

(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  
2016年12月15日(15.12.2016)



(10) 国際公開番号  
WO 2016/199809 A1

- (51) 国際特許分類:  
B29C 61/06 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/067049
- (22) 国際出願日: 2016年6月8日(08.06.2016)
- (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 2015-118277 2015年6月11日(11.06.2015) 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: 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). 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).
- (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, KE, KG, KN, KP, KR, 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).

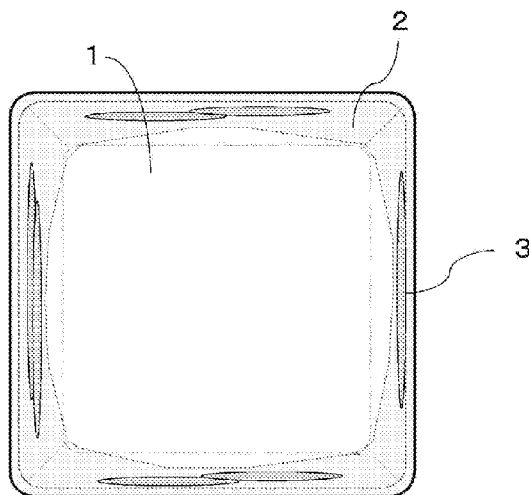
添付公開書類:

- 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: HEAT-SHRINKABLE POLYESTER FILM AND PACKAGING MATERIAL

(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1】



(57) Abstract: [Problem] To provide a heat-shrinkable polyester film having adequate heat shrinkage properties in the main direction of shrinkage, which is the longitudinal direction, low heat-shrinkage rate in the widthwise direction perpendicular to the main direction of shrinkage, and high conformability to a container which is the object to be packaged during shrinkage and less tendency to loosen due to not having excessively high shrinkage stress in the main direction of shrinkage and having small attenuation of shrinkage stress. [Solution] A heat-shrinkable polyester film in which the main direction of shrinkage is the longitudinal direction, wherein the heat-shrinkable polyester film is characterized in that (1) the hot-water shrinkage rate of the main direction of shrinkage of the film is 40-80% when treated over a period of 10 seconds in 98°C water, (2) the hot-water shrinkage rate of the direction perpendicular to the main direction of shrinkage of the film is -5%-10% when treated over a period of 10 seconds in 98°C water, (3) for the shrinkage stress of the main direction of shrinkage of the film measured

in 90°C hot air, the shrinkage stress ratio shown by the following formula is 0.6-1.0, and (4) the refractive index of the main direction of shrinkage of the film is 1.600 or higher.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2016/199809 A1



---

【課題】 長手方向である主収縮方向に十分な熱収縮特性を有し、前記主収縮方向と直交する幅方向においては熱収縮率が低く、主収縮方向の収縮応力が高すぎず、かつ、収縮応力の減衰が小さいことにより、収縮時に被包装体である容器への追従性が高く、弛みが生じにくい熱収縮性ポリエステル系フィルムを提供すること。【解決手段】 主収縮方向が長手方向である熱収縮性ポリエステル系フィルムであって、(1)98℃の温水中で10秒間に亘って処理した場合におけるフィルム主収縮方向の温湯収縮率が40%以上80%以下、(2)98℃の温水中で10秒間に亘って処理した場合におけるフィルム主収縮方向と直交する方向の温湯収縮率が-5%以上10%以下、(3)90℃の熱風下で測定したフィルム主収縮方向の収縮応力について、下式で示される収縮応力比が0.6以上1.0以下、(4)フィルム主収縮方向の屈折率が1.600以上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。

## 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、熱収縮性ポリエステル系フィルム及び包装体に関するものであり、詳しくは、ラベル用途や弁当容器等を結束するバンディング用途に好適で、加熱収縮時に収縮応力の減衰が小さいために被包装体へタルミが少なく仕上げる事ができ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、ガラス瓶やPET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（所謂、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。そのような熱収縮性フィルムの内、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。それゆえ、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汎に利用されるようになってきており、PET容器の流通量の増大に伴って、使用量が増加している傾向にある。

[0003] また、通常の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。ボトルのラベルフィルムや、弁当容器等を結束するバンディングフィルムとして用いる場合、フィルムを環状にしてボトルや弁当容器に装着した後に周方向に熱収縮させなければならないため、幅方向に熱収縮する熱収縮性フィルムをバンディングフィルムとして装着する際には、フィルムの幅方向が周方向となるように環状体を形成した

上で、その環状体を所定の長さ毎に切断してボトルや弁当容器に手かぶせ等で装着しなければならない。したがって、幅方向に熱収縮する熱収縮性フィルムからなるラベルフィルムやバンディングフィルムを高速でボトルや弁当容器に装着するのは困難である。それゆえ、最近では、フィルムロールから直接、ボトルや弁当容器の周囲に巻き付けて装着する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。フィルム環状体を形成してシールするセンターシール工程や、裁断、手かぶせ等の加工が不要になり、高速で装着することも可能である。

[0004] 収縮フィルムの要望として、収縮時に被包装体の形状に追従し、収縮後はタイトなしまり感を有することが求められる。飲料ボトルのラベルの場合、形状に追従せずタイトさのないラベルであると、消費者がボトル胴部を持ちボトルの蓋を開封する場合に、ラベルが回転し開封しにくいという問題がある。また、弁当容器のバンディング用途の場合、弁当内容物がこぼれるのを防ぐ為、また、異物混入防止の為に収縮フィルムのタイトな仕上がりが求められる。

[0005] 収縮仕上げ後のタイトさを持たせる方法として、収縮応力を高くすることが考えられるが、収縮応力が高過ぎると、薄く柔らかい飲料ボトルや弁当容器に包装した場合に、容器が変形する問題がある。また、筒状のラベルやバンディングフィルムの接着部が高い収縮応力によって剥がれるなどの問題がある。

