

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4568043号
(P4568043)

(45) 発行日 平成22年10月27日 (2010.10.27)

(24) 登録日 平成22年8月13日 (2010.8.13)

(51) Int.Cl.

F I

C O 8 L 67/02 (2006.01)

B 2 9 C 61/06 (2006.01)

B 6 5 D 1/00 (2006.01)

B 6 5 D 25/36 (2006.01)

B 6 5 D 65/40 (2006.01)

C O 8 L 67/02

B 2 9 C 61/06

B 6 5 D 1/00

B 6 5 D 25/36

B 6 5 D 65/40

A

D

請求項の数 12 (全 19 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2004-204338 (P2004-204338)
 (22) 出願日 平成16年7月12日 (2004.7.12)
 (65) 公開番号 特開2006-28209 (P2006-28209A)
 (43) 公開日 平成18年2月2日 (2006.2.2)
 審査請求日 平成19年6月28日 (2007.6.28)

(73) 特許権者 000006172
 三菱樹脂株式会社
 東京都中央区日本橋本石町一丁目2番2号
 (74) 代理人 100078732
 弁理士 大谷 保
 (74) 代理人 100081765
 弁理士 東平 正道
 (72) 発明者 富田 康弘
 滋賀県長浜市三ツ矢町5番8号 三菱樹脂
 株式会社 長浜工場内
 (72) 発明者 重松 靖得
 滋賀県長浜市三ツ矢町5番8号 三菱樹脂
 株式会社 長浜工場内

審査官 岡▲崎▼ 忠

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリエステル系樹脂組成物、該樹脂組成物からなる熱収縮性ポリエステル系フィルム、成形品および容器

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記の (A) 成分および (B) 成分からなることを特徴とするポリエステル系樹脂組成物。

(A) ジカルボン酸成分としてテレフタル酸、ジオール成分としてエチレングリコール、1,4-シクロヘキサジメタノールおよびジエチレングリコールを少なくとも含有し、全ジオール成分100モル%中に1,4-シクロヘキサジメタノールが15モル%以上25モル%未満、ジエチレングリコールが5モル%以上15モル%未満含まれるポリエチレンテレフタレート系共重合体：70～90質量%

(B) ジカルボン酸成分としてテレフタル酸およびイソフタル酸、ジオール成分として1,4-ブタンジオールおよびポリテトラメチレングリコールを少なくとも含有し、全ジカルボン酸成分100モル%中にイソフタル酸が2～8モル%、全ジオール成分100モル%中にポリテトラメチレングリコールが1～5モル%含まれるポリブチレンテレフタレート系共重合体：10～30質量%

【請求項 2】

前記ポリテトラメチレングリコールの数平均分子量が500～2,000である請求項1に記載の樹脂組成物。

【請求項 3】

熱収縮性ポリエステル系フィルムのために使用される請求項1または2に記載のポリエステル系樹脂組成物。

10

20

【請求項 4】

請求項 1 ～ 3 のいずれか一項に記載の樹脂組成物で形成される熱収縮性ポリエステル系フィルム。

【請求項 5】

70 の温水中で 10 秒間処理した後のフィルム主収縮方向の収縮率が 20 % 以上 40 % 未満であり、かつ 80 の温水中で 10 秒間処理した後のフィルム主収縮方向の収縮率が 40 ～ 70 % である請求項 4 に記載の熱収縮性ポリエステル系フィルム。

【請求項 6】

70 の温水中で 10 秒間処理した後のフィルム主収縮方向の収縮率と 80 の温水中で 10 秒間処理した後のフィルム主収縮方向の収縮率との差が 40 % 以下である請求項 4 または 5 に記載の熱収縮性ポリエステル系フィルム。

10

【請求項 7】

30 で 30 日間保存後、フィルムの主収縮方向に 15 mm、主収縮方向と直交する方向に 50 ～ 150 mm で切り出した試験片を、チャック間距離 20 mm、温度 23 、引張速度 200 mm / 分の条件下で引張試験を行ったときに、もとのフィルム長の 50 % 以上伸びる試験片数が全試験片数の 80 % 以上である請求項 4 ～ 6 のいずれか一項に記載の熱収縮性ポリエステル系フィルム。

【請求項 8】

フィルムの主収縮方向に 4 . 0 ～ 6 . 0 倍延伸して得られる請求項 4 ～ 7 のいずれか一項に記載の熱収縮性ポリエステル系フィルム。

20

【請求項 9】

請求項 4 ～ 8 のいずれか一項に記載の熱収縮性ポリエステル系フィルムを少なくとも 1 層含む熱収縮性多層ポリエステル系フィルム。

【請求項 10】

請求項 1 ～ 3 のいずれか一項に記載のポリエステル系樹脂組成物、請求項 4 ～ 8 のいずれか一項に記載の熱収縮性ポリエステル系フィルム、または請求項 9 に記載の熱収縮性積層フィルムを用いて形成される成形品。

【請求項 11】

前記成形品が食品容器用ラベルである請求項 10 に記載の成形品。

【請求項 12】

請求項 10 または 11 に記載の成形品を装着した容器。

30

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、ボトルの収縮ラベル等として好適なポリエステル系樹脂組成物、該組成物からなる熱収縮性ポリエステル系フィルム、該フィルムを用いた成形品および容器に関する。より詳しくは、本発明は、成形品の収縮被覆行程において、低温で収縮を開始して収縮させる際に、熱によるボトルの変形を防止し、かつフィルムのしわ、ひずみ、収縮斑などを極めて少なく抑えられるポリエステル系樹脂組成物、該樹脂組成物からなる熱収縮性フィルム、該フィルムを用いた成形品および容器に関する。

40

【背景技術】**【0002】**

従来より、ポリ塩化ビニル（以下「PVC」ともいう。）製の熱収縮性フィルムは、機械強度、剛性、光学特性、収縮特性等の実用特性およびコスト性を含めたユーザーの広範なニーズを広く満たすため、収縮包装、収縮結束包装、プラスチック容器のラベル、ガラス容器の破壊飛散防止包装、ラベル、キャップシールなどで広く利用されている。しかしながら、PVC は、熱収縮性フィルムの原料として優れた実用特性とコスト性を有する反面、廃棄後焼却する際に塩素を含んだ有毒ガス（ダイオキシン）を発生する等の欠点がある。そのため、近年では PVC 以外の原料を使用した熱収縮性フィルムの開発が増大しつつある。

50

【 0 0 0 3 】

PVC以外の原料の1つとして、スチレン-ブタジエンブロック共重合体（以下「SBS」ともいう）を主たる原料としたポリスチレン系熱収縮性フィルムが知られている。SBS系熱収縮性フィルムは、加熱収縮時の収縮斑やしわが少なく、収縮仕上がり性は優れているものの、室温における剛性が乏しく、自然収縮率が大きいことや、耐破断性に劣る等の欠点があった。

【 0 0 0 4 】

さらにPVC以外のポリエステル系樹脂を主たる原料とした熱収縮性ポリエステル系フィルムも提案されている。この熱収縮性ポリエステル系フィルムは、室温の剛性、自然収縮率は非常に低いものの、PVCやSBSからなる熱収縮性フィルムと比較すると、加熱収縮時に収縮斑やしわが発生しやすく、収縮仕上がり性に劣る傾向が見られる。しかし、近年ますます需要の向上が見込まれているペットボトルのラベル用途等では、比較的短時間かつ比較的低温において高度な収縮仕上がり外観が得られる熱収縮性ポリエステル系フィルムが切望されている。

