

(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
2017年10月5日(05.10.2017)



(10) 国際公開番号

WO 2017/170495 A1

- (51) 国際特許分類:
B29C 61/06 (2006.01) B29K 67/00 (2006.01)
B29C 55/06 (2006.01) B29K 105/04 (2006.01)
B32B 27/36 (2006.01) B29L 7/00 (2006.01)
B65D 23/08 (2006.01) B29L 9/00 (2006.01)
C08J 9/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/012552
- (22) 国際出願日: 2017年3月28日(28.03.2017)
- (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 2016-071201 2016年3月31日(31.03.2016) 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). 多保田 規(TABOTA, Norimi); 〒5308230 大阪府大阪市北区堂島浜二丁目2番8号 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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) Title: VOID-CONTAINING HEAT-SHRINKABLE POLYESTER-BASED FILM

(54) 発明の名称: 空洞含有熱収縮性ポリエステル系フィルム

(57) Abstract: [Problem] To provide a void-containing heat-shrinkable polyester-based film which, even when produced at a heightened efficiency, can have satisfactory shrink finishing and printability. [Solution] A void-containing heat-shrinkable polyester-based film that has a multilayer structure comprising a foamed layer and non-foamed layers disposed as outside layers respectively on both sides of the foamed layer, wherein the two outside films are equal in thickness, density, and the number of moles of an amorphous component. Due to this, the polyester-based film has specific heat shrinkability and a specific gloss.

(57) 要約: 【課題】生産性を向上させても、収縮仕上り性や印刷性が良好な空洞含有熱収縮性ポリエステル系フィルムを提供すること。【解決手段】発泡層の両方の外側に非発泡層をとる多層構造で、外側両方のフィルム厚み、密度、非晶成分のモル数を合せる事で、特定の熱収縮特性と光沢を有する空洞含有熱収縮性熱収縮性ポリエステル系フィルム。



WO 2017/170495 A1

明 細 書

発明の名称： 空洞含有熱収縮性ポリエステル系フィルム

技術分野

[0001] 本発明は、空洞含有熱収縮性ポリエステル系フィルムに関し、特にラベル用途に好適な熱収縮性ポリエステル系フィルムに関する。さらに詳しくは、ペットボトルのラベル用であって、ラベルをペットボトルに収縮させた際に、カール等が無く綺麗な外観を有する事ができる空洞含有熱収縮性ポリエステル系フィルムに関する。

背景技術

[0002] 熱収縮性フィルム、特にボトル胴部のラベル用の熱収縮性フィルムとしては、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン等からなるフィルムが主として用いられている。しかし、ポリ塩化ビニルについては、近年、廃棄時に焼却する際の塩素系ガス発生が問題となり、ポリスチレンについては、印刷が困難である等の問題があり、これらの問題の少ないポリエステルの熱収縮性フィルムが注目を集めている。しかし、ポリエステル系フィルムは比重が約1.4程度と重い。また一般的な熱収縮性ポリエステル系フィルムは透明で有る為、光線透過率が高く、内容物の保護に適していない。そこで、空洞をつくる事により比重が軽くなり光線透過率が低下する空洞含有熱収縮性ポリエステル系フィルムの需要が多くある。

[0003] それゆえ、空洞含有熱収縮性ポリエステル系フィルムが研究されてきた。熱収縮性ポリエステルフィルムの主原料中に非相溶な熱可塑性樹脂を混合する方法（特許文献1）が提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2002-36356号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 上記特許文献 1 に記載される熱収縮性ポリエステルフィルムの主原料中にポリエステルに非相溶な熱可塑性樹脂を混合する方法によれば、主原料中にポリエステルに非相溶な熱可塑性樹脂を混合することで空洞含有熱収縮性ポリエステル系フィルムをつくることができ、ポリエステルに非相溶な熱可塑性樹脂の比率を上げることで見掛け比重を 1.00 未満にすることが可能である。また発泡していない層を外側にする事で印刷も問題無い事が記されている。

[0006] 近年、コストや効率化の為に増速による増産が一般的に行われている。一般的な熱収縮性ポリエステル系フィルムの製造方法である幅方向への一軸延伸では、増速する為には押出し工程でダイから吐出された熔融樹脂を冷却ロールで固化する工程で速度を上げる必要が有る。

しかし、冷却ロールでの固化速度を上げていくと、冷却ロールに接触する面と接触しない面で冷却速度の差が大きくなる。その結果、製品となったフィルムがカールする問題が発生する。

[0007] また発泡層（空洞含有層）と非発泡層（非空洞含有層）を含む 3 層以上の層構成では、発泡層と非発泡層とで熱収縮させる際の収縮挙動が異なる。発泡層は一般的に発泡が収縮を阻害する為、収縮速度が遅く、非発泡層は発泡層より収縮速度が速い。その為、フィルム厚み方向の両外側となる非発泡層同士の収縮挙動が異なると、収縮仕上げ時にシワ等が生じ易くなり好ましくない。その為、両外側の収縮速度差を小さくする為には、両外側の非発泡層の差が小さい事が望ましい。その為には、両外側の非発泡層の厚み差が小さく、密度等の結晶化度の差が小さく、かつ、原料組成のズレが小さい事が望まれている。

[0008] また空洞含有熱収縮性ポリエステル系フィルムは光線透過率が低くて遮蔽性に優れている事から、例えば飲料用 PET ボトルでは容器全体を覆う事で内容物を保護する事が可能である。その為、容器全体を覆う為、収縮率が高いフィルムの要望が有る。収縮率が高いと外観を良好に収縮仕上げする為には上記したように、フィルム両外側の非発泡層の収縮速度差が重要となって

くる。

[0009] 本発明の目的は、上記従来の空洞含有熱収縮性ポリエステル系フィルムが有する課題を解消し、高速生産が可能で、かつ、熱収縮でカールを発生せず良好な収縮仕上り性を有する空洞含有熱収縮性ポリエステル系フィルムを提供することにある。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明者らは上記課題を解決するため、鋭意検討した結果、本発明を完成するに至った。即ち本発明は以下の構成よりなる。

本発明の第1の発明は、空洞を有するポリエステル系樹脂層を少なくとも1層有すると共に、少なくとも該空洞含有層を挟む少なくとも2層を有する3層以上の構成から成る空洞含有熱収縮性ポリエステル系フィルムであって、下記要件(1)～(7)を満たすことを特徴とする空洞含有熱収縮性熱収縮性ポリエステル系フィルムである。

(1) 処理温度90℃・処理時間10秒の温水処理による主収縮方向の熱収縮率が30%以上85%以下であること

(2) 60度の角度で測定したフィルムの両面のグロスが40%以上150%以下

(3) フィルムの両最外層の厚み差が2μm以下

(4) フィルムの両最外層の厚みは、共に3μm以上12μm以下

(5) フィルムの両最外層の密度差が0.005g/cm³以下

(6) フィルムの両最外層の非晶成分のモル数の差が1mol%以下

(7) 光線透過率が40%以下

本発明の第2の発明は、90℃熱風中における熱収縮応力の最大値が9MPa以下であることを特徴とする、第1の発明に記載の空洞含有熱収縮性ポリエステル系フィルムである。

本発明の第3の発明は、酸化チタンを含有する層を少なくとも1層有することを特徴とする、上記第1～2のいずれかの発明に記載の空洞含有熱収縮性ポリエステル系フィルムである。

本発明の第４の発明は、溶剤接着強度が、 $2\text{ N} / 15\text{ mm}$ 幅以上 $10\text{ N} / 15\text{ mm}$ 幅以下であることを特徴とする上記第１～３のいずれかの発明に記載の空洞含有熱収縮性ポリエステル系フィルムである。

