(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014 年 12 月 18 日(18.12.2014)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2014/199787 A1

(51) 国際特許分類:
B29C 61/06 (2006.01)
B29C 55/14 (2006.01)
C08G 63/137 (2006.01)
C08G 63/199 (2006.01)
C08J 5/18 (2006.01)
G09F 3/04 (2006.01)
B65D 23/08 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2014/063276

(22) 国際出願日: 2014 年 5 月 20 日(20.05.2014)

(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 2013-123027 2013 年 6 月 11 日(11.06.2013) JP

(71) 出願人: 東洋紡株式会社 (TOYOBO CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5308230 大阪府大阪市北区堂島浜二丁目２番８号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 春田　雅幸 (HARUTA, Masayuki); 〒9148550 福井県敦賀市東洋町１０番２４号　東洋紡株式会社内 Fukui (JP). 井上　雅文 (INOUE, Masafumi); 〒9148550 福井県敦賀市東洋町１０番２４号　東洋紡株式会社内 Fukui (JP).

(74) 代理人: 植木　久一, 外 (UEKI, Kyuichi et al.); 〒5300003 大阪府大阪市北区堂島２丁目１番１６号　フジタ東洋紡ビル９階 Osaka (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, 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, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

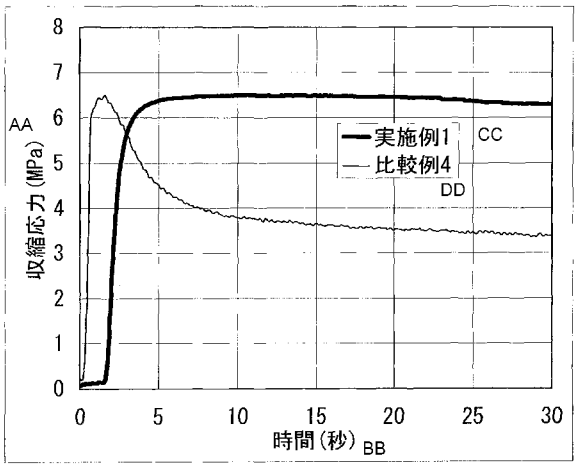
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) **Title**: HEAT-SHRINKABLE POLYESTER-BASED FILM AND PACKAGED PRODUCT

(54) 発明の名称 : 熱収縮性ポリエステル系フィルムおよび包装体

[図2]



AA Shrinkage stress (MPa)
BB Time (sec)
CC Example 1
DD Comparative example 4

(57) **Abstract**: Provided is a heat-shrinkable polyester-based film which is heat-shrinkable in the longitudinal direction and which is freed from the above various problems, particularly the problem that curling-up or peeling occurs in a bonded area, and thus exhibits an excellent shrink finish. A heat-shrinkable polyester-based film in which the main shrinking direction is the longitudinal direction, characterized in that: the A1/A2 (absorbance) ratio in the longitudinal direction, which is the main shrinking direction of the film, is 0.55 to 1, while the A1/A2 ratio in the width direction perpendicular to the main shrinking direction is 0.5 to 0.9, A1 being the absorbance of the film at 1340cm^{-1} as determined by polarized ATR-FTIR spectroscopy, and A2 being the absorbance thereof at 1410cm^{-1} as determined thereby; and the hot-water shrinkage in the longitudinal direction of the film is 35 to 60%, while that in the width direction thereof is -3 to 12%, each hot-water shrinkage being determined by dipping the film in hot water at 90ºC for 10 seconds.

(57) 要約:　長手方向に熱収縮するフィルムにおいて、上記した各種の問題、特に、接着部のめくれ上がりや剥がれ等の問題を解決し、収縮仕上がり性が優れたものとなる熱収縮性ポリエステル系フィルムを提供する。　長手方向を主収縮方向とする熱収縮性ポリエステル系フィルムにおいて、偏光ＡＴＲ－ＦＴＩＲ法で測定した上記フィルムの１３４０ｃｍ$^{-1}$での吸光度Ａ１と１４１０ｃｍ$^{-1}$での吸光度Ａ２との比Ａ１／Ａ２（吸光度比）が、フィルム主収縮方向である長手方向で０．５５以上１以下、主収縮方向に直交する方向である幅方向で０．５以上０．９以下であり、９０℃の温水にフィルムを１０秒間浸漬したときの温湯収縮率が、フィルム長手方向で３５％以上６０％以下、幅方向で－３％以上１２％以下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である。

WO 2014/199787 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 ： 熱収縮性ポリエステル系フィルムおよび包装体

技術分野

[0001] 本発明は、熱収縮性ラベル用途に好適な熱収縮性ポリエステル系フィルム、およびラベルを用いた包装体に関する。

背景技術

[0002] 近年、ガラス瓶またはプラスチックボトル等の保護と商品の表示を兼ねたラベル包装、キャップシール、集積包装等の用途に、ポリ塩化ビニル系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリエステル系樹脂等からなる延伸フィルム（いわゆる、熱収縮性フィルム）が広範に使用されるようになってきている。このような熱収縮性フィルムのうち、ポリ塩化ビニル系フィルムは、耐熱性が低い上に、焼却時に塩化水素ガスを発生したり、ダイオキシンの原因となる等の問題がある。また、ポリスチレン系フィルムは、耐溶剤性に劣り、印刷の際に特殊な組成のインキを使用しなければならない上、高温で焼却する必要があり、焼却時に異臭を伴って多量の黒煙が発生するという問題がある。このため、耐熱性が高く、焼却が容易であり、耐溶剤性に優れたポリエステル系の熱収縮性フィルムが、収縮ラベルとして広範に利用されるようになってきており、ＰＥＴ（ポリエチレンテレフタレート）ボトル容器等の増大に伴って、使用量が増加している傾向にある。

[0003] これまで、熱収縮性ポリエステル系フィルムとしては、幅方向に大きく収縮させるものが広く利用されている。幅方向が主収縮方向である熱収縮性ポリエステル系フィルムは、幅方向への収縮特性を発現させるため幅方向に高倍率の延伸が施されているが、主収縮方向と直交する長手方向に関しては、低倍率の延伸が施されているだけであることが多く、延伸されていないものもある。長手方向に低倍率の延伸を施したフィルムや、幅方向のみしか延伸されていないフィルムは、長手方向の機械的強度が劣るという欠点がある。

[0004] また、熱収縮性フィルムからボトル飲料用のラベルを作製する場合、チュ

ーブ状にしてボトルに装着した後にボトル周方向に熱収縮させる必要がある。このため、幅方向に熱収縮する熱収縮性フィルムをラベルにする場合、フィルム幅方向が周方向となるようにチューブ状体を形成した上で、このチューブ状体を所定の長さに切断してラベルとしてから、ボトルに装着しなければならない。従って、幅方向に熱収縮する熱収縮性フィルムからなるラベルをボトルに装着するには、速度的に制限があって、改善が要望されていた。

[0005] このため、最近では、フィルムロールから直接ボトルの周囲に巻き付けてラベルとする（所謂、ラップ・ラウンド）ことが可能な、長手方向に熱収縮するフィルムが求められている。さらに近年では、お弁当等の合成樹脂製容器の周囲を帯状のフィルムで覆うことによって容器を閉じた状態で保持するラッピング方法が開発されており、長手方向に収縮するフィルムは、このような包装用途にも適している。従って、長手方向に収縮するフィルムは、今後、需要が飛躍的に増大するものと見込まれている。

[0006] 幅方向に収縮するフィルムからラベルを製造する際は、有機溶剤を用いて接合することが古くから知られている（特許文献１等）。一方、長手方向に熱収縮するフィルムは、ボトルに巻き付けつつ、ヒートシールやホットメルト接着剤等を用いて端部を接着する方法が採用されている。しかし、生産性を高めるためにラベル装着ラインを高速化すると、充分な接着強度が得られず、熱収縮の際に接着部がめくれたり剥がれたりする問題が発生していた。

[0007] さらに、長手方向に収縮するフィルム（特許文献２～４）において、長手方向の熱収縮率を高くしようとすると、最大収縮応力も高くなり、収縮時にラベルの接着部がめくれたり剥がれたりする。すなわち、長手方向の熱収縮率と最大収縮応力が相関するため、これらの問題が発生していた。

[0008] 一方、本願出願人は、一貫して熱収縮性ポリエステル系フィルムの開発を続けており、多数の技術を公開してきた。しかし、ペットボトルの消費量が拡大している昨今では、より高速での生産が求められ、一層、収縮仕上がり性の優れた熱収縮性ポリエステル系フィルムが求められていた。

先行技術文献

特許文献

[0009] 特許文献1：特許第３０７５０１９号公報

特許文献2：特許第４４１１５５６号公報

特許文献3：特許第４７５２３６０号公報

特許文献4：特許第５１５１０１５号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] 本発明は、長手方向に熱収縮するフィルムにおいて、上記した各種の問題、特に、接着部のめくれ上がりや剥がれ等の問題を解決し、収縮仕上がり性が優れたものとなる熱収縮性ポリエステル系フィルムの提供を課題としている。

課題を解決するための手段

[0011] 上記課題を解決した本発明は、長手方向を主収縮方向とする熱収縮性ポリエステル系フィルムにおいて、偏光ＡＴＲ－ＦＴＩＲ法で測定した上記フィルムの１３４０ｃｍ$^{-1}$での吸光度Ａ１と１４１０ｃｍ$^{-1}$での吸光度Ａ２との比Ａ１／Ａ２（吸光度比）が、フィルム主収縮方向である長手方向で０．５５以上１以下、主収縮方向に直交する方向である幅方向で０．５以上０．９以下であり、９０℃の温水にフィルムを１０秒間浸漬したときの温湯収縮率が、フィルム長手方向で３５％以上６０％以下、幅方向で－３％以上１２％以下であるところに要旨を有する。

[0012] ９０℃の熱風で測定したフィルム主収縮方向の最大収縮応力が３ＭＰａ以上７ＭＰａ未満であり、かつ、測定開始から３０秒後の収縮応力が最大収縮応力の７０％以上１００％以下であることが好ましい。

[0013] ９０℃、８０℃、７０℃の各温度の温水にフィルムを１０秒間浸漬して長手方向の温湯収縮率を測定したときに、９０℃での温湯収縮率と８０℃での温湯収縮率との差Δ_{90-80}と、８０℃での温湯収縮率と７０℃での温湯収縮率との差Δ_{80-70}との差の絶対値｜$\Delta_{90-80}-\Delta_{80-70}$｜が５％以下であることが好ましい

