(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)特許出願公開番号
特開2005-335111
(P2005-335111A)
(43)公開日　平成17年12月8日(2005.12.8)

| (51)Int.Cl.[7] | F I | | テーマコード（参考） |
|---|---|---|---|
| B29C 61/06 | B29C 61/06 | | 4F071 |
| C08J 5/18 | C08J 5/18 | CFD | 4F210 |
| // B29K 67:00 | B29K 67:00 | | |
| B29L 7:00 | B29L 7:00 | | |
| C08L 67:00 | C08L 67:00 | | |

審査請求 未請求　請求項の数 4　OL　（全 17 頁）

(21)出願番号　特願2004-154366 (P2004-154366)
(22)出願日　平成16年5月25日 (2004.5.25)

(71)出願人　000003160
東洋紡績株式会社
大阪府大阪市北区堂島浜２丁目２番８号
(72)発明者　遠藤　卓郎
愛知県犬山市大字木津字前畑３４４番地
東洋紡績株式会社犬山工場内
(72)発明者　橋本　正敏
愛知県犬山市大字木津字前畑３４４番地
東洋紡績株式会社犬山工場内
(72)発明者　多保田　規
愛知県犬山市大字木津字前畑３４４番地
東洋紡績株式会社犬山工場内
(72)発明者　小田　尚伸
愛知県犬山市大字木津字前畑３４４番地
東洋紡績株式会社犬山工場内
最終頁に続く

(54)【発明の名称】熱収縮性ポリエステル系フィルム

(57)【要約】
【課題】　低温から高温まで幅広い温度域で、優れた収縮特性および収縮仕上がり性を有すると共に溶剤接着性に優れ、さらに長期間フィルムを保存した場合でも、収縮白化の発生が極めて少なく、優れた耐破れ性を有するラベル用途に好適な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】　本発明の１０ｃｍ×１０ｃｍの正方形状に切り出した試料を７０℃の温水中に１０秒間浸漬後の最大収縮方向の熱収縮率が３０～５０％であり、９８℃の温水中に１０秒間浸漬後の最大収縮方向と直交する方向の熱収縮率が０～１５％であり、温度３０℃、相対湿度８５％の環境下で熱収縮性ポリエステル系フィルムを４週間保存し、この保存後のフィルムを所定条件で熱収縮させた後のフィルムのヘーズと、収縮処理前のフィルムのヘーズとの差が５％以下であり、破断伸度５％以下で破断した試験片数が、全試験片数（２０個）の１０％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。
【選択図】　なし

【特許請求の範囲】
【請求項１】
熱収縮性ポリエステル系フィルムにおいて、１０ｃｍ×１０ｃｍの正方形状に切り出した試料を７０℃の温水中に１０秒間浸漬して引き上げ、次いで２５℃の水中に１０秒間浸漬して引き上げたときの最大収縮方向の熱収縮率が３０～５０％であり、また、９８℃の温水中に１０秒間浸漬して引き上げ、次いで２５℃の水中に１０秒間浸漬して引き上げたときの最大収縮方向と直交した方向の熱収縮率が０～１５％であり、温度３０℃、相対湿度８５％の環境下で熱収縮性ポリエステル系フィルムを４週間保存し、この保存後のフィルムを所定条件で熱収縮させた後のフィルムのヘーズと、収縮処理前のフィルムのヘーズとの差が５％以下であり、フィルムの最大収縮方向と直交する方向での引張試験を、チャック間距離２０ｍｍ、試験片幅１５ｍｍ、温度２３℃、引張速度２００ｍｍ／分の条件で行ったとき、破断伸度５％以下で破断した試験片数が、全試験片数の１０％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】
請求項１記載の熱収縮性ポリエステル系フィルムであって、非塩素系有機溶剤で接着可能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３】
熱収縮性ポリエステル系フィルムであって、前記ポリエステルがε－カプロラクトン成分を１～３０モル％含むポリエステルエラストマーを含有し、かつ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成分が１モル％以上含まれてい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４】
請求項３記載の熱収縮性ポリエステル系フィルムであって、多価アルコール成分にブタンジオールを含有することを特徴とする熱収縮性ポリエステル系フィルム。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は熱収縮性ポリエステル系フィルムに関し、さらに詳しくは、収縮によるシワ、収縮斑、歪み、飛び上がり等の不良の発生が極めて少なく、経時させたフィルムの収縮後の収縮白化が少なく、印刷工程や加工工程での破断トラブルの少ないボトル容器（例えば牛乳瓶）等のキャップシール用チューブ状ラベル（以下単にキャップシール用ラベルという）に好適に用いられる熱収縮性ポリエステル系フィルムに関するものである。
【背景技術】
【０００２】
近年、飲料類、食料品等のボトル等の容器類について、その栓または蓋にキャップシールと呼ばれるシールが施されている。キャップシールは、装飾性を付与する目的だけでなく、栓または蓋が未開封であることの証明となることから毒物等の混入を未然に防止する目的のために施される。
【０００３】
キャップシール用ラベルは、通常のラベルと同様にポリ塩化ビニル、ポリスチレン等からなる熱収縮性フィルムが主として用いられてきたが、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を抱えている。また、熱収縮性塩化ビニル系樹脂フィルムをＰＥＴ容器等の収縮ラベルとして用いると、容器をリサイクル利用する際に、ラベルと容器を分離しなければならないという問題がある。
【０００４】
一方、ポリスチレン系フィルムは、収縮後の仕上がり外観性が良好な点は評価できるが、耐溶剤性に劣るため、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。また、最近ホット用飲料ＰＥＴボトルラベルで熱収縮性フィルムが使用されているが、ホットウォーマー等加温設備で保管された場合、熱収縮性ポリスチレン系フィルムは、高温とな

った熱線等に接触すると瞬時に収縮ラベルが溶けてしまうという問題がある。さらに、ポリスチレン系樹脂は、高温で焼却する必要がある上に、焼却時に多量の黒煙と異臭が発生するという問題がある。

【０００５】

これらの問題のない（耐溶剤性、耐熱性、環境適性に優れる）ポリエステル系フィルムは、ポリ塩化ビニル系フィルムや、ポリスチレン系フィルムに代わる収縮ラベルとして非常に期待されており、ＰＥＴ容器の使用量増大に伴って、使用量も増加傾向にある。

【０００６】

しかし、従来の熱収縮性ポリエステル系フィルムも、その収縮特性においてはさらなる改良が求められていた。特に、熱収縮性ポリスチレン系フィルムと比較すると、収縮時に収縮斑やシワが発生して、収縮前に印刷した文字や図柄が、ＰＥＴボトル、ポリエチレンボトル、ガラス瓶等の容器に被覆装着する際に、収縮後に歪むことがあり、この歪みを可及的に小さくしたいというユーザーサイドの要望があった。

また、ポリエステル系フィルムは低温での収縮性に劣ることがあり、必要とする収縮量を得るために、高温で収縮させねばならず、ボトル本体の変形や白化が生じることがあった。

【０００７】

ところで、熱収縮性フィルムを実際の容器の被覆加工に用いる際には、必要に応じて印刷工程を施した後、ラベル（筒状ラベル）、チューブ等の形態に加工して、これらの加工フィルムを容器に装着し、スチームを吹きつけて熱収縮させるタイプの収縮トンネル（スチームトンネル）や、熱風を吹きつけて熱収縮させるタイプの収縮トンネル（熱風トンネル）の内部を、ベルトコンベアー等にのせて通過させ、熱収縮させて容器に密着装着させている。