[0006] 例えば、特許文献1では、長手方向に延伸した後、中間熱処理を施し、その後幅方向に延伸することにより、90℃熱風での幅収縮方向の収縮応力の最大値が大きく、かつ30秒後の収縮応力の減衰が小さい熱収縮性フィルムが記載されており、ラベル用途において容器への追従性がよく、仕上がり後の弛みが生じ難く外観が良好であると記載されている。

[0007] しかしながら、特許文献1に記載の方法では、二軸に延伸するための大規模な設備が必要であり、コストがかさむ問題がある。また、上述のように幅方

向に収縮するフィルムは高速でボトルや弁当に装着することが困難である。

## 先行技術文献

## 特許文献

[0008] 特許文献1：特許第5240387号公報

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0009] 本発明の目的は、長手方向である主収縮方向に十分な熱収縮特性を有し、前記主収縮方向と直交する幅方向においては熱収縮率が低く、主収縮方向の収縮応力が高すぎず、かつ、収縮応力の減衰が小さいことにより、収縮時に被包装体である容器への追従性が高く、弛みが生じにくい熱収縮性ポリエステル系フィルムを提供することにある。

### 課題を解決するための手段

[0010] すなわち、本発明は以下の構成よりなる。

1. 主収縮方向が長手方向である熱収縮性ポリエステル系フィルムであって、下記要件(1)～(4)を満たすことを特徴とする熱収縮性ポリエステルフィルム。

(1) 98℃の温水中で10秒間に亘って処理した場合におけるフィルム主収縮方向の温湯収縮率が40%以上80%以下

(2) 98℃の温水中で10秒間に亘って処理した場合における主収縮方向と直交する方向の温湯収縮率が-5%以上15%以下

(3) 90℃の熱風下で測定したフィルム主収縮方向の収縮応力について、下式で示される収縮応力比が0.6以上1.0以下

$$\text{収縮応力比} = (\text{30秒後の収縮応力の値}) \div (\text{収縮応力の最大値})$$

(4) フィルム主収縮方向の屈折率が1.600以上

2. 90℃の熱風下で測定したフィルム主収縮方向の最大収縮応力が15MPa以下であることを特徴とする上記第1に記載の熱収縮性ポリエステルフィルム。

3. エチレンテレフタレートを主たる構成成分とし、全ポリエステル樹脂成分中において非晶質成分となりうる1種以上のモノマー成分を10モル%以上含有していることを特徴とする上記第1又は2に記載の熱収縮性ポリエステル系フィルム。

4. 非晶質成分となりうる1種以上のモノマー成分としてネオペンチルグリコールを使用していることを特徴とする上記第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。

5. 包装対象物の外周の少なくとも一部を上記第1～4のいずれかに記載の熱収縮性フィルムによって被覆し、次いで熱収縮させることによって得られる包装体。

### 発明の効果

[0011] 本発明者らが鋭意検討した結果、単一の樹脂による単層フィルム若しくは異種の樹脂を積層させた、積層フィルムにおいて、それぞれ特定組成のポリエステル樹脂を少なくとも1層用いることで、主収縮方向の収縮応力が高すぎず、かつ、収縮応力の減衰が小さいことにより、収縮時に被包装体である容器への追従性が高く、弛みが生じにくくなることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0012] すなわち、本発明によれば、長手方向である主収縮方向に十分な熱収縮特性を有し、前記主収縮方向と直交する幅方向においては熱収縮率が低く、主収縮方向の収縮応力が高すぎず、かつ、収縮応力の減衰が小さいことにより、収縮時に被包装体である容器への追従性が高く、弛みが生じにくい熱収縮性ポリエステル系フィルムの提供を可能とした。本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムは、ボトルのフィルムラベルや、弁当等の容器を結束するバンディングフィルムとしてに好適に用いることができ、主収縮方向が長手方向であるため、短時間の内に非常に効率良く装着することが可能である上に、装着後に熱収縮させた場合に、収縮不足、縦引け、容器の変形がきわめて少なく、収縮応力の減衰が小さいために容器への追従性が良く弛みが生じ難く、良好な仕上がりを得ることを可能とした。

## 図面の簡単な説明

- [0013] [図1]収縮後のフィルムのシワを評価した弁当のプラスチック容器を示す  
[図2]収縮後のフィルムのヒケを評価した弁当のプラスチック容器を示す

## 符号の説明

- [0014] 1 : 弁当容器  
2 : フィルム  
3 : シワ  
4 : 弁当容器  
5 : フィルム

## 発明を実施するための形態

- [0015] 以下、本発明に係る熱収縮性ポリエステル系フィルムの構成について詳しく説明する。

- [0016] 本発明に係る熱収縮性ポリエステル系フィルムは、ポリエステルの構成ユニット100モル%中、エチレンテレフタレートユニットが50モル%以上含む層を少なくとも一層以上有している。詳細については後述するが、本発明者らによる研究の結果、ポリエステルの構成ユニット100モル%中、エチレンテレフタレートユニットが50モル%以上含む層を少なくとも一層以上有するフィルムは、延伸倍率を3倍より高くすると結晶化が進行するために、収縮応力の減衰率が小さく、収縮開始から30秒後の収縮応力が高くなることが分かった。

- [0017] [単層フィルムの場合]

単層フィルムの場合、上記の理由から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となり、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%以上である。後述する長手方向延伸時の結晶化を促進させるために、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、55モル%以上がより好ましく、60モル%以上が更に好ましい。ただし、エチレンテレフタレートユニット

の比率が高過ぎると、結晶化により収縮性を阻害し必要な高収縮を得にくくなるため、エチレンテレフタレートユニットの上限は70%以下が好ましい。

[0018] 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。

[0019] 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。

[0020] 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。

[0021] 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、ヘキサジオール等の脂肪族ジオール、1,4-シクロヘキサ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。

