、第２の層用ポリエステル（Ｂ）を１０％とした以外は、実施例１と同様にして、厚さ４５μｍのフィルムを得た。得られたフィルムの特性を表２に示す。

【００８９】

［実施例６］

第１の層用ポリエステル（Ａ）として、表１に示す組成の固有粘度０．６２ｄｌ／ｇ、ガラス転移温度（Tg_1）６１℃のポリエステルを用意し、ポリエステル（Ｂ）として、固有粘度０．５１ｄｌ／ｇ、ガラス転移温度（Tg_2）１１７℃のポリエチレン－２，６－ナフタレンジカルボキシレートホモポリマーを用意し、それぞれペレットを攪拌しながら１１０℃で１０時間加熱し表面を結晶化させたものを用意した。

【００９０】

ポリエステル（Ａ）およびポリエステル（Ｂ）を、それぞれ１７０℃で４時間乾燥後、ポリエステル（Ａ）を第１の押出機に、またポリエステル（Ｂ）を第２の押出機に供給し、２９０℃まで加熱して溶融状態とし、ポリエステル（Ａ）を第１の層として１０１層、ポリエステル（Ｂ）を第２の層として１００層に分岐させた後、第１の層と第２の層が交互に積層するような多層フィードブロック装置を使用して、積層状態の溶融体とし、その

積層状態を保持したまま、キャスティングドラム上にキャストして、第１の層と第２の層が交互に積層された総数２０１層の未延伸多層積層フィルムを作成した。なお押出量の比は第１の層用ポリエステル（Ａ）を８０％、第２の層用ポリエステル（Ｂ）を２０％に調整した。またフィードブロックの第１の層の厚み勾配は、フィルム両表層から中心層にかけて連続的に層厚みが減少し、その厚み比が１．３０となるよう制御し、第２の層の各層厚みは均一層となるように制御した。

この多層未延伸フィルムを８０℃の温度で連続製膜方向は延伸せずに、幅方向に３．２倍延伸し、７５℃で３秒間熱処理を行い、厚さ４５μｍのフィルムを得た。得られたフィルムの特性を表２に示す。

【００９１】

［比較例１］

ポリエステル（Ａ）を表１に示す組成の固有粘度０．７０ｄｌ／ｇ、ガラス転移温度（Tg_1）８２℃のポリエステルとし、押出量の比を第１の層用ポリエステル（Ａ）を９２％（交互積層体（Ｉ）における第１層として２８％、厚み調整層（II）として６４％）、第２の層用ポリエステル（Ｂ）を８％とした以外は、実施例１と同様にして、厚さ４５μｍのフィルムを得た。得られたフィルムの特性を表２に示す。

【００９２】

［比較例２］

ポリエステル（Ａ）を表１に示す組成の固有粘度０．６４ｄｌ／ｇ、ガラス転移温度（Tg_1）７５℃のポリエステルとし、押出量の比を第１の層用ポリエステル（Ａ）を９２％（交互積層体（Ｉ）における第１層として２８％、厚み調整層（II）として６４％）、第２の層用ポリエステル（Ｂ）を８％とした以外は、実施例１と同様にして、厚さ４５μｍのフィルムを得た。得られたフィルムの特性を表２に示す。

【００９３】

［比較例３］

ポリエステル（Ａ）を表１に示す組成の固有粘度０．６０ｄｌ／ｇ、ガラス転移温度（Tg_1）４４℃のポリエステルとし、押出量の比を第１の層用ポリエステル（Ａ）を８７％（交互積層体（Ｉ）における第１層として２６％、厚み調整層（II）として６１％）、第２の層用ポリエステル（Ｂ）を１３％とした以外は、実施例１と同様にして製膜したところ、ポリエステル（Ａ）のガラス転移温度が低すぎ、フィルムを製膜することができなかった。