本願第５の発明は、上記第１～第４のいずれかの発明に記載の空洞含有熱収縮性ポリエステル系フィルムを用いた熱収縮性ラベルである。

本願第６の発明は、上記第５の発明の熱収縮ラベルが、包装対象物の少なくとも外周の一部に被覆されている包装体である。

本願第７の発明は、熔融樹脂から未延伸フィルムを作る工程で、両最外層共に積極的に冷却し、両外側層の密度差を小さくする、上記第１～第４のいずれかの発明の空洞含有熱収縮性ポリエステル系フィルムの製造方法である。

本願第８の発明は、熔融樹脂から未延伸フィルムを作る工程で、両最外層共に積極的に冷却する方法として、片側の層は冷却ロールにより冷却し、反対側の層は長手方向の風速差が $1\text{ m} / \text{秒}$ 以下の風速差となるように調整された装置を用いて、冷却風をあてる事で冷却する、上記第１～第４のいずれかの発明の空洞含有熱収縮性ポリエステル系フィルムの製造方法である。

発明の効果

[0011] 本発明の空洞含有熱収縮性ポリエステル系フィルムは、主収縮方向である幅方向への収縮性が高く、ラベルにする際の収縮仕上り性が良好である。また無延伸フィルムをつくる際に、フィルム外側両方の層の厚み差や密度差、非晶原料差が小さく、延伸後の収縮仕上り性を良好にする事が可能である。

通常、積層構成の押出しを行い高速で冷却ロールで固化すると、収縮仕上り性に寄与する非発泡層の外側層の密度差（結晶化度差）が異なり収縮挙動が異なり収縮仕上り性が悪くなる。特に近年、コストダウン等を目的とした生産量の増加（増速での生産）により、冷却ロールでの固化する速度が速くなっているので、そのような問題が生じ易い。本発明では、空洞含有熱収縮性ポリエステル系フィルムを高速で生産する際、無延伸フィルムの両方の外側の非発泡層の密度差を小さくする事ができる。それにより良好な収縮仕上り性が得られ、PET容器のラベルにした際に綺麗な外観を得る事が可能であ

る。

従って、本発明によれば、高速生産が可能で、熱収縮でカールを発生せず良好な収縮仕上り性を有し、かつ、印刷性が良好な空洞含有熱収縮性ポリエステル系フィルムの提供が可能となる。

[0012] 本発明の白色熱収縮性ポリエステル系フィルムは、美観に優れ、印刷や加工を施さなくとも光線カット性を有し、印刷を施した場合にも優れた美観を有するものである。

[0013] また、本発明の空洞含有熱収縮性ポリエステル系フィルムは、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高い。したがって、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。

発明を実施するための形態

[0014] 本発明の空洞含有熱収縮性熱収縮性ポリエステル系フィルムは、空洞を含有するポリエステル系樹脂層を少なくとも1層有すると共に、該空洞含有層を挟む少なくとも2層を有する3層以上の構成から成る空洞含有熱収縮性ポリエステル系フィルムであって、下記要件（1）～（7）を満たすことを特徴とする空洞含有熱収縮性熱収縮性ポリエステル系フィルムである。

（1）処理温度90℃・処理時間10秒の温水処理による主収縮方向の熱収縮率が30%以上85%以下であること

（2）60度の角度で測定したフィルムのグロスが40%以上150%以下

（3）フィルムの両最外層の厚み差が2μm以下

（4）フィルムの両最外層の厚みは、共に3μm以上12μm以下

（5）フィルムの両最外層の密度差が0.005g/cm³以下

（6）フィルムの両最外層の非晶成分のモル数の差が1mol%以下

（7）光線透過率が40%以下

以下に本発明の実施の形態を具体的に説明する。

[0015] 本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムは、ジカルボン酸成分と多価グリコール成分とで構成されるポリエステルの、押出機から熔融押出しし、導

電性冷却ロール（キャストイングロールなど）で冷却してフィルム化することでその未延伸フィルムを得ることができる。

[0016] 前記熱収縮性ポリエステル系フィルムは、ジカルボン酸成分と多価グリコール成分とで構成されるポリエステルを、押出機から溶融押出しし、導電性冷却ロール（キャストイングロールなど）で冷却してフィルム化することで未延伸フィルムを得ることができる。

[0017] なお前記押出しに際しては、必要な熱収縮特性をフィルムに付与するため、共重合ポリエステルを単独で押出するか、又は複数のポリエステル（共重合ポリエステル、ホモポリエステルなど）を混合して押出す。つまり、前記フィルムは、ベースユニット（ポリエチレンテレフタレートなどの結晶性ユニットなど）と、前記ベースユニットを構成する多価グリコール成分（エチレングリコール成分など）とは異なる非晶性をフィルムに与える第2のアルコール成分を含有している。前記ベースユニットを構成する主たる酸成分としてはテレフタル酸が好ましく、主たるジオール成分としてはエチレングリコールが好ましい。

なお、本発明の酸成分、ジオール成分の含有率は、2種以上のポリエステルを混合して使用する場合、ポリエステル全体の酸成分、ジオール成分に対する含有率である。混合後にエステル交換がなされているかどうかにはわからない。

[0018] 上記ポリエステルは、いずれも従来の方法により重合して製造され得る。例えば、ジカルボン酸とジオールとを直接反応させる直接エステル化法、ジカルボン酸ジメチルエステルとジオールとを反応させるエステル交換法などを用いて、ポリエステルが得られる。重合は、回分式および連続式のいずれの方法で行われてもよい。

[0019] エチレングリコール以外の第2のアルコール成分を含有するポリエステル系フィルムを延伸すると、熱収縮性ポリエステル系フィルムを容易に得ることができる。

[0020] 前記の非晶性を付与する第2のアルコール成分は、ジオール成分および三

価以上のアルコール成分が使用できる。ジオール成分には、エチレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、2, 2-ジエチル-1, 3-プロパンジオール、1, 6-ヘキサジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、2-メチル-1, 5-ペンタンジオール、1, 9-ノナンジオール、1, 10-デカンジオールなどのアルキレングリコール；1, 4-シクロヘキサジメタノールなどの環状アルコール；ジエチレングリコール、採りエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリオキシテトラメチレングリコール、ビスフェノール化合物又はその誘導体のアルキレンオキサイド付加物などのエーテルグリコール類；ダイマージオールなどが含まれる。三価以上のアルコールには、トリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリスリトールなどが含まれる。

[0021] 全ポリステル樹脂中における多価アルコール成分100モル%中の非晶質成分となりうる1種以上のモノマー成分の合計が14モル%以上であることが好ましく、16モル%以上であることがより好ましく、特に18モル%以上であることが好ましい。ここで非晶質成分となりうるモノマーとは、例えばネオペンチルグリコールや1, 4-シクロヘキサジメタノールなどが挙げられる。

[0022] また、収縮仕上がり性が特に優れた熱収縮性ポリエステル系フィルムとすると共に、高い熱収縮率でありながら収縮仕上がり性を向上させるためには、前記のように全ポリステル樹脂中における多価アルコール成分100モル%中、ネオペンチルグリコールまたは1, 4-シクロヘキサジメタノール成分量が14モル%以上であることが好ましく、16モル%以上であることがより好ましく、特に18モル%以上であることが好ましい。該成分の上限は特に限定されるものではないが、該成分の量が多すぎると過度に熱収縮率が高くなり過ぎたり、フィルムの耐破断性を悪化させる場合があるので、40モル%以下であることが好ましく、35モル%以下がより好ましく、30モル%以下であることが特に好ましい。