【０００８】

熱収縮性ポリエステル系フィルムは、熱収縮の際に温度斑が生じやすい熱風トンネルを使用するとポリエステル系フィルムでは、収縮白化、収縮斑、シワ、歪み等が発生し易い。

【０００９】

また、スチームトンネルは熱風トンネルよりも伝熱効率が良く、より均一に加熱収縮させることが可能であり、熱風トンネルに比べると良好な収縮仕上がり外観を得ることができるが、従来の熱収縮性ポリエステル系フィルムは、ポリ塩化ビニル系フィルムや、ポリスチレン系フィルムに比べると、スチームトンネルを通過させた後の収縮仕上がり性があまり良くないという問題があった。

【００１０】

さらにまた、３０℃以上の高温環境下で保存した場合に、収縮白化が起き易く、製品外観上問題となっていた。

【００１１】

さらにまた、収縮率を確保するために延伸度合いを高めると、収縮方向に直交する方向でフィルムが破断し易くなって、印刷工程やラベル加工工程、あるいは収縮後のフィルムの破断トラブルが起こることがある。この破断トラブルは、３０℃以上の比較的高温雰囲気下で長期間保管した場合に起こり易く、この破断トラブルについても改善が嘱望されていた。

【００１２】

これまでに、収縮白化、収縮斑、シワ、歪み等の発生を抑制し、低温での仕上がり性向上を目的とした熱収縮性ポリエステルフィルムが開示されている（例えば、特許文献１参照。）。

【特許文献１】特開２００２－２７５２８８号公報

【００１３】

しかしながら、この熱収縮性ポリエステルフィルムにおいても耐破れ性および収縮白化の改良効果は見られなかった。

【発明の開示】
【発明が解決しようとする課題】
【００１４】
本発明は、上記のような従来の熱収縮性ポリエステル系フィルムの問題点を解決して、低温から高温まで幅広い温度域で、優れた収縮特性および収縮仕上がり性を有すると共に溶剤接着性に優れ、さらに長期間フィルムを保存した場合でも、収縮白化の発生が極めて少なく、優れた耐破れ性を有するラベル用途に好適な熱収縮性ポリエステル系フィルムを提供することを課題とするものである。
【課題を解決するための手段】
【００１５】
本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムは、１０ｃｍ×１０ｃｍの正方形状に切り出した試料を７０℃の温水中に１０秒間浸漬して引き上げ、次いで２５℃の水中に１０秒間浸漬して引き上げたときの最大収縮方向の熱収縮率が３０～５０％であり、温度３０℃、相対湿度８５％の環境下で熱収縮性ポリエステル系フィルムを４週間保存し、この保存後のフィルムを所定条件で熱収縮させた後のフィルムのヘーズと、収縮処理前のフィルムのヘーズとの差が５％以下であり、フィルムの最大収縮方向と直交する方向での引張試験を、チャック間距離２０ｍｍ、試験片幅１５ｍｍ、温度２３℃、引張速度２００ｍｍ／分の条件で行ったとき、破断伸度５％以下で破断した試験片数が、全試験片数（２０個）の１０％以下であるところに要旨を有する。
【００１６】
本発明のフィルムは収縮白化を起こし難いことから、収縮後のヘーズと収縮前のヘーズの差を５％以下と定めたものである。
【００１７】
ここで、ヘーズ測定は以下のように行う。まず、温度３０℃、相対湿度８５％の環境下で熱収縮性ポリエステル系フィルムを４週間保存する。次いで、このフィルムを用い、溶剤接着法、もしくは、ヒートシール法にてフィルムの最大収縮方向が円周方向となるようにチューブ状ラベルを作成し、このラベルを温度４０℃に調整したガラス瓶に被せて、１５０℃（風速１０ｍ／秒）の熱風を１３秒当てて熱収縮させる。この熱収縮後のラベル（ラベルサンプル数１０）からそれぞれフィルム試料を切り出す。これらのフィルム試料について、ＪＩＳ　Ｋ　７１３６に準拠して測定し平均値を求める。ヘーズ差は、この方法での平均値から、製造直後の熱収縮性ポリエステルフィルムより切り出した試料について、ＪＩＳ　Ｋ　７１３６に準拠して測定したサンプル数１０の平均値を引いた数値である。
【００１８】
また、前記「最大収縮方向」とは、試料の最も多く収縮した方向を意味し、最大収縮方向の熱収縮率は、正方形の試料の縦方向または横方向の収縮率で決められる。すなわち最大収縮方向の熱収縮率（％）は、１０ｃｍ×１０ｃｍの試料を９５℃±０．５℃の水中に無荷重状態で１０秒間浸漬した後、フィルムの縦および横方向の長さを測定することにより、下記式により求めることができる。
熱収縮率＝１００×（収縮前の長さ－収縮後の長さ）÷（収縮前の長さ）
【００１９】
この場合において、非塩素系溶剤で接着可能であることが好適である。
ここでいう、「非塩素系溶剤で接着」とは以下の評価で○である場合を意味する。
１，３－ジオキソランおよびテトラヒドロフラン（ＴＨＦ）を用いてフィルムをチューブ状に接合加工し、温度２３℃、相対湿度６５％の環境下に２４時間放置した後、該チューブ状態を加工時の流れ方向と直行方向に１５ｍｍ幅に切断してサンプルを取り、接合部分を上記方向について、ＪＩＳ　Ｋ　６８５４に準じ、Ｔ型剥離試験を行う。
試験片数は２０とし、試験片長さ６０ｍｍ、チャック間２０ｍｍ、試験片幅１５ｍｍ、温度２３℃、引張速度２００ｍｍ／分の条件で行った。
溶剤接着性を以下の基準に基づいて評価した。

剥離接着強度３Ｎ／１５ｍｍ以上：○
剥離接着強度１Ｎ／１５ｍｍ以上：△
剥離接着強度１Ｎ／１５ｍｍ未満：×

【００２０】

第２の本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムは、ポリエステルがε－カプロラクトン成分を１～３０モル％含むポリエステルエラストマーを含有し、かつ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成分が１モル％以上含まれていることを特徴とする。

これらの多価アルコール成分の使用により、収縮白化、収縮斑、シワ、歪み、タテヒケ等の発生が一層低減し、特に熱風トンネルでの収縮白化の抑制に有効である。さらに、特に低温域での収縮仕上がり外観が美麗となる。

【００２１】

この場合において、前記ポリエステルが多価アルコール成分にブタンジオールを含有することが好適である。

このとき、非塩素系溶剤での接着力が向上し好ましい。

【発明の効果】

【００２２】

本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムは、収縮後の収縮白化や収縮斑、シワ、タテヒケ等の不良の発生が極めて少なく、また、溶剤接着性にも優れることで、収縮ラベル、キャップシール、収縮包装等の用途に好適に用いることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【００２３】