【００９４】

［比較例４］

ポリエステル（Ａ）を表１に示す組成の固有粘度０．６４ｄｌ／ｇ、ガラス転移温度（Tg_1）６４℃のポリエステルとし、押出量の比を第１の層用ポリエステル（Ａ）を８７％（交互積層体（Ｉ）における第１層として２６％、厚み調整層（II）として６１％）、第２の層用ポリエステル（Ｂ）を１３％とし、多層未延伸フィルムを８０℃の温度で連続製膜方向に３．２倍延伸した後に、１１０℃で幅方向に３．２倍延伸した以外は、実施例１と同様にして、厚さ４５μｍのフィルムを得た。得られたフィルムの特性を表２に示す。

【００９５】

［比較例５］

比較例４と同様のポリエステルを用い、押出し量の比を第１の層用ポリエステル（Ａ）を７５％（交互積層体（Ｉ）における第１層として２５％、厚み調整層（II）として５０％）、第２の層用ポリエステル（Ｂ）を２５％とした以外は、実施例１と同様にして、厚さ４５μｍのフィルムを得た。得られたフィルムの特性を表２に示す。

【００９６】

［比較例６］

比較例４と同様のポリエステルを用い、押出し量の比を第１の層用ポリエステル（Ａ）を９９％（交互積層体（Ｉ）における第１層として２０％、厚み調整層（II）として７９

%）、第２の層用ポリエステル（Ｂ）を１％とした以外は、実施例１と同様にして製膜したところ、ポリエステルを幅方向均一に押出すことができず、評価できるフィルムを得ることができなかった。

【００９７】

［比較例７］

比較例４と同様のポリエステルを用い、押出し量の比を第１の層用ポリエステル（Ａ）を９２％（交互積層体（Ｉ）における第１層として２８％、厚み調整層（II）として６４％）、第２の層用ポリエステル（Ｂ）を８％とし、ポリエステル（Ａ）を第１の層として５０３層と厚み調整層２層に分岐させ、ポリエステル（Ｂ）を第２の層として５０４層に分岐させた以外は、実施例１と同様にして、厚さ４５μｍのフィルムを得た。得られたフィルムの特性を表２に示す。

【００９８】

［比較例８］

比較例４と同様のポリエステルを用い、押出し量の比を第１の層用ポリエステル（Ａ）を９２％（交互積層体（Ｉ）における第１層として２８％、厚み調整層（II）として６４％）、第２の層用ポリエステル（Ｂ）を８％とし、ポリエステル（Ａ）を第１の層として３層と厚み調整層２層に分岐させ、ポリエステル（Ｂ）を第２の層として４層に分岐させた以外は、実施例１と同様にして、厚さ４５μｍのフィルムを得た。得られたフィルムの特性を表２に示す。

【００９９】

[比較例９]

実施例３と同様のポリエステルを用い、押出量の比を第１の層用ポリエステル（Ａ）を９８％（全ての量を交互積層体（Ｉ）における第１層とし、厚み調整層（II）を設けなかった）、第２の層用ポリエステル（Ｂ）を２％とした以外は、実施例６と同様にして製膜したところ、ポリエステルを幅方向均一に押出すことができず、評価できるフィルムを得ることができなかった。

【０１００】

[比較例１０]

実施例３と同様のポリエステルを用い、押出量の比を第１の層用ポリエステル（Ａ）を７８％（全ての量を交互積層体（Ｉ）における第１層とし、厚み調整層（II）を設けなかった）、第２の層用ポリエステル（Ｂ）を２２％とした以外は、実施例６と同様にして厚さ４５μｍのフィルムを得た。得られたフィルムの特性を表２に示す。

【０１０１】

[比較例１１]

実施例３と同様のポリエステルを用い、実施例６と同様の押出し量の比で、第１の層に厚み勾配を設けなかった以外は、実施例６と同様にして、厚さ４５μｍのフィルムを得た。得られたフィルムの特性を表２に示す。

【０１０２】

[比較例１２]