[0022] 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2%以上、好ましくは3%以上、より好ましくは4%以上、特に好ましくは5%以上である。また非晶質成分となり得るモノマー成分が多くなると、長手方向延伸時の結晶化が十分に進行しないため、上限は20モル%が好ましい。

[0023] 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-シクロヘキサジメタノール、イソフタル酸、1,4-シクロヘキサジカルボン酸、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。また、 $\epsilon$ -カプロラクトンを用いることも好ましい。

[0024] 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、減粘剤、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。

[0025] 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、0.05~3.0 $\mu$ mの範囲内（コールターカウンタで測定した場合）で、必要に応じて適宜選択することができる。

[0026] 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。

[0027] 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。

[0028] 〔積層フィルムの場合〕

異なる樹脂組成からなる樹脂層を積層させた積層フィルムの場合、ポリエステル構成ユニット100モル%中、エチレンテレフタレートユニットが50モル%以上であるポリエステル層を、フィルムの積層構成において少なくとも1層用いる必要がある。単層フィルムの場合と同様の理由、すなわち積層フィルムのフィルム構成中にエチレンテレフタレートユニットが50モル%以上含む層を少なくとも一層以上有することで、延伸倍率を3倍より高くすると結晶化が進行するために、収縮応力の減衰率が小さく、収縮開始から30秒後の収縮応力が高くなるという特徴を有する。

[0029] 本発明において3層構成とする場合、最外層（スキン層）をエチレンテレフタレートユニットが50モル%以上含む層とするのが好ましい。このようにする理由は延伸による最外層の結晶化を促進させ、収縮応力の減衰率を小さくするためである。

[0030] コア層を形成する樹脂の組成は、特に限定はないが、機械的強度等の観点から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が好ましく、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、85モル%以下であることが好ましい。エチレンテレフタレートユニットが多すぎると、結晶化が促進しすぎるために高い収縮率を得ることができない。

[0031] コア層の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、ヘキサジオール等の脂肪族ジオール、1,4-シクロヘキサ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。

[0032] 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2%以上、好ましくは3%以上、より好ましくは4%以上、特に好ましくは5%以上である。

[0033] ここで、上記の「非晶質成分となり得る」の用語の解釈について詳細に説明する。

[0034] 本発明において、「非晶性ポリマー」とは、具体的にはDSC示差走査熱量分析装置における測定で融解による吸熱ピークを有さない場合を指す。非晶性ポリマーは実質的に結晶化が進行しておらず、結晶状態をとりえないか、結晶化しても結晶化度が極めて低いものである。

[0035] また、本発明において「結晶性ポリマー」とは上記の「非晶性ポリマー」ではないもの、即ち、DSC示差走査熱量分析装置における測定で融解による吸熱ピークを有する場合を指す。結晶性ポリマーは、ポリマーが昇温すると結晶化されうる、結晶化可能な性質を有する、あるいは既に結晶化しているものである。

[0036] 一般的には、モノマーユニットが多数結合した状態であるポリマーについて、ポリマーの立体規則性が低い、ポリマーの対象性が悪い、ポリマーの側鎖が大きい、ポリマーの枝分かれが多い、ポリマー同士の分子間凝集力が小さい、などの諸条件を有する場合、非晶性ポリマーとなる。しかし存在状態によっては、結晶化が十分に進行し、結晶性ポリマーとなる場合がある。例えば、側鎖が大きいポリマーであっても、ポリマーが単一のモノマーユニットから構成される場合、結晶化が十分に進行し、結晶性となり得る。そのため、同一のモノマーユニットであっても、ポリマーが結晶性になる場合もあれば、非晶性になる場合もあるため、本発明では「非晶質成分となり得るモノマー由来のユニット」という表現を用いた。

[0037] ここで、本発明においてモノマーユニットとは、1つの多価アルコール分子および1つの多価カルボン酸分子から誘導されるポリマーを構成する繰り返し単位のことであり、また、 $\epsilon$ -カプロラク톤の場合は、ラク톤環の開環で得られる構成単位を示す。

[0038] テレフタル酸とエチレングリコールからなるモノマーユニットがポリマー

を構成する主たるモノマーユニットである場合、イソフタル酸とエチレングリコールからなるモノマーユニット、テレフタル酸とネオペンチルグリコールからなるモノマーユニット、テレフタル酸と1,4-シクロヘキサジメタノールからなるモノマーユニット、イソフタル酸とブタンジオールからなるモノマーユニット等が、上記の非晶質成分となり得るモノマー由来のユニットとして挙げられる。

[0039] コア層を形成する樹脂の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-シクロヘキサジメタノール、イソフタル酸、1,4-シクロヘキサジカルボン酸、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。

[0040] スキン層の厚さの合計をコア層の厚さで割った値が0.1~0.5であることが望ましい。スキン層の厚さの合計をコア層の厚さで割った値が0.1未満では、積層フィルムのフィルム構成中におけるポリエチレンテレフタレートユニットを50モル%以上含む層の量が少ないこととなり、収縮応力の減衰率を低減させる効果が十分に得られないため好ましくない。一方で、スキン層の厚さの合計をコア層の厚さで割った値が0.5を超えると、主に熱収縮挙動を行うコア層が相対的に少なくなりすぎてしまい、必要な熱収縮率が達成できなくなるので好ましくない。

[0041] 本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムにおいて、コア層およびスキン層、それぞれ少なくとも1 $\mu$ m以上の厚さを有していることが好ましい。コア層またはスキン層の厚さが1 $\mu$ m未満では、必要な収縮特性が得られないため好ましくない。

[0042] スキン層、コア層のいずれの層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、減粘剤、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。