本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムは、１０ｃｍ×１０ｃｍの正方形状に切り出した試料を７０℃の温水中に１０秒間浸漬して引き上げ、次いで２５℃の水中に１０秒間浸漬して引き上げたときの最大収縮方向の熱収縮率が３０～５０％でなければならない。フィルムの熱収縮率が３０％未満であると、フィルムの熱収縮力が不足して、容器等に被覆収縮させたときに、容器に密着せず外観不良が発生するため好ましくない。しかし、熱収縮率が５０％を超えるとラベルの飛び上がりが発生するため好ましくない。熱収縮率のより好ましい下限は３５％であり、より好ましい上限は４５％である。

【００２４】

本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムは、１０ｃｍ×１０ｃｍの正方形状に切り出した試料を９８℃の温水中に１０秒間浸漬して引き上げ、次いで２５℃の水中に１０秒間浸漬して引き上げたときの最大収縮方向と直交した方向の熱収縮率が０～１５％でなければならない。フィルムの熱収縮率が０％未満であると、最大収縮方向と直交した方向の強度と仕上がり性のバランスがとれないため好ましく無い。しかし、熱収縮率が１５％を超えるとラベルの飛び上がり等の発生により、仕上がり性が劣るため好ましくない。熱収縮率のより好ましい下限は３％であり、より好ましい上限は１３％である。

【００２５】

また、本発明では、収縮白化を起こし難い熱収縮性ポリエステル系フィルムを提供するものであり、その目安として、温度３０℃、相対湿度８５％の環境下で熱収縮性ポリエステル系フィルムを４週間保存し、この保存後のフィルムを所定条件で熱収縮させた後のフィルムのヘーズと、収縮処理前のフィルムのヘーズとの差が５％以下であることを要件とした。このヘーズ差が５％を越えるものは、透明ガラス瓶に被覆装着されたフィルムの透明性が損なわれ、目視判定で白化と認識されるレベルである。ヘーズ差は小さければ小さいほど好ましく、より好ましいヘーズ差は３％以下、さらに好ましくは１％以下である。

【００２６】

なお、熱収縮の前に、温度３０℃、相対湿度８５％の環境下で熱収縮性ポリエステル系フィルムを４週間保存するのは、このような環境で保存すると、熱収縮性フィルムが白化を起こし易くなることが見出されたためである。

【００２７】

白化現象のメカニズムは明白なものとなっていないが、熱風トンネルで熱収縮させた場合や、上記のように３０℃以上の雰囲気下で長期間保管した後で熱収縮させた場合に、収縮白化現象が起こり易いことがわかっている。また、熱収縮の際に、フィルム内面側（容器に接触する面）と外面（容器に接触しない面）とで温度差が発生して収縮斑となり、斑部分のフィルム表面が荒れて白化として目視で認識される。すなわち、容器と接触する面のフィルムの動きが拘束されるのに対し、外面側が熱が伝わり易く、しかも容器に接触しない分、動きが拘束されないため、フィルムの内面側と外面側とで収縮が不均一となって、この不均一さが極端になると白化してしまうのである。この収縮白化現象は、ポリエステルの分子鎖が部分的に結晶化して、結晶部分の光の屈折率が非晶部分と異なるため、起こるのではないかと考えられる。収縮白化は収縮ラベルの一部の透明性を低下させるため好ましくない。

【００２８】

本発明において、上記方法で測定した熱収縮後のヘーズと、製造直後のヘーズとの差が５％を超えるものは、より長期保存した場合、収縮白化が発生するため、熱収縮性ポリエステル系フィルムとして良品とはいえない。従って、本発明では、ヘーズ差の上限を５％と定めた。

【００２９】

また、本発明では、非塩素系溶剤で接着可能であることが好適である。ラベルは、本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムの最大収縮方向が円周方向となるようにフィルムを筒状に丸めて端部同士を接着し、チューブ状体を作成し、これをさらに所定長さに切断することで作成される。接着用の溶剤としては、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、クロロホルムなどのハロゲン化炭化水素；フェノール等のフェノール類；テトラヒドロフラン等のフラン類；１，３－ジオキソラン等のオキソラン類等の有機溶剤が用いられるが、塩素原子等のハロゲンに起因する有毒物質の発生を考慮して、非塩素系有機溶剤で接着可能であることが好ましく、中でも、安全性の観点から、テトラヒドロフラン、１，３－ジオキソランを使用することが望ましい。

【００３０】

また、本発明は低温から高温まで幅広い温度域で、優れた収縮特性および収縮仕上がり性を有する熱収縮性ポリエステル系フィルムを提供するものであり、収縮後のラベルについて、接着部を含むラベル全体の収縮性および仕上がり性を目視で評価し、収縮仕上がり性の点数が４点以上であることを要件とした。

【００３１】

ここで、仕上がり性の評価は以下のように行う。まず、フィルムに印刷機を用い、草、青金、白の順で印刷を行う。次いで、このフィルムを用い、溶剤接着法、もしくは、ヒートシール法にてフィルムの最大収縮方向となるようにチューブ状ラベルを作成し、このラベルを温度６０℃に調整したガラス瓶に被せて、１３０℃、１６０℃、１９０℃（風速１２ｍ／秒）の熱風を１０秒当てて熱収縮させる。このラベル全体の収縮性および仕上がり性を目視で５段階評価した（測定数２００）。

基準は以下の通りである。

５：仕上がり性最良
４：仕上がり性良
３：欠点少し有り（２ヶ所以内）
２：欠点有り（３～５ヶ所）
１：欠点多い（６ヶ所以上）

として、４以上を合格レベル、４以下のものを不良とした。

なお、欠点とは、飛び上がり、シワ、収縮不足、ラベル端部折れ込み、収縮白化を総称したものを指す。

【００３２】

また、本発明では耐破れ性に優れた熱収縮性ポリエステル系フィルムを提供するもので

あり、その目安として、温度３０℃、相対湿度８５％の環境下で熱収縮性ポリエステル系フィルムを２週間保存した後、この保存後のフィルムの最大収縮方向と直交する方向についての引張試験を、複数の試験片について、チャック間距離２０ｍｍ、試験片幅１５ｍｍ、温度２３℃、引張速度２００ｍｍ／分の条件で行ったとき、破断伸度５％以下の試験片数が、全試験片数の１０％以下でなければならない。なお、引張試験の前に、温度３０℃、相対湿度８５％の環境下で熱収縮性ポリエステル系フィルムを４週間保存するのは、通常、熱収縮性フィルムは２０～２５℃で保存することから、温度３０℃という通常の保存条件よりも高温下で、かつ相対湿度８５％という高湿度下に、４週間保存することで、耐破れ性の低下を促進させるためである。また、最大収縮方向と直交する方向についての引張試験を行うのは、延伸によって収縮方向に沿ってポリエステル分子鎖が並び最大収縮方向の強度が増大するのに対し、この方向に直交する方向は、近接する分子鎖同士の絡み合い等が少なくなって強度が低下して、破れやすくなる、すなわち分子鎖の配向方向に沿って裂けやすくなるためである。

【００３３】

破断伸度５％以下の試験片数が、全試験片数の１０％以下、ということは、換言すれば、５％も伸びないうちに破断してしまうフィルムが、全試験片数の１０％（１割）以下である、という意味である。破断伸度５％以下の試験片数は少なければ少ないほど好ましい。上記条件を満足するフィルムは、高温下高湿下で保存されていても耐破れ性に優れているため、印刷やチュービング加工の際のフィルムの切断によるロスを低減することができ、また、高速加工が可能となる。