ポリエステル（Ａ）を固有粘度０．５１ｄｌ／ｇ、ガラス転移温度（Tg_2）１１７℃のポリエチレン－２，６－ナフタレンジカルボキシレートホモポリマーとし、ポリエステル（Ｂ）を表１に示す組成の固有粘度０．６２ｄｌ／ｇ、ガラス転移温度（Tg_2）６４℃のポリエステルとし、第１の層に厚み勾配を設けず、延伸温度を１３５℃とした以外は実施例６と同様にして、厚さ４５μｍのフィルムを得た。得られたフィルムの特性を表２に示す。

【０１０３】

【表１】

	(Ⅰ)										(Ⅱ)					
	第1の層					第2の層				積層構造(I)全層数	厚み調整層			フィルム総厚み μm	延伸倍率	延伸温度 (℃)
	樹脂		Tg1 [℃]	押出量比率 [%]	層数	樹脂	Tg2 [℃]	押出量比率 [%]	層数		樹脂		押出量比率 [%]			
	酸成分	グリコール成分(モル%)									酸成分	グリコール成分(モル%)				
実施例1	TA=100	EG/BD=80/20	66	26	99	homo-PEN	117	13	100	199	TA=100	EG/BD=80/20	61	45	3.2	80
実施例2	TA=100	EG/BD=70/30	62	27	99	homo-PEN	117	10	100	199	TA=100	EG/BD=70/30	63	45	3.2	80
実施例3	TA/IA=90/10	EG/CHDM=70/30	75	28	99	homo-PEN	117	8	100	199	TA/IA=90/10	EG/CHDM=70/30	64	45	3.2	80
実施例4	TA/NDC=90/10	EG/NPG/CHDM =50/30/20	65	27	99	TA8PEN	109	10	100	199	TA/NDC=90/10	EG/NPG/CHDM =50/30/20	63	45	3.2	80
実施例5	TA=100	EG/NPG/CHDM =70/5/25	76	27	99	homo-PEN	117	10	100	199	TA=100	EG/NPG/CHDM =70/5/25	63	45	3.2	80
実施例6	TA/IA=90/10	EG/BD/DEG =80/18/2	61	80	101	homo-PEN	117	20	100	201	-		-	45	3.2	80
比較例1	TA/NDC=90/10	EG=100	82	28	99	homo-PEN	117	8	100	199	TA/NDC=90/10	EG=100	64	45	3.2	80
比較例2	TA=100	EG/BD=95/5	75	28	99	homo-PEN	117	8	100	199	TA=100	EG/BD=95/5	64	45	3.2	80
比較例3	TA=100	EG/NPG=30/70	44	26	99	homo-PEN	117	13	100	199	TA=100	EG/NPG=30/70	61	-	-	-
比較例4	TA/IA=90/10	EG/BD=80/20	64	26	99	homo-PEN	117	13	100	199	TA/IA=90/10	EG/BD=80/20	61	45	3.2×3.2	80、110
比較例5	TA/IA=90/10	EG/BD=80/20	64	25	99	homo-PEN	117	25	100	199	TA/IA=90/10	EG/BD=80/20	50	45	3.2	80
比較例6	TA/IA=90/10	EG/BD=80/20	64	20	99	homo-PEN	117	1	100	199	TA/IA=90/10	EG/BD=80/20	79	-	-	-
比較例7	TA/IA=90/10	EG/BD=80/20	64	28	503	homo-PEN	117	8	504	1007	TA/IA=90/10	EG/BD=80/20	64	45	3.2	80
比較例8	TA/IA=90/10	EG/BD=80/20	64	28	3	homo-PEN	117	8	4	7	TA/IA=90/10	EG/BD=80/20	64	45	3.2	80
比較例9	TA/IA=90/10	EG/CHDM=70/30	75	98	101	homo-PEN	117	2	100	201	-		-	-	-	-
比較例10	TA/IA=90/10	EG/CHDM=70/30	75	78	101	homo-PEN	117	22	100	201	-		-	45	3.2	80
比較例11	TA/IA=90/10	EG/CHDM=70/30	75	80	101	homo-PEN	117	20	100	201	-		-	45	3.2	80
比較例12	NDC=100	EG=100	117	80	101	TA/IA//EG/BD =90/10//80/20	64	20	100	201	-		-	45	3.2	135