[0043] 積層フィルムとする際は、積層フィルムを製造する際に用いられる公知の方法によって製造することができ、フィードブロック方式、マルチマニホールド方式などの方法が挙げられる。例えば、共押出法であれば層を形成する各種樹脂混合物について、押出機で個別に溶融を行い、マルチマニホールド方式を備えたTダイ金型内で合流させて押出し、延伸装置で延伸することによって積層フィルムを得る事ができる。

[0044] 積層フィルムの形態は、特に限定されないが、例えば、A/Bの2種2層構成、B/A/B構成の2種3層構成、C/A/Bの3種3層構成の積層形態が挙げられる。

[0045] [本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムの特性]

本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムは、98℃の温水中で無荷重状態で10秒間に亘って処理したときに、収縮前後の長さから、下式1により算出したフィルムの主収縮方向である長手方向の熱収縮率（すなわち、98℃の温湯熱収縮率）が、40%以上80%以下である。

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

[0046] 98℃における、長手方向の温湯熱収縮率が40%未満であると、バンディングフィルムとして使用する場合に、収縮量が小さいために、熱収縮した後のラベルにシワやタルミが生じてしまうので好ましくない。一方、98℃における長手方向の温湯熱収縮率は80%より大きい場合、薄く柔らかい飲料ボトルや弁当容器に包装した場合に、容器が変形する問題が生じる。また、筒状のラベルやバンディングフィルムの接着部が高い収縮応力によって剥がれるなどの問題がある。長手方向の温湯熱収縮率は75%以下であることがより好ましく、70%以下であることが更に好ましい。なお、90℃における長手方向の温湯熱収縮率の下限値は45%以上であるとより好ましく、

50%以上であるとさらに好ましい。

[0047] また、本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムは、98℃の温水中で無荷重状態で10秒間に亘って処理したときに、収縮前後の長さから、上式1により算出したフィルムの主収縮方向と直交する方向である幅方向の温湯熱収縮率が、-5%以上15%以下である。98℃における幅方向の温湯熱収縮率が15%を上回ると、バンディングフィルムとして用いた場合に熱収縮時に収縮方向と直交する方向のフィルムの長さが短くなり（ヒケ）、結束力の低下により弁当内容物がこぼれたり、また、異物混入などの問題が生じるので好ましくない。一方、-5%を下回ると、熱収縮時に主収縮方向と直交方向のラベル長さが長くなり、たるみが生じてシワになり易いので好ましくない。なお、98℃における幅方向の温湯熱収縮率は、-4%以上9%以下であると好ましく、-3%以上8%以下であるとより好ましく、-2%以上7%以下であるとさらに好ましい。

[0048] 本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムは、90℃の熱風下で測定したフィルム主収縮方向の収縮応力について、下式で示される収縮応力比が0.6以上1.0以下である

$$\text{収縮応力比} = (\text{30秒後の収縮応力の値}) \div (\text{収縮応力の最大値})$$

[0049] 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。30秒後の収縮応力/最大収縮応力（以下、応力比）が0.6未満であると、飲料ボトルのラベルの場合には、形状に追従せずタイトさのないラベルとなり、消費者がボトル胴部を持ちボトルの蓋を開封する場合に、ラベルが回転し開封しにくいという問題が生じるため好ましくない。また、弁当容器のバンディング用途の場合、収縮フィルムの仕上がりがタイトにならず、弁当内容物がこぼれたり、また、異物混入などの問題が生じる。上記応力比は、0.75以上がより好ましく、0.8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、上記応力比の最大値

は1である。

[0050] 本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムは、フィルムの主収縮方向である長手方向の屈折率が1.600以上である。長手方向の屈折率が1.600未満となると、フィルムに剛性（コシ感）が無くラベルとした際に、シワとなりやすいので好ましくない。長手方向の屈折率の下限値は1.625以上であると好ましく、1.650以上であると特に好ましい。一方、長手方向の屈折率が1.700を上回ると、ラベルとする際の溶剤接着性が悪くなるので好ましくない。

[0051] 本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムでは、フィルムの主収縮方向である長手方向についての熱収縮応力値を、温度90℃、吹き出し速度5m/秒の熱風中、試験片幅20mm、チャック間距離100mmの条件で測定したとき、最大熱収縮応力値が15MPa以下であることが好ましい。上記の最大熱収縮応力値が15MPa以下であれば、収縮応力が高過ぎず、薄く柔らかい飲料ボトルや弁当容器に包装した場合に、容器が変形するなどの問題が生じない。また、筒状のラベルやバンディングフィルムの接着部が高い収縮応力によって剥がれるなどの問題が生じないため好ましい。上記最大熱収縮応力値は14MPa以下であることがより好ましく、12MPa以下であることがさらに好ましい。一方、上記の収縮応力が小さすぎると、飲料ボトルや弁当容器に包装した場合に収縮仕上後のタイトさが不足し、消費者がボトル胴部を持ちボトルの蓋を開封する場合に、ラベルが回転し開封しにくいという問題が生じ、また、弁当容器のバンディング用途の場合、弁当内容物がこぼれたり、また、異物混入などの問題が生じる。そこで、上記方法により測定した最大熱収縮応力値は5MPa以上であることが好ましく、6MPa以上であることがさらに好ましい。

[0052] 本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムの厚みは、特に限定されるものではないが、ラベル用途やバンディング用途の熱収縮性フィルムとして5~100 $\mu$ mが好ましく、10~95 $\mu$ mがより好ましい。

[0053] また、本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムは、その製造方法につい

て何ら制限される物ではないが、例えば、上記したポリエステル原料を押出機により熔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方法により、延伸することによって得ることができる。

[0054] 原料樹脂を熔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℃の温度で熔融しフィルム状に押し出す。かかる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。

[0055] そして、押し出し後のシート状の熔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、熔融樹脂を急冷する方法としては、熔融樹脂を口金より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。