10

【 0 0 0 5 】

熱収縮性ポリエステル系フィルムの上記欠点を改善すべく、最近では、所定量のテレフタル酸以外の芳香族ジカルボン酸を共重合させた変性ポリブチレンテレフタレート樹脂と、変性ポリエステル樹脂とを所定の比率で混合した樹脂を原料として使用し、良好な収縮特性と加温後の耐衝撃性を改善する方法が提案されている（例えば、特許文献1参照）。さらに、多価アルコール成分のうち、1,4-シクロヘキサンジメタノール、1,4-ブタンジオール、ポリテトラメチレンエーテルグリコールを変性させた共重合ポリエステル樹脂を原料として使用し、低温収縮仕上がり性、耐破れ性等を改善する方法も提案されている（例えば、特許文献2参照）。しかし、これらの方法であっても、なお十分な低温収縮性と経時的な脆化を十分抑制することはできなかった。

20

【特許文献1】特開2002-212405号公報（請求項1、[0005]）

【特許文献2】特開2003-12833号公報（請求項1、[0012]）

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 6 】

本発明は、上記従来の熱収縮性ポリエステル系フィルムの課題を解決するためになされたものであり、本発明の目的は、熱収縮性フィルムを作製した場合に、収縮斑、しわ、歪み、縦引き等のない優れた収縮仕上がり性と、低Tg化による脆化促進を抑えることによる優れた経時的な耐破れ性とを供与できるポリエステル系樹脂組成物を提供することにある。

30

【 0 0 0 7 】

さらに本発明のもう一つの目的は、優れた低温収縮仕上がり性と経時的脆化が抑制された、上記樹脂組成物からなる熱収縮性ポリエステル系フィルム、成形品および容器を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 8 】

40

本発明者は、上記課題を解決するために、ポリエステル系樹脂組成物について鋭意検討した結果、所定の組成からなるポリエステル系樹脂組成物を用いて熱収縮性フィルムを作製した場合には、比較的低い温度から収縮を開始可能であり、しかも経時的な脆化が少ないフィルムが得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明の目的は、以下のポリエステル系樹脂組成物により達成される。

(1) 下記の(A)成分および(B)成分からなることを特徴とするポリエステル系樹脂組成物。

(A)ジカルボン酸成分としてテレフタル酸、ジオール成分としてエチレングリコール、1,4-シクロヘキサンジメタノールおよびジエチレングリコールを少なくとも含有し、全ジオール成分100モル%中に1,4-シクロヘキサンジメタノールが15モル%以

50

上 25 モル % 未満、ジエチレングリコールが 5 モル % 以上 15 モル % 未満含まれるポリエチレンテレフタレート系共重合体：70 ~ 90 質量 %

(B) ジカルボン酸成分としてテレフタル酸およびイソフタル酸、ジオール成分として 1,4-ブタンジオールおよびポリテトラメチレングリコールを少なくとも含有し、全ジカルボン酸成分 100 モル % 中にイソフタル酸が 2 ~ 8 モル %、全ジオール成分 100 モル % 中にポリテトラメチレングリコールが 1 ~ 5 モル % 含まれるポリブチレンテレフタレート系共重合体：10 ~ 30 質量 %

(2) 前記ポリテトラメチレングリコールの数平均分子量が 500 ~ 2,000 である (1) に記載の樹脂組成物。

(3) 熱収縮性フィルムのために使用される (1) または (2) に記載のポリエステル系樹脂組成物。

10

【0009】

また、本発明のもう一つの目的は、上記樹脂組成物を用いた熱収縮性ポリエステルフィルム、多層フィルム、成形品および容器により達成される。

(4) (1) ~ (3) のいずれかに記載の樹脂組成物で形成される熱収縮性ポリエステル系フィルム。

(5) 70 の温水中で 10 秒間処理した後のフィルム主収縮方向の収縮率が 20 % 以上 40 % 未満であり、80 の温水中で 10 秒間処理した後のフィルム主収縮方向の収縮率が 40 % 以上 70 % 未満である (4) に記載の熱収縮性ポリエステル系フィルム。

(6) 70 の温水中で 10 秒間処理した後のフィルム主収縮方向の収縮率と 80 の温水中で 10 秒間処理した後のフィルム主収縮方向の収縮率との差が 40 % 以下である (4) または (5) に記載の熱収縮性ポリエステル系フィルム。

20

(7) 30 の環境下で 30 日間保存後、フィルムの主収縮方向に 15 mm、主収縮方向と直交する方向に 50 ~ 150 mm で切り出した試験片を、チャック間距離 20 mm、温度 23 、引張速度 200 mm / 分の条件下で引張試験を行ったときに、もとのフィルム長の 50 % 以上伸びる試験片数が全試験片数の 80 % 以上である (4) ~ (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。

(8) フィルムの主収縮方向に 4.0 ~ 6.0 倍延伸して得られる (4) ~ (7) のいずれかに記載の熱収縮性ポリエステル系フィルム。

(9) (4) ~ (8) 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少なくとも 1 層含むことを特徴とする熱収縮性多層ポリエステル系フィルム。

30

(10) (1) ~ (3) のいずれかに記載のポリエステル系樹脂組成物、(4) ~ (8) のいずれかに記載の熱収縮性ポリエステル系フィルム、または (9) に記載の熱収縮性積層フィルムを用いて形成される成形品。

(11) 前記成形品が食品容器用ラベルである (10) に記載の成形品。

(12) (10) または (11) に記載の成形品を装着した容器。

【発明の効果】

【0010】

本発明によれば、例えば、熱収縮性フィルムとした場合に、低温において高収縮性を示し、かつ経時的な脆化が少ないフィルムが得られるポリエステル系樹脂組成物を提供することができる。

40

【0011】

また、本発明によれば、前記樹脂組成物を用いて成形品および容器を作製した場合、良好な収縮仕上がり性を有し、かつ経時的脆化が少ない成形品および容器を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

以下に本発明のポリエステル系樹脂組成物（以下「本発明の樹脂組成物」という）、熱収縮性ポリエステル系フィルム（以下「本発明のフィルム」という）、成形品および容器の内容について詳細に説明する。

50

【 0 0 1 3 】

[ポリエステル系樹脂組成物 / 熱収縮性ポリエステル系フィルム]

本発明の樹脂組成物は、(A) 成分と (B) 成分とにより構成され、(A) 成分としてポリエチレンテレフタレート系共重合体 (以下「共重合体 A」という)、(B) 成分としてポリブチレンテレフタレート系共重合体 (以下「共重合体 B」という) を含有する。

本発明の樹脂組成物は、共重合体 A と共重合体 B で構成されることにより、種々の熱収縮挙動を改善できる。共重合体 A は、共重合体 B とは T g が大きく相違するため、双方を混合することにより、例えば熱収縮性フィルムで用いた場合、フィルムの熱収縮率が増加する温度範囲を拡大でき、その結果、熱収縮開始からのフィルムの急激な収縮を抑制できる。すなわち、本発明の樹脂組成物は、所定量の共重合体 A を含有させて共重合体 B の結晶性を抑制することにより、例えば熱収縮性フィルムにした場合に、フィルムの十分な収縮率が得られ、また熱収縮性フィルムの製造工程において予熱工程のない急激な熱処理に対しても外観不良を起こさず、しかも経時的な脆化の少ない熱収縮性フィルムを得ることができる。

10

【 0 0 1 4 】

< 共重合体 A >

本発明の樹脂組成物の (A) 成分を構成する共重合体 A は、ジカルボン酸成分として少なくともテレフタル酸を含有する。テレフタル酸は、共重合体 A を構成する全カルボン酸成分 1 0 0 モル % 中に 9 0 ~ 1 0 0 モル %、好ましくは 9 5 ~ 1 0 0 モル %、さらに好ましくは 9 8 ~ 1 0 0 モル % の割合で含まれる。全カルボン酸成分のうちテレフタル酸を 9 0 モル % 以上含めば、高い結晶性が得られるため、熱収縮性フィルムを作製した場合に十分な強度を確保できる。