[0023] 収縮仕上がり性を良化させるためには、ポリエステルエラストマー含有量が

3質量%以上とすることが好ましい。ここでポリエステルエラストマーとは、例えば高融点結晶性ポリエステルセグメント（ T_m 200℃以上）と分子量400以上好ましくは400～800の低融点軟質重合体セグメント（ T_m 80℃以下）からなるポリエステル系ブロック共重合体であり、ポリ-ε-カプロラクトン等のポリラクトンを低融点軟質重合体セグメントに用いたポリエステル系エラストマーが挙げられる。

また、ポリエステルエラストマーを上記範囲とし、後述の好ましい製造方法、条件と組み合わせることで主収縮方向と直交する方向の収縮率を適正にすることが可能である。

[0024] 炭素数8個以上の脂肪族直鎖ジオール（例えばオクタンジオール等）、又は3価以上の多価アルコール（例えば、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、グリセリン、ジグリセリン等）は、含有させないことが好ましい。これらのジオール、又は多価アルコールを含有するポリエステルを使用して得た熱収縮性ポリエステル系フィルムでは、必要な主収縮方向の収縮率を確保しにくくなる。

[0025] また、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコールはできるだけ含有させないことが好ましい。特にジエチレングリコールは、ポリエステル重合時の副生成成分のため、存在しやすいが、本発明で使用するポリエステルでは、ジエチレングリコールの含有率が4モル%未満であることが好ましい。

[0026] 本発明において、フィルムの全光線透過率を特定の小さい範囲に調節して、フィルムに光線カット性を付与するためには、例えば、フィルム中に、無機粒子、有機粒子等の粒子をフィルム質量に対して0.1～20質量%、好ましくは1～15質量%含有させることが、好適である。該粒子の含有量が0.1質量%未満の場合は、例えば十分な光線カット性を得ることが困難となりやすく好ましくない。一方20質量%を超えると、例えばフィルム強度が低下して製膜が困難になりやすく好ましくない。

[0027] 該粒子は、ポリエステル重合前に添加しても良いが、通常は、ポリエステ

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

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

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

[0030] 本発明において、フィルム全体の見掛け比重を 1.00 未満とするためには、例えば、内部に微細な空洞を含有させることが好ましい。例えば発泡材などを混合して押出してもよいが、好ましい方法としてはポリエステル中に非相溶の熱可塑性樹脂を混合し少なくとも1軸方向に延伸することにより、

空洞を得ることである。ポリエステルに非相溶な樹脂は具体的には、ポリスチレン系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ポリアクリル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリスルホン系樹脂、セルロース系樹脂などが挙げられる。

[0031] ポリエステルに非相溶の樹脂の含有量は、フィルム換算で5～30重量%以下の範囲であることが好適である。非相溶の樹脂が5重量%未満では、例えばフィルム内部の空洞の形成量が少なくなり見掛け比重を下げる効果が不十分となりやすく好ましくない。非相溶の樹脂が30重量%を越えると、例えば押出工程での混練が不均一となりやすく安定したフィルムを得ることが困難となり好ましくない。

[0032] ポリスチレン系樹脂とは、ポリスチレン構造を基本構成要素として含む熱可塑性樹脂を指し、アタクティックポリスチレン、シンジオタクティックポリスチレン、アイソタクティックポリスチレン等のホモポリマーのほか、その他の成分をグラフトあるいはブロック共重合した改質樹脂、例えば耐衝撃性ポリスチレン樹脂や変性ポリフェニレンエーテル樹脂等、更にはこれらのポリスチレン系樹脂と相溶性を有する熱可塑性樹脂、例えばポリフェニレンエーテルとの混合物を含む。

[0033] ポリオレフィン樹脂としては、環状ポリオレフィンが好ましい。環状ポリオレフィン樹脂のシクロオレフィン単位としては、ノルボルネン、テトラシクロドデカン単位を有するのが好ましい。また、共重合単位としては非環状オレフィンモノマー単位を有するのが好ましく、特に好ましくはエチレン単位である。特に好ましいシクロオレフィン共重合体としては、ノルボルネン-エチレン共重合体およびテトラシクロドデカン-エチレン共重合体である。中でもエチレン単位が5～80重量%、好ましくは10～60重量%含有する環状ポリオレフィン樹脂が特に好ましい。

[0034] 環状ポリオレフィン樹脂は通常-20～400℃のガラス転移温度を有するが、本発明で使用する環状ポリオレフィン樹脂は100～230℃である必要があり、好ましくは130～200℃である。ガラス転移温度が100℃未満の場合、無延伸フィルム延伸時の温度よりT_gが低くなる可能性がある。

り、フィルム延伸時に発泡し難くなり好ましくない。また T_g が 230°C より高いとポリマーの押出し機内での均一混合が困難となり、フィルムの特性が不均一フィルムとなるなど、ポリマー混合物を押出すことが困難となる。

[0035] 前記ポリエステルと非相溶の樹脂を混合してなる重合体混合物の調整にあたっては、例えば、各樹脂のチップを混合し押出機内で熔融混練して押出してもよいし、予め混練機によって両樹脂を混練したものを更に押出機より熔融押出ししてもよい。また、ポリエステルの重合工程においてポリスチレン系樹脂等のポリエステルと非相溶の樹脂を添加し、攪拌分散して得たチップを熔融押出しても構わない。

[0036] 本発明におけるフィルムは内部に多数の微細な空洞を含有するB層の他に、実質的に空洞を含まないA層を設けることが好ましい。この構成にするためには異なる原料をA、Bそれぞれ異なる押出機に投入、熔融し、Tダイの前またはダイ内部にて熔融状態で貼り合わせ、導電性冷却ロール（キャストイングロールなど）で冷却してフィルム化することで、未延伸フィルムを得ることができる。

[0037] 延伸は1軸延伸であることが好ましいが、この1軸延伸の方向（フィルム幅方向）とは異なる方向に、より低倍率で延伸する2軸延伸であってもよい。このとき、原料としてA層には非相溶の樹脂を含有させないことが好ましい。こうすることによりA層における空洞がなく、印刷後の強度を保持できるフィルムとなる。また、空洞が存在しないため、フィルムの腰が弱くならず装着性に優れるフィルムとなる。

また、空洞の形成により収縮率を低減する作用があるので、空洞のない層を設けることにより高い熱収縮率を付与することができる。

[0038] さらに、本発明におけるフィルムは内部に多数の空洞を含有するB層を中間層とし、両表層（両最外層）に空洞のないA層を設けることが特に好ましい。ポリスチレン系樹脂を添加することで熔融押出時に煙が発生し、工程を汚して操作性悪化を引き起こしている。B層を中間層にすることにより発煙の問題が解消され、長時間の安定生産が実施可能となる。なおこの場合にお

いて、A層が表層（最外層）であるとは、A層表面に後述のコロナ処理やコーティング処理等がなされている場合も含まれる。

[0039] なお、以下、空洞を含有する層を「発泡層」、空洞を含有しない層を「非発泡層」と称する場合がある。空洞を含有する層とは、ポリエステルに対して非相溶の樹脂及びポリエステルを含有し、延伸により空洞が形成されている層であり、空洞を含有しない層とは、ポリエステルに対して非相溶の樹脂を含有しない層をさす。

[0040] さらに、必要に応じて、安定剤、着色剤、酸化防止剤、消泡剤、静電防止剤、紫外線吸収剤等の添加剤を含有させてもよい。また、フィルムの白色度を向上させるために蛍光増白剤を添加しても良い。