【００３４】

ここで、フィルムを最大収縮方向に直交する方向にも延伸することで、最大収縮方向に直行する方向のポリエステル分子鎖も並び強度を増大させることが可能である。しかし、あまり延伸倍率を上げると、容器装着する収縮ラベルの収縮斑や飛び上がり等の発生により、収縮仕上がり性が劣るため、好ましくない。破断数１０％以下と仕上り性４以上を確保できる１．０１～１．２倍の延伸が好ましい。

【００３５】

次に、本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムの好ましい組成を説明する。フィルムの耐破れ性、強度や耐熱性等の物理的強度に関する特性を保持するためには、ポリエステル系フィルムに結晶性ユニット（エチレンテレフタレートユニット等）が存在していることが好適であるが、結晶性ユニットのみでは熱収縮率が低く、７０℃、１０秒温水処理で４０％という高い収縮率を発現させることが難しい。また、耐溶剤性が高くなりすぎて、収縮フィルムをチューブ状に加工する際に使用する溶剤接着性を得ることが難しい。

【００３６】

該ポリエステルを構成するジカルボン酸成分としては、芳香族ジカルボン酸又はそれらのエステル形成誘導体、又は脂肪族ジカルボン酸などが利用可能である。芳香族ジカルボン酸として、例えばテレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレン－１，４－もしくは－２，６－ジカルボン酸、５－ナトリウムスルホイソフタル酸等が挙げられる。またこれらのエステル誘導体としてはジアルキルエステル、ジアリールエステル等の誘導体が挙げられる。また脂肪族ジカルボン酸としては、ダイマー酸、グルタル酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、シュウ酸、コハク酸等が挙げられる。また、ｐ－オキシ安息香酸などのオキシカルボン酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸等の多価のカルボン酸を、必要に応じて併用してもよい。

【００３７】

１，４－シクロヘキサンジメタノールは、非晶化度合いを高めて、熱収縮性を発現させる作用を有する。また、１，４－シクロヘキサンジメタノールの使用によって、収縮仕上がり性が向上し、溶剤接着性も向上する。これらの効果を充分に得るには、多価アルコール成分１００％のうち、１，４－シクロヘキサンジメタノールを１モル％以上とすることが好ましい。また、収縮白化現象も１，４－シクロヘキサンジメタノールの使用によって抑制することができ、得られるフィルムは前記したヘーズの要件を満足するものとなる。

【００３８】
前述したように、本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムでは、耐破れ性、強度、耐熱性を発揮させるために、結晶性のエチレンテレフタレートユニットをポリエステルのベースの構成成分とすることが望ましい。例えば、上記１，４－シクロヘキサンジメタノールの使用によって、ポリエステルの結晶性を下げて非晶化度合いを高め、高い熱収縮率を発現させることが好ましい。従って、１，４－シクロヘキサンジメタノールが１モル％より少ないと、エチレンテレフタレートユニットが多くなってポリエステルの結晶性が高くなるため、収縮不足や部分的結晶化による白化現象が発生する恐れがある。また、耐溶剤性が高くなりすぎて、テトラヒドロフランや１，３－ジオキソラン等の溶剤を用いてフィルムをチューブ状体に接着加工する際に、接着不良が発生することがあり好ましくない。

【００３９】
ただし、多価アルコール成分１００モル％中、１，４－シクロヘキサンジメタノールは４０モル％以下に抑制することが好ましい。４０モル％を超えて使用すると、フィルムの収縮率が必要以上に高くなりすぎて、熱収縮工程でのラベルの位置ずれや図柄の歪みが発生する恐れがある。また、フィルムの耐溶剤性が低下するため、印刷工程でインキの溶媒（酢酸エチル等）によってフィルムの白化が起きたり、フィルムの耐破れ性が低下するため好ましくない。従って３７モル％以下がより好ましく、３５モル％以下がさらに好ましい。
また、多価アルコール成分１００モル％中、１，４－シクロヘキサンジメタノールが１０％を切ると溶剤接着性や、収縮仕上り性が得られず、これらの効果を充分に得るには、多価アルコール成分１００％のうち、１，４－シクロヘキサンジメタノールを１０モル％以上とすることが好ましい。また白化現象も１，４－シクロヘキサンジメタノールの使用によって抑制することができ、得られるフィルムは前記したヘーズの要件を満足するものとなる。１，４－シクロヘキサンジメタノールの量は、１２モル％以上がより好ましく、１４モル％以上がさらに好ましい。

【００４０】
本発明で使用するポリエステルを構成する他のジオール成分としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、トリエチレングリコール、１，４－ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、１，６－ヘキサンジオール、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、２，２－ジエチル－１，３－プロパンジオール、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、ポリオキシテトラメチレングリコール、ポリエチレングリコール、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。３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。前記多価アルコール成分のうち、ネオペンチルグリコール成分などはフィルムを非晶化するために有用な成分であり、フィルムの熱収縮性を高めることができる。また、１，４－ブタンジオール成分、プロピレングリコール成分などは、フィルムのガラス転移温度を低下させ、低温でも熱収縮可能にするのに有用な成分である。
１，４－シクロヘキサンジメタノール以外の第２のアルコール成分の割合は、例えば、多価アルコール成分１００モル％中、１５～８０モル％程度、好ましくは１８～７５モル％程度である。

【００４１】
また、ポリエステル系エラストマーを使用すると非晶度合いを高めて、熱収縮特性、特に低温域での熱収縮特性が高まり好ましい。
本発明において使用されるポリエステル系エラストマー（ポリエステル系ブロック共重合体）は、高融点結晶性ポリエステルセグメント（ハードセグメント）と分子量４００以上の低融点軟重合体セグメント（ソフトセグメント）からなるポリエステル系ブロック共重合体であり、かつこれらのセグメントが、高融点結晶性ポリエステルセグメントは、その構成成分だけで高重合体を形成した場合の融点が２００℃以上であり、低融点軟重合体

セグメントは、その構成成分だけで測定した場合の融点ないし軟化点が８０℃以下であるような共重合体をいう。高融点結晶性ポリエステルセグメント（ハードセグメント）は、その構成成分だけで繊維形成性高重合体としたときに融点が２００℃以上のものである。

高融点結晶性ポリエステルセグメントは、例えば、テレフタル酸、イソフタル酸、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等の芳香族ジカルボン酸の残基と、エチレングリコール、プロピレングリコール、１，４－ブタンジオール、テトラメチレングリコール、ペンタメチレングリコール、２，２－ジメチルトリメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、デカメチレングリコール、ｐ－キシレングリコール、シクロヘキサンジメタノール等の脂肪族、芳香族、または脂環族ジオールの残基とからなるポリエステル；あるいはｐ－（β－ヒドロキシエトキシ）安息香酸、ｐ－オキシ安息香酸ピバロラクトン等のオキシ酸の残基からなるポリエステル；あるいは１，２－ビス（４，４’－ジカルボキシメチルフェノキシ）エタン、ジ（４－カルボキシフェノキシ）エタン等の芳香族エーテルジカルボン酸の残基と上記の脂肪族、芳香族、または脂環族ジオールの残基とからなるポリエーテルエステル；あるいはビス（Ｎ－パラカルボエトキシフェニル）テレフタルイミド等の芳香族アミドジカルボン酸の残基と上記の脂肪族、芳香族、または脂環族ジオールの残基とからなるポリアミドエステルなどを示すことができる。