20

【 0 0 1 5 】

共重合体 A を構成するジカルボン酸成分は、テレフタル酸以外の酸成分を、共重合体 A を構成する全カルボン酸成分 1 0 0 モル % 中に 1 0 モル % 以下の割合で含有することができる。そのような酸成分としては、例えば、イソフタル酸、オルトフタル酸、フェニレンジオキシジ酢酸、4, 4' - ジフェニルジカルボン酸、4, 4' - ジフェノキシエタンジカルボン酸、4, 4' - ジフェニルエーテルジカルボン酸、4, 4' - ジフェニルスルホンジカルボン酸、1, 5 - ナフタレンジカルボン酸、2, 6 - ナフタレンジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体などの芳香族ジカルボン酸や、1, 4 - シクロヘキサンジカルボン酸などの脂環式ジカルボン酸や、マロン酸、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸などの脂肪族ジカルボン酸などが挙げられる。中でもイソフタル酸、2, 6 - ナフタレンジカルボン酸、1, 4 - シクロヘキサンジカルボン酸、アジピン酸を用いることが好ましい。

30

【 0 0 1 6 】

共重合体 A は、ジオール成分としてエチレングリコール、1, 4 - シクロヘキサンジメタノールおよびジエチレングリコールを少なくとも含有する。エチレングリコールは、共重合体 A を構成する全ジオール成分 1 0 0 モル % 中に 6 0 ~ 8 0 モル %、好ましくは 6 5 ~ 7 7 モル %、さらに好ましくは 6 8 ~ 7 5 モル % 含まれる。全ジオール成分 1 0 0 モル % 中にエチレングリコールを 6 0 モル % 以上含めば高い結晶性が得られるため、熱収縮性フィルムを作製した場合に、十分な強度を確保でき、また上限を 8 0 モル % とすることにより、結晶化を低減し、非晶性をもたせることができる。

40

【 0 0 1 7 】

共重合体 A に含まれる 1, 4 - シクロヘキサンジメタノールは、共重合体 A を構成する全ジオール成分 1 0 0 モル % 中に 1 5 モル % 以上 2 5 モル % 未満、好ましくは 1 6 ~ 2 3 モル %、さらに好ましくは 1 7 ~ 2 1 モル % 含有することができる。全ジオール成分中の 1, 4 - シクロヘキサンジメタノールの含有率を 1 5 モル % 以上とすることにより、熱収縮性フィルムを作製した場合に、良好な耐衝撃性を発現でき、さらに上限を 2 5 モル % 未満とすることにより熔融時の流動特性の変動を抑えることができる。

【 0 0 1 8 】

50

共重合体 A に含まれるジエチレングリコールは、共重合体 A を構成する全ジオール成分 100 モル % 中に 5 モル % 以上 15 モル % 未満、好ましくは 6 ~ 13 モル %、さらに好ましくは 7 ~ 11 モル % 含まれる。ジエチレングリコールの含有率を 5 モル % 以上とすることにより、得られる熱収縮性フィルムを低温において良好に熱収縮させることができ、さらに 15 モル % 未満とすれば得られる熱収縮性フィルムの経時脆化を抑えることができる。

【0019】

共重合体 A を構成するジオール成分は、上記エチレングリコール、1,4-シクロヘキサジメタノールおよびジエチレングリコール以外に、ジオール成分の全体が 100 モル % となる範囲内であれば他のジオール成分を含有することもできる。そのようなジオール成分としては、例えば、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、1,2-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,10-デカンジオール、2,2-ジメチル-1,3-プロパンジオール等の脂肪族ジオール；4,4'-ジヒドロキシビフェニル、2,2-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4'-β-ヒドロキシエトキシフェニル)プロパン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(4-β-ヒドロキシエトキシフェニル)スルホンなどの芳香族ジオール；グリコール酸、p-ヒドロキシ安息香酸、p-β-ヒドロキシエトキシ安息香酸などのヒドロキシカルボン酸やアルコキシカルボン酸；ステアリン酸、ステアリルアルコール、ベンジルアルコール、安息香酸、t-ブチル安息香酸、ベンゾイル安息香酸などの単官能成分；トリカルバリル酸、ヘキサントリカルボン酸、トリメリト酸、トリメシン酸、ピロメリト酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸、ナフタレンテトラカルボン酸、1,2,6-ヘキサントリオール、没食子酸、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、グリセロール、ペンタエリスリトール、ソルビトール、ジペンタエリスリトール、ポリグリセロールなどの 3 官能以上の多官能成分；1,1-シクロヘキサジメタノール、1,2-シクロヘキサジメタノール、1,3-シクロヘキサジメタノール、1,4-シクロヘキサジメタノール、1,2-シクロヘキサジオール、1,4-シクロヘキサジオール等の脂環式ジオールなどが挙げられ、中でも 1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,4-シクロヘキサジオールを用いることが好ましい。

【0020】

共重合体 A のガラス転移温度 (T_g) は、熱収縮フィルムとした場合に、低温で収縮を開始できるよう、できるだけ低いことが望ましく、通常 70 以下、好ましくは 65 以下である。 T_g が 70 を超えると、熱収縮性フィルムとした場合に収縮開始温度が高く、容器などへの装着が困難となる場合がある。また、共重合体 A の極限粘度 (IV) は、30、フェノール/1,1,2,2-テトラクロロエタン(両質量比 1:1)溶媒中で測定した場合、0.6 ~ 1.0 dl/g、好ましくは 0.7 ~ 0.9 dl/g である。

【0021】

< 共重合体 B >

本発明の樹脂組成物の (B) 成分を構成する共重合体 B は、ジカルボン酸成分として少なくともテレフタル酸およびイソフタル酸を含有する。テレフタル酸は、共重合体 B を構成する全ジカルボン酸成分 100 モル % 中に 90 ~ 98 モル %、好ましくは 92 ~ 97 モル %、さらに好ましくは 94 ~ 96 モル % の割合で含まれる。全ジカルボン酸成分のうちテレフタル酸を 90 モル % 以上含めば、高い結晶性が得られるため、熱収縮性フィルムにした場合に十分な強度を確保できる。

【0022】

前記テレフタル酸と共に共重合体 B に含まれるイソフタル酸は、共重合体 B を構成する全ジカルボン酸 100 モル % 中に 2 ~ 10 モル %、好ましくは 2 ~ 8 モル %、さらに好ましくは 2 ~ 6 モル % 含まれる。全ジカルボン酸成分のうちイソフタル酸が 2 モル % 以上含まれれば、結晶性が高くなりすぎるのを抑えることができると共に、フィルムにした場合に良好な印刷およびシール適性が得られる。また、イソフタル酸の上限が 10 モル % であ

れば、耐破断性が良好な共重合体を得られる。

【 0 0 2 3 】

共重合体 B は、前記テレフタル酸およびイソフタル酸以外に、必要に応じてジカルボン酸全体で 1 0 0 モル%となる範囲で他のジカルボン酸成分をさらに含むことができる。そのようなジカルボン酸成分としては、例えば、オルトフタル酸、フェニレンジオキシジ酢酸、4, 4' - ジフェニルジカルボン酸、4, 4' - ジフェノキシエタンジカルボン酸、4, 4' - ジフェニルエーテルジカルボン酸、4, 4' - ジフェニルスルホンジカルボン酸、1, 5 - ナフタレンジカルボン酸、2, 6 - ナフタレンジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体などの芳香族ジカルボン酸；1, 4 - シクロヘキサレンジカルボン酸などの脂環式ジカルボン酸；マロン酸、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸などの脂肪族ジカルボン酸が挙げられる。