[0041] 本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムは、極限粘度が 0.60 dl/g 以上であることが望ましい。熱収縮性フィルムの極限粘度が小さ過ぎると、フィルムを構成するポリエステルの分子量が低くなるために、熱収縮する際の収縮応力の持続性が低下し、収縮白化や収縮斑などの欠点が発生し易くなり、収縮仕上がり性や、外観性に劣るものになる。また、ポリエステルの分子量が低下すると、フィルムの機械的強度や耐破れ性を低下させる。

[0042] 前記極限粘度は、好ましくは 0.60 dl/g 以上、さらに好ましくは 0.63 dl/g 以上である。

[0043] フィルムの極限粘度を高める方法としては、例えば、（１）フィルムの原料であるポリエステルに高分子量のポリエステルを使用する方法（例えば、極限粘度が 0.63 dl/g 以上、好ましくは 0.68 dl/g 以上、さらに好ましくは 0.70 dl/g 以上のポリエステルを使用する方法）、（２）ポリエステルの押し出し加工してフィルムを形成する際の熱分解や加水分解を抑制する方法（例えば、ポリエステル原料を予備乾燥して水分率を 100 ppm 以下、好ましくは 50 ppm 以下程度にしてから押し出し加工する方法）、（３）前記ポリエステルとして耐加水分解性のポリエステルを使用する方法（例えば、酸価が 25 eq/ton 以下のポリエステルを使用する方法）、（４）ポリエステルの酸化防止剤（例えば $0.01\sim 1$ 質量％程度含有

）させる方法などが挙げられる。

[0044] ポリエステルの重合触媒としては、慣用の種々の触媒が使用でき、例えば、チタン系触媒、アンチモン系触媒、ゲルマニウム系触媒、スズ系触媒、コバルト系触媒、マンガン系触媒など、好ましくはチタン系触媒（チタニウムテトラブトキシドなど）、アンチモン系触媒（三酸化アンチモンなど）、ゲルマニウム系触媒（二酸化ゲルマニウムなど）、コバルト系触媒（酢酸コバルトなど）などが挙げられる。

[0045] さらに、本発明の空洞含有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。

[0046] 本発明の空洞含有熱収縮性ポリエステル系フィルムは、90℃の温水中で無荷重状態で10秒間処理して収縮前後の長さから、熱収縮率＝（（収縮前の長さ－収縮後の長さ）／収縮前の長さ）×100（％）の式で算出したフィルムの幅方向の熱収縮率が、30％以上85％以下であることが好ましい。下限値について、より好ましくは35％以上であり、更に好ましくは40％以上である。上限値についてより好ましくは82％以下であり、更に好ましくは80％以下である。

[0047] 90℃における幅方向の温湯熱収縮率が30％未満の場合は、ラベルの収縮不足が発生し収縮フィルムとして不適である。一方、85％を越える場合は収縮率が大きいために、例えば収縮処理時にラベルの飛び上がりが発生する等の不具合が生じ易くなり好ましくない。尚、90℃の温度を採用する理由は、スチームトンネルなどでラベルの装着処理をする場合を想定して、フィルムに最大どれだけの熱収縮ポテンシャルがあるかを見極める場合に、水の沸点100℃に比較的近い温度で評価することが多いからである。

[0048] 本発明の空洞含有熱収縮性ポリエステル系フィルムは、60度の角度で測定したグロスが40％以上150％以下である事が好ましい。40％以下であると、印刷時にインキ抜けが生じ、綺麗な外観を有する事ができない。下限値について、より好ましくは43％以上であり、更に好ましくは46％以

上である。上限値は、高い方が印刷性が良好となり好ましいが、空洞含有熱収縮性ポリエステル系フィルムでは、150%が限界である。

[0049] 本発明の空洞含有熱収縮性ポリエステル系フィルムの厚みは、特に限定するものではないが用途としてラベル用熱収縮性フィルムを想定すると30 μ m以上60 μ m以下であることが好ましい。加えて、本発明の空洞含有熱収縮性ポリエステル系フィルムの各層の構成厚みは、特に限定するものではないが、それぞれ3 μ m以上であることが好ましい。

[0050] 以上の特性を満足するために本発明のフィルムは、A層を非発泡層、B層を発泡層とすると、層構成はA/B/A、または、A/C/B/C/A等有る。該層構成とすることにより、他の層構成に比べて熱収縮時のカールを抑制することができる。A層とB層の厚み比は $B/A=2/1$ 以上が好ましく、より好ましくは $3/2$ 以上である。B層の厚み比が小さく $B/A=1/1$ 未満では、低い見かけ比重と良好な外観の両立が困難である。

[0051] 本発明の空洞含有熱収縮性ポリエステル系フィルムの非発泡層であるフィルムの両最外層の厚み差が2 μ m以下である事が望ましい。非発泡層は収縮への影響が大きい為、2つの非発泡層の厚み差が大きいと、熱収縮時にカールや仕上り不良のトラブルが生じ易い。非発泡層であるフィルムの両最外層の厚み差の上限値について、より好ましくは1.5 μ m以下であり、更に好ましくは1 μ m以下である。下限値は、低い方がカールや仕上り不良が無く好ましく、理想の厚み差は0 μ mである。

[0052] 本発明の空洞含有熱収縮性ポリエステル系フィルムの非発泡層のフィルムの両最外層の厚みは、共に3 μ m以上12 μ m以下である事が望ましい。非発泡層の厚みはフィルム表面の凹凸状態と関係し、印刷性に関係する。また厚みが厚すぎるとフィルム比重が高くなり、空洞含有フィルムとしては好ましくない。非発泡層のフィルム外側の層の厚みの下限値について、より好ましくは3.5 μ m以上であり、更に好ましくは4 μ m以上である。上限値については、より好ましくは11.5 μ m以上であり、更に好ましくは11 μ m以上である。

[0053] 本発明の空洞含有熱収縮性ポリエステル系フィルムの非発泡層のフィルムの両最外層の密度差が 0.005 g/cm^3 以下である事が望ましい。非発泡層は収縮への影響が大きい為、非発泡層の密度（結晶化度）の差が大きいと、熱収縮時にカールや仕上り不良のトラブルが生じ易い。非発泡層のフィルム外側の両方の層の密度差の上限値について、より好ましくは 0.004 g/cm^3 以下であり、更に好ましくは 0.003 g/cm^3 以下である。下限値は、低い方がカールや仕上り不良が無く好ましく、理想の密度差は 0 g/cm^3 である。

[0054] 本発明の空洞含有熱収縮性ポリエステル系フィルムの非発泡層であるフィルム両最外層の非晶成分の含有量の差が $1\text{ mol}\%$ 以下である事が望ましい。非発泡層は収縮への影響が大きい為、非発泡層の収縮に寄与する非晶成分の含有量の差が大きいと、熱収縮時にカールや仕上り不良のトラブルが生じ易い。非発泡層のフィルムの両最外層の非晶成分の含有量の差の上限値について、より好ましくは $0.8\text{ mol}\%$ 以下であり、更に好ましくは $0.6\text{ mol}\%$ 以下である。下限値は、低い方がカールや仕上り不良が無く好ましく、理想の非晶成分のモル数の差は $0\text{ mol}\%$ である。

[0055] 本発明においては、フィルムの全光線透過率は 40% 以下、好ましくは 35% 以下、より好ましくは 30% 以下、さらに好ましくは 20% 以下である。 40% を超えると内容物が透けて見えたり、印刷物が見えにくかったりと外観に劣る場合があり、あまり好ましくない。本発明においては、白色度は 70 以上、好ましくは 75 以上、より好ましくは 80 以上である。 70 未満では内容物が透けて見えたり、印刷物が見えにくいなど外観に劣る場合があり、あまり好ましくない。