。

[0014] フィルム幅方向の引張破壊強さが９０ＭＰａ以上２２０ＭＰａ以下であること、８０℃の温水中で長手方向に１０％収縮させた後の幅方向の単位厚み当たりの直角引裂強度が１５０Ｎ／ｍｍ以上３００Ｎ／ｍｍ以下であることは、いずれも本発明の好ましい実施態様である。

[0015] 全ポリエステル樹脂成分中における非晶質成分となり得るモノマーの主成分が、ネオペンチルグリコール、１，４－シクロヘキサンジメタノール、イソフタル酸のうちのいずれかであると、収縮仕上がり性が良好となり、好ましい。

[0016] 本発明には、本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムから得られたミシン目またはノッチを有するラベルが、包装対象物の少なくとも外周の一部に被覆して熱収縮させて形成された包装体も含まれる。

発明の効果

[0017] 本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムは、温度上昇に伴って、主収縮方向である長手方向で緩やかに収縮率が増加（収縮速度が遅い）する特性を示し、長手方向と直交する幅方向における機械的強度も高いので、ＰＥＴボトル等のラベルとして使用した際には、ボトル等の容器に短時間の内に非常に効率良く装着することができ、熱収縮させたときにシワや収縮不足の極めて少ない良好な仕上りを発現させることができる。また、収縮応力が小さいため、チューブ状体でボトルに装着した後、熱収縮させたときの接着部のめくれ上がりやハガレを抑制することができる。

[0018] 加えて、ラベルとしてのミシン目開封性が良好であり、ラベルを開封する際には引き裂き始めから引き裂き完了に至るまで、ミシン目に沿って綺麗にカットすることができる。

[0019] また、本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムは、縦横の二軸に延伸されて製造されるものであるので、非常に効率よく生産することができる。また、本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムは、溶剤によって表裏（あるいは同面同士）を接着させた際の接着力がきわめて高く、ＰＥＴボトル等の

ラベルを始めとする各種被覆ラベル等に好適に用いることができる。

[0020] そして、本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムから得られたラベルで包装された包装体は、美麗な外観を有するものである。

図面の簡単な説明

[0021] [図1]直角引裂強度の測定における試験片の形状を示す説明図である（なお、図中における試験片の各部分の長さの単位はｍｍであり、Ｒは半径を意味する）。

[図2]実施例１と比較例４のフィルムの収縮応力曲線である。

発明を実施するための形態

[0022] 本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムに用いるポリエステルは、エチレンテレフタレートユニットを主たる構成成分とするものである。エチレンテレフタレートユニットは、ポリエステルの構成ユニット１００モル％中、５０モル％以上が好ましく、６０モル％以上がより好ましい。本発明のポリエステルを構成する他のジカルボン酸成分としては、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、オルトフタル酸等の芳香族ジカルボン酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、デカンジカルボン酸等の脂肪族ジカルボン酸、および脂環式ジカルボン酸等を挙げることができる。

[0023] 脂肪族ジカルボン酸（例えば、アジピン酸、セバシン酸、デカンジカルボン酸等）をポリエステルに含有させる場合、含有率は３モル％未満（ジカルボン酸成分１００モル％中）であることが好ましい。これらの脂肪族ジカルボン酸を３モル％以上含有するポリエステルを使用して得た熱収縮性ポリエステル系フィルムでは、高速装着時のフィルム腰が不充分である。

[0024] また、３価以上の多価カルボン酸（例えば、トリメリット酸、ピロメリット酸およびこれらの無水物等）をポリエステルに含有させないことが好ましい。これらの多価カルボン酸を含有するポリエステルを使用して得た熱収縮性ポリエステル系フィルムでは、必要な高収縮率を達成しにくくなる。

[0025] ポリエステルを構成するジオール成分としては、エチレングリコール、１，３－プロパンジオール、１，４－ブタンジオール、ネオペンチルグリコー

ル、ヘキサンジオール等の脂肪族ジオール、１，４－シクロヘキサンジメタノール等の脂環式ジオール、ビスフェノールＡ等の芳香族系ジオール等を挙げることができる。

[0026] 本発明で用いるポリエステルは、１，４－シクロヘキサンジメタノール等の環状ジオールや、炭素数３～６個を有するジオール（例えば、１，３－プロパンジオール、１，４－ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、ヘキサンジオール等）のうちの１種以上を含有させて、ガラス転移点（Ｔｇ）を６０～８０℃に調整したポリエステルが好ましい。

[0027] また、ポリエステルは、全ポリエステル樹脂中における多価アルコール成分１００モル％中あるいは多価カルボン酸成分１００モル％中の非晶質成分となり得る１種以上のモノマー成分の合計が１５モル％以上、好ましくは１６モル％以上、より好ましくは１７モル％以上、特に好ましくは１８モル％以上である。また非晶質成分となり得るモノマー成分の合計の上限は特に限定されないが、上限は３０モル％が好ましい。

[0028] 非晶質成分となり得るモノマーとしては、例えば、ネオペンチルグリコール、１，４－シクロヘキサンジメタノール、イソフタル酸、１，４－シクロヘキサンジカルボン酸、２，６－ナフタレンジカルボン酸、２，２－ジエチル－１，３－プロパンジオール、２－ｎ－ブチル－２－エチル－１，３－プロパンジオール、２，２－イソプロピル－１，３－プロパンジオール、２，２－ジ－ｎ－ブチル－１，３－プロパンジオール、ヘキサンジオールを挙げることができる。これらの中でも、ネオペンチルグリコール、１，４－シクロヘキサンジメタノールまたはイソフタル酸を用いるのが好ましい。

[0029] また、ε－カプロラクトンを用いることも好ましい。ε－カプロラクトン（ε－ＣＬ）は、便宜上多価アルコール成分としてカウントする。

[0030] ポリエステルには、炭素数８個以上のジオール（例えば、オクタンジオール等）、または３価以上の多価アルコール（例えば、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、グリセリン、ジグリセリン等）を含有させないことが好ましい。これらのジオール、または多価アルコールを含有するポリ

エステルを使用して得た熱収縮性ポリエステル系フィルムでは、必要な高収縮率を達成しにくくなる。また、ポリエステルには、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコールをできるだけ含有させないことも好ましい。

[0031] 本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムを形成する樹脂の中には、必要に応じて各種の添加剤、例えば、ワックス類、酸化防止剤、帯電防止剤、結晶核剤、滅粘剤、熱安定剤、着色用顔料、着色防止剤、紫外線吸収剤等を添加することができる。

[0032] 本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムを形成する樹脂の中には、フィルムの作業性（滑り性）を良好にする滑剤としての微粒子を添加することが好ましい。微粒子としては、任意のものを選択することができるが、例えば、無機系微粒子としては、シリカ、アルミナ、二酸化チタン、炭酸カルシウム、カオリン、硫酸バリウム等、有機系微粒子としては、例えば、アクリル系樹脂粒子、メラミン樹脂粒子、シリコーン樹脂粒子、架橋ポリスチレン粒子等を挙げることができる。微粒子の平均粒径は、０．０５～３．０μｍの範囲内（コールターカウンタにて測定した場合）で、必要に応じて適宜選択することができる。

[0033] 熱収縮性ポリエステル系フィルムを形成する樹脂の中に上記粒子を配合する方法としては、例えば、ポリエステル系樹脂を製造する任意の段階において添加することができるが、エステル化の段階、もしくはエステル交換反応終了後、重縮合反応開始前の段階でエチレングリコール等に分散させたスラリーとして添加し、重縮合反応を進めるのが好ましい。また、ベント付き混練押出し機を用いてエチレングリコールまたは水等に分散させた粒子のスラリーとポリエステル系樹脂原料とをブレンドする方法、または混練押出し機を用いて、乾燥させた粒子とポリエステル系樹脂原料とをブレンドする方法等によって行うのも好ましい。

[0034] 本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムには、フィルム表面の接着性を良好にするためにコロナ処理、コーティング処理や火炎処理等を施したりす

ることも可能である。

[0035] 次に、本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムに必要な特性について説明する。本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムは、偏光ＡＴＲ－ＦＴＩＲ法で測定した熱収縮性ポリエステル系フィルムの１３４０ｃｍ$^{-1}$での吸光度Ａ１と１４１０ｃｍ$^{-1}$でのＡ２との比Ａ１／Ａ２（以下、吸光度比）が、フィルム主収縮方向（以下、長手方向）で０．５５以上１以下、主収縮方向に直交する方向（以下、幅方向）で０．５以上０．９以下でなければならない。

[0036] 上記吸光度比は、分子配向のトランスコンフォメーション比率を表す。これまで、収縮率に関係する非晶配向は、ゴーシュコンフォメーション比率と考えられていた。しかし、上ノ町　清巳氏の論文（「熱収縮性ポリエステルフィルムの収縮特性制御」、成形加工、第６巻、第１０号、１９９４年、ｐ６７９－６８２）では、製膜条件を変更して収縮率を変化させても、ゴーシュコンフォメーション比率の変化はほとんどなく、製膜条件変更により変化したのはトランスコンフォメーション比率であった。

[0037] また、本発明者等は、延伸温度等を変更することにより、トランスコンフォメーション比率の変化と収縮率が関係しているという実験結果を得ている。従って、熱収縮に関係する分子配向を表すのは、トランスコンフォメーション比率の方であると考えられる。トランスコンフォメーションは分子鎖の配向状態を表すものと考えられ、トランスコンフォメーション比率が高いと分子鎖の配向状態も高い。非晶モノマーを用いたポリエステルを原料とする場合は、分子鎖の構造（回転異性体の長さ）の違いで収縮の容易さが変化すると、上記論文では考えられている。このため、フィルム製造段階で、収縮が容易な分子鎖の配向が高いと、分子鎖にかかっている応力を緩和（＝収縮）することのできるのに充分な熱を加えることによって、分子鎖の応力が緩和されて小さくなり（分子鎖の変化が大きくなり）、収縮率も高くなると考えられる。

[0038] この論文の熱収縮性フィルムは、主収縮方向である幅方向のみに延伸された一軸延伸フィルムであり、熱収縮性ポリエステル系フィルムに要求される

種々の特性を満足するものではない。そこで、本発明者等は、長手方向（ＭＤ方向）と幅方向（ＴＤ方向）の二軸に延伸されたフィルムにおける分子配向（トランスコンフォメーション比率）に着目して、好適な熱収縮特性を示す分子配向とはどのようなものかについて、長手方向と幅方向のトランスコンフォメーション比率を検討し、本発明に到達した。