10

【 0 0 2 4 】

共重合体 B は、ジオール成分として少なくとも 1, 4 - ブタンジオールおよびポリテトラメチレングリコールを含有する。ジオール成分のうち 1, 4 - ブタンジオールは、全ジオール成分 1 0 0 モル%中に 9 5 ~ 9 9 モル%、好ましくは 9 6 ~ 9 8 モル%、さらに好ましくは 9 7 ~ 9 8 モル%の割合で含まれる。1, 4 - ブタンジオールの含有率を 9 5 モル%以上とすれば、高い結晶性が得られるため、熱収縮性フィルムを作製した場合に十分な強度を確保できる。また 1, 4 - ブタンジオールの含有率を 9 9 モル%以下とすれば、経時的脆性劣化を抑えることができる。

【 0 0 2 5 】

20

上記ポリテトラメチレングリコールは、共重合体 B に含まれる全ジオール成分 1 0 0 モル%中に 1 ~ 5 モル%、好ましくは 1 . 5 ~ 4 モル%、さらに好ましくは 2 ~ 3 モル%の割合で含まれる。ポリテトラメチレングリコールの含有率が 1 モル%以上であれば、熱収縮性フィルムを作製した場合に、フィルムの剛性が高くなり過ぎることなく、かつその上限を 5 モル%とすれば透明性の高いフィルムが得られる。

【 0 0 2 6 】

上記ポリテトラメチレングリコールの分子量は特に制限されないが、数平均分子量 5 0 0 ~ 2, 0 0 0、好ましくは 7 0 0 ~ 1, 6 0 0、さらに好ましくは 8 0 0 ~ 1, 2 0 0 の範囲のものをを用いることが好ましい。ポリテトラメチレングリコールの数平均分子量が 5 0 0 以上であれば、熱収縮性フィルムを作製した場合に、フィルムの引張弾性率が高くなり過ぎることがなく、また、数平均分子量が 2, 0 0 0 以下であれば、良好な透明性を有する熱収縮性フィルムが得られる。

30

【 0 0 2 7 】

また、上記ポリテトラメチレングリコールは、数平均分子量の異なるものを複数種併用することもできる。複数種併用する場合、均一に混合した状態での数平均分子量が前記範囲内であることが好ましい。なお、ポリテトラメチレングリコールの数平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー等の一般的な方法により測定することができる。

【 0 0 2 8 】

共重合体 B は、上記ジオール成分以外に全体で 1 0 0 モル%となる範囲内で、他のジオール成分を併用することもできる。具体的には、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリトリメチレングリコール、ポリヘキサメチレングリコール、エチレンオキサイドとプロピレンオキサイドとのブロック又はランダム共重合体などが挙げられる。これらのジオール成分は 2 種以上を組み合わせ使用することもできる。

40

【 0 0 2 9 】

さらに併用可能なその他のジオール成分としては、例えば、1, 2 - プロパンジオール、1, 3 - プロパンジオール、1, 2 - ブタンジオール、1, 4 - ブタンジオール、1, 5 - ペンタンジオール、1, 6 - ヘキサジオール、1, 1 0 - デカンジオール、2, 2 - ジメチル - 1, 3 - プロパンジオール、ジエチレングリコール等の脂肪族ジオール、4, 4' - ジヒドロキシビフェニル、2, 2 - ビス(4' - ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2 - ビス(4' - β - ヒドロキシエトキシフェニル)プロパン、ビス(4 - ヒドロ

50

キシフェニル)スルホン、ビス(4-β-ヒドロキシエトキシフェニル)スルホンなどの芳香族ジオール;グリコール酸、p-ヒドロキシ安息香酸、p-β-ヒドロキシエトキシ安息香酸などのヒドロキシカルボン酸やアルコキシカルボン酸;ステアリン酸、ステアリルアルコール、ベンジルアルコール、安息香酸、t-ブチル安息香酸、ベンゾイル安息香酸などの単官能成分;トリカルバリル酸、ヘキサントリカルボン酸、トリメリット酸、トリメシン酸、ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸、ナフタレンテトラカルボン酸、1,2,6-ヘキサントリオール、没食子酸、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、グリセロール、ペンタエリスリトール、ソルビトール、ジペンタエリスリトール、ポリグリセロールなどの3官能以上の多官能成分;1,1-シクロヘキサジメタノール、1,2-シクロヘキサジメタノール、1,3-シクロヘキサジメタノール、1,2-シクロヘキサジオール、1,4-シクロヘキサジオール等の脂環式ジオールなどが挙げられる。

10

【0030】

共重合体Bのガラス転移温度(T_g)は、低温熱収縮性を持たせるためには、できるだけ低いものが望ましく、通常45以下、好ましくは40以下である。 T_g が45を超えると、熱収縮性フィルムとした場合、収縮開始温度が高く、容器などへの装着が困難となる。また、共重合体Bの極限粘度(IV)は、30、フェノール/1,1,2,2-テトラクロロエタン(両質量比1:1)溶媒中で測定した場合、0.7~1.0dl/g、好ましくは0.8~0.9dl/gである。

【0031】

20

本発明の樹脂組成物は、上記共重合体Aと共重合体Bとからなり、それぞれの共重合体の含有率は、共重合体Aが70~90質量%、好ましくは75~90質量%、さらに好ましくは80~90質量%であり、共重合体Bが10~30質量%、好ましくは10~25質量%、さらに好ましくは10~20質量%である。本発明のフィルムは、上記範囲で共重合体Aおよび共重合体Bを混合することにより、共重合体A単独あるいは共重合体B単独からなる熱収縮性フィルムでは得られない低温高収縮性および耐破断特性を発現することができる。すなわち、共重合体Aの含有率の下限を70質量%とすることにより、熱収縮性フィルムとした場合に、高温域における十分な収縮率と適度なシール性が得られ、また上限を90質量%とすることによりフィルムの急激な収縮率の立ち上がりを抑え、かつ収縮むら等の外観不良を起こし難くすることができる。また、共重合体Bの含有率の下限

30

【0032】

本発明において、上記共重合体Aおよび共重合体Bは、基本的には、テレフタル酸を主成分とするジカルボン酸成分とエチレングリコール又はブタンジオールを主成分とするジオール成分とによるポリエステル樹脂の慣用の製造方法を用いることにより製造することができる。

【0033】

40

すなわち、テレフタル酸を主成分とするジカルボン酸成分とエチレングリコール若しくはブタンジオールを主成分とするジオール成分とをエステル化反応槽でエステル化し、得られたエステル化反応生成物を重縮合反応槽に移送し重縮合させる直接重合法、テレフタル酸のエステル系誘導体を主成分とするジカルボン酸成分とエチレングリコール若しくはブタンジオールを主成分とするジオール成分とをエステル化反応槽でエステル交換反応し、得られたエステル交換反応生成物を重縮合反応槽に移送し重縮合させるエステル交換法、スラリー調製槽でテレフタル酸を主成分とするジカルボン酸成分をエチレングリコール若しくはブタンジオールを主成分とするジオール成分に分散させてスラリー化したスラリーをエステル化反応槽中の前記で得られたエステル化反応生成物、またはエステル交換反応生成物に、連続的に添加して常圧下でエステル化し、得られた反応生成物を連続的にも

50

しくは／ならびに段階的に重縮合反応槽に移送して重縮合させる連続式直接重合法等のいずれも採用することができる。

【 0 0 3 4 】

通常、重縮合反応により得られた共重合体は、重縮合反応槽の底部に設けられた抜き出し口からストランド状に抜き出して、水冷しながらまたは水冷後、カッターで切断されてペレット状とされるが、さらにこの重縮合後のペレットを加熱処理して固相重合させることにより高重合度化させることができ、反応副生物のアセトアルデヒドや低分子オリゴマー等を低減化できる。