【００４２】

さらに、上記のジカルボン酸の残基および／またはジオールの残基を２種以上使用した共重合ポリエステルなども使用することができる。　分子量４００以上の低融点軟重合体セグメント（ソフトセグメント）は、ポリエステル系ブロック共重合体中で実質的に非晶の状態を示すものであり、該セグメントの構成成分だけで測定した場合の融点ないし軟化点が８０℃以下のものである。該低融点軟重合体セグメントの分子量は、４００～８０００、好ましくは７００～５０００である。またポリエステル系エラストマー中の低融点軟重合体セグメントの割合は１～９０重量％であるのが好ましい。特に好ましい割合は５～８０重量％である。代表的な低融点軟重合体セグメントとしては、ポリエチレンオキサイドグリコール、ポリプロピレンオキサイドグリコール、ポリテトラメチレンオキサイドグリコール、エチレンオキサイドとプロピレンオキサイドとの共重合体のグリコール、エチレンオキサイドとテトラヒドロフランとの共重合体のグリコール等のポリエーテル、またはポリネオペンチルアゼレート、ポリネオペンチルアジペート、ポリネオペンチルセバケート等の脂肪族ポリエステル等があるが、ポリエステル系フィルムを構成するポリエステルとの相溶性の点から、ポリ－ε－カプロラクトン等のポリラクトンをソフトセグメントに用いたポリエステル系エラストマーが特に好ましい。

【００４３】

本発明ではポリブチレンテレフタレートと、ε－カプロラクトンの共重合ポリエステルからなるポリエステルエラストマーは非晶度合いを高めて、熱収縮特性、特に低温域での熱収縮特性を高める効果が大きく好ましい。また、ポリブチレンテレフタレートとε－カプロラクトンの共重合ポリエステルからなるポリエステルエラストマーの使用によって、収縮仕上がり性が向上する。これらの効果を充分に得るには、ポリエステル系フィルムを構成するポリエステル成分１００モル％のうち、ε－カプロラクトンを１～３０モル％とすることが好ましい。好ましくは３～２５モル％、特に好ましくは５～２０モル％含有される。ε－カプロラクトンの量は１モル％以下であると低温域での熱収縮性が得られなくなり、収縮不足や収縮仕上がり性不良を起こす恐れがある。また３０モル％以上であるとフィルムの耐破れ性、強度や耐熱性等の物理的強度が充分に得られない。

【００４４】

本発明で使用するポリエステル組成物には、さらに、熱収縮性フィルムの易滑性を向上させるために、例えば、二酸化チタン、微粒子状シリカ、カオリン、炭酸カルシウムなどの無機滑剤、また例えば、長鎖脂肪酸エステルなどの有機滑剤を含有させるのも好ましい。また、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。

【００４５】
本発明熱収縮性ポリエステル系フィルムは滑剤として無機粒子、有機塩粒子や架橋高分子粒子を添加することができる。
【００４６】
無機粒子としては、炭酸カルシウム、カオリン、タルク、炭酸マグネシウム、炭酸バリウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、リン酸リチウム、リン酸カルシウム、リン酸マグネシウム、酸化アルミニウム、酸化ケイ素、酸化チタン、酸化ジルコニウム、フッ化リオチウム等が挙げられる。
【００４７】
特に、良好なハンドリング性を得た上に更にヘーズの低いフィルムを得るためには無機粒子としては１次粒子が凝集してできた凝集体のシリカ粒子が好ましい。
【００４８】
有機塩粒子としては、蓚酸カルシウムやカルシウム、バリウム、亜鉛、マンガン、マグネシウム等のテレフタル酸塩等が挙げられる。
【００４９】
架橋高分子粒子としては、ジビニルベンゼン、スチレン、アクリル酸またはメタクリル酸のビニル系モノマーの単独又は共重合体が挙げられる。その他ポリテトラフルオロエチレン、ベンゾグアナミン樹脂、熱硬化性尿素樹脂、熱硬化性フェノール樹脂などの有機粒子を用いても良い。
【００５０】
上記滑剤の添加方法としては、フィルム原料として使用するポリエステルの重合工程中で該滑剤を分散する方法、又は重合後のポリエステルを再度溶融させて添加する方法等が挙げられる。フィルムロール中に均一に該滑剤を分散させるためには、前述のいずれかの方法でポリエステル中に滑剤を分散させたあと、滑剤を分散させたポリマーチップの形状を合わせてホッパー内での原料偏析の現象を抑止することが好ましい。ポリエステルを例にとると、重合後に溶融状態で重合装置よりストランド状で取り出され、直ちに水冷された後ストランドカッターでカットされたポリエステルのチップは底面を楕円形とする円筒状の形状となるが、楕円状底面の長径、短径及び円筒状の高さのそれぞれの平均サイズが、最も使用比率の高い原料種のチップサイズ±２０％以内の範囲である異種の原料チップをもちいることが好ましく、前記サイズが±１５％以内の範囲内であることがより好ましい。
【００５１】
また、本発明の熱収縮性フィルムロールを構成するフィルムの厚みは特に限定するものではないが、例えばラベル用収縮フィルムとして１０～２００μｍが好ましく、２０～１００μｍがさらに好ましい。
【００５２】
以下、ポリエステル系熱収縮性フィルムにより構成される場合を例に挙げて説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。ポリエステル系熱収縮性フィルムを構成するポリエステル原料は、単独でもよいし、２種以上を混合して用いてもよい。２種以上を併用する場合は、ポリエチレンテレフタレートと共重合ポリエステルの混合系であってもよく、又、共重合ポリエステル同士の組み合わせでもかまわない。また、ポリブチレンテレフタレート、ポリシクロヘキシレンジメチルテレフタレート、ポリエチレンナフタレートなどのホモポリエステルとの組み合わせであってもよい。Ｔｇの異なる２種類以上のポリエステルを混合する方法も収縮仕上り性の見地からは有効な達成手段とすることができる。具体的な構成としては、例えばジカルボン酸成分がテレフタル酸及び２，６－ナフタレンジカルボン酸からなり、ジオール成分がエチレングリコール、ダイマージオール及びポリテトラメチレングリコール（分子量６５０）からなるポリエステル等が挙げられ、これらを単一の共重合系または２種以上の混合系とする方法等がある。該ポリエステルは常法により溶融重合することによって製造できるが、これに限定されるものではなくその他の重合方法によって得られるポリエステルであってもよい。該ポリエステルの重合度は、固

有粘度にして０．３以上１．３以下のものが好ましい。

【００５３】

該ポリエステルには、着色度及びゲル発生度などの耐熱性改善の目的で、酸化アンチモン、酸化ゲルモニウム、チタン化合物等の重合触媒以外に、酢酸マグネシウム、塩化マグネシウム等のＭｇ塩、酢酸カルシウム、塩化カルシウム等のＣａ塩、酢酸マンガン、塩化マンガン等のＭｎ塩、塩化亜鉛、酢酸亜鉛等のＺｎ塩、塩化コバルト、酢酸コバルト等のＣｏ塩　を、生成ポリエステルに対し各々金属イオンとして３００ｐｐｍ以下、リン酸またはリン酸トリメチルエステル、リン酸トリエチルエステル等のリン酸エステル誘導体を燐（Ｐ）換算で２００ｐｐｍ以下添加することも可能である。