[0056] さらに、得られた未延伸フィルムを、後述するように、所定の条件で長手方向に延伸し、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延伸について、従来の熱収縮性ポリエステル系フィルムの延伸方法との差異を考慮しつつ詳細に説明する。

[0057] [熱収縮性ポリエステル系フィルムの好ましい延伸方法]

通常、熱収縮性ポリエステル系フィルムは、収縮させたい方向に未延伸フィルムを延伸することによって製造される。従来から収縮時に被包装体の形状に追従し、収縮後はタイトなしまり感を有する長手方向に収縮する熱収縮性ポリエステル系フィルムについての要求は高かったものの、未延伸フィルムを単純に長手方向に延伸するだけでは、収縮応力の減衰率が小さく、収縮開始から30秒後の収縮応力が高いポリエステルフィルムを得る事はできない。

[0058] そこで、本発明の熱収縮性フィルムの好ましい延伸方法について記述する。

本発明者は研究の結果、ポリエステル構成ユニット100モル%中、エチレンテレフタレートユニットが50モル%以上含む層を少なくとも一層以上有するフィルムは、延伸倍率を3倍より高くすると結晶化が進行するために、収縮応力の減衰率が小さく、収縮開始から30秒後の収縮応力が高くなることが分かった。

[0059] 従来の非晶成分を多く含む熱収縮性ポリエステル系フィルムにおいては、一軸のみの延伸では、収縮応力の減衰率が大きく、収縮開始から30秒後の収縮応力が低くなる。一方本発明においては、エチレンテレフタレートユニットを50モル%以上含む層を少なくとも一層以上有し、3倍以上の高倍率で延伸することで収縮応力の減衰率を小さくしている。この収縮応力の減衰には延伸による結晶化が関係していると考えられる。本発明のエチレンテレフタレートユニットを50モル%以上含む層を少なくとも一層以上有し、3倍以上の高倍率で延伸したポリエステルフィルムでは、分子の結晶化が起こりやすい。この分子の結晶は、非晶分子に比べて熱を加えた時の可動性が低く、フィルムが熱収縮する際に急激な分子配向緩和を抑制し、ゆるやかな分子配向の緩和が起こると考えられる。つまり、長時間にわたって配向緩和が起こるために収縮応力の減衰率が低くなり、30秒後の収縮応力が高くなると考えられる。非晶成分を多く含む場合、または長手方向の延伸倍率が3倍未満の場合は、結晶化が比較的進まないために、長手方向への収縮応力の減衰率は大きくなり、30秒後の収縮応力が小さくなると考える。

[0060] 上記の研究結果より、長手方向への延伸倍率は3倍以上7倍以下であることが好ましい。長手方向への延伸倍率が3倍未満であると、フィルムの結晶化が不十分であり、収縮応力が持続しないために、被包装体の形状に充分追従せず、ラベルやバンディングフィルムとして収縮させた際に、シワ等の不良が発生するため好ましくない。また、フィルム縦方向の厚み斑が大きくなり好ましくない。縦延伸倍率の上限は特に規定は無いが7倍より高いと、長手方向に延伸し難くなる（所謂、破断が生じやすくなる）ので好ましくない。より好ましくは3.2倍以上6.5倍以下であり、更に好ましくは3.5

倍以上6倍以下である。

[0061] 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バンディングフィルム（及びラベル）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、当該バンディングフィルム（及びラベル）を約5～70%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バンディングフィルム（及びラベル）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。

[0062] バンディングフィルム（及びラベル）を作製する方法としては、長方形のフィルムを長手方向に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をロール長手方向に丸めて端部をフィルムに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。フィルム同士を接着する方法は、溶断シール、溶剤接着、ホットメルト接着剤による接着、エネルギー線硬化型接着剤による接着など、既知の方法を用いて行うことができる。

## 実施例

[0063] 以下、実施例によって本発明をより詳細に説明するが、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。実施例、比較例で使用した原料の組成を表1に、各層に用いた混合原料の比率を表2に、実施例、比較例におけるフィルムの製造条件および評価結果を、表3に示す。

[0064]

[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				
	TPA	EG	BD	NPG	DEG	
1	100	99	—	—	1	
2	100	99	—	—	1	7200
3	100	68	—	30	2	
4	100	—	100	—	—	

[0065] [表2]

混合原料	ポリエステル原料比率(wt %)			
	1	2	3	4
A	45	5	50	0
B	70	5	25	0
C	25	5	60	10
D	5	5	66	24

[0066] また、フィルムの評価方法は下記の通りである。

[T<sub>g</sub> (ガラス転移点)]

示差走査熱量分析装置 (セイコー電子工業株式会社製、DSC220) を用いて、未延伸フィルム5mgをサンプルパンに入れ、パンのふたをし、窒素ガス雰囲気下で-40℃から120℃に10℃/分の昇温速度で昇温して測定した。T<sub>g</sub> (℃)はJIS-K7121-1987に基づいて求めた。

[0067] [固有粘度 (IV)]

ポリエステル0.2gをフェノール/1,1,2,2-テトラクロロエタン (60/40 (重量比)) の混合溶媒50ml中に溶解し、30℃でオストワルド粘度計を用いて測定した。単位はdl/g。

[0068] [熱収縮率 (温湯熱収縮率)]

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。

$$\text{熱収縮率} = \{ (\text{収縮前の長さ} - \text{収縮後の長さ}) / \text{収縮前の長さ} \} \times 100$$

(%) 式1

[0069] [収縮応力]