【 0 0 3 5 】

前記製造方法において、エステル化反応は、必要に応じて、例えば、三酸化ニアンチモンや、アンチモン、チタン、マグネシウム、カルシウム等の有機酸塩等のエステル化触媒の存在下に、 $200 \sim 270$ 程度の温度、 $1 \times 10^5 \sim 4 \times 10^5$ Pa 程度の圧力下で行うことができる。またエステル交換反応は、必要に応じて、例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、マンガン、チタン、亜鉛等の有機酸塩等のエステル交換触媒の存在下で、 $200 \sim 270$ 程度の温度、 $1 \times 10^5 \sim 4 \times 10^5$ Pa 程度の圧力下で行うこともできる。

【 0 0 3 6 】

重縮合反応は、例えば、正燐酸、亜燐酸、次亜燐酸、ポリ燐酸、並びにこれらのエステルや有機酸塩等の燐化合物の存在下、および例えば三酸化ニアンチモン、二酸化ゲルマニウム、四酸化ゲルマニウム等の金属酸化物、あるいは、アンチモン、ゲルマニウム、亜鉛、チタン、コバルト等の有機酸塩等の重縮合触媒の存在下に、 $240 \sim 290$ 程度の温度、 $1 \times 10^2 \sim 2 \times 10^3$ Pa 程度の減圧下で行うことができる。

【 0 0 3 7 】

また、固相重合は、 $120 \sim 200$ 程度の温度で1分間以上加熱する等して予備結晶化がなされた後、 $180 \sim 240$ 程度の温度、窒素ガス等の不活性ガスの雰囲気下、または／および $1 \times 10^2 \sim 2 \times 10^3$ Pa 程度の減圧下で行うことができる。

【 0 0 3 8 】

本発明の樹脂組成物は、本発明の効果を損なわない範囲で、ポリエチレン、ポリプロピレン、及びそれらの無水マレイン酸変性物、アイオノマー等のポリオレフィン系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリスチレン系樹脂等の他の熱可塑性樹脂や熱可塑性エラストマー等を含有していてもよく、さらに、ヒンダードフェノール系、亜燐酸エステル系、チオエーテル系等の酸化防止剤、ベンゾトリアゾール系、ベンゾフェノン系、ベンゾエート系、ヒンダードアミン系、シアノアクリレート系等の光安定剤、無機系及び有機系の結晶核剤、分子量調整剤、耐加水分解剤、帯電防止剤、滑剤、離型剤、可塑剤、難燃剤、難燃助剤、発泡剤、着色剤、分散助剤等の添加材や、ガラス繊維、カーボンファイバー、マイカ、チタン酸カリファイバー等の強化材等を含有していてもよい。

【 0 0 3 9 】

以上の本発明の樹脂組成物は、共重合体Bの質量に対して所定の割合で共重合体Aを含有するため、熱収縮性フィルムとした場合、 70 の温水中で10秒間処理した後のフィルム主収縮方向の収縮率が20%以上40%未満、好ましくは25～37%、さらに好ましくは30～35%とすることができる。本発明の樹脂組成物は、熱収縮性フィルムとした場合に、比較的低温である 70 において主収縮方向の収縮率が20%であるため、低温から緩やかに収縮を開始することができ、かつ上限が40%未満であるため、低温域においてなだらかな収縮立ち上がりがみられ、収縮時にしわなどが発生しにくい利点がある。

【 0 0 4 0 】

さらに本発明の樹脂組成物は、 80 の温水中で10秒間処理した後のフィルム主収縮方向の収縮率は40～70%、好ましくは45～60%、さらに好ましくは50～55%である。本発明のフィルムは、比較的高温である 80 において、主収縮方向の収縮率が40%以上であるため、複雑な形状を有する容器であっても収縮、被覆することができ、

10

20

30

40

50

さらに上限が70%であるため、緩やかな収縮カーブが得られ、収縮時にしわなどの発生を抑えることができる。

【0041】

本発明のフィルムは、上記70と80のフィルム主収縮方向の収縮率の差が40%以下、好ましくは30%以下、さらに好ましくは25%以下である。70と80とのフィルム主収縮方向の収縮率の差が40%以下であれば、フィルムが低温域から高温域に加温する際の急激な収縮を抑えることができる。このため、例えば、ラベリング行程における内容物が充填された容器を、シュリンカーを通してシュリンクさせる場合、低温でラベルのシュリンクを開始させ、シュリンカー通過中に温度が上昇するに従って徐々に収縮を進行させることができ、収縮斑やしわの発生のない商品が得られる。

10

【0042】

また本発明の樹脂組成物は、熱収縮性フィルムとした場合に、70～90の温水中で10秒間処理した後のフィルム主収縮方向と直交する方向の平均収縮率は5%以下、好ましくは4%以下、さらに好ましくは3%以下であることが望ましい。フィルム主収縮方向と直交する方向の平均収縮率が5%以下であれば、ラベル垂直方向に引けが発生し、特に70～90における収縮仕上がりにおいて収縮斑やしわが発生し難く、商品価値を向上させることができる。

【0043】

次に本発明のフィルムの製造方法について具体的に説明するが、本発明の製造方法はこれに限定されない。

20

【0044】

本発明のフィルムは、本発明の樹脂組成物を200～320で溶融押出することにより作製することができる。溶融押出に際しては、Tダイ法、チューブラ法などの公知の方法を用いることができる。Tダイ法を用いる場合、押出後表面温度15～80のキャストドラム上で急冷して、厚さ100～300μmの未延伸フィルムを形成する。得られた未延伸フィルムは、加熱延伸ロールまたはテンターを用いて延伸する。フィルムの延伸は同時二軸延伸、逐次二軸延伸、一軸延伸の方法により行われ、横方向の延伸と縦方向の延伸はいずれを先に行ってもよい。例えば、未延伸フィルムを、加熱縦延伸ロールを用いてロール温度60～120で、1.0～2.0倍、好ましくは1.0～1.5倍で縦延伸する。縦延伸後、テンターを用いて延伸温度60～120で1.7～7.0倍、好ましくは4.0～6.0倍で横延伸し、60～100の温度で熱処理して巻き取る。延伸倍率が1.7倍以上であれば、フィルムの厚みが揃いやすく、また7.0倍以下であれば適度な収縮応力が得られる傾向があり、この傾向は4.0～6.0倍の範囲において特に顕著である。延伸速度は1,000～5,000%/min、好ましくは2,000～4,000%/minで横延伸する。延伸速度が2,000%/min以上であれば、生産性が良く、また延伸速度が4,000%/min以下であれば、フィルムの厚みが揃い易い傾向がある。

30

【0045】

ここで、前記フィルムの諸特性のうち、収縮率は主に延伸倍率と延伸温度に依存するので、主収縮方向の収縮率を上げるという観点からは高倍率かつ低温で延伸することが好ましい。一方、収縮応力も延伸温度に主に依存し、高倍率、低温延伸ほど収縮応力が大きくなり、また延伸後の熱処理（アニーリング、特に弛緩熱処理）の影響もある。収縮をよりなだらかに設定するためには、やや高温での延伸を行いつつ、延伸倍率を調整するのが一つの方法であり、延伸後のフィルムの平坦性改良や収縮率調整のために熱処理を行う場合にはポリエステルの結晶化を促進しない低温で行うことである。それにより、加熱収縮時初期のフィルムの挙動に大きく影響する収縮応力を低く抑えなだらかな収縮特性を示すフィルムを得ることが可能になる。具体的な温度条件は使用するポリエステルの種類に応じて適宜設定することができる。