【００５４】

上記重合触媒以外の金属イオンの総量が生成ポリエステルに対し３００ｐｐｍ、またＰ量が２００ｐｐｍを越えるとポリマーの着色が顕著になるのみならず、ポリマーの耐熱性及び耐加水分解性も著しく低下する。

このとき、耐熱性、耐加水分解性等の点で、総Ｐ量（Ｐ）と総金属イオン量（Ｍ）とのモル原子比（Ｐ／Ｍ）は、０．４～１．０であることが好ましい。モル原子比（Ｐ／Ｍ）が０．４未満または１．０を越える場合には、本発明の組成物の着色、粗大粒子の発生が顕著となり、好ましくない。

【００５５】

該ポリエステルの製造法は特に限定しないが、ジカルボン酸類とグリコール類とを直接反応させ得られたオリゴマーを重縮合する、いわゆる直接重合法、ジカルボン酸のジメチルエステル体とグリコールとをエステル交換反応させたのちに重縮合する、いわゆるエステル交換法などが挙げられ、任意の製造法を適用することができる。

【００５６】

上記金属イオン及びリン酸及びその誘導体の添加時期は特に限定しないが、一般的には金属イオン類は原料仕込み時、すなわちエステル交換前またはエステル化前に、リン酸類は重縮合反応前に添加するのが好ましい。

【００５７】

また、必要に応じて酸化防止剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、着色剤、抗菌剤等を添加することもできる。なおフィルムを形成する為の好ましい固有粘度は限定されるものではないが通常０．５０～１．３０ｄｌ／ｇである。

【００５８】

本発明に用いる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、又は真空乾燥機を用いて乾燥し、２００～３００℃の温度でフィルム状に押し出す。あるいは、未乾燥のポリエステル原料をベント式押し出し機内で水分を除去しながら同様にフィルム状に押し出す。この際に前述の、ポリマー成分の組成変動を低減する策を講じることが好ましい。押し出しに際してはＴダイ法、チューブラ法等、既存のどの方法を採用しても構わない。押し出し後急冷して未延伸フィルムを得る。該未延伸フィルムに対して延伸処理を行うが、本発明の目的を達成するには主収縮方向としては横方向が実用的であるので以下主収縮方向が横方向である場合の製膜法の例を示すが、主収縮方向を縦方向とする場合も下記方法における延伸方向を９０度変えるほか通常の操作に準じて製膜することができる。

【００５９】

また、目的とする熱収縮性ポリエステル系フィルムの厚み分布を均一化させることに着目すれば、テンターを用いて横方向に延伸する際、延伸工程に先立って実施される予備加熱工程では熱伝導係数を０．００１３カロリー／ｃｍ$^2$・ｓｅｃ・℃以下の低風速でＴｇ－２０℃～Ｔｇ＋６０℃までのフィルム温度になるまで加熱を行うことが好ましい。横方向の延伸は－２５℃～Ｔｇ＋３５℃の温度、さらに好ましくは－５℃～Ｔｇ＋５℃の温度で、２．３～７．３倍、好ましくは３．５～６．０倍延伸する。しかる後、６０℃～８０℃の温度で、０～１５％の伸張あるいは０～１５％の緩和をさせながら熱処理し、必要に応じて４０℃～１００℃の温度でさらに熱処理をして熱収縮性ポリエステル系フィルムを

得る。この横延伸工程において、前述の工程での温度変動を抑止する策を講じることが好ましい。

【００６０】

延伸の方法としては、テンターでの横１軸延伸ばかりでなく、縦方向に１．０３倍以上、好ましくは１．０５倍～１．２倍の延伸を施すことである。該２軸延伸では、逐次２軸延伸、同時２軸延伸のいずれでもよく、必要に応じて再延伸を行ってもよい。また、逐次２軸延伸においては延伸の順序として、縦横、横縦、縦横縦、横縦横等のいずれの方式でもよい。これらの縦延伸工程あるいは２軸延伸工程を採用する場合においても、横延伸と同様に、予備加熱工程、延伸工程等においてある定位置において測定されるフィルム表面温度の変動が、本発明のフィルムロールのフィルム巻き長に相当する流れ方向の距離の範囲内において（平均温度）±１℃以内であることが好ましく、（平均温度）±０．５℃以内であればさらに好ましい。延伸に伴うフィルムの内部発熱を抑制し、巾方向のフィルム温度斑を小さくする点に着目すれば、延伸工程の熱伝達係数は０．００３７Ｊ／ｃｍ$^2$・ｓｅｃ・℃以上とすることが好ましい。より好ましくは、０．００５４４～０．００８３７Ｊ／ｃｍ$^2$・ｓｅｃ・℃の条件がよい。

【実施例】

【００６１】

次に、実施例及び比較例を用いて本発明を更に詳細に説明するが、以下の実施例に限定されるものではない。　また、実施例及び比較例で得られたフィルムの物性の測定方法を下記に示す。

【００６２】

（１）組成

試料（チップ又はフィルム）をクロロホルムＤ（ユーソリップ社製）とトリフルオロ酢酸Ｄ１（ユーソリップ社製）を１０：１（体積比）で混合した溶媒に溶解させて、試料溶液を調整し、ＮＭＲ（「ＧＥＭＩＮＩ－２００」；Ｖａｒｉａｎ社製）を用いて、温度２３℃、積算回数６４回の測定条件で試料溶液のプロトンのＮＭＲを測定した。ＮＭＲ測定によるプロトンのピーク強度に基づいて、試料を構成するモノマーの構成比率を算出した。

【００６３】

（２）熱収縮率

フィルムを１０ｃｍ×１０ｃｍの正方形に裁断し、７０℃±０．５℃の温水中に無荷重状態で１０秒間処理して熱収縮させた後、２５℃±０．５℃の水中に１０秒浸漬してから、試料の縦および横方向の長さを測定し、下記式に従い熱収縮率を求めた。

熱収縮率（％）＝（収縮前の長さ－収縮後の長さ）÷収縮前の長さ×１００

【００６４】

（３）ヘーズ

温度３０℃、相対湿度８５％の環境下で熱収縮性ポリエステル系フィルムを４週間保存する。次いで、このフィルムを用い、溶剤接着法、もしくは、ヒートシール法にてフィルムの最大収縮方向が円周方向となるようにチューブ状ラベルを作成し、このラベルを温度４０℃に調整したガラス瓶に被せて、１５０℃（風速１０ｍ／秒）の熱風を１３秒当てて熱収縮させる。この熱収縮後のラベル（ラベルサンプル数１０）からそれぞれフィルム試料を切り出す。これらのフィルム試料について、ＪＩＳ　Ｋ　７１３６に準拠して測定し平均値を求める。ヘーズ差は、この方法での平均値から、製造直後の熱収縮性ポリエステルフィルムより切り出した試料について、ＪＩＳ　Ｋ　７１３６に準拠して測定したサンプル数１０の平均値を引いた数値である。