[0056] 本発明においては、フィルムの 90°C 熱風中における熱収縮応力の最大値が 9 MPa 以下である事が望ましい。 9 MPa より高いと収縮速度が速くなり、収縮仕上り性が悪くなり易い。上限値について、より好ましくは 8 MPa 以下であり、更に好ましくは 7 MPa 以下である。下限値は、低い方が好ましいが、あまりに低いと熱収縮後のラベルでの弛みが大きくなるので、下

限値は、より好ましくは1 MPa以上、更に好ましくは1.5 MPa以上である。

[0057] 本発明の空洞含有熱収縮性ポリエステル系フィルムは、溶剤接着強度が2 N/15 mm幅以上10 N/15 mmであることが好ましい。溶剤接着強度が2 N/15 mm幅未満であると、ラベルが熱収縮した後に溶剤接着部から剥れ易くなるので好ましくない。下限値は、より好ましくは3 N/15 mm以上、更に好ましくは4 N/15 mm以上である。尚、溶剤接着強度は大きいことが好ましいが、溶剤接着強度は、製膜装置の性能上から10 (N/15 mm) 程度が現在のところ上限であると考えている。また、溶剤接着強度があまりにも高すぎると、2枚のフィルムを溶剤接着させてラベルとする際、不必要なフィルムに接着されてしまう事態が起きやすくなり、ラベルの生産性が低下する場合もあるので、7 (N/15 mm) 以下であっても実用上構わない。

[0058] 次に本発明の空洞含有熱収縮性ポリエステル系フィルムの製造法について、具体例を挙げて説明するが、この製造法に限定されるものではない。

[0059] 本発明の空洞含有熱収縮性ポリエステル系フィルムは、フィルムの見掛け比重が1.20以下であることが好ましい。フィルムの見掛け比重が小さくて軽量であることは、大量生産において大きな利点となる。また、フィルムの見掛け比重が1.00未満である場合、ペットボトルのラベルとしてフィルムを使用した際に、ボトルとラベルを水比重分離することが容易となり、より好ましい。さらに好ましくは0.95以下である。しかし、フィルムの見掛け比重が小さすぎるとフィルムの強度が損なわれ易いため、見掛け比重は0.75以上が好ましい。さらに好ましくは0.80以上である。

[0060] 本発明に用いるポリエステル原料をホップドライヤー、パドルドライヤー等の乾燥機、または真空乾燥機を用いて乾燥し、200～300℃の温度で熔融しフィルム状に押し出す。押し出しに際してはTダイ法、チューブラー法等、既存の任意の方法を採用して構わない。押し出し後、急冷して未延伸フィルムを得る。

[0061] また、押出し温度に関しては 250°C ～ 290°C の範囲で行うことが好ましい。押出し温度が 250°C を下回ると、例えば負荷が掛かり過ぎて正常な押出しが困難となる。押出し温度が 290°C を超えると、例えば押出機内でポリエステル樹脂が熱劣化しやすく、得られたフィルムの機械的強度の低下を示す等の不具合を生じる。

[0062] また、非発泡層Aの押出し温度は、発泡層Bの押出し温度より $\pm 10^{\circ}\text{C}$ 以下にする事が重要である。A層とB層の押出し樹脂温度が極端に異なると、熔融粘度差が大きくなり、無延伸フィルムのA層とB層の幅方向での層比率が異なってしまう。

[0063] また、押出機はA層とB層を押出す為に、最低2台は必要である。また非発泡層のA層は1台の押出機で吐出し、ダイス手前のフィードブロックにより発泡層Bを挟んでも良い。その時は、A層がフィードブロックに入った後に分かれるフィードブロックの径、角度、管内の体積を同じにする事により、厚み差が小さい、非晶原料の比率差が小さくする事が可能となる。

また、A層を2台の押出機を用いて、B層を挟むフィルム外側の層にしても良い。しかし、この場合、押出機に入る原料比率が均一になるように設計が必要になる。異なる原料を混合する際、押出機に入る直前のホッパーに攪拌機を設置して原料を混合する必要が有る。また攪拌された原料が押出機に入る際に原料組成にズレが生じないように、ホッパーから押出機の間の配管は、まっすぐな配管にする必要が有る。更に、押出機での熔融樹脂の温度は、B層と合流するフィードブロック前で、2つのA層の樹脂圧力の差が $\pm 3\%$ 以下になるように調整する事が重要である。樹脂圧力が片方だけ高いと、樹脂圧力が高い方の層厚みが高くなったり、また無延伸フィルムの幅方向の層厚み比率で、片側は中央部が高くなり、また、もう1方は端部の層厚み比率が高くなったりと不具合が生じる。A層の2台の押出機の吐出が同じで、かつ、フィードブロックの配管径や体積が同じならば、2台の押出機での樹脂温度の差は、 $\pm 1^{\circ}\text{C}$ 以下にする事で、樹脂圧力の差が $\pm 3\%$ 以下にする事が可能で有る。

[0064] 次に、押出機から熔融樹脂を冷却ロールで固化して未延伸フィルムをつくるのが一般的である。しかし、本発明者らはこの工程で冷却ロール面側と非冷却ロール面側において未延伸フィルム各表面の結晶化度（密度）に差異が発生し、これが熱収縮時のカール発生の要因となることを見出した。より詳細には、冷却ロールに接触しない面の冷却速度が遅くなり、非接触面の結晶化度が上がり、冷却ロールへの接触面と非接触面で結晶化度に差が生じる。この現象は、生産性を高くしようとして冷却ロールを高速で回転させると、より顕著になる。

そこで発明者らは、冷却ロールに接触した後に、非接触面に冷風をあてる事で非接触面の結晶化度を小さくし、熱収縮時のカール発生を抑制することに成功した。

冷風がフィルム幅方向全てに当たるように、広い幅の冷風を供給できる装置を用いることが好ましい。また未延伸フィルム端部はダイスから熔融樹脂が吐出する際にネックインして厚みが中央部より厚い為、端部は冷却風速が高くなるように調整することが好ましい。風速の調整には例えばパンチングプレートを用いて行い、端部は風速が高いが、中央部は幅方向の風速差が5%以下になるよう調節することがより好ましい。

また長手方向には、風速差が1 m/秒以下となるような風速差で冷風をコントロールして冷却する事が好ましい。長手方向の風速に1 m/秒よりバラツキが大きいと、未延伸フィルムで風速の強弱により厚み差が生じる。その厚み差により、長手方向の厚みムラの原因となり、各表面の結晶化度に差異が発生する。

また冷風の温度は、冷却ロールの温度より3～15℃低い温度に設定することが好ましい。冷却ロールより冷風の方が熱伝達係数は低いので、冷却ロールの温度より低くすることが好ましい。また、冷風の温度が冷却ロールの温度より16℃以上低いと、冷却ロールに結露が生じて好ましくない。

また冷風の風速は、冷却固化の速度にもよるが、4 m/秒以上25 m/秒以下が好ましい。4 m/秒より風速が低いと冷却効果が低減するので好ましくない。

また25m/秒より風速が高いと、冷却効果は高まるが、熔融樹脂の冷却ロールへの着地点が異なり厚みムラや各表面の結晶化度に差異が発生する原因となるので好ましくない。

[0065] 次に未延伸フィルムを少なくとも1方向に延伸する。前述のように、フィルムの幅方向への1軸延伸が好ましい。未延伸フィルムを延伸するに際してまず、予備加熱を行う。予備加熱の温度は未延伸フィルムの $T_g + 10^\circ\text{C} \sim T_g + 30^\circ\text{C}$ の範囲内とする。次いで延伸を行う。延伸倍率は、未延伸フィルムに対して3.4倍以上7.0倍以下、好ましくは3.6倍以上6.5倍以下とする。延伸温度は、 $T_g - 5^\circ\text{C} \sim T_g + 15^\circ\text{C}$ の範囲内の所定温度とする。