熱収縮性フィルムから主収縮方向の長さが150mm、幅20mmの短冊状フィルム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シロン万能試験機PTM-250(オリエンテック社の登録商標)を用いて収縮応力を測定した。強伸度測定機の加熱炉は予め炉内を90℃に加熱しておき、フィルムサンプルを把持するためのチャック間距離は100mmとした。サンプルを強伸度測定機のチャックに取り付ける際には、加熱炉の送風を一旦止めて加熱炉の扉を開け、長さ方向150mmのサンプルの両端25mmずつをチャック間に挟み、チャック間距離は100mmとして、チャック間とサンプルの長さ方向とが一致し且つサンプルが水平となるように緩みなく固定した。サンプルをチャックに取り付けた後、速やかに加熱炉の扉を閉めて、送風を再開した。加熱炉の扉を閉め送風を再開した時点を収縮応力の測定開始時点とし、30秒後の収縮応力(MPa)を求めた。また、収縮応力の測定開始時点から、測定開始後30秒までの間における収縮応力測定値の最大値を収縮応力の最大値(最大収縮応力(MPa))とした。尚、収縮応力の測定時にはチャック間距離を100mmに固定し、測定開始から測定開始後30秒までの収縮応力の推移を測定した。そして、収縮応力の最大値に対する測定開始時点から30秒後の収縮応力の値の比率を収縮応力比とした(下式で表す)

$$\text{収縮応力比} = (30\text{秒後の収縮応力の値}) \div (\text{収縮応力の最大値})$$

[0070] [屈折率]

アタゴ社製の「アッベ屈折計4T型」を用いて、各試料フィルムを23℃、65%RHの雰囲気中で2時間以上放置した後に測定した。

## [0071] [収縮仕上り性 (ラップ・ラウンド) ]

弁当のプラスチック容器 (辺 150×150mm、高さ100mm) に対して、容器の胴部と蓋部をフィルムが結束するように、幅50mmのフィルムを容器の周方向をフィルムの収縮方向にして巻き付け、220℃で溶断シール後、設定温度90℃のシュリンクトンネルにて弁当のプラスチック容器に加熱収縮させた。収縮仕上り性の評価においては、シワ、ヒケ、収縮不足、タルミの4点において評価した。シワの評価に関しては、図1において、弁当容器の辺方向に入る長さ5cm以上のシワの個数で判断し、基準は下記のようにした

○ : 0~4個

△ : 5~14個

× : 15個以上

[0072] ヒケについては、図2は収縮後のバンディングフィルムと弁当容器を上から見た図であるが、一辺のフィルムの端から、もう一辺のフィルムの端までの長さをLとし、長さLを弁当容器の周方向に5mmピッチで測定したときの最大値Lmaxと最小値Lminの差をRとした。Rが大きいものをヒケが大きいと判断し、基準は以下のようにした。

○ :  $0\text{mm} \leq R < 10\text{mm}$

△ :  $10\text{mm} \leq R < 15\text{mm}$

× :  $15\text{mm} \leq R$

[0073] 収縮不足については、収縮仕上り後に収縮不足が生じているかで判断し、基準は以下のようにした。

○ : 収縮不足なし

× : 収縮不足あり

[0074] タルミについては収縮後のバンディングフィルムが弁当容器に完全に密着しておらず、手で触れた時にタイトさが無く、フィルムに浮きが生じているものをタルミと判断し、基準は以下のようにした。

○ : フィルムがタイトに締まっており、浮きが無い

× : フィルムの仕上りがゆるく、浮きがある

## [0075] &lt;ポリエステル原料の調製&gt;

## 合成例 1

攪拌機、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)、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、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0.75 dl/gのポリエステル1を得た。組成を表1に示す。

## 合成例 2～7

合成例1と同様の方法により、表1に示すポリエステル2～4を得た。ポリエステル2の製造の際には、滑剤としてSiO<sub>2</sub> (富士シリシア社製サイリシア266; 平均粒径1.5 μm) をポリエステルに対して7200ppmの割合で添加した。なお、表中、NPGはネオペンチルグリコール、BDは1,4-ブタンジオール、DEGは副生成物のジエチレングリコールである。各ポリエステルの固有粘度は、それぞれ、2:0.75 dl/g, 3:1.20 dl/g, 4:1.20 dl/gであった。なお、各ポリエステルは、適宜チップ状にした。

## [0076] [実施例1]

上記したポリエステル1、ポリエステル2およびポリエステル3を質量比45:5:50で混合して押出機に投入した。しかる後、その混合樹脂を280℃で熔融させて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、厚さが42 μmの未延伸フィルムを得た。未延伸フィルムのT<sub>g</sub>は75℃であった。当該未延伸フィルムを複数のロール群が連続的に配置した縦延伸機に導き、予熱ロール状でフィ

ルム温度80℃になるまで加熱した後に、ロール延伸法によって長手方向の延伸倍率を3.5倍、延伸後のフィルムの厚さが12μmになるように縦延伸した。縦延伸後は表面温度25℃に設定された冷却ロールで冷却し、次いでロール状に巻き取った。得られたフィルムの特性を上記の方法により評価した。評価結果を表3に示す。評価の結果、十分な収縮性を有し、収縮仕上がり性が良いフィルムであった。

[0077] [表3]

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12
層構成	層構成	単層	単層	単層	単層	2種2層	2種2層	2種2層	2種2層	2種2層	2種2層	2種2層	2種2層
	コア層	A	A	A	A	C	C	C	C	C	C	C	C
	スキン層	-	-	-	-	A	A	A	A	B	B	B	B
	スキン/コア比	-	-	-	-	2/8	2/8	2/8	2/8	2/8	2/8	2/8	2/8
MD倍率		3.5	4.5	5.5	6	3.5	4.5	5.5	6	3.5	4.5	5.5	6
フィルム厚み(μm)		12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12
98℃沸湯収縮率(%)	長手	50	60	67	70	55	64	69	71	49	58	62	68
	幅	6	8	8.2	9	7	8.1	8.5	9	5.8	7.5	7.9	8.2
90℃熱風収縮応力	最大(MPa)	9.5	10.2	11.2	12	8	8.5	9	9.4	9.4	9.7	10.5	12.2
	30秒後(MPa)	7	9.2	10.7	11.5	6.1	8.1	8.8	9.2	8.2	9	10.1	11.9
	応力比	0.74	0.90	0.96	0.96	0.76	0.95	0.98	0.98	0.87	0.93	0.96	0.98
屈折率	長手	1.6176	1.6501	1.6698	1.6823	1.6055	1.6233	1.6452	1.6700	1.6104	1.6305	1.6511	1.6724
	幅	1.6176	1.6501	1.6698	1.6823	1.6055	1.6233	1.6452	1.6700	1.6104	1.6305	1.6511	1.6724
収縮仕上がり性	シワ	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	ヒゲ	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	収縮不足	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	タルミ	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