[0039] また上記論文では、トランスコンフォメーションの吸光度比を７９５ｃｍ$^{-1}$と９７５ｃｍ$^{-1}$の比率で求めている。しかし、トランスコンフォメーション比率を測定する吸光度（波長）は他にも複数ある。本発明では、文献｛Atlas of polymer and plastic analysis：Vch verlagsgesellschaft mbh, 370(1991)｝を参考にして、複数の吸光度比からトランスコンフォメーション指数を求めた結果、１３４０ｃｍ$^{-1}$と１４１０ｃｍ$^{-1}$の吸光度比が最も値の差が大きかったので、トランスコンフォメーション比率をこの吸光度比で求めた。

[0040] フィルム長手方向においては、吸光度比は０．５５～１でなければならない。フィルム長手方向の吸光度比が０．５５未満では分子配向が低いため、９０℃の収縮率が小さくなり好ましくない。吸光度比は、０．５７以上がより好ましく、０．５９以上がさらに好ましい。一方、フィルム長手方向の吸光度比が１を超えると、分子配向の度合いが高くなり過ぎて、収縮速度が速くなり（緩やかに収縮しない）、収縮後のラベルにシワや歪みが発生し易い。長手方向の吸光度比は、０．９８以下がより好ましく、０．９６以下がさらに好ましい。

[0041] 一方、フィルム幅方向においては、吸光度比は０．５～０．９でなければならない。フィルム幅方向の吸光度比が０．５未満では分子配向が低いため、幅方向の引張破壊強さが小さくなり、直角引裂強度が大きくなる。また、収縮速度が速くなるため、収縮後のラベルにシワが入りやすくなる。フィルム幅方向の吸光度比は０．５３以上がより好ましく、０．５５以上がさらに好ましい。またフィルム幅方向の吸光度比が０．９より高くなると分子配向が高いため、幅方向の引張破壊強さも大きくなってこの点では好ましいが、フィルム幅方向の９０℃温湯収縮率も高くなり過ぎ、その結果として、収縮

後のラベルにシワや歪みが発生し易い。フィルム幅方向の吸光度比は０．８７以下がより好ましく、０．８４以下がさらに好ましい。

[0042] 本発明では後述するように、フィルム幅方向に延伸した後に、フィルム長手方向に延伸する。従来の熱収縮性フィルムは、一般に幅方向の一軸延伸フィルムであり、このような一軸延伸フィルムでは、延伸方向の配向、すなわち幅方向のトランスコンフォメーション比率（吸光度比）しか高くならないため、未延伸方向の強度が不充分であった。本発明では、幅方向と長手方向に延伸しているため、両方向のトランスコンフォメーション比率が近い値となり、強度のバランスに優れたフィルムとなる。

[0043] フィルム長手方向のトランスコンフォメーション比率とフィルム幅方向のトランスコンフォメーション比率の差は０．１３以下であることが好ましい。通常、二軸に延伸したフィルムは、一軸目と二軸目の延伸倍率が近ければ、最終延伸方向の配向が高くなるのが一般的だが、本発明では、長手方向と幅方向の配向差が小さいことが特徴である。一般的な二軸延伸フィルムの最終延伸方向の配向が高くなる理由は、二軸目に延伸する方向の延伸応力が一軸目の延伸応力よりも高くなるためである。

[0044] 本発明では、後述するように延伸条件を制御することによって、二軸目に延伸する方向の延伸応力が一軸目の延伸応力よりあまり高くならないようにしている。その結果、二軸目の延伸応力が小さくなって、幅方向と長手方向の配向度合い（吸光度比）の差が０．１３以下と小さくなるものと推測される。そして、この幅方向と長手方向の配向度合い（吸光度比）の差が小さいということは、本発明のポリエステルの分子鎖が、どのように引き伸ばされているか、すなわち、幅方向と長手方向の両方に延伸されていることを示す指標となっていると考えられる。この幅方向と長手方向の吸光度比の差は、０．１２以下であることがより好ましく、０．１以下であることがさらに好ましい。

[0045] 本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムは、９０℃の温湯中に、無荷重状態で１０秒間浸漬し、フィルムを直ちに２５℃±０．５℃の水中に１０秒

間浸漬させた後、収縮前後の長さから、下式１により算出したフィルムの長手方向（主収縮方向）の熱収縮率（すなわち、９０℃の温湯収縮率）が、３５％以上６０％以下である。

[0046] 熱収縮率＝｛（収縮前の長さ－収縮後の長さ）／収縮前の長さ｝×１００（％） 式１

収縮量が小さくて、ラベルとして用いた場合に、熱収縮後のラベルにシワやタルミが生じるという状況の発生を防ぐために、９０℃における長手方向の温湯収縮率は３５％以上であることが好ましく、３８％以上がより好ましく、４１％以上がさらに好ましい。一方、緩やかに収縮できず、収縮後のラベルに歪みが生じるといった状況の発生を防ぐためには、９０℃における長手方向の温湯収縮率が６０％以下が好ましく、５７％以下がより好ましく、５４％以下がさらに好ましい。

[0047] また、本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムは、上記と同様にして測定されたフィルム幅方向（主収縮方向と直交する方向）の９０℃の温湯収縮率が、－３％以上１２％以下であることが好ましい。９０℃における幅方向の温湯収縮率が－３％未満である（すなわち、加熱による伸長が大きい）と、ボトルのラベルとして使用する際に、ラベルに伸びが生じてシワになりやすく、良好な収縮外観を得ることができないので好ましくなく、反対に、９０℃における幅方向の温湯収縮率が１２％を超えると、収縮後のラベルに歪みが生じ易くなるので好ましくない。９０℃における幅方向の温湯収縮率は、好ましくは－２％以上１０％以下であり、より好ましくは－１％以上８％以下である。

[0048] 本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムは、９０℃の熱風で測定したフィルム長手方向の最大収縮応力が３ＭＰａ以上７ＭＰａ未満であり、かつ、測定開始から３０秒後の収縮応力が最大収縮応力の７０％以上１００％以下であることが好ましい。なお、収縮応力の測定は実施例に記載の方法で行うものとする。

[0049] フィルム長手方向の９０℃での最大収縮応力が３ＭＰａを下回ると、ボト

ルのラベルとして使用する際に、ラベルが弛んでボトルに密着しないことがあるため、好ましくない。９０℃の最大収縮応力は、３．３ＭＰａ以上がより好ましく、３．６ＭＰａ以上がさらに好ましい。反対に、９０℃の最大収縮応力が７ＭＰａ以上となると、収縮時にラベルの接着部がめくれたり剥がれたりしやすくなるため、好ましくない。９０℃の最大収縮応力は、６．５ＭＰａ以下がより好ましく、６ＭＰａ以下がさらに好ましい。

[0050] フィルム長手方向の９０℃の熱風中の測定開始から３０秒後の収縮応力は、上記最大収縮応力に対して７０％以上１００％以下であることが好ましい。すなわち、本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムは、熱収縮し始めてから３０秒後も最大熱収縮応力と同程度の収縮応力を示すという特異な熱収縮特性を示す。ボトルへラベルを被せて加熱収縮させる際に、ボトルが加熱により膨張した時のラベルの追従性が悪くなり、収縮後にボトルの温度が下がって熱膨張が無くなると、ラベルが弛んでしまうといった状況の発生を防ぐために、３０秒後の収縮応力／最大収縮応力（以下、応力比）は７０％以上であることが好ましい。上記応力比は、７５％以上がより好ましく、８０％以上がさらに好ましい。応力比は大きい方が、追従性が良好となるため好ましいが、３０秒後の収縮応力が最大収縮応力を上回ることはあり得ないので、上限は１００％である。

[0051] 本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムは、９０℃、８０℃、７０℃の各温度の温湯中に１０秒間浸漬したときの主収縮方向の温湯収縮率を測定したときに、９０℃での温湯収縮率と８０℃での温湯収縮率との差Δ_{90-80}と、８０℃での温湯収縮率と７０℃での温湯収縮率との差Δ_{80-70}との差の絶対値$|\Delta_{90-80}-\Delta_{80-70}|$が５％以下であることが好ましい。

[0052] $|\Delta_{90-80}-\Delta_{80-70}|$が小さいほど、温度上昇に伴って緩やかに収縮率が増加する（収縮速度が遅い）ことを意味する。$|\Delta_{90-80}-\Delta_{80-70}|$は４％以下がより好ましく、３％以下がさらに好ましい。なお、収縮率差の下限は０％である。

[0053] 本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムは、８０℃の温水中で長手方向に１０％収縮させた後に、フィルム幅方向の単位厚み当たりの直角引裂強度

を求めたときに、その幅方向の直角引裂強度が１５０Ｎ／ｍｍ以上３００Ｎ／ｍｍ以下であることが好ましい。なお、幅方向の直角引裂強度の測定方法は実施例で説明する。

[0054] 上記直角引裂強度が１５０Ｎ／ｍｍより小さいと、ラベルとして使用した場合に、運搬中の落下等の衝撃によって簡単に破れてしまう事態が生ずる可能性があるので好ましくなく、ラベルを引き裂く際のカット性（引き裂き易さ）が不良となるのを防ぐためには、直角引裂強度は３００Ｎ／ｍｍ以下であることが好ましい。直角引裂強度は、１５５Ｎ／ｍｍ以上であるとより好ましく、１６０Ｎ／ｍｍ以上であるとさらに好ましく、１６５Ｎ／ｍｍ以上であると特に好ましく、１７０Ｎ／ｍｍ以上であると最も好ましい。また、直角引裂強度は、２９０Ｎ／ｍｍ以下であるとより好ましく、２８０Ｎ／ｍｍ以下であるとさらに好ましく、２７０Ｎ／ｍｍ以下であると特に好ましい。

[0055] 本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムは、幅方向の引張破壊強さが９０ＭＰａ以上２２０ＭＰａ以下であることが好ましい。なお、引張破壊強さの測定方法は実施例で説明する。上記引張破壊強さが９０ＭＰａを下回ると、ラベルとしてボトル等に装着する際の“腰”（スティフネス）が弱くなるので好ましくなく、反対に、引張破壊強さが２２０ＭＰａを上回ると、ラベルを引き裂く際の初期段階におけるカット性（引き裂き易さ）が不良となるので好ましくない。なお、引張破壊強さは、１００ＭＰａ以上がより好ましく、１１０ＭＰａ以上がさらに好ましく、１２０ＭＰａ以上が特に好ましく、２１０ＭＰａ以下がより好ましく、２００ＭＰａ以下がさらに好ましく、１９０ＭＰａ以下が特に好ましい。