予備加熱温度や延伸温度が低ければ低いほど延伸時の応力が高くなり、空洞を大きくつくることができ見掛け密度を下げるのが可能である。また延伸倍率に関しても同様で、延伸倍率が高ければ高いほど延伸時の応力が高くなり、空洞を大きくつくることができ見掛け密度を下げるのが可能である。しかし、あまりに延伸時の応力が高いと破断が生じて生産性が悪くなる。したがって見掛け密度を下げる条件と生産性を両立するには、上記の範囲が最適である。

[0066] 次に、フィルムの熱固定を行うことが好ましい。熱固定温度は $T_g + 5^\circ\text{C} \sim T_g + 50^\circ\text{C}$ の範囲内とする。また、フィルムの延伸方向に緊張させた状態で熱固定を行ってもよい。その際の緊張率は6%以下であることが望ましい。

また、熱固定温度が $T_g + 50^\circ\text{C}$ より高いとフィルム幅方向の収縮率が小さくなり、空洞が潰れて見掛け密度が高くなる悪さがある。

[0067] フィルムの熱収縮応力制御などの観点からは、延伸の段階数は多い方が好ましいが、あまり段階数が多過ぎる場合、工業生産における延伸設備の設計が困難となるため、6段階以下、好ましくは4段階以下とすることが望ましい。

[0068] 本発明の包装体は、前記の空洞含有熱収縮性ポリエステル系フィルムを基

材とするミシン目が設けられたラベルを少なくとも外周の一部に被覆して熱収縮させてなるものであり、包装体の対象物としては、飲料用のペットボトルをはじめ、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（以下、これらを総称して包装対象物という）。なお、通常、それらの包装対象物に、空洞含有熱収縮性ポリエステル系フィルムを基材とす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2～15%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。

[0069] ラベルを作成する方法としては、長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状とする。接着用の有機溶剤としては、1,3-ジオキソランあるいはテトラヒドロフラン等の環状エーテル類が好ましい。この他、ベンゼン、トルエン、キシレン、トリメチルベンゼン等の芳香族炭化水素、塩化メチレン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素やフェノール等のフェノール類あるいはこれらの混合物が使用できる。

実施例

[0070] 次に実施例及び比較例を用いて、本発明を具体的に説明するが、本発明は、かかる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。

[0071] 本発明において用いた評価方法は下記の通りである。

[0072] [主収縮方向の熱収縮率]

フィルムを10cm×10cmの正方形に裁断し、温水温度90℃±0.5℃の温水中において、無荷重状態で10秒間処理して熱収縮させた後、フィルムの横方向（主収縮方向）の寸法を測定し、下記（1）式に従い熱収縮

率を求めた。

熱収縮率 = $\left(\frac{\text{収縮前の長さ} - \text{収縮後の長さ}}{\text{収縮前の長さ}} \right) \times 100$ (%) (1)

[0073] [全光線透過率]

日本電色工業（株）製 NDH-1001DP にて全光線透過率を求めた。

[0074] [グロス]

JIS K8741 に準じて、グロスメーター「VG2000」（日本電色工業株式会社製）を用いて 60 度の角度で測定した。

[0075] [フィルム外側層の厚み、厚み差]

フィルム断面をカットした後、走査型電子顕微鏡「JSM-6510A 型」（日本電子株式会社製）を用いて各層の厚みを測定した。そして各々の層の厚み差を求めた。

[0076] [密度差]

フィルム外側層のみカミソリ刃で削り取りサンプリングを行った。サンプリングしたフィルムを管中に連続的な密度勾配を有する液体（硝酸カルシウム水溶液）が入った密度勾配管を用いて、試料をその液体中に 24 時間入れた後に、液体中で静止した平衡位置から、その試料の密度を読み取った。外側層の各々の密度を求め、その差を密度差とした。

[0077] [非晶成分含有量の差]

フィルム外側層のみカミソリ刃で削り取りサンプリングを行った。サンプリングしたフィルム約 5 mg を重クロロホルムとトリフルオロ酢酸の混合溶液（体積比 9 / 1）0.7 ml に溶解し、¹H-NMR（varian 製、UNITY 50）を使用して求めた。外側層の各々の非晶成分の含有量（モル数）を求め、その差を非晶成分の含有量（モル数）の差とした。なお、本願実施例においてはいずれも、非晶成分含有量としてネオペンチルグリコール含有量を求めた。

[0078] [熱収縮応力]

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

[0079] [フィルムの見掛け比重]

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

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

・ ・ 式（2）

[0080] [溶剤接着強度]

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

[0081] [収縮仕上り性]

熱収縮性フィルムに、あらかじめ東洋インキ製造（株）の草・金色のインキで2色印刷した。そして、印刷したフィルムの両端部をジオキソランで接

着することにより、円筒状のラベル（熱収縮性フィルムの主収縮方向を周方向としたラベル）を作成した。しかる後、F u j i A s t e c I n c 製スチームトンネル（型式：S H - 1 5 0 0 - L）を用い、通過時間10秒、ゾーン温度90℃で、500mlのペットボトル（胴直径70mm、ネック部の最小径25mm）を用いてテストした（測定数=20）。

なお、装着の際には、ネック部においては、直径30mmの部分がラベルの一方の端になるように調整した。

評価は目視で行い、基準は下記の通りとした。

○：シワ、飛び上り、収縮不足の何れも未発生

×：シワ、飛び上り、又は収縮不足が発生

[0082] [ラベルでの収縮歪み]

収縮後の仕上がり性の評価として、装着されたラベル上部の360度方向の歪みをゲージを使用して測定を行い、歪みの最大値を求めた。その時、基準を以下とした。

○：最大歪み 1.5mm未満。

×：最大歪み 1.5mm以上。

[0083] [カール]

収縮後のカールの評価として、装着されたラベル上部（ネック部）で、360度方向でカールをゲージを使用して測定を行った。その時、基準を以下とした。

○：最大カール 0.5mm未満。かつ カール無。

×：最大カール 0.5mm以上。

[0084] [ラベル密着性]

上記した収縮仕上がり性の測定条件と同一の条件でラベルを装着した。そして、装着したラベルとペットボトルとを軽くねじった時に、ラベルが動かなければ○、すり抜けたり、ラベルとボトルがずれたりした場合には×とした。

[0085] 実施例に用いたポリエステルは以下の通りである。

ポリエステルa：ポリエチレンテレフタレート(極限粘度0.75 dl/g)

ポリエステルb：ネオペンチルグリコール30モル%とジエチレングリコール10モル%

とエチレングリコール60モル%とテレフタル酸とからなるポリエステル(極限粘度0.78 dl/g)

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

ステル原料(日本ピグメント株式会社製 製品名：ET550)

ポリエステルd：ポリブチレンテレフタレート(極限粘度1.3 dl/g)

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

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

[0086] [表1]

	ジカルボン酸成分 (モル%)	多価アルコール成分 (モル%)				酸化チタン (質量%)
	DMT	EG	NPG	DEG	BD	
ポリエステルa	100	100	—	—	—	—
ポリエステルb	100	60	30	10	—	—
ポリエステルc	ポリエステルa: 50質量%					50
ポリエステルd	100	—	—	—	100	—
	製品名					
原料e	TOPAS(登録商標)6017					
原料f	G797N					