40

【0046】

また本発明においては、前記延伸工程中、延伸前または延伸後に、フィルムの片面また

50

は両面にコロナ放電処理などの表面活性化処理を施してフィルムの印刷層に対する接着性を向上させることができる。また上記延伸工程中、延伸前または延伸後に、フィルムの接着性、帯電防止性、滑り性、遮光性などを向上させることもできる。さらに、例えば芯層に上記ポリエステル樹脂を用い、表層に結晶化度を該ポリエステル樹脂よりも下げた共重合ポリエステル樹脂層を設ける等、共押出法等による積層フィルムとすることもできる。

【0047】

[本発明のフィルムの物理的特性]

本発明のフィルムの厚さは、用途に応じて適宜選択することができ、通常1～600μmの範囲内である。例えば、食品、飲料、医薬品などの包装用途の場合、厚さが5～400μm、好ましくは5～200μmである。また、ポリエステルボトル、ガラス瓶などのボトルやその他のプラスチック容器などのラベルとして用いる場合には、厚さが20～100μmの範囲、好ましくは20～80μm、より好ましくは20～60μmの範囲のものが好適である。

10

【0048】

本発明のフィルムの主収縮方向の収縮応力は、フィルムの厚さによって若干その数値に変動があるが、例えば、フィルムの厚さが50μmの場合、80においてその最大値が通常12MPa以下、好ましくは11MPa以下、さらに好ましくは10MPa以下である。収縮応力が10MPa以下であれば、角型PETボトルや引っかかり部分のあるプラスチック容器に装着する場合や、熱風、遠赤外線などによる方向性の強い加熱方式を採用する場合に、しわや折れ曲がりが発生しにくいため好ましい。

20

【0049】

本発明のフィルムは、流れ方向(MD)の引張弾性率が1,000～3,000MPa、好ましくは1,300～2,700MPa、さらに好ましくは1,800～2,200MPaであり、MDの直交方向(TD)の引張弾性率が4,000～7,000MPa、好ましくは4,400～6,000MPa、さらに好ましくは4,800～5,500MPaである。引張弾性率は、MDおよびTDにそれぞれ幅5mm、長さ70mmの試験片を採取し、該試験片をチャック間50mmで23～50RH%の恒温槽に設置した引張試験機にセットした後、応力-歪曲線を引張試験速度5mm/分で求めて、試験開始直後の直線部分において下記式より引張弾性率を求めることができる。

引張弾性率 = 直線上の2点間の元の平均断面積による応力差 / 同じ2点間の歪差

30

【0050】

本発明のフィルムは、JIS K7128-3に準拠して測定した直角引裂強度がMDで100～400N/mm、好ましくは150～350N/mm、さらに好ましくは200～300N/mmであり、TDで200～500N/mm、好ましくは300～450N/mm、さらに好ましくは350～410N/mmである。

【0051】

本発明のフィルムの耐破断性は、引張伸びにより評価され、0環境下の引張試験において、特にラベル用途ではフィルムの引取り(流れ)方向(MD)で伸び率が100%以上、好ましくは200%以上、さらに好ましくは300%以上ある。

【0052】

40

本発明のフィルムの透明性は、JIS K7105に準拠して測定されたヘーズ値で示され、該ヘーズ値が10%以下であることが好ましく、7%以下であることがより好ましく、5%以下がさらに好ましい。ヘーズ値が10%以下であれば、良好な透明性を得られ、美しい印刷等が可能となる。

【0053】

本発明のフィルムの収縮仕上がり性は、例えば、MDおよびTDに所定の大きさの試料片を切り出して袋状ラベルを作製し、容器に装着した後、75で蒸気シュリンカーを5秒間通過させた後の仕上がり具合で表すことができる。本発明のフィルムは、100cm²当たりの幅5mm以下、長さ50mm以下のしわの本数が3本以下、好ましくは2本以下、さらに好ましくは1本以下であり、最も好ましくは0本である。

50

【 0 0 5 4 】

本発明のフィルムの伸び経時変化は、30ギヤオープンに30日間放置した所定の大きさのフィルムを、TDにチャック間20mm、引張速度200mm/分の条件下でもとのフィルム長の50%以上（すなわち、降伏点を超えて）伸びる本数で表すことができる。例えば、30で30日間保存後、フィルムの主収縮方向に15mm、主収縮方向と直交する方向に50～150mm、好ましくは50～100mm、さらに好ましくは100mmで切り出した試験片を、チャック間距離20mm、2350%RH、引張速度200mm/分の条件下で引張試験を行ったときに、もとのフィルム長の50%以上伸びる本数は全試験片の80%以上が好ましく、90%以上がより好ましく、100%が最も好ましい。

10

【 0 0 5 5 】

本発明のフィルムのシール強度は、本記載の方法で記載された測定方法（2350%RH環境下、試験速度200mm/分）を用いて3N/15mm以上であり、5N/15mm以上であることが好ましく、8N/15mm以上であることがさらに好ましい。フィルムのシール強度が3N/15mm以上であれば、収縮させた時にシール際からラベルが剥がれることなく接着していることが好ましい。

【 0 0 5 6 】

〔熱収縮性多層ポリエステル系フィルム〕

本発明のフィルムは、異質材料または同質材料からなる他層を積層して多層フィルムとすることができる。多層フィルムは、本発明のフィルムを少なくとも1層含めばよく、例えば、本発明のフィルム以外に1種類または2種類の異質材料からなる2種3層、3種5層、4種7層など、用途に応じて複数の層で構成することができる。中でも、中間層として本発明のフィルムを用いた2種3層または3種5層が好適である。例えば、表裏層は印刷、シール適性に優れた樹脂からなる層とし、収縮特性を付与させるため中間層に本発明のフィルムを用いることが好ましい。

20

【 0 0 5 7 】

本発明の多層フィルムは、表裏層に用いる樹脂として結晶性の少ない樹脂が好ましく、例えば、ジオール成分として1,4-ブタンジオールを25モル%以下含み、かつ1,4-シクロヘキサジメタノールを25モル%以上含む樹脂を用いることが望ましい。

【 0 0 5 8 】

本発明の多層フィルムの厚さ比は、例えば、2種3層の場合、表裏層：中間層：表裏層＝1：2：1～1：10：1の範囲の厚さ比とすることができる。また3種5層の場合、〔表裏層：接着層〕：中間層：〔接着層：表裏層〕＝〔1〕：2：〔1〕～〔1〕：10：〔1〕の範囲の厚さ比とすることができ、ここにおける〔表裏層：接着層〕の厚さ比は1：1～5：1の範囲とすることができる。

30

【 0 0 5 9 】

本発明の多層フィルムにおいて、フィルム全体の厚みは、用途に応じて適宜選択でき、通常1～600μmの範囲内である。例えば、食品、飲料、医薬品などの包装用途の場合、厚さが5～400μm、好ましくは5～200μmである。また、ポリエステルボトル、ガラス瓶などのボトルやその他のプラスチック容器などのラベルとして用いる場合には、厚さが20～100μmの範囲、好ましくは20～80μm、より好ましく、20～60μmの範囲のものが好適である。

40

【 0 0 6 0 】

〔成形品、容器〕

本発明の樹脂組成物は、熱可塑性樹脂の慣用の成形法によって各種の成形品、例えば、押出成形によるフィルムやシートや、それらを延伸加工に付した延伸フィルム、またはそれらを真空成形、圧空成形等の熱成形に付したトレイや容器、射出成形、中空成形、圧縮成形等による各種の成形品（例えば、円筒状、四角柱、胴体部分が括れた形状を有する成形品）に成形し、あるいは、それらを他材料との積層構造とした成形品に成形し、特に包装用資材として好適に用いられる。中でも各種飲食品用ボトル等の外周面を被覆するラベ