[0056] 本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムは、特に限定されないが、厚みが１０μｍ以上７０μｍ以下であり、ヘイズ値が２％以上１３％以下であることが好ましい。ヘイズ値が１３を超えると、透明性が不良となり、ラベル作成の際に見栄えが悪くなる可能性があるので好ましくない。なお、ヘイズ値は、１１％以下であるとより好ましく、９％以下であると特に好ましい。

また、ヘイズ値は小さいほど好ましいが、実用上必要な滑り性を付与する目的でフィルムに所定量の滑剤を添加せざるを得ないこと等を考慮すると、２％程度が下限になる。

[0057] 本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムは、上記したポリエステル原料を押出機により溶融押し出しして未延伸フィルムを形成し、その未延伸フィルムを以下に示す所定の方法により、二軸延伸して熱処理することによって得ることができる。なお、ポリエステルは、前記した好適なジカルボン酸成分とジオール成分とを公知の方法で重縮合させることで得ることができる。また、通常は、チップ状のポリエステルを２種以上混合してフィルムの原料として使用する。

[0058] 原料樹脂を溶融押し出しする際には、ポリエステル原料をホッパードライヤー、パドルドライヤー等の乾燥機、または真空乾燥機を用いて乾燥するのが好ましい。そのようにポリエステル原料を乾燥させた後に、押出機を利用して、２００～３００℃の温度で溶融しフィルム状に押し出す。押し出しに際しては、Ｔダイ法、チューブラー法等、既存の任意の方法を採用することができる。

[0059] そして、押し出し後のシート状の溶融樹脂を急冷することによって未延伸フィルムを得ることができる。なお、溶融樹脂を急冷する方法としては、溶融樹脂を口金から回転ドラム上にキャストして急冷固化することにより実質的に未配向の樹脂シートを得る方法を好適に採用することができる。

[0060] さらに、得られた未延伸フィルムを、後述するように、所定の条件で幅方向に延伸し、その横延伸後のフィルムを熱処理した後に急冷し、次いで、所定の条件で長手方向に延伸し、再度、熱処理することによって、本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムを得ることが可能となる。以下、本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムを得るための好ましい製膜方法について、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。

[0061] ［本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムの製膜方法］

上述したように、熱収縮性ポリエステル系フィルムは、通常、未延伸フィルムを収縮させたい方向（すなわち主収縮方向、本発明では長手方向）のみに延伸することによって製造される。本発明者等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。

・単純に長手方向に延伸するだけであると、上述の如く、幅方向の機械的強度が小さくなり、ラベルとした場合のミシン目開封性が悪くなる。その上、製膜装置の製品採取幅を広げることが困難で、生産性が悪い。

・また単純に長手方向に延伸するだけであると、上述の如く、長手方向の収縮応力と収縮速度が相反する事になり、ボトル飲料等のラベルとして収縮させる際の仕上り性と、収縮させた後のボトルとラベルの弛み（追従性）が不充分である。

・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、どのような延伸条件を採用しても、長手方向の収縮力を充分に発現させることができない。さらに、幅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りが悪くなる。

・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、長手方向の収縮力は発現させることができるものの、幅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りが悪くなる。

[0062] 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、本発明者等が、ミシン目開封性が良好で生産性の高い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、次のような知見を得るに至った。

・ラベルとした際のミシン目開封性を良好なものとするためには、幅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。

・ラベルとした際の収縮装着後の仕上りを良好なものとするためには、幅方向への収縮力を発現させないことが不可欠であり、そのためには幅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。

・幅方向に配向した分子を残すことにより、長手方向に収縮する際の長手方向の分子配向の変化が遅くなり、収縮速度を遅くできると考えられる。

・幅方向に配向した分子を残すことにより、長手方向に収縮する際に発生する収縮応力の時間による減少を抑制し、追従性を改善できると考える。

[0063] 本発明者等は上記知見から、良好な収縮仕上り性と追従性の両立、さらにはミシン目開封性を同時に満たすためには、“幅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、かつ適切な分子配向にする必要がある、と考えるに至った。そして、どのような延伸を施せば“幅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、また、それをコントロールできるかに注目して試行錯誤した。その結果、幅方向に延伸した後に長手方向に延伸する、いわゆる横－縦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、“幅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てコントロールすることを実現し、良好な収縮仕上り性、追従性とミシン目開封性を同時に満たす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、本発明を完成するに至った。

（１）横延伸条件の制御

（２）横延伸後における中間熱処理

（３）縦延伸条件の制御

（４）縦延伸後の熱処理

以下、上記した各手段について順次説明する。

[0064] （１）横延伸条件の制御

まず、横方向の延伸（横延伸）を行う。横延伸は、テンター（第１テンター）内でフィルム幅方向の両端際をクリップによって把持した状態で、Ｔｇ以上Ｔｇ＋２０℃で、３．５～５倍程度、行うことが好ましい。延伸倍率が３．５倍より低いと、厚みムラが起こりやすくなる上に、生産性が悪くなり好ましくない。延伸倍率が５倍より高いと、横延伸後のフィルムの配向結晶化が進み、縦延伸工程で破断が生じ易くなり、好ましくない。なお、横延伸

の前には、予備加熱を行っておくことが好ましく、予備加熱はフィルム表面がＴｇ以上Ｔｇ＋３０℃になるまで行うとよい。

[0065] 上記した温度や倍率で幅方向に延伸することにより、フィルム幅方向の吸光度比が０．４５以上０．８５以下となる。

[0066] 横延伸の後は、フィルムを積極的な加熱操作を実行しない中間ゾーンを通過させることが好ましい。第１テンターの横延伸ゾーンと中間熱処理ゾーンで温度差がある場合、中間熱処理ゾーンの熱（熱風そのものや輻射熱）が横延伸ゾーンに流れ込み、横延伸ゾーンの温度が安定しないためにフィルム品質が安定しなくなることがあるので、横延伸後で中間熱処理前のフィルムを、所定時間をかけて中間ゾーンを通過させた後に、中間熱処理を実施するのが好ましい。この中間ゾーンにおいては、フィルムを通過させていない状態で短冊状の紙片を垂らしたときに、その紙片がほぼ完全に鉛直方向に垂れ下がるように、フィルムの走行に伴う随伴流、横延伸ゾーンや中間熱処理ゾーンからの熱風を遮断すると、安定した品質のフィルムが得られやすい。中間ゾーンの通過時間は、１～５秒程度で充分である。１秒を下回ると、中間ゾーンの長さが不充分となって、熱の遮断効果が不足する。また、中間ゾーンの通過時間は長い方が好ましいが、あまりに長いと設備が大きくなってしまうので、５秒程度で充分である。

[0067] （２）横延伸後における中間熱処理

“幅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、幅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、本発明者等が試行錯誤した結果、横－縦延伸法において、ある一定の条件で横延伸を行い、その横延伸後のフィルムの状態に合わせて中間熱処理を所定の条件で行い、さらに、その中間熱処理後のフィルムの状態に合わせて所定の条件で縦延伸を施すことによって、縦延伸時に

破断を起こさせることなく、“幅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、という驚くべき事実が判明した。

[0068] すなわち、本発明の横－縦延伸法によるフィルムの製造においては、未延伸フィルムを横延伸した後に、テンター内でフィルム幅方向の両端際をクリップによって把持した状態で、Ｔｇ＋４０℃以上Ｔｇ＋７０℃以下の温度で、５秒以上１５秒以下の時間にわたって熱処理（以下、中間熱処理という）することが必要である。かかる中間熱処理を行うことによって、“幅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り、ひいては、ラベルとした場合にミシン目開封性が良好で収縮斑が生じないフィルムを得ることが可能となる。なお、どのような横延伸を行った場合でも、“幅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、前述した所定の横延伸を実施することによって、中間熱処理後に、初めて“幅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、後述する所定の縦延伸を施すことによって、フィルム内に形成された“幅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、長手方向へ分子を配向させて長手方向への収縮力を発現させることが可能となる。

[0069] なお、中間熱処理の温度はＴｇ＋４３℃以上がより好ましく、Ｔｇ＋４６℃以上がさらに好ましく、Ｔｇ＋６７℃以下がより好ましく、Ｔｇ＋６４℃以下がさらに好ましい。一方、中間熱処理の時間は、５秒以上１５秒以下の範囲内で原料組成に応じて適宜調整する必要がある。中間熱処理はフィルムへ与える熱量が重要であり、中間熱処理の温度が低いと長時間の中間熱処理が必要となる。しかし中間熱処理時間があまりに長いと設備も巨大化するので、温度と時間で適宜調整するのが好ましい。

[0070] 中間熱処理の温度をＴｇ＋４０℃以上に保つことにより、幅方向の分子配向度合いを大きくすることが可能となり、直角引裂強度を小さく保ちつつ、幅方向の引張破壊強さを大きく保つことが可能となる。一方、中間熱処理の温度をＴｇ＋７０℃以下にコントロールすることによって、フィルムの結晶

化を抑えて幅方向への延伸性を保ち、破断によるトラブルを抑えることが可能となる。また、フィルムの表層の結晶化を抑えて溶剤接着強度を大きく保つことができ、さらに、幅方向の厚み斑を小さくすることも可能となる。これにより、横一軸延伸ポリエステルフィルムが得られる。

[0071] 中間熱処理の際に、弛緩（リラックス）をしても構わないが、リラックス率が４０％より高いと、分子配向度合いが低下し、幅方向の引張破壊強さが低下するので、リラックス率は４０％以下とすることが好ましい。

[0072] 上記した温度で中間熱処理することにより、配向方向であるフィルム幅方向では、配向した分子鎖が加熱によって拘束されて結晶化が進み、その結果フィルム幅方向の吸光度比が０．５５以上１．０５以下となる。中間熱処理する前のフィルム幅方向の配向が高いと、中間熱処理後のフィルム幅方向の吸光度比の増加も大きくなる。また、中間熱処理の温度が高い方が、結晶化が進み易くなるので、フィルム幅方向の吸光度比の増加も大きくなる。一方、幅方向へのリラックスを実施すると幅方向の配向が低下するので、吸光度比は低下する。このように、中間熱処理する前のフィルムの配向、中間熱処理温度、幅方向へのリラックス率を調整することで、中間熱処理後のフィルムの幅方向の吸光度比の調整が可能となる。なお、フィルム長手方向については、中間熱処理の段階では未延伸であり、分子配向していないので、中間熱処理ではフィルム長手方向の吸光度比は変化が小さく、吸光度比も０．４以下と小さくなっている。