【００６５】

（４）収縮仕上がり性

フィルムに印刷機を用い、インキは草、青金、白の順で印刷を行う。次いで、このフィルムを用い、溶剤接着法、もしくは、ヒートシール法にてフィルムの最大収縮方向となるようにチューブ状ラベルを作成し、このラベルを温度６０℃に調整したガラス瓶に被せて、

１３０℃、１６０℃、１９０℃（風速１２ｍ／秒）の熱風を１０秒当てて熱収縮させる。このラベル全体の収縮性および仕上がり性を目視で５段階評価した。基準は以下の通りである。

５：仕上がり性最良
４：仕上がり性良
３：欠点少し有り（２ヶ所以内）
２：欠点有り（３～５ヶ所）
１：欠点多い（６ヶ所以上）

として、４以上を合格レベル、３以下のものを不良とした。

なお、欠点とは、飛び上がり、シワ、収縮不足、ラベル端部折れ込み、収縮白化を総称したものを指す。

【００６６】

（５）溶剤接着性

１，３－ジオキソランおよびテトラヒドロフラン（ＴＨＦ）を用いてフィルムをチューブ状に接合加工し、温度２３℃、相対湿度６５％の環境下に２４時間放置した後、該チューブ状態を加工時の流れ方向と直行方向に１５ｍｍ幅に切断してサンプルを取り、接合部分を上記方向について、ＪＩＳ　Ｋ　６８５４に準じ、Ｔ型剥離試験を行う。

試験片数は２０とし、試験片長さ６０ｍｍ、チャック間２０ｍｍ、試験片幅１５ｍｍ、温度２３℃、引張速度２００ｍｍ／分の条件で行った。

溶剤接着性を以下の基準に基づいて評価した。

剥離接着強度３Ｎ／１５ｍｍ以上：○
剥離接着強度１Ｎ／１５ｍｍ以上：△
剥離接着強度１Ｎ／１５ｍｍ未満：×

【００６７】

（６）耐破れ性

温度３０℃、相対湿度８５％の環境下で、フィルムを４週間保存する。保存後のフィルムの最大収縮方向と直交する方向についての引張試験を行う。試験片数は２０とした。試験片長さ７０ｍｍ、チャック間距離２０ｍｍ、試験片幅１５ｍｍ、温度２３℃、引張速度２００ｍｍ／分の条件で行った。伸度５％以下で破断した試験片数を数え、全試験片数（２０個）に対する百分率を求め、耐破れ性（％）とした。

【００６８】

（ポリエステルの合成）

（合成例１）

撹拌機、温度計及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％を多価アルコールがモル比でメチルエステルの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）、重縮合触媒として三酸化アンチモン０．０２５モル％（酸成分に対して）添加し、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、２８０℃で２６．７Ｐａの減圧条件のもとで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。組成を表１に示す。

【００６９】

（合成例２～４）

合成例１と同様な方法により、表１に示すポリエステル（Ｂ）～（Ｅ）を得た。なお、表中、ＣＨＤＭが１，４－シクロヘキサンジメタノール、ＮＰＧがネオペンチルグリコール、ＢＤが１，４－ブタンジオール、ＤＥＧがジエチレングリコール、ε－ＣＬがε－カプロラクトンである。それぞれのポリエステルの固有粘度は、（Ｂ）：０．７２ｄｌ／ｇ、（Ｃ）：０．８０ｄｌ／ｇ、（Ｄ）：１．２０ｄｌ／ｇ（Ｅ）：０．７７ｄｌ／ｇであった。各ポリエステルをチップ状にした。各合成例の組成を表１に示す。

【００７０】
なお、無機滑剤は、全てポリエステル（Ａ）中に使用する無機滑剤をポリエステル（Ａ）中に０．７質量％添加したマスターバッチを作成して必要量使用した。該滑剤の添加方法は、あらかじめエチレングリコール中に該滑剤を分散し、上記方法にて重合する方法を採った。
【００７１】
【表１】

| | ポリエステルの原料組成(モル%) | | | | | | | フィルム組成(質量%) | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 酸成分 | ジオール成分 | | | | | エステル成分 | 実施例 | 実施例 | 比較例 | 比較例 | 比較例 | 比較例 | 比較例 |
| | DMT | EG | CHDM | NPG | BD | DEG | ε－CL | 1 | 2 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| チップA | 100 | 99 | － | － | － | 1 | － | 6 | 6 | 6 | 6 | 36 | 6 | 10 |
| チップB | 100 | 68 | － | 30 | － | 2 | － | 18 | 13 | 18 | 18 | 49 | 14 | 66 |
| チップC | 100 | 67 | 30 | － | － | 3 | － | 61 | 61 | 61 | 61 | － | 56 | － |
| チップD | 100 | － | － | － | 100 | － | － | － | － | － | － | － | 24 | 24 |
| チップE | 55 | － | － | － | 55 | － | 45 | 15 | 20 | 15 | 15 | 15 | － | － |

【００７２】
（実施例１）
各々別個に予備乾燥された表１に示すポリエステルＡを６ｗｔ％、Ｂを１８ｗｔ％、Ｃを６１ｗｔ％Ｅを１５ｗｔ％をそれぞれレジンの状態で押出し機直上のホッパーに定量スクリューフィーダーにてそれぞれ連続的に別供給しつつ該ホッパー内で混合し、２７５℃で単軸式押出し機にて溶融押出し後急冷して、厚さ１８０μｍの未延伸フィルムを得た。この未延伸フィルムを、フィルム温度が８０℃になるまで予備加熱した後、ＭＤロールで縦方向に８５℃で１．０５倍延伸し、次にフィルム温度が６２℃になるまで予備加熱した後、テンターで横方向に６０℃で４．０倍延伸した。次いで７４℃にて１４秒間熱処理を行って、厚さ４５μｍの熱収縮性ポリエステル系フィルムを得た。
得られたフィルムロールのフィルムの物性値を表２に示す。
【００７３】
（実施例２）
各々別個に予備乾燥された表１に示すポリエステルＡを６ｗｔ％、Ｂを１３ｗｔ％、Ｃを６１ｗｔ％Ｅを２０ｗｔ％をそれぞれレジンの状態で押出し機直上のホッパーに定量スクリューフィーダーにてそれぞれ連続的に別供給しつつ該ホッパー内で混合し、２７５℃で単軸式押出し機にて溶融押出し後急冷して、厚さ１８０μｍの未延伸フィルムを得た。
この未延伸フィルムを、フィルム温度が８０℃になるまで予備加熱した後、ＭＤロールで縦方向に８５℃で１．１０倍延伸し、次にフィルム温度が６２℃になるまで予備加熱した後、テンターで横方向に６０℃で４．０倍延伸、厚さ４５μｍの熱収縮性ポリエステル系フィルムを得た。得られたフィルムロールのフィルムの物性値を表２に示す
【００７４】
（比較例１）
各々別個に予備乾燥された表１に示すポリエステルＡを６ｗｔ％、Ｂを１８ｗｔ％、Ｃを６１ｗｔ％Ｅを１５ｗｔ％をそれぞれレジンの状態で押出し機直上のホッパーに定量スクリューフィーダーにてそれぞれ連続的に別供給しつつ該ホッパー内で混合し、２７５℃で単軸式押出し機にて溶融押出し後急冷して、厚さ１８０μｍの未延伸フィルムを得た。この未延伸フィルムを、フィルム温度が６２℃になるまで予備加熱した後、テンターで横方向に６０℃で４．０倍延伸し、厚さ４５μｍの熱収縮性ポリエステル系フィルムを得た