[0078] [実施例2]

長手方向の延伸倍率を4.5倍とし、長手方向への延伸後のフィルムの厚さが12μmになるように溶融させた混合樹脂のTダイから押出し量を調整した以外は実施例1と同様とした。評価の結果、十分な収縮性を有し、収縮仕上がり性が良いフィルムであった。

[0079] [実施例3]

長手方向の延伸倍率を5.5倍とし、長手方向への延伸後のフィルムの厚さが12μmになるように溶融させた混合樹脂のTダイから押出し量を調整した以外は実施例1と同様とした。評価の結果、十分な収縮性を有し、収縮仕上がり性が良いフィルムであった。

[0080] [実施例4]

長手方向の延伸倍率を6倍とし、長手方向への延伸後のフィルムの厚さが12 $\mu$ mになるように溶融させた混合樹脂のTダイから押出し量を調整した以外は実施例1と同様とした。評価の結果、十分な収縮性を有し、収縮仕上がり性が良いフィルムであった。

[0081]〔実施例5〕

上記したポリエステル1、ポリエステル2およびポリエステル3を質量比45：5：50で混合して、スキン層用の樹脂混合物とした。上記したポリエステル1、ポリエステル2、ポリエステル3およびポリエステル4を質量比25：5：60：10で混合して、コア層用の樹脂混合物とした。上記、スキン層およびコア層の各層用の樹脂混合物を、2台の2軸押出機を使用して2層マルチマニホールドを備えたTダイ金型を用いて280℃の温度で共押し出し、速やかに冷却ロールで冷却し、スキン層／コア層の2層のシートを作製した。この時、スキン層とコア層の厚み比がスキン層：コア層＝2：8となるように共押し出した。次いで、当該シートを80℃に加熱し、ロール延伸法によって長手方向の延伸倍率を3.5倍、延伸後のフィルムの総厚さが12 $\mu$ mとなるように縦延伸した。縦延伸後は冷却ロールで冷却し、次いでロール状に巻き取った。得られたフィルムの特性を上記の方法により評価した。評価結果を表3に示す。評価の結果、十分な収縮性を有し、収縮仕上がり性が良いフィルムであった。

[0082]〔実施例6〕

長手方向の延伸倍率を4.5倍とし、長手方向への延伸後のフィルムの厚さが12 $\mu$ mになるように溶融させた混合樹脂のTダイから押出し量を調整した以外は実施例5と同様とした。評価の結果、十分な収縮性を有し、収縮仕上がり性が良いフィルムであった。

[0083]〔実施例7〕

長手方向の延伸倍率を5.5倍とし、長手方向への延伸後のフィルムの厚さが12 $\mu$ mになるように溶融させた混合樹脂のTダイから押出し量を調整した以外は実施例5と同様とした。評価の結果、十分な収縮性を有し、収縮仕

上がり性が良いフィルムであった。

[0084] 〔実施例 8〕

長手方向の延伸倍率を 6 倍とし、長手方向への延伸後のフィルムの厚さが 12  $\mu\text{m}$  になるように溶融させた混合樹脂の T ダイから押出し量を調整した以外は実施例 5 と同様とした。評価の結果、十分な収縮性を有し、収縮仕上がり性が良いフィルムであった。

[0085] 〔実施例 9〕

上記したポリエステル 1、ポリエステル 2 およびポリエステル 3 を質量比 70 : 5 : 25 混合して、スキン層用の樹脂混合物とした以外は、実施例 5 と同様とした。評価の結果、十分な収縮性を有し、収縮仕上がり性が良いフィルムであった。

[0086] 〔実施例 10〕

長手方向の延伸倍率を 4.5 倍とし、長手方向への延伸後のフィルムの厚さが 12  $\mu\text{m}$  になるように溶融させた混合樹脂の T ダイから押出し量を調整した以外は実施例 9 と同様とした。評価の結果、十分な収縮性を有し、収縮仕上がり性が良いフィルムであった。

[0087] 〔実施例 11〕

長手方向の延伸倍率を 5.5 倍とし、長手方向への延伸後のフィルムの厚さが 12  $\mu\text{m}$  になるように溶融させた混合樹脂の T ダイから押出し量を調整した以外は実施例 9 と同様とした。評価の結果、十分な収縮性を有し、収縮仕上がり性が良いフィルムであった。

[0088] 〔実施例 12〕

長手方向の延伸倍率を 6 倍とし、長手方向への延伸後のフィルムの厚さが 12  $\mu\text{m}$  になるように溶融させた混合樹脂の T ダイから押出し量を調整した以外は実施例 9 と同様とした。評価の結果、十分な収縮性を有し、収縮仕上がり性が良いフィルムであった。

[0089] 〔実施例 13〕

上記したポリエステル 1、ポリエステル 2、ポリエステル 3 およびポリエス

テル4を質量比5 : 5 : 66 : 24で混合して、コア層用の樹脂混合物とした以外は実施例9と同様とした。評価の結果、十分な収縮性を有し、収縮仕上がり性が良いフィルムであった。評価結果を表4に示す。

[0090] [実施例14]