なお、表中の略号は以下の通りである。

DMT：ジメチルテレフタレート

EG：エチレングリコール

NPG：ネオペンチルグリコール

DEG：ジエチレングリコール

BD：1,4-ブタンジオール

[0087]

[表2]

	樹脂組成				非晶質成分		冷却工程		未延伸フィルム 層構成厚み比率	延伸工程		
	A層	B層	C層	D層	モル%	未接触面の冷却	冷却速度の温度(m/min)	予備加熱温度(℃)		延伸温度(℃)	延伸速度	熱固定温度(℃)
実施例1	a/b/d=5/75/20 a/b/d=5/75/20	b/c/e=85/15/20 b/c/e=85/15/20	a/b/d=5/75/20 a/b/d=5/75/20		21	有	80	80	A/B/C=2/6/2	75	5.5	76
実施例2	a/b/d=5/75/20 a/b/d=5/75/20	b/c/e=85/15/20 b/c/e=85/15/20	a/b/d=5/75/20 a/b/d=5/75/20		21	有	80	80	A/B/C=2/6/2	75	5.5	76
実施例3	a/b/d=5/75/20 a/b/d=5/75/20	b/c/e=85/15/20 b/c/e=85/15/20	a/b/d=5/75/20 a/b/d=5/75/20		21	有	80	80	A/B/C=3/4/3	75	5.5	76
実施例4	a/b=5/95 a/b/d=5/75/20	b/c/e=80/10/10 b/c/e=85/15/20	a/b=5/95 a/b/d=5/75/20		26.3	有	80	83	A/B/C=2/6/2	78	5.5	76
実施例5	a/b/d=5/75/20 a/b/d=5/75/20	b/c/e=85/15/20 b/c/e=85/15/20	a/b/d=5/75/20 a/b/d=5/75/20		19.5	有	80	80	A/B/C=2/6/2	75	5.5	76
比較例1	a/b/d=5/75/20 a/b/d=5/75/20	b/c/e=85/15/20 b/c/e=85/15/20	a/b/d=5/75/20 a/b/d=5/75/20		21	無	80	80	A/B/C=2/6/2	75	5.5	76
比較例2	a/b/d=5/75/20 a/b/d=5/75/20	b/c/e=85/15/20 b/c/e=85/15/20	a/b/d=5/75/20 a/b/d=5/75/20		21	有	80	80	A/B/C=3/5/0.5	75	5.5	76
比較例3	a/b/d=5/75/20 a/b/d=5/75/20	b/c/e=85/15/20 b/c/e=85/15/20	a/b/d=5/75/20 a/b/d=5/75/20		21	有	80	80	A/B/C=1.5/6/2.5	75	5.5	76
比較例4	a/b/d=5/75/20 a/b/d=5/75/20	b/c/e=85/15/20 b/c/e=85/15/20	a/b/d=5/75/20 a/b/d=5/75/20		21	有	80	80	A/B/C=2/6/2	75	5.5	76

[0088]

[表3]

	空層含有熱収縮性フィルムの特性																						
	全光線透過率 (%)	溶剤接着強度 (N/15mm)	幅方向収縮応力 (MPa)	収縮仕上り性	収縮度み	カール	ヤング率	グロス (%)				非発泡層の厚み (μm)				非発泡層の密度 (g/cm ³)				非発泡層の非晶成分 (mol%)	見掛け比重 (g/cm ³)		
								A層	C層	A層	C層	差	A層	C層	差	A層	C層	差	A層			C層	差
実施例1	18	6.6	5.5	○	○	○	7.3	7.4	0.1	1.306	1.307	0.001	22.6	22.4	0.2	22.4	0.2	1.05					
実施例2	19	6.5	5.6	○	○	○	7.3	7.5	0.2	1.306	1.307	0.001	22.5	22.4	0.2	22.4	0.2	1.07					
実施例3	23	6.8	7	○	○	○	11.1	10.9	0.2	1.306	1.308	0.002	22.4	22.3	0.1	22.3	0.1	1.1					
実施例4	29	9.5	8.2	○	○	○	7.5	7.3	0.2	1.303	1.304	0.001	28.4	28.6	0.2	28.6	0.2	1.05					
実施例5	16	6.9	4	○	○	○	7.4	7.3	0.1	1.306	1.307	0.001	22.5	22.7	0.2	22.7	0.2	0.95					
比較例1	18	6.3	5.8	○	○	○	7.5	7.3	0.2	1.305	1.311	0.006	22.5	22.3	0.2	22.3	0.2	1.05					
比較例2	15	4.8	3.1	○	○	○	1.8	1.8	0	1.306	1.307	0.001	22.6	22.6	0	22.6	0	0.92					
比較例3	18	6	5.6	○	○	○	5.5	9	3.5	1.306	1.307	0.001	22.4	22.5	0.1	22.5	0.1	1.05					
比較例4	18	6.9	5.3	○	○	○	7.4	7.3	0.1	1.306	1.308	0.002	22.6	21.3	1.3	21.3	1.3	1.05					

[0089] (実施例1)

A層としてポリエステルaを5重量%、ポリエステルbを75重量%、ポリエステルcを20重量%、B層としてポリエステルbを65質量%、ポリエステルcを15質量%、原料eを20質量%、C層としてポリエステルaを5重量%、ポリエステルbを75重量%、ポリエステルcを20重量%混合した

ポリエステルを、A層とC層は、それぞれ265℃で熔融し、B層は280℃で熔融し、層厚み比率がA層／B層／C層＝20／60／20となるようにTダイから共押出し、冷却（チル）ロールで急冷して厚み200μmの未延伸多層フィルムを得た。この時の冷却ロールの温度は25℃でA層と接している。冷却ロールと相反するC層へ、マルチダクトを用いて、10℃の冷風を中央部は8m／S、端部は10m／Sで冷風を吹かせた。

[0090] 該未延伸フィルムを、フィルム温度が80℃になるまで予備加熱した後、テンターで幅（横）方向に延伸した。延伸は、75℃で5.5倍に延伸した。次いで延伸終了時のフィルム巾を保持しながら82℃で熱固定し、空洞含有熱収縮ポリエステルフィルムを得た。

[0091] 得られたフィルムの評価結果を表3に示す。収縮仕上り性の良好なフィルムを得た。

[0092] （実施例2）

B層の原料eを原料fに変更した以外は、実施例1と同様の方法で空洞含有熱収縮ポリエステルフィルムを得た。得られたフィルムの評価結果を表3に示す。収縮仕上り性の良好なフィルムを得た。

[0093] （実施例3）

押出機の吐出量を変更して層厚み比率がA層／B層／A層＝30／40／30となるようにTダイから共押出し、冷却（チル）ロールで急冷して厚み200μmの未延伸多層フィルムに変更した以外は 実施例1と同様の方法で空洞含有熱収縮ポリエステルフィルムを得た。得られたフィルムの評価結果を表3に示す。グロスと見掛け比重は高くなったが、収縮仕上り性の良好なフィルムを得た。

[0094] （実施例4）

A層としてポリエステルaを5重量%、ポリエステルbを95重量%、B層としてポリエステルbを80質量%、ポリエステルcを10質量%、原料eを10質量%、C層としてポリエステルaを5重量%、ポリエステルbを95重量%混合した以外は 実施例1と同様の方法で空洞含有熱収縮ポリエステ