[0073] （３）縦延伸条件の制御

縦収縮率を発現させるには、縦延伸が用いられてきた。一般的には縦収縮率を高くすると、縦方向の収縮応力も高くなる。縦方向の収縮応力を低下させるには、縦延伸時の延伸応力を低下させる必要がある。そして、縦延伸応力を低下させる方策の一つとして、縦延伸倍率を下げるという方法があるが、縦延伸倍率を下げると、物質収支の関係により、発現する収縮率も低下してしまうため、好ましくない。

[0074] そこで本発明者等は、縦延伸倍率は高くして、縦収縮率を高く維持したま

ま、縦延伸応力のみを低下させる方法として、多段延伸と高温延伸に着目した。しかし、高温延伸を行うために予熱ロール温度を高めると、フィルムがロールに貼り付いてしまう。特に、本発明のフィルムは、非晶性の原料を多く用いているので、高温予熱ではフィルムが粘着力を持ち、ロールに貼り付き易くなり、好ましくない。そこで、本発明では、予備加熱ロールである程度予熱した後に、フィルムに接することなく加熱できる手段（赤外線ヒータ等）によって、フィルムを空中で加熱して延伸する方法を採用して、高温延伸を実施した。そして、高温延伸と多段延伸とを組み合わせることで、縦延伸応力と、縦方向の収縮応力を低くすることに成功した。

[0075] 具体的な縦延伸条件としては、中間熱処理後のフィルムを、複数のロール群を連続的に配置した縦延伸機へ導き、予熱ロール上でフィルム温度がＴｇ以上Ｔｇ＋２０℃以下になるまで予備加熱した後、赤外線ヒータ等でフィルム温度がＴｇ＋２０℃以上Ｔｇ＋６０℃以下となるように加熱し、トータル延伸倍率が２．２～４倍となるように縦延伸することが好ましい。縦延伸ロールとして加熱ロールを用いてもよい。ここで、縦延伸は二段以上の多段延伸で行うことが好ましく、二段目は一段目よりも高温で行うことが好ましい。

[0076] 縦延伸の温度がＴｇ＋２０℃より低いと、縦延伸する際の延伸応力が高くなり、長手方向の収縮応力が高くなり、トランスコンフォメーション比率が高くなって収縮速度が速くなるので好ましくない。また縦延伸が二段以上の多段延伸ではなく一段延伸を採用した場合や、４倍より高い延伸倍率で延伸した時も同様である。縦延伸温度はＴｇ＋２３℃以上が好ましく、Ｔｇ＋２６℃以上がさらに好ましい。縦延伸温度は、フィルムのロールへの粘着等を防止するには、Ｔｇ＋６０℃が上限と考えられる。また縦延伸倍率はトータルで２．４倍以上３．８倍以下が好ましく、２．６倍以上３．６倍以下がさらに好ましい。

[0077] また、多段延伸においては、二段目以降を一段目よりも高温で行い、延伸倍率も二段目以降を一段目よりも高倍率にすることが、収縮率を高くしつつ

延伸応力を低下させるためには好ましい。

[0078] 上記した温度や倍率で長手方向に延伸することにより、フィルム長手方向の吸光度比を０．５３以上０．９８以下とすることができる。一方、フィルムを長手方向に延伸することで、フィルム幅方向の配向の一部が長手方向に配向するため、フィルム幅方向の配向が若干低下し、フィルム幅方向の吸光度比は０．５以上０．９以下となる。

[0079] （４）縦延伸後の熱処理

縦延伸後のフィルムは、テンター（第２テンター）内でフィルム幅方向の両端際をクリップで把持した状態で、Ｔｇ℃以上Ｔｇ＋４０℃以下の温度で、５秒以上１０秒以下の時間にわたって最終的に熱処理されることが必要である。幅方向へのリラックス（弛緩）はこの熱処理と同時に任意で実施してもよい。リラックスを行う場合は、０％超３０％以下が好ましい。幅方向へのリラックス率が３０％を超えると、フィルム幅方向のトランスコンフォメーション比率が低くなり過ぎて、幅方向の直角引裂強度や引張破壊強さが低下してしまうため好ましくない。幅方向へのリラックス率は２７％以下がより好ましく、２４％以下がさらに好ましい。

[0080] 熱処理温度がＴｇ＋４０℃より高いと、長手方向の収縮率が低下し、９０℃の長手方向の熱収縮率が３５％より小さくなるため好ましくない。また、熱処理温度がＴｇより低いと、長手方向の分子配向の熱緩和が充分に行えず、最終的な製品を常温下で保管した時に、経時で長手方向の収縮（いわゆる自然収縮率）が大きくなり好ましくない。また、熱処理時間は長いほど好ましいが、あまりに長いと設備が巨大化するので、１０秒以下とすることが好ましい。

[0081] 分子配向が高い長手方向は、上記の最終熱処理工程の加熱により僅かに結晶化して分子配向が拘束されるので、フィルム長手方向の吸光度比は０．５５以上１以下となる。

[0082] 本発明の包装体は、本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムから得られたミシン目またはノッチを有するラベルが、包装対象物の少なくとも外周の

一部に被覆して熱収縮させて形成されるものである。包装対象物としては、飲料用のＰＥＴボトルを始め、各種の瓶、缶、菓子や弁当等のプラスチック容器、紙製の箱等を挙げることができる。なお、通常、それらの包装対象物に、熱収縮性ポリエステル系フィルムから得られるラベルを熱収縮させて被覆させる場合には、当該ラベルを約５～３０％程度熱収縮させて包装体に密着させる。なお、包装対象物に被覆されるラベルには、印刷が施されていても良いし、印刷が施されていなくても良い。

[0083] ラベルを作製する方法としては、長方形状のフィルムの片面の端部から少し内側に有機溶剤を塗布し、直ちにフィルムを丸めて端部を重ね合わせて接着してラベル状にするか、あるいは、ロール状に巻き取ったフィルムの片面の端部から少し内側に有機溶剤を塗布し、直ちにフィルムを丸めて端部を重ね合わせて接着して、チューブ状体としたものをカットしてラベルとする。接着用の有機溶剤としては、１，３－ジオキソランあるいはテトラヒドロフラン等の環状エーテル類が好ましい。この他、ベンゼン、トルエン、キシレン、トリメチルベンゼン等の芳香族炭化水素、塩化メチレン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素やフェノール等のフェノール類あるいはこれらの混合物が使用できる。

[0084] 本願は、２０１３年６月１１日に出願された日本国特許出願第２０１３－１２３０２７号に基づく優先権の利益を主張するものである。２０１３年６月１１日に出願された日本国特許出願第２０１３－１２３０２７号の明細書の全内容が、本願に参考のため援用される。

実施例

[0085] 次に、実施例および比較例を用いて本発明を具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例の態様に何ら限定されるものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で適宜変更することが可能である。なお、フィルムの評価方法を以下に示す。

[0086] ［吸光度比］

ＦＴ－ＩＲ装置「FTS 60A/896」（バリアン社製）を用いて、測定波数領域

６５０～４０００ｃｍ$^{-1}$、積算回数１２８回で、ＡＴＲ法で偏光をかけて、赤外吸収スペクトルを測定した。１３４０ｃｍ$^{-1}$での吸光度Ａ１と１４１０ｃｍ$^{-1}$での吸光度Ａ２との比Ａ１／Ａ２を吸光度比とした。

[0087] ［熱収縮率（温湯収縮率）］

フィルムを１０ｃｍ×１０ｃｍの正方形に裁断し、所定温度±０．５℃の温水中に無荷重状態で１０秒間浸漬して熱収縮させた後、２５℃±０．５℃の水中に１０秒間浸漬し、水中から引き出してフィルムの縦および横方向の寸法を測定し、下記式（１）にしたがって、それぞれ熱収縮率を求めた。熱収縮率の大きい方向を主収縮方向とした。

[0088] 熱収縮率＝｛（収縮前の長さ－収縮後の長さ）／収縮前の長さ｝×１００（％） 式１

［収縮応力］

熱収縮性フィルムから主収縮方向の長さが２００ｍｍ、幅２０ｍｍのサンプルを切り出し、東洋ボールドウィン社製（現社名オリエンテック）の加熱炉付き強伸度測定機（テンシロン（オリエンテック社の登録商標））を用いて測定した。加熱炉は予め９０℃に加熱しておき、チャック間距離は１００ｍｍとした。加熱炉の送風を一旦止めて加熱炉の扉を開け、サンプルをチャックに取付け、その後速やかに加熱炉の扉を閉めて、送風を再開した。収縮応力を３０秒以上測定し、３０秒後の収縮応力（ＭＰａ）を求め、測定中の最大値を最大収縮応力（ＭＰａ）とした。また、最大収縮応力に対する３０秒後の収縮応力の比率（百分率）を応力比（％）とした。

[0089] ［収縮率差］

熱収縮率を求める方法と同様にして、９０℃、８０℃、７０℃の各温度における主収縮方向の温湯収縮率を測定した。９０℃での温湯収縮率と８０℃での温湯収縮率との差Δ_{90-80}と、８０℃での温湯収縮率と７０℃での温湯収縮率との差Δ_{80-70}との差の絶対値｜$\Delta_{90-80}-\Delta_{80-70}$｜を収縮率差とした。

[0090] ［直角引裂強度］

所定の長さを有する矩形状の枠にフィルムを予め弛ませた状態で装着する

（すなわち、フィルムの両端を枠によって把持させる）。そして、弛んだフィルムが枠内で緊張状態となるまで（弛みがなくなるまで）、約５秒間にわたって８０℃の温水に浸漬させることによって、フィルムを長手方向に１０％収縮させた。この１０％収縮後のフィルムから、ＪＩＳ－Ｋ－７１２８－３に準じて、図１に示す形状の試験片を切り出した。なお、試験片を切り出す際は、フィルム幅方向が引き裂き方向になるようにした。次に、万能引張試験機（島津製作所製「オートグラフ」）で試験片の両端（長手方向）を掴み、引張速度２００ｍｍ／分の条件にて引張試験を行い、フィルムが幅方向に完全に引き裂かれたときの最大荷重を測定した。この最大荷重をフィルムの厚みで除して、単位厚み当たりの直角引裂強度を算出した。