50

ル材や口部シール材、あるいは、工業用部品等を包装、結束、被覆等するための資材等としての熱収縮性フィルム、特に首の細い部分と胴の太い部分を併せもつアンバランスな形態をもつ容器の熱収縮ラベルとして好適に用いることができる。

【実施例】

【0061】

以下に本発明の実施例を示すが、本発明はその要旨を越えない限り以下の実施例に限定されるものではない。

【0062】

<測定方法>

(1) フィルムの熱収縮率の測定

フィルムを流れ（引取り）方向（延伸方向：MD）に150mm、垂直方向（TD）に10mmの大きさに切り取り、該試料片に100mmの標線を入れ、各方向の収縮量を70および80の温水バスに10秒間浸漬した後、直ちに20の冷水に浸漬し、下記の式を用いて求めた。

$$\text{熱収縮率} = \{ (100 - L) / 100 \} \times 100 (\%)$$

L：収縮後の標線間距離（mm）

【0063】

(2) フィルムの伸び経時劣化の測定

30のギャオープンに30日間放置したフィルムをMD15mm、TD100mmにそれぞれフェザー刃で慎重に切り出し、10本の試験片を作製した。次いで、該試験片をインテスコ社製TM-20を用いて、TDにチャック間20mm、引張速度200mm/分の条件下で50%以上伸びる本数を測定した。この際、8～10本を○、5～7本を、4本以下を×として評価した。

【0064】

(3) フィルムの収縮仕上がりの測定

TD240mm、MD60mmの試料片を切り出し、インパルスシーラーを用いて折径105mmの袋状ラベルを作製した。このラベルを森永カルダス牛乳瓶の天頂部に装着し、75の温度に設定したケーユーシステム社製の蒸気シュリンカーを5秒間通過させた後の仕上がりを測定した。検体数は各10個とし、各検体に発生したしわの本数を測定した。この際、すべて収縮不足およびしわがなく、きれいに仕上がった試料を○、一部にシワがあるものが含まれる試料を、殆どがしわが入り、または収縮不足であったものを×として評価した。

【0065】

各実施例および比較例で用いるポリエステル樹脂の組成分析は以下の方法で行った。

ポリエステル樹脂溶液試料を、核磁気共鳴装置（NMR）により¹Hをモニターすることにより分析し、ジカルボン酸成分に関しては全ジカルボン酸成分に対するモル%を、ジオール成分に関しては全ジオール成分に対するモル%を、さらにポリアルキレングリコール成分のポリエステル樹脂に対する含有量（質量%）を求めた。

【0066】

<ポリエチレンテレフタレート共重合体の調製>

(1) ポリエチレンテレフタレート共重合体1（PET1）

イーストマン・ケミカル社製「EMBRACE Copolyester」を使用した。該ポリエステル樹脂は、上述の方法で組成分析を行った結果、ジカルボン酸成分がテレフタル酸（以下「TPA」という）であり、ジオール成分は、全ジオール成分100モル%に対してエチレングリコール（以下「EG」という）72モル%、1,4-シクロヘキサジメタノール（以下「CHDM」という）20モル%、ジエチレングリコール（以下「DEG」という）8モル%であった。

【0067】

(2) ポリエチレンテレフタレート共重合体2（PET2）

イーストマン・ケミカル社製「EASTAR PETG Copolyester 6763」を使用した。該ポリエ

10

20

30

40

50

ステル樹脂は、上述の方法で組成分析を行った結果、ジカルボン酸成分がTPAであり、ジオール成分は、全ジオールに対してEGが67モル%、CHDMが30モル%、DEG3モル%であった。

【0068】

(3) ポリエチレンテレフタレート共重合体3 (PET3)

TPA、EGおよびDEGを還流塔および攪拌装置、ペレット化装置を備えた回分式重合容器に投入し、200～250 に加熱・減圧して、副生する水を留去しながらエステル化反応を行い、ジカルボン酸成分がTPA100モル%、ジオール成分がEG80モル%、DEG20モル%であるPET3を調製した。熔融重縮合後、得られたポリエステル樹脂をストランド状に水中に抜き出した後、ペレット状にカッティングした。

10

【0069】

<ポリブチレンテレフタレート共重合体の調製>

(1) ポリブチレンテレフタレート共重合体1 (PBT1)

ジカルボン酸成分がTPA、ジオール成分が1,4-ブタンジオール(以下「BD」という)であり、共重合成分としてイソフタル酸(以下「IPA」という)を全ジカルボン酸成分中に5モル%、およびポリテトラメチレングリコール(数平均分子量1,000、以下「PTMG」という。)を全ジオール成分中に2.5モル%含有するPBTをPET3と同様の方法により作製し、得られたPBTに滑材として平均粒径2.4μmの無定形シリカを0.1質量%加えてPBT1を調製した。

【0070】

20

(2) ポリブチレンテレフタレート共重合体2 (PBT2)

ジカルボン酸成分がTPA、ジオール成分がBDであり、共重合成分としてIPAを全ジカルボン酸成分中に10モル%、PTMG(数平均分子量1,000)を全ジオール成分中に5.0モル%含有するPBTをPET3と同様の方法により作製し、得られたPBTに滑材として平均粒径2.4μmの無定形シリカを0.1質量%加えてPBT2を調製した。

【0071】

(3) ポリブチレンテレフタレート共重合体3 (PBT3)

三菱エンジニアリングプラスチックス社製「ノバデュラン5008」を使用した。該PBTは、上述の方法で組成分析を行った結果、ジカルボン酸成分がTPA100モル%であり、ジオール成分がBD100モル%であった。該PBTに滑材として平均粒径2.4μmの無定形シリカを0.1質量%加えてPBT3を調製した。

30

【0072】

(4) ポリブチレンテレフタレート共重合体4 (PBT4)

ジカルボン酸成分がTPA、ジオール成分がBDであり、共重合成分としてIPAを全ジカルボン酸中に15モル%含有するPBTをPET3と同様の方法により作製し、得られたPBTに滑材として平均粒子2.4μmの無定形シリカを0.1質量%加えてPBT4を調製した。

【0073】

(5) ポリブチレンテレフタレート共重合体5 (PBT5)

40

ジカルボン酸成分がTPA、ジオール成分がBDであり、共重合成分としてPTMG(数平均分子量1,000)を全ジオール成分中に8モル%含有するPBTをPET3と同様の方法により作製し、得られたPBTに滑材として平均粒径2.4μmの無定形シリカを0.1質量%加えてPBT5を調製した。

【0074】

(6) ポリブチレンテレフタレート共重合体6 (PBT6)

ジカルボン酸成分がTPA、ジオール成分がBDであり、共重合成分としてPTMG(数平均分子量300)を全ジオール成分中に5モル%含有するPBTをPET3と同様の方法により作製し、得られたPBTに滑材として平均粒径2.4μmの無定形シリカを0.1質量%加えてPBT6を調製した。

50

【 0 0 7 5 】

(7) ポリブチレンテレフタレート共重合体 7 (P B T 7)

ジカルボン酸成分が T P A、ジオール成分が B D であり、共重合成分として P T M G (数平均分子量 3 , 0 0 0) を全ジオール成分中に 5 モル % 含有する P B T を P E T 3 と同様の方法により作製し、得られた P B T に滑材として平均粒径 2 . 4 μ m の無定形シリカを 0 . 1 質量 % 加えて P B T 7 を調製した。

【 0 0 7 6 】

< ポリエステル系樹脂組成物ペレットの作製 >

表 1 に示す (A) 成分および (B) 成分を二軸押出機 (L / D 3 0、東芝機械社製「 T E M 3 5 」) に供給して、スクリー回転数 1 5 0 r p m、温度 2 6 0 、 $1 \times 1 0^2$ P a の減圧下で熔融混練し、ストランド状に押出し、水槽中で冷却した後、ペレタイザーでカットすることにより、ポリエステル樹脂組成物ペレットを製造した。