ルフィルムを得た。得られたフィルムの評価結果を表3に示す。幅方向の温湯収縮率収縮率と収縮応力が高くなったが、仕上り性の良好なフィルムを得た。

[0095] (実施例5)

B層としてポリエステルbを55質量%、ポリエステルcを15質量%、原料eを30質量%混合した以外は実施例1と同様の方法で空洞含有熱収縮ポリエステルフィルムを得た。得られたフィルムの評価結果を表3に示す。グロスと見掛け比重が低くなったが、仕上り性の良好なフィルムを得た。

[0096] (比較例1)

冷却ロールと相反するC層へマルチダクトを用いて冷風を吹かせるのを中止した以外は実施例1と同様の方法で空洞含有熱収縮ポリエステルフィルムを得た。得られたフィルムの評価結果を表3に示す。A層とB層の密度差が生じ、若干カールとなり収縮歪みに劣るフィルムとなった。

[0097] (比較例2)

押出機の吐出量を変更して層厚み比率がA層/B層/A層=5/90/5となるようにTダイから共押出し、冷却(チル)ロールで急冷して厚み200 μ mの未延伸多層フィルムに変更した以外は実施例1と同様の方法で空洞含有熱収縮ポリエステルフィルムを得た。得られたフィルムの評価結果を表3に示す。A層、B層の層厚みが薄く、グロスが劣るフィルムとなった。

[0098] (比較例3)

押出機の吐出量を変更して層厚み比率がA層/B層/A層=15/60/25となるようにTダイから共押出し、冷却(チル)ロールで急冷して厚み200 μ mの未延伸多層フィルムに変更した以外は実施例1と同様の方法で空洞含有熱収縮ポリエステルフィルムを得た。得られたフィルムの評価結果を表3に示す。A層、C層の層厚みが異なり、収縮後にカールが発生して収縮仕上り性が劣るフィルムとなった。

[0099] (比較例4)

C層としてポリエステルaを5重量%、ポリエステルbを71重量%、ポリエ

ステル c を 24 重量%混合に変更した以外は 実施例 1 と同様の方法で空洞含有熱収縮ポリエステルフィルムを得た。得られたフィルムの評価結果を表 3 に示す。A 層、C 層の非晶モル%が異なる（A 層 22.5 mol%、C 層 21.3 mol%）。A 層と C 層の非晶成分のモル数が 1.2 mol% 異なり、収縮後に若干カールが発生して収縮仕上り性が劣るフィルムとなった。

産業上の利用可能性

[0100] 本発明の空洞含有熱収縮性ポリエステル系フィルムは高品質で実用性が高く、高速で生産しても綺麗な収縮仕上り性を得る事が可能で、特に収縮ラベル用として好適である。

請求の範囲

- [請求項1] 空洞を含有するポリエステル系樹脂層を少なくとも1層有すると共に、該空洞含有層を挟む少なくとも2層を有する3層以上の構成から成る空洞含有熱収縮性ポリエステル系フィルムであって、下記要件（1）～（7）を満たすことを特徴とする空洞含有熱収縮性熱収縮性ポリエステル系フィルム。
- （1）処理温度90℃・処理時間10秒の温水処理による主収縮方向の熱収縮率が30%以上85%以下であること
- （2）60度の角度で測定したフィルムの両面のグロスが40%以上150%以下
- （3）フィルムの両最外層の厚み差が2 μm 以下
- （4）フィルムの両最外層の厚みは、共に3 μm 以上12 μm 以下
- （5）フィルムの両最外層の密度差が0.005 g/cm^3 以下
- （6）フィルムの両最外層の非晶成分のモル数の差が1mol%以下
- （7）光線透過率が40%以下
- [請求項2] 90℃熱風中における熱収縮応力の最大値が9MPa以下であることを特徴とする請求項1に記載の空洞含有熱収縮性ポリエステル系フィルム。
- [請求項3] 酸化チタンを含有する層を少なくとも1層有することを特徴とする請求項1～2のいずれかに記載の空洞含有熱収縮性ポリエステル系フィルム。
- [請求項4] 溶剤接着強度が、2N/15mm幅以上10N/15mm幅以下であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の空洞含有熱収縮性ポリエステル系フィルム。
- [請求項5] 請求項1～4のいずれかに記載の空洞含有熱収縮性ポリエステル系フィルムを用いた熱収縮性ラベル。
- [請求項6] 請求項5に記載の熱収縮性ラベルが、包装対象物の少なくとも外周の一部に被覆されている包装体。

[請求項7] 溶融樹脂から未延伸フィルムを作る工程で、両最外層共に積極的に冷却し、両外側層の密度差を小さくする事を特徴とする請求項1～4に記載の空洞含有熱収縮性ポリエステル系フィルムの製造方法。

[請求項8] 溶融樹脂から未延伸フィルムを作る工程で、両最外層共に積極的に冷却する方法として、片側の層は冷却ロールにより冷却し、反対側の層は長手方向の風速差が1 m／秒以下の風速差となるように調整された装置を用いて、冷却風をあてる事で冷却する事を特徴とする請求項1～4に記載の空洞含有熱収縮性ポリエステル系フィルムの製造方法。

。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/012552

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B29C61/06(2006.01)i, B29C55/06(2006.01)i, B32B27/36(2006.01)i, B65D23/08(2006.01)i, C08J9/00(2006.01)i, B29K67/00(2006.01)n, B29K105/04(2006.01)n, B29L7/00(2006.01)n, B29L9/00(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, B29C55/06, B32B27/36, B65D23/08, C08J9/00, B29K67/00, B29K105/04, B29L7/00, B29L9/00

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	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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	WO 2010/143737 A1 (Toyobo Co., Ltd.), 16 December 2010 (16.12.2010), claims & JP 5625912 B2 & US 2012/0100363 A1 claims & EP 2441582 A1 & CN 102481771 A & KR 10-2012-0036951 A & TW 201043445 A & ES 2523440 T	1-8
A	JP 2010-047006 A (Toyobo Co., Ltd.), 04 March 2010 (04.03.2010), claims (Family: none)	1-8

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
15 May 2017 (15.05.17)

Date of mailing of the international search report
23 May 2017 (23.05.17)

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

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/012552

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2005-112906 A (Nakamoto Packs Co., Ltd.), 28 April 2005 (28.04.2005), paragraphs [0031], [0040] (Family: none)	1-8

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, B29C55/06(2006.01)i, B32B27/36(2006.01)i, B65D23/08(2006.01)i, C08J9/00(2006.01)i, B29K67/00(2006.01)n, B29K105/04(2006.01)n, B29L7/00(2006.01)n, B29L9/00(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, B29C55/06, B32B27/36, B65D23/08, C08J9/00, B29K67/00, B29K105/04, B29L7/00, B29L9/00			
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 1971-2017年 日本国実用新案登録公報 1996-2017年 日本国登録実用新案公報 1994-2017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	WO 2010/143737 A1（東洋紡績株式会社）2010.12.16, 特許請求の範囲 & JP 5625912 B2 & US 2012/0100363 A1, Claims & EP 2441582 A1 & CN 102481771 A & KR 10-2012-0036951 A & TW 201043445 A & ES 2523440 T	1-8	
A	JP 2010-047006 A（東洋紡績株式会社）2010.03.04, 特許請求の範囲（ファミリーなし）	1-8	
☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献			
国際調査を完了した日 15.05.2017		国際調査報告の発送日 23.05.2017	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ISA/J P） 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官（権限のある職員） 内藤 康彰	4 R 4864
		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	JP 2005-112906 A (中本パックス株式会社) 2005. 04. 28, 段落【0 0 3 1】、【0 0 4 0】 (ファミリーなし)	1-8