TA …テレフタル酸
IA …イソフタル酸
NDC …2，6－ナフタレンジカルボン酸
DEG …ジエチレングリコール
BD …1，4－ブタンジオール
NPG …ネオペンチルグリコール
CHDM…1，4－シクロヘキサンジメタノール

【０１０４】

【表２】

	積層構造(I)		厚み調整層(II)	熱収縮率		最大反射波長 nm	最大反射率 %	意匠性	ヘーズ %	シュリンクフィルム特性			
	第1の層厚み μm	第2の層厚み μm	各層厚み μm	縦 %	横 %					i) 溶剤接着性	ii) 密着性	iii) 収縮斑	iv) 意匠性
実施例1	0.10	0.05	12.2	2.5	54	413	91	○	3	○	○	○	A
実施例2	0.11	0.04	12.6	2.2	58	417	88	○	4	○	○	○	A
実施例3	0.11	0.03	12.9	1.4	61	419	89	○	4	○	○	○	A
実施例4	0.11	0.04	12.6	2.3	62	418	87	○	4	○	○	○	A
実施例5	0.11	0.04	12.6	2.4	59	422	88	○	3	○	○	○	A
実施例6	0.41*1	0.32*2	-	5.0	55	647	69	○	5	○	○	○	A
比較例1	0.11	0.03	12.9	2.4	55	422	89	○	4	××	○	×	A
比較例2	0.11	0.03	12.9	2.3	56	419	88	○	4	×	○	×	A
比較例3			-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
比較例4	0.10	0.05	12.2	6.0	7.0	426	78	○	6	○	×	××	A
比較例5	0.11	0.11	11.3	20	20	424	87	○	4	○	×	××	A
比較例6			-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
比較例7	0.03	0.007	14.3	1.3	62	-	-	×	3	○	○	○	D
比較例8	2.55	0.90	14.3	1.7	58	-	-	×	3	○	○	○	D
比較例9			-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
比較例10	0.39*1	0.31*2	0.10	-	12	26	620	75	○	5	○	×	××	A
比較例11	0.36		0.09	-	7.0	56	-	-	×	4	○	○	○	D
比較例12	0.36		0.99	-	18	19	-	-	×	2	×	×	×	D

"-" 製膜できなかった為、測定不可能。
*1:表層付近の厚み
*2:中心付近の厚み

【産業上の利用可能性】

【０１０５】

本発明は、特定の波長の光を反射する光沢性の意匠性に富むことにより玉虫色の金属光沢性を付与するとともに、ＰＥＴボトルなどの容器を被覆するフィルムとして溶剤を用いた接合が可能で、かつ部分的な収縮斑のない熱収縮性を有する熱収縮性ポリエステル系フィルムを提供することができ、ＰＥＴボトルのシュリンクラベルに好適に用いることができる。その他、熱収縮性および意匠性を求められる電線被覆にも好適に用いることができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	テーマコード（参考）
Ｂ２９Ｋ 105/02	*(2006.01)*	Ｂ２９Ｋ 105:02	
Ｂ２９Ｌ 9/00	*(2006.01)*	Ｂ２９Ｌ 9:00	

Ｆターム(参考) 4F100 AK42A AK42B AK42C AK42D AK42E BA08 BA10A BA10E GB15 JA03
JA05 JA06 JN01 JN06 JN24 YY00A YY00C YY00E
4F210 AA24 AA26 AE01 AG01 AG03 AH54 RA03 RC02 RG02 RG04
RG09 RG43
4J029 AA03 AB07 AC02 BA02 BA03 BA05 BA10 BD07A BF09 CA02
CA06 CB04A CB05A CC06A