[0091] ［引張破壊強さ］

測定方向（フィルム幅方向）が１４０ｍｍ、測定方向と直交する方向（フィルム長手方向）が２０ｍｍの短冊状の試験片を作製した。万能引張試験機「ＤＳＳ－１００」（島津製作所製）を用いて、試験片の両端をチャックで片側２０ｍｍずつ把持（チャック間距離１００ｍｍ）して、雰囲気温度２３℃、引張速度２００ｍｍ／ｍｉｎの条件にて引張試験を行い、引張破壊時の強度（応力）を引張破壊強さとした。

[0092] ［Ｔｇ（ガラス転移点）］

セイコー電子工業社製の示差走査熱量計（型式：ＤＳＣ２２０）を用いて、未延伸フィルム５ｍｇを、－４０℃から１２０℃まで、昇温速度１０℃／分で昇温し、得られた吸熱曲線より求めた。吸熱曲線の変曲点の前後に接線を引き、その交点をＴｇ（℃）とした。

[0093] ［ラベルの収縮歪み］

熱収縮性フィルムに、予め東洋インキ製造社製の草色・金色・白色の各インキで、３色印刷を施した。印刷したフィルムの両端部を重ねて、ヒートシーラーで１２０℃、０．５秒の条件で接着することにより、チューブ状のラベル（熱収縮性フィルムの主収縮方向を周方向としており、外周長が装着するボトルの外周長の１．１倍であるチューブ状のラベル）を作製した。その

チューブ状のラベルを、５００ｍｌのＰＥＴボトル（胴直径６２ｍｍ、ネック部の最小直径２５ｍｍ）に被せて、Ｆｕｊｉ　Ａｓｔｅｃ　Ｉｎｃ製スチームトンネル（型式；ＳＨ－１５００－Ｌ）を用いて、通過時間２．５秒、ゾーン温度８０℃で熱収縮させることにより、ラベルをボトルに装着した。なお、装着の際には、ネック部においては、直径４０ｍｍの部分がラベルの一方の端になるように調整した。収縮後の仕上り性の評価として、装着されたラベル上部の３６０度方向の歪みをゲージを使用して測定し、歪みの最大値を求めた。以下の基準に従って評価した。

◎：最大歪み　１．０ｍｍ未満

○：最大歪み　１．０ｍｍ以上２．０ｍｍ未満

×：最大歪み　２．０ｍｍ以上

［ラベル密着性］

上記したラベルの収縮歪みの条件と同一の条件で、ＰＥＴボトルにラベルを装着した。ラベル密着性を以下の基準に従って評価した。

◎：装着したラベルとＰＥＴボトルで弛み無く、ボトルのキャップ部を固定してラベルをねじったときに、ラベルが動かない。

○：ボトルのキャップ部を固定してラベルをねじったときはラベルが動かないが、ラベルとＰＥＴボトルの間に少し弛みがある。

×：ボトルのキャップ部を固定してラベルをねじったときに、ラベルがずれる。

[0094] ［ラベルのシワ］

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

◎：大きさ２ｍｍ以上のシワの数が零。

○：大きさ２ｍｍ以上のシワの数が１個以上２個以下。

×：大きさ２ｍｍ以上のシワの数が３個以上。

[0095] ［ラベル接着部の剥離］

上記したラベルの収縮歪みの条件と同一の条件で、ＰＥＴボトルにラベル

を装着した。収縮後のラベルの接着部のめくれや剥がれを、目視で、以下の基準に従って評価した。

○：２ｍｍ以上の接着部のめくれや剥がれがない。

×：２ｍｍ以上の接着部のめくれや剥がれがある。

[0096] ［ミシン目開封性］

予め主収縮方向と直交する方向にミシン目を入れておいたラベルを、上記したラベルの収縮歪みの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１ｍｍ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２２ｍｍ、長さ１２０ｍｍにわたって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、縦方向にミシン目に沿って綺麗に裂けなかったり、ラベルをボトルから外すことができなかった本数を数え、全サンプル５０本についてのミシン目開封不良率（％）を算出した。

[0097] ＜ポリエステル原料の調製＞

合成例１

撹拌機、温度計および部分環流式冷却器を備えたステンレススチール製オートクレーブに、ジカルボン酸成分としてジメチルテレフタレート（ＤＭＴ）１００モル％と、多価アルコール成分としてエチレングリコール（ＥＧ）１００モル％とを、エチレングリコールがモル比でジメチルテレフタレートの２．２倍になるように仕込み、エステル交換触媒として酢酸亜鉛を０．０５モル％（酸成分に対して）用いて、生成するメタノールを系外へ留去しながらエステル交換反応を行った。その後、重縮合触媒として三酸化アンチモン０．２２５モル％（酸成分に対して）を添加し、２８０℃で２６．７Ｐａの減圧条件下、重縮合反応を行い、固有粘度０．７５ｄｌ／ｇのポリエステルＡを得た。このポリエステルＡはポリエチレンテレフタレートである。

[0098] 合成例２

合成例１と同様にして、表１に示したポリエステルＢ～Ｆを得た。なお、

表中、ＢＤは１，４－ブタンジオール、ＮＰＧはネオペンチルグリコール、ＣＨＤＭは１，４－シクロヘキサンジメタノール、ＤＥＧは副生するジエチレングリコール、ε－ＣＬはε－カプロラクトンである。なお、上記ポリエステルＦの製造の際には、滑剤としてSiO_2（富士シリシア社製サイリシア２６６）をポリエステルに対して７，０００ｐｐｍの割合で添加した。ポリエステルＢ，Ｃ，Ｄ，Ｅ，Ｆの固有粘度は、それぞれ、０．７２ｄｌ／ｇ，０．８０ｄｌ／ｇ，１．２０ｄｌ／ｇ，０．７７ｄｌ／ｇ，０．７５ｄｌ／ｇであった。なお、各ポリエステルは、適宜チップ状にした。

[0099] 実施例、比較例で使用したポリエステル原料の組成、実施例、比較例におけるフィルムの樹脂組成と製造条件を、それぞれ表１、表２に示す。

[0100] [表1]

ポリエステル原料	ポリエステルの原料組成（モル%）							滑剤添加量（ppm）
	酸成分	多価アルコール成分					エステル成分	
	DMT	EG	BD	NPG	CHDM	DEG	ε-CL	
A	100	99	–	–	–	1	–	–
B	100	68	–	30	–	2	–	–
C	100	67	–	–	30	3	–	–
D	100	–	100	–	–	–	–	–
E	100	–	55	–	–	–	45	–
F	100	99	–	–	–	1	–	7000

[0101]

[表2]

	原料比率（質量%）	非晶質成分モノマー量（モル%）	延伸条件													
			横延伸				縦延伸							最終熱処理		
			延伸		リラックス率（%）	中間熱処理ゾーン温度（℃）	予熱温度（℃）	1段目		2段目		Total延伸倍率	温度（℃）	リラックス率（%）
			温度（℃）	倍率				温度（℃）	倍率	温度（℃）	倍率			
実施例1	A/B/D/F=25/60/10/5	18	70	4	0	115	80	90	1.5	95	2	3	95	10
実施例2	A/C/D/F=25/60/10/5	18	70	4	0	115	80	90	1.5	95	2	3	95	10
実施例3	A/B/E/F=25/60/10/5	18	70	4	0	115	80	90	1.5	95	2	3	98	10
実施例4	A/B/D/F=25/60/10/5	18	70	4	10	115	80	90	1.5	95	2	3	98	0
実施例5	A/B/D/F=10/75/10/5	22.5	70	4	10	115	80	90	1.5	95	2	3	98	0
実施例6	A/B/D/F=10/60/25/5	18	70	4	10	115	80	90	1.5	95	2	3	100	0
比較例1	B/F=90/10	27	75	4	0	130	95	95	3	無	無	3	95	0
比較例2	A/B/D/F=25/60/10/5	18	70	4	0	115	80	80	3	無	無	3	95	10
比較例3	A/B/D/F=25/60/10/5	18	70	4	45	115	80	90	1.5	95	2	3	95	0
比較例4	A/B/D/F=25/60/10/5	18	横延伸無し				80	80	1.5	80	2	3	95	0

実施例１

上記したポリエステルＡ、ポリエステルＢ、ポリエステルＤおよびポリエステルＦを質量比２５：６０：１０：５で混合して押出機に投入した。この混合樹脂を２８０℃で溶融させてＴダイから押出し、表面温度３０℃に冷却された回転する金属ロールに巻き付けて急冷することにより、厚さ３２４μｍの未延伸フィルムを得た。このときの未延伸フィルムの引取速度（金属ロールの回転速度）は、約２０ｍ／ｍｉｎであった。また、未延伸フィルムのＴｇは６７℃であった。

[0102] 得られた未延伸フィルムを、横延伸ゾーン、中間ゾーン、中間熱処理ゾーンを連続的に設けたテンター（第１テンター）に導いた。なお、中間ゾーンにおいては、フィルムを通過させていない状態で短冊状の紙片を垂らしたときに、その紙片がほぼ完全に鉛直方向に垂れ下がるように、延伸ゾーンからの熱風および熱処理ゾーンからの熱風が遮断されていた。

[0103] そして、テンターに導かれた未延伸フィルムを、フィルム温度が８０℃になるまで予備加熱した後、横延伸ゾーンで横方向に７０℃で４倍に延伸し、中間ゾーンを通過させた後に（通過時間＝約１．２秒）、中間熱処理ゾーンへ導き、１１５℃で８秒間に亘って熱処理することによって厚み８１μｍの横一軸延伸フィルムを得た。

[0104] さらに、その横延伸したフィルムを、複数のロール群を連続的に配置した縦延伸機へ導き、予熱ロール上でフィルム温度が８０℃になるまで予備加熱した後に、赤外線ヒータでフィルム温度が９０℃になるまで昇温し１．５倍延伸した後、赤外線ヒータで再度加熱してフィルム温度が９５℃になるまで昇温して２倍（計３倍）に縦延伸した。その後、縦延伸したフィルムを、表面温度２５℃に設定された冷却ロールによって強制的に冷却した。

[0105] 冷却後のフィルムをテンター（第２テンター）へ導き、第２テンター内で９５℃の雰囲気下で１０秒間に亘って熱処理した。同時に、幅方向に１０％のリラックスを施した。その後、冷却し、両縁部を裁断除去して幅５００ｍｍでロール状に巻き取ることによって、厚さ３０μｍの二軸延伸フィルムを

所定の長さにわたって連続的に製造した。得られたフィルムの特性を上記した方法によって評価した。評価結果を表３に示す。カット性、収縮仕上り性が良好なフィルムであった。また、収縮応力曲線を図２に示した。