10

【 0 0 7 7 】

(実施例 1)

作製した樹脂組成物ペレット (P E T 1 : 8 5 質量 %、P B T 1 : 1 5 質量 %) を T E M 5 8 m m 押出機 (東芝機械製) により、幅 2 0 0 m m の T ダイ口金から、真空ベントを引きつつ時間吐出量 8 k g で冷却ロール上に 2 7 0 で押出し、幅 1 5 0 m m、厚さ 0 . 2 m m のシートを得た。次いで、上記シートを標準仕様のフィルムストレッチャー (T . M . L o n g 社製) を用いて延伸温度 8 0 、延伸速度 3 0 0 0 % / 分でキャスティング押出方向に対して、垂直方向に 5 倍延伸を行い、厚さ 4 0 μ m の熱収縮性フィルムを得た。

20

得られた熱収縮性フィルムを 7 0 および 8 0 の温水中で 1 0 秒間処理した後の収縮率、7 5 における収縮仕上がり、および 3 0 で 3 0 日間放置した後の伸び経時劣化をそれぞれ測定した。結果を表 1 に示す。

【 0 0 7 8 】

(実施例 2 および 3)

実施例 1 と同様の方法により、表 1 に示す配合を有する樹脂組成物ペレットと延伸温度で熱収縮性フィルムを作製し、収縮率、収縮仕上がりおよび伸び経時劣化を測定した。結果を表 1 に示す。

【 0 0 7 9 】

30

(実施例 4)

中心層には、P E T 1 を 8 5 質量 %、P B T 1 を 1 5 質量 % の割合で含有する樹脂組成物ペレットを用いた。また、両外層には、P E T 2 を 8 5 質量 %、P B T 1 を 1 5 質量 % の割合で含有する樹脂組成物ペレットを用いた。中心層の樹脂組成物ペレットを時間吐出量 8 k g で T E M 5 8 m m 押出機 (東芝機械製) により、両外層の樹脂組成物ペレットを時間吐出量 2 k g で 2 5 m m 押出機 (三菱重工製) により、幅 2 0 0 m m の 2 種 3 層 T ダイ口金から、真空ベントを引きつつ冷却ロール上に 2 7 0 で共押出し、幅 1 5 0 m m、両外層の厚さが各々 0 . 0 2 5 m m、中心層の厚さが 0 . 1 5 m m の 3 層構造の未延伸シートを得た。次いで、上記シートを実施例 1 と同様に延伸を施し、厚さ 4 0 μ m (両外層の厚さが各々 5 μ m、中心層の厚さが 3 0 μ m) の積層熱収縮性フィルムを得た。

40

得られた熱収縮性フィルムの収縮率、収縮仕上がりおよび伸び経時劣化を測定した。結果を表 1 に示す。

【 0 0 8 0 】

(比較例 1 ~ 9)

実施例 1 と同様の方法により、比較例 1 ~ 9 を表 1 に示す配合を有する樹脂組成物ペレットと延伸温度で熱収縮性フィルムを作製し、収縮率、収縮仕上がりおよび伸び経時劣化を測定した。結果を表 1 に示す。

【 0 0 8 1 】

(比較例 1 0)

実施例 4 と同様の方法により、表 1 に示す配合を有する樹脂組成物ペレットと延伸温度

50

で熱収縮性フィルムを作製し、収縮率、収縮仕上がりおよび伸び経時劣化を測定した。結果を表 1 に示す。

【 0 0 8 2 】

【表 1】

		実施例							比較例						
		1	2	3	4	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
層構成		単層	単層	単層	2種3層積層 中心層：両外層	単層	単層	単層	単層	単層	単層	単層	単層	単層	2種3層積層 中心層：両外層
原料共重合体の 配合割合(質量%)	A 成分	85	80	75	85	95	65	70		85	85	85	85	85	85
	PET1				85										
	PET2								85						85
	PET3								15						15
	PBT1	15	20	25	15	5	35								
	PBT2							30		15					15
	PBT3										15				
B 成分	PBT4											15			
	PBT5												15		
	PBT6													15	
	PBT7														
延伸温度(°C)		80	78	76	81	83	72	75	75	80	79	77	78	74	75
70°C収縮率(%)		32	34	33	30	15	42	23	36	28	33	34	22	32	36
80°C収縮率(%)		50	51	54	50	49	58	57	52	53	50	51	51	53	52
75°C収縮仕上がり		○	○	○	○	×	○	△	○	○	○	○	×	△	△
75°C収縮時のシワ発生本数(本)		0	0	0	0	6	0	2	0	0	0	0	4	1	2
伸び経時劣化		○	○	○	○	○	△	△	×	△	×	△	○	×	×
経時劣化後の伸び本数(本)		10	9	9	10	10	5	5	2	6	4	6	8	3	2

表 1 より、本発明の樹脂組成物を用いて作製されたフィルムは、単層の場合（実施例 1 ～ 3）および多層の場合（実施例 4）のいずれにおいても 70 ～ 100 秒間処理後のフィルムの収縮率が 20 % 以上であり、かつ 80 ～ 100 秒間処理後のフィルムの収縮率が 40 % 以上であった。さらに、本発明の樹脂組成物を用いて作製されたフィルムは、低温において優れた収縮仕上がり性を示し、またフィルムの経時脆化を抑制できることが分かる。

これに対し、PET および PBT の含有量が本発明の範囲外である場合（比較例 1 および 2）や、共重合体を構成する IPA、CHDM、EG、DEG、PTMG の含有量が本発明の範囲外である場合の単層（比較例 3 ～ 7）および多層（比較例 10）や PTMG の数平均分子量が 500 ～ 2000 の範囲外である場合（比較例 8 および 9）には、いずれも本発明のフィルムのように、収縮率、低温仕上がりおよび伸び経時劣化をすべて満足するものは得られなかった。

10

これより、ポリエチレンテレフタレート共重合体およびポリブチレンテレフタレート共重合体の含有率を所定の範囲に調整し、かつ共重合体を構成する IPA、CHDM、EG、DEG および PTMG の含有率を所定の範囲に調整したポリエステル系樹脂組成物を用いた熱収縮性フィルムは、低温でのシュリンカーでも十分対応し、収縮時のフィルムのしわ、歪み、収縮斑などの極めて少ない、低温収縮特性に優れた、経時的に脆化しにくいフィルムであることが分かる。

【産業上の利用可能性】

【0084】

本発明の樹脂組成物は、熱可塑性樹脂の成形法で得られる各種の成形品および容器として利用できる。中でも本発明の樹脂組成物を用いてなるフィルムは、低温でのシュリンカーでも十分対応し、収縮時のフィルムのしわ、歪み、収縮斑などの極めて少ない、低温収縮特性に優れた、経時的に脆化しにくいフィルムであるため、各種の成形品、容器に利用でき、特に熱収縮フィルムとして好適に用いることができる。

20

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 8 J 5/18 (2006.01) C 0 8 J 5/18 C F D

(56)参考文献 特開 2 0 0 3 - 0 4 1 1 0 6 (J P , A)
特開 2 0 0 2 - 0 2 0 5 9 5 (J P , A)
特開 2 0 0 1 - 2 4 7 6 8 8 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
C 0 8 L 6 7 / 0 0 - 6 7 / 0 3
B 2 9 C 6 1 / 0 0 - 6 1 / 1 0
B 6 5 D 1 / 0 0
B 6 5 D 2 5 / 3 6
B 6 5 D 6 5 / 4 0
C 0 8 J 5 / 1 8