。
得られたフィルムロールのフィルムの物性値を表２に示す。
【００７５】
（比較例２）
各々別個に予備乾燥された表１に示すポリエステルＡを６ｗｔ％、Ｂを１８ｗｔ％、Ｃを６１ｗｔ％Ｅを１５ｗｔ％をそれぞれレジンの状態で押出し機直上のホッパーに定量スクリューフィーダーにてそれぞれ連続的に別供給しつつ該ホッパー内で混合し、２７５℃で単軸式押出し機にて溶融押出し後急冷して、厚さ１８０μｍの未延伸フィルムを得た。この未延伸フィルムを、フィルム温度が８０℃になるまで予備加熱した後、ＭＤロールで縦方向に８５℃で１．３倍延伸し、次にフィルム温度が６２℃になるまで予備加熱した後、テンターで横方向に５５℃で４．０倍延伸し、厚さ４４μｍの熱収縮性ポリエステル系フィルムを得た。
得られたフィルムロールのフィルムの物性値を表２に示す
【００７６】
（比較例３）
各々別個に予備乾燥された表１に示すポリエステルＡを３６ｗｔ％、Ｂを４９ｗｔ％、Ｅを１５ｗｔ％をそれぞれレジンの状態で押出し機直上のホッパーに定量スクリューフィーダーにてそれぞれ連続的に別供給しつつ該ホッパー内で混合し、２８０℃で単軸式押出し機にて溶融押出し後急冷して、厚さ１８０μｍの未延伸フィルムを得た。この未延伸フィルムを、フィルム温度が８０℃になるまで予備加熱した後、テンターで横方向に６５℃で４．０倍延伸し、厚さ４４μｍの熱収縮性ポリエステル系フィルムを得た。
得られたフィルムロールのフィルムの物性値を表２に示す。
【００７７】
（比較例４）
各々別個に予備乾燥された表１に示すポリエステルＡを６ｗｔ％、Ｂを１４ｗｔ％、Ｃを５６ｗｔ％、Ｄを２４ｗｔ％をそれぞれレジンの状態で押出し機直上のホッパーに定量スクリューフィーダーにてそれぞれ連続的に別供給しつつ該ホッパー内で混合し、２８０℃で単軸式押出し機にて溶融押出し後急冷して、厚さ１７５μｍの未延伸フィルムを得た。この未延伸フィルムを、フィルム温度が８０℃になるまで予備加熱した後、ＭＤロールで縦方向に８５℃で１．１倍延伸し、次にフィルム温度が７２℃になるまで予備加熱した後、テンターで横方向に６９℃で４．０倍延伸し、厚さ４５μｍの熱収縮性ポリエステル系フィルムを得た。
得られたフィルムロールのフィルムの物性値を表２に示す。
【００７８】
（比較例５）
各々別個に予備乾燥された表１に示すポリエステルＡを１０ｗｔ％、Ｂを６６ｗｔ％、Ｄを２４ｗｔ％をそれぞれレジンの状態で押出し機直上のホッパーに定量スクリューフィーダーにてそれぞれ連続的に別供給しつつ該ホッパー内で混合し、２８０℃で単軸式押出し機にて溶融押出し後急冷して、厚さ１７５μｍの未延伸フィルムを得た。この未延伸フィルムを、フィルム温度が８７℃になるまで予備加熱した後、テンターで横方向に７０℃で４．０倍延伸し、厚さ４５μｍの熱収縮性ポリエステル系フィルムを得た。
得られたフィルムロールのフィルムの物性値を表２に示す。
【００７９】

【表２】

| | | | | 実施例1 | 実施例2 | 比較例1 | 比較例2 | 比較例3 | 比較例4 | 比較例5 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| フィルム組成 | フィルムの原料組成（モル%） | 酸成分 | DMT | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| | | ジオール成分 | EG | 57.2 | 52.6 | 57.2 | 57.2 | 70.7 | 54.2 | 56.1 |
| | | | BD | 9.9 | 13.7 | 9.9 | 9.9 | 14 | 23.2 | 22.8 |
| | | | NPG | 5.5 | 4.1 | 5.5 | 5.5 | 14.7 | 4.4 | 20.2 |
| | | | CHDM | 17.5 | 16.7 | 17.5 | 17.5 | — | 16.4 | — |
| | | | DEG | 1.8 | 1.8 | 1.8 | 1.8 | 0.7 | 1.8 | 1.0 |
| | | エステル成分 | ε-CL | 8.1 | 11.2 | 8.1 | 8.1 | — | — | — |
| | ガラス転移温度 Tg(℃) | | | 62 | 59 | 62 | 62 | 57 | 60 | 64 |
| | | 平均粒子径(μm) | | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 |
| | | 添加量(質量%) | | 0.042 | 0.042 | 0.042 | 0.042 | 0.042 | 0.042 | 0.042 |
| 製膜条件 | 縦延伸 | 延伸温度 | | 85 | 85 | — | 85 | — | 85 | — |
| | | 延伸倍率 | | 1.05 | 1.1 | (1.0) | 1.3 | (1.0) | 1.1 | (1.0) |
| | 横延伸 | 延伸温度 | | 60 | 60 | 60 | 60 | 65 | 70 | 70 |
| | | 延伸倍率 | | 3.8 | 3.8 | 3.8 | 3.8 | 4.0 | 3.8 | 3.9 |
| フィルム特性 | 熱収縮率(%) 温水70℃、10秒 | | 横方向 | 41 | 43 | 46 | 45 | 39 | 17 | 35 |
| | 温水98℃、10秒 | | 縦方向 | 8 | 12 | 2 | 21 | 7 | 5 | 4 |
| | ヘーズ(%) | 経時なし | 収縮前 | 6.4 | 6.4 | 6.0 | 6.6 | 8.2 | 7.3 | 4.5 |
| | | 経時4週間後 | 収縮後 | 9.0 | 9.1 | 7.8 | 9.5 | 17.8 | 10.1 | 16.1 |
| | | 30℃・85%RH | Δヘーズ | 2.6 | 2.7 | 1.8 | 2.9 | 9.6 | 2.8 | 11.6 |
| | 溶剤接着性 | 1,3-ジオキソラン | | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| | | THF | | ○ | ○ | ○ | ○ | × | ○ | ○ |
| | 耐破れ性 | 破断率(%) | | 0 | 0 | 20 | 0 | 100 | 0 | 0 |
| | 仕上がり性評価点 | 130℃ | | 4.1 | 4.1 | 4.3 | 3.2 | 4.0 | 3.7 | 3.2 |
| | | 160℃ | | 4.1 | 4.1 | 4.1 | 3.1 | 4.1 | 3.5 | 3.6 |
| | | 190℃ | | 4.1 | 4.0 | 4.0 | 3.1 | 4.1 | 4.0 | 3.9 |

フロントページの続き

Ｆターム(参考) 4F071 AA44 AA46 AA83 AF43 AH05 AH06 BA01 BB06 BC01
4F210 AA24A AE01 AG01 AM32 AR06 AR12 AR20 QA02 QC05 QG01
QG18 QL02 QW06 QW07 QW11 RA03 RC02 RG02 RG04 RG43