[0106] 実施例２

ポリエステルＢをポリエステルＣに変更した以外は実施例１と同様の方法で厚さ３０μｍの二軸延伸フィルムロールを得た。未延伸フィルムのＴｇは６７℃であった。評価結果を表３に示す。実施例１と同様に優れたフィルムであった。

[0107] 実施例３

ポリエステルＤをポリエステルＥに変更し、最終熱処理温度を９８℃に変更した以外は実施例１と同様にして、厚さ３０μｍの二軸延伸フィルムロールを得た。実施例１と同様に優れたフィルムであった。

[0108] 実施例４

実施例１における幅方向へのリラックスを、最終熱処理工程ではなく、中間熱処理工程で行った。加えて、最終熱処理温度を９８℃に変更した以外は実施例１と同様にして、厚さ３０μｍの二軸延伸フィルムロールを得た。評価結果を表３に示す。実施例１と同様に優れたフィルムであった。

[0109] 実施例５

実施例４において、ポリエステルＡとポリエステルＢの比率を変更して非晶質成分のモノマー量を変更した以外は、実施例４と同様にして、厚さ３０μｍの二軸延伸フィルムロールを得た。評価結果を表３に示す。実施例４と同様に優れたフィルムであった。

[0110] 実施例６

実施例４において、ポリエステルＡとポリエステルＤの量を変更し、最終熱処理温度を１００℃に変更した以外は、実施例４と同様にして、厚さ３０μｍの二軸延伸フィルムロールを得た。評価結果を表３に示す。実施例４と同様に優れたフィルムであった。

[0111] 比較例１

ポリエステルＢとポリエステルＦとを質量比９０：１０で混合して押出機に投入した。この混合樹脂を２８０℃で溶融させてＴダイから押出し、表面温度３０℃に冷却された回転する金属ロールに巻き付けて急冷することにより、厚さ３６０μｍの未延伸フィルムを得た。このときの未延伸フィルムの引取速度（金属ロールの回転速度）は、約２０ｍ／ｍｉｎであった。また、未延伸フィルムのＴｇは６７℃であった。

[0112] 得られた未延伸フィルムを、横延伸ゾーン、中間ゾーン、中間熱処理ゾーンを連続的に設けたテンター（第１テンター）に導いた。なお、この第１テンターにおいては、横延伸ゾーンと中間熱処理ゾーンとの間に位置した中間ゾーンの長さが約４０ｃｍに設定されていた。また、中間ゾーンにおいては、フィルムを通過させていない状態で短冊状の紙片を垂らしたときに、その紙片がほぼ完全に鉛直方向に垂れ下がるように、延伸ゾーンからの熱風および熱処理ゾーンからの熱風が遮断されていた。

[0113] そして、テンターに導かれた未延伸フィルムを、フィルム温度が９０℃になるまで予備加熱した後、横延伸ゾーンで横方向に７５℃で４倍に延伸し、中間ゾーンを通過させた後に（通過時間＝約１．２秒）、中間熱処理ゾーンへ導き、１３０℃の温度で２秒間に亘って熱処理することによって厚み９０μｍの横一軸延伸フィルムを得た。

[0114] さらに、その横延伸したフィルムを、複数のロール群を連続的に配置した縦延伸機へ導き、予熱ロール上でフィルム温度が９５℃になるまで予備加熱した後に、表面温度が９５℃に設定された縦延伸ロール間で３倍に延伸した。その後、縦延伸したフィルムを、表面温度２５℃に設定された冷却ロールによって強制的に冷却した。

[0115] 冷却後のフィルムをテンター（第２テンター）へ導き、第２テンター内で９５℃の雰囲気下で２秒間に亘って熱処理した。その後、冷却し、両縁部を裁断除去して幅５００ｍｍでロール状に巻き取ることによって、厚さ３０μｍの二軸延伸フィルムを所定の長さにわたって連続的に製造した。得られたフィルムの特性を上記した方法によって評価した。評価結果を表３に示す。

長手方向の吸光度比が高く、熱収縮応力も高く、収縮時にラベル接着部が剥がれ易いフィルムであった。

[0116] 比較例２

縦延伸工程で赤外線ヒータを用いず（９０℃への昇温を行わない）、かつ二段延伸を一段延伸に変更した以外は、実施例１と同様の方法で厚さ３０μｍの二軸延伸フィルムロールを得た。評価結果を表３に示す。実施例１のフィルムに比べ、長手方向の吸光度比が高く、収縮率差や収縮応力が高くなった。また、収縮後のラベルの収縮歪み、シワ、接着部のめくれや剥がれの特性が、実施例１よりも劣るフィルムであった。

[0117] 比較例３

未延伸フィルムの厚みを１９８μｍとし、最終熱処理工程の代わりに、横延伸後の中間熱処理工程で４５％のリラックスを行った以外は、実施例１と同様の方法で厚さ３０μｍの二軸延伸フィルムロールを得た。評価結果を表３に示す。実施例１のフィルムに比べ、幅方向の吸光度比が低く、直角引裂強度、幅方向の引張破壊強さが劣っていた。収縮後のミシン目開封不良率も、実施例１より劣るフィルムであった。

[0118] 比較例４

未延伸フィルムの厚みを９０μｍとし、横延伸工程をなくして、縦延伸時の１段目と２段目のフィルム温度を８０℃に変更した以外は、実施例１と同様の方法で厚さ３０μｍの一軸延伸フィルムロールを得た。評価結果を表３に示す。実施例１のフィルムに比べ、幅方向の吸光度比が低く、直角引裂強度、幅方向の引張破壊強さが劣っていた。また、収縮後のミシン目開封不良率も、実施例よりも劣っていた。さらに、収縮率差が高く、収縮後の収縮歪みやシワが、実施例１より劣るフィルムであった。比較例４の収縮応力曲線を図２に併せて示した。

[0119]

[表3]

	厚み（μm）	吸光度比		温湯収縮率(%)						収縮率差（%）	長手方向の収縮応力(MPa)		応力比（%）	直角引裂強度（N/mm）	引張破壊強さ（MPa）		ラベル密着性	ラベル収縮歪み	ラベルシワ	ラベル接着部剥がれめくれ	ミシン目開封不良率（%）
				90℃		70℃		80℃													
		長手方向	幅方向	長手方向	幅方向	長手方向		長手方向			最大応力	30秒後応力				幅方向					
実施例1	30	0.85	0.8	50	5	15		33		1	6.5	6.3	97	250	170		◎	◎	◎	○	12
実施例2	30	0.83	0.77	51	3	16		34		1	6.1	5.5	90	260	165		◎	◎	◎	○	12
実施例3	30	0.78	0.71	45	1	18		33		3	4.8	4.6	96	280	150		◎	◎	○	○	14
実施例4	30	0.8	0.72	43	3	12		28		1	5.5	5.1	93	270	155		◎	◎	◎	○	12
実施例5	30	0.95	0.83	56	5	15		33		5	6.8	6	88	230	180		◎	○	○	○	8
実施例6	30	0.71	0.68	40	1	10		26		2	4.8	4.7	98	300	140		◎	◎	◎	○	14
比較例1	30	1.04	0.9	58	3	15		35		3	7.8	7.5	96	230	200		◎	◎	○	×	6
比較例2	30	1.03	0.78	48	6	19		38		9	12.5	11.5	92	260	165		◎	×	×	×	12
比較例3	30	0.8	0.45	55	−2	14		35		1	4.8	4	83	330	80		◎	◎	◎	○	26
比較例4	30	0.75	0.31	55	−5	20		43		11	6.5	3.3	51	420	50		○	×	×	○	54

産業上の利用可能性

[0120] 本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムは、収縮仕上がり性とフィルム強度に優れている。また、収縮応力が低いので、収縮後のラベルの接着部のめくれや剥がれが抑制できた。したがって、ボトル等のラベル用途に好適に用いることができる。本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムがラベルとして用いられて得られたボトル等の包装体は美麗な外観を有するものである。

符号の説明

[0121] Ｆ：フィルム

請求の範囲

[請求項1] 長手方向を主収縮方向とする熱収縮性ポリエステル系フィルムにおいて、偏光ＡＴＲ－ＦＴＩＲ法で測定した上記フィルムの１３４０ｃｍ$^{-1}$での吸光度Ａ１と１４１０ｃｍ$^{-1}$での吸光度Ａ２との比Ａ１／Ａ２（吸光度比）が、フィルム主収縮方向である長手方向で０．５５以上１以下、主収縮方向に直交する方向である幅方向で０．５以上０．９以下であり、９０℃の温水にフィルムを１０秒間浸漬したときの温湯収縮率が、フィルム長手方向で３５％以上６０％以下、幅方向で－３％以上１２％以下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] ９０℃の熱風で測定したフィルム主収縮方向の最大収縮応力が３ＭＰａ以上７ＭＰａ未満であり、かつ、測定開始から３０秒後の収縮応力が最大収縮応力の７０％以上１００％以下である請求項１に記載の熱収縮性ポリエステル系フィルム。

[請求項3] ９０℃、８０℃、７０℃の各温度の温水にフィルムを１０秒間浸漬して長手方向の温湯収縮率を測定したときに、９０℃での温湯収縮率と８０℃での温湯収縮率との差Δ_{90-80}と、８０℃での温湯収縮率と７０℃での温湯収縮率との差Δ_{80-70}との差の絶対値｜$\Delta_{90-80}-\Delta_{80-70}$｜が５％以下である請求項１または２に記載の熱収縮性ポリエステル系フィ
ルム。

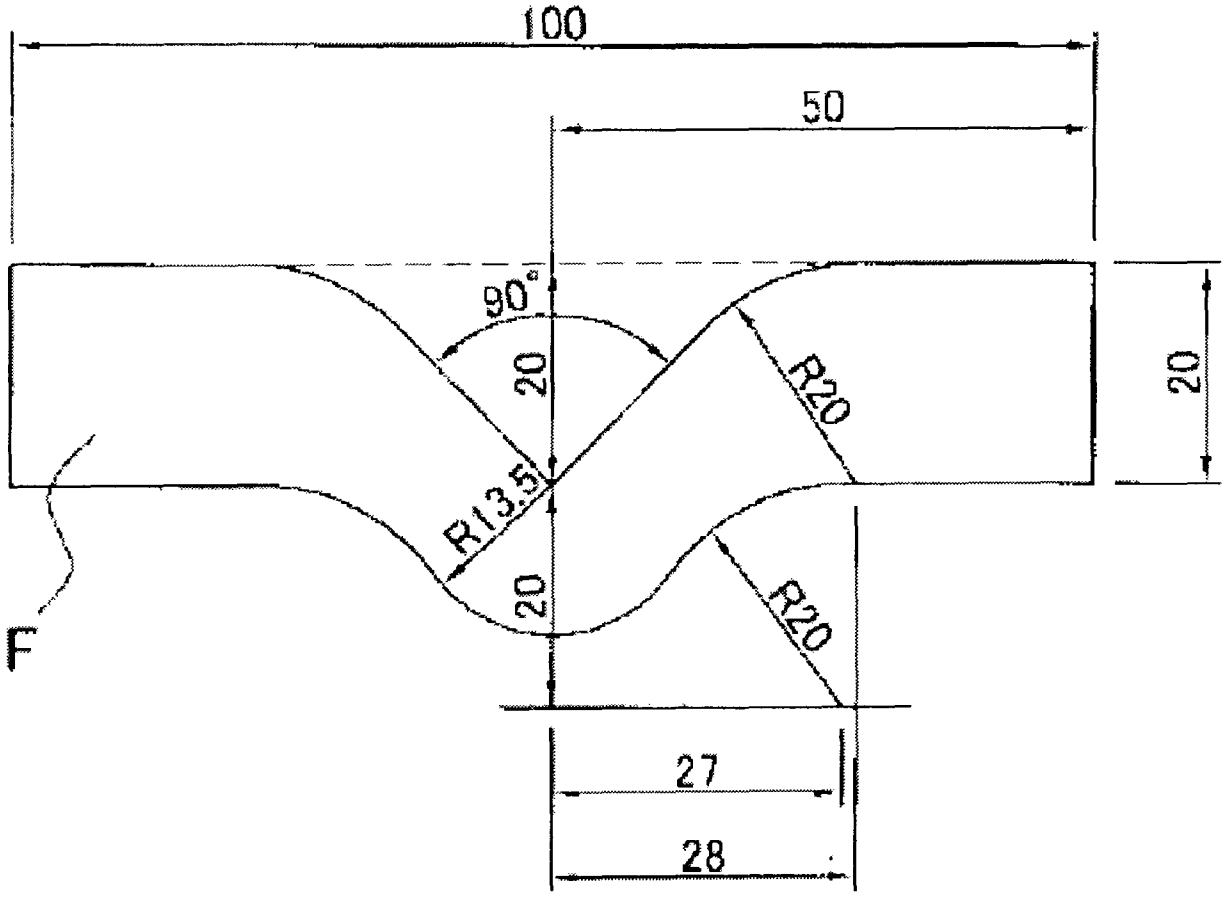
[請求項4] フィルム幅方向の引張破壊強さが９０ＭＰａ以上２２０ＭＰａ以下である請求項１～３のいずれかに記載の熱収縮性ポリエステル系フィルム。

[請求項5] ８０℃の温水中で長手方向に１０％収縮させた後の幅方向の単位厚み当たりの直角引裂強度が１５０Ｎ／ｍｍ以上３００Ｎ／ｍｍ以下である請求項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。

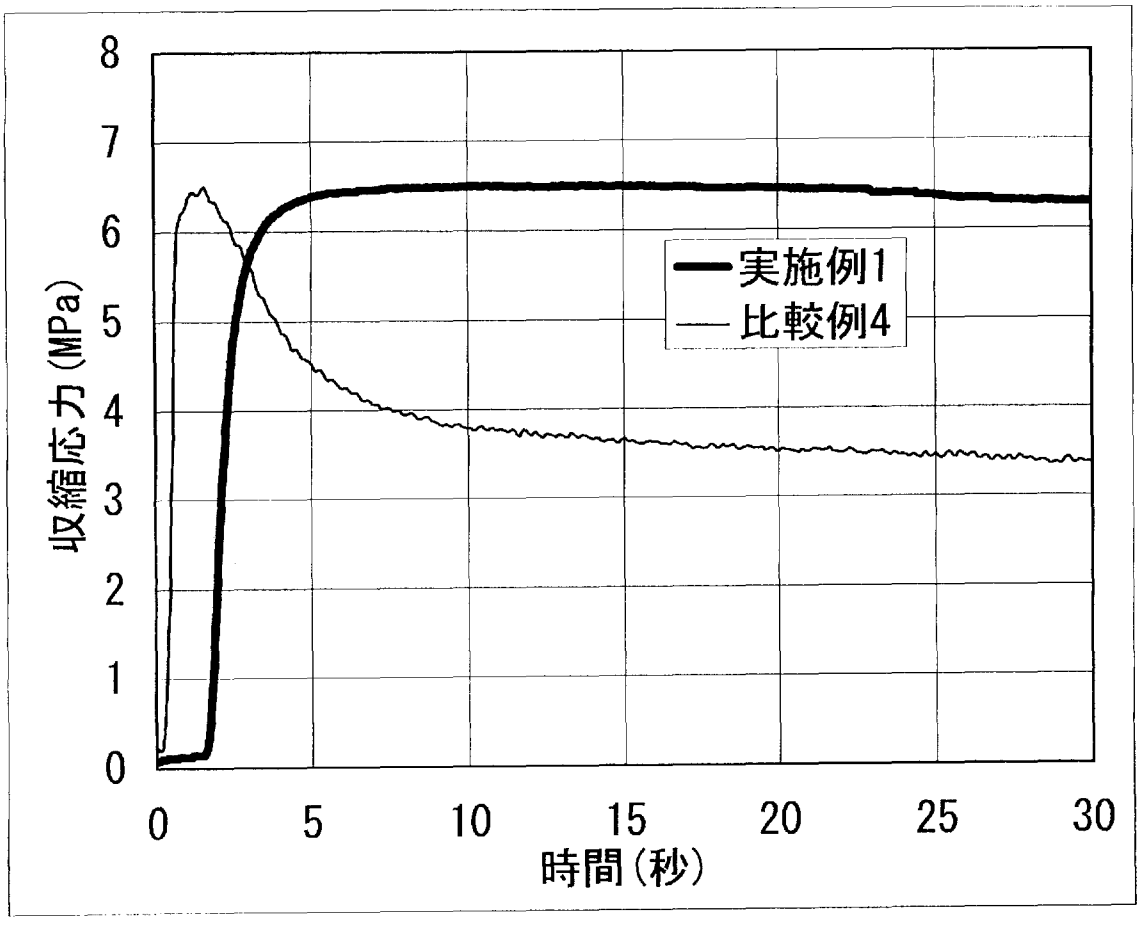
[請求項6] 全ポリエステル樹脂成分中における非晶質成分となり得るモノマーの主成分が、ネオペンチルグリコール、１，４－シクロヘキサンジメタノール、イソフタル酸のうちのいずれかである請求項１～５のいずれかに記載の熱収縮性ポリエステル系フィルム。

[請求項7] 請求項１～６のいずれかに記載の熱収縮性ポリエステル系フィルムから得られたミシン目またはノッチを有するラベルが、包装対象物の少なくとも外周の一部に被覆して熱収縮させて形成されることを特徴とする包装体。

[図1]


100
50
90°
20
R20
20
R13.5
20
R20
F
27
28

[図2]


8
7
6
5
4
3
2
1
0
収縮応力(MPa)
実施例1
比較例4
0
5
10
15
20
25
30
時間(秒)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/063276

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
B29C61/06(2006.01)i, *B29C55/14*(2006.01)i, *C08G63/137*(2006.01)i, *C08G63/199*(2006.01)i, *C08J5/18*(2006.01)i, *G09F3/04*(2006.01)i, *B65D23/08*(2006.01)n
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
B29C61/06, B29C55/14, C08G63/137, C08G63/199, C08J5/18, G09F3/04, B65D23/08

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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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.
A	JP 2011-252129 A (Toyobo Co., Ltd.), 15 December 2011 (15.12.2011), paragraphs [0050] to [0054] (Family: none)	1-7
A	WO 2011/114934 A1 (Toyobo Co., Ltd.), 22 September 2011 (22.09.2011), paragraphs [0047] to [0049] & US 2013/0008821 A1 & EP 2548913 A1 & CN 102822248 A & KR 10-2013-0031242 A & TW 201139508 A	1-7
A	WO 2010/137240 A1 (Toyobo Co., Ltd.), 02 December 2010 (02.12.2010), paragraphs [0048] to [0050] & US 2012/0043248 A1 & EP 2436508 A1 & CN 102448705 A & KR 10-2012-0028935 A	1-7

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
06 August, 2014 (06.08.14)	19 August, 2014 (19.08.14)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/063276

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2009/075333 A1 (Toyobo Co., Ltd.), 18 June 2009 (18.06.2009), claims 1 to 6 & JP 2009-160921 A & US 2010/0256309 A1 & EP 2233275 A1 & CN 101918196 A & KR 10-2010-0099270 A & TW 200936653 A	1-7
A	JP 2009-143607 A (Toyobo Co., Ltd.), 02 July 2009 (02.07.2009), claims 1 to 6 (Family: none)	1-7

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１４／０６３２７６

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　B29C61/06(2006.01)i, B29C55/14(2006.01)i, C08G63/137(2006.01)i, C08G63/199(2006.01)i, C08J5/18(2006.01)i, G09F3/04(2006.01)i, B65D23/08(2006.01)n

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　B29C61/06, B29C55/14, C08G63/137, C08G63/199, C08J5/18, G09F3/04, B65D23/08

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	１９７１－２０１４年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１４年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１４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
A	JP 2011-252129 A (東洋紡績株式会社) 2011.12.15, 段落【0050】－【0054】（ファミリーなし）	1-7
A	WO 2011/114934 A1 (東洋紡績株式会社) 2011.09.22, 段落【0047】－【0049】 & US 2013/0008821 A1 & EP 2548913 A1 & CN 102822248 A & KR 10-2013-0031242 A & TW 201139508 A	1-7

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 ０６．０８．２０１４	国際調査報告の発送日 １９．０８．２０１４
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 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）　４Ｒ　３８３８ 関根　崇 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４７１

C（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	WO 2010/137240 A1（東洋紡績株式会社）2010.12.02, 段落【0048】－【0050】 & US 2012/0043248 A1 & EP 2436508 A1 & CN 102448705 A & KR 10-2012-0028935 A	1-7
A	WO 2009/075333 A1（東洋紡績株式会社）2009.06.18, 【請求項1】－【請求項6】 & JP 2009-160921 A & US 2010/0256309 A1 & EP 2233275 A1 & CN 101918196 A & KR 10-2010-0099270 A & TW 200936653 A	1-7
A	JP 2009-143607 A（東洋紡績株式会社）2009.07.02, 【請求項1】－【請求項6】（ファミリーなし）	1-7