長手方向の延伸倍率を4.5倍とし、長手方向への延伸後のフィルムの厚さが12 $\mu$ mになるように溶融させた混合樹脂のTダイから押出し量を調整した以外は実施例13と同様とした。評価の結果、十分な収縮性を有し、収縮仕上がり性が良いフィルムであった。

[0091] [実施例15]

長手方向の延伸倍率を5.5倍とし、長手方向への延伸後のフィルムの厚さが12 $\mu$ mになるように溶融させた混合樹脂のTダイから押出し量を調整した以外は実施例13と同様とした。評価の結果、十分な収縮性を有し、収縮仕上がり性が良いフィルムであった。

[0092] [実施例16]

長手方向の延伸倍率を6倍とし、長手方向への延伸後のフィルムの厚さが12 $\mu$ mになるように溶融させた混合樹脂のTダイから押出し量を調整した以外は実施例13と同様とした。評価の結果、十分な収縮性を有し、収縮仕上がり性が良いフィルムであった。

[0093] [実施例17]

上記したポリエステル1、ポリエステル2およびポリエステル3を質量比45 : 5 : 50で混合して、スキン層用の樹脂混合物とした。上記したポリエステル1、ポリエステル2、ポリエステル3およびポリエステル4を質量比25 : 5 : 60 : 10で混合して、コア層用の樹脂混合物とした。上記、スキン層およびコア層の各層用の樹脂混合物を、2台の2軸押出機を使用して3層マルチマニホールドを備えたTダイ金型を用いて280 $^{\circ}$ Cの温度で共押し、速やかに冷却ロールで冷却しスキン層/コア層/スキン層の3層のシートを作製した。この時、スキン層とコア層の厚み比がスキン層 : コア層 : スキン層 = 1 : 8 : 1となるように共押しした。次いで、当該シートを

80℃に加熱し、ロール延伸法によって長手方向の延伸倍率を4.5倍、延伸後のフィルムの総厚さが12μmになるように縦延伸した。縦延伸後は冷却ロールで冷却し、次いでロール状に巻き取った。得られたフィルムの特性を上記の方法により評価した。評価結果を表4に示す。評価の結果、十分な収縮性を有し、収縮仕上がり性が良いフィルムであった。

[0094] [実施例18]

上記したポリエステル1、ポリエステル2およびポリエステル3を質量比70:5:25で混合して、スキン層用の樹脂混合物とした以外は実施例17と同様とした。評価の結果、十分な収縮性を有し、収縮仕上がり性が良いフィルムであった。

[0095] [実施例19]

上記したポリエステル1、ポリエステル2、ポリエステル3およびポリエステル4を質量比5:5:66:24で混合して、コア層用の樹脂混合物とした以外は実施例18と同様とした。評価の結果、十分な収縮性を有し、収縮仕上がり性が良いフィルムであった。

[0096] [比較例1]

長手方向の延伸倍率を2倍とし、長手方向への延伸後のフィルムの厚さが12μmになるように溶融させた混合樹脂のTダイから押出し量を調整した以外は実施例1と同様とした。評価の結果、収縮後のバンディングフィルムにタルミが生じ、収縮仕上がり性に劣るフィルムであった。

[0097] [比較例2]

上記したポリエステル1、ポリエステル2およびポリエステル3を質量比70:5:25で混合して押出機に投入し、長手方向の延伸倍率を2.5倍とし、長手方向への延伸後のフィルムの厚さが12μmになるように溶融させた混合樹脂のTダイから押出し量を調整した以外は実施例1と同様とした。評価の結果、収縮後のバンディングフィルムは収縮量が不足し、収縮仕上がり性に劣るフィルムであった。

[0098] [比較例3]

上記したポリエステル1、ポリエステル2、ポリエステル3およびポリエステル4を質量比25：5：60：10で混合して押出機に投入した以外は実施例2と同様とした。評価の結果、収縮後のラベルにタルミが生じ、収縮仕上がり性に劣るフィルムであった。

[0099] [比較例4]

上記したポリエステル1、ポリエステル2、ポリエステル3およびポリエステル4を質量比5：5：66：24で混合して押出機に投入した以外は実施例2と同様とした。評価の結果、収縮後のバンディングフィルムにタルミが生じ、収縮仕上がり性に劣るフィルムであった。

[0100] [比較例5]

長手方向の延伸倍率を3倍とし、長手方向への延伸後のフィルムの厚さが12 $\mu$ mになるように溶融させた混合樹脂のTダイから押出し量を調整した以外は比較例4と同様とした。評価の結果、収縮後のバンディングフィルムにタルミが生じ、収縮仕上がり性に劣るフィルムであった。

[0101] [表4]

		実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18	実施例19	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
層構成	層構成	2種2層	2種2層	2種2層	2種2層	2種3層	2種3層	2種3層	単層	単層	単層	単層	単層
	コア層	D	D	D	D	C	C	D	A	B	C	D	D
	スキン層	B	B	B	B	A	B	B					
	スキン/コア比	2/8	2/8	2/8	2/8	1/8/1	1/8/1	1/8/1					
MD倍率		3.5	4.5	5.5	6	4.5	4.5	4.5	2	2.5	4.5	4.5	3
フィルム厚み( $\mu$ m)		12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12
98℃温湯収縮率(%)	長手	54	65	70	71	64	58	65	43	35	70	75	55
	幅	7	8.2	8.5	8.5	8.1	7.5	8.2	4	3	5	10	3
90℃熱風収縮応力	最大(MPa)	8.46	8.73	9.45	10.98	8.5	9.7	9.9	6	9	5.5	4.7	3.5
	30秒後(MPa)	7.38	8.1	9.09	10.71	8	7.6	7.9	3.1	7.5	3.2	1.8	1.2
	応力比	0.87	0.93	0.96	0.98	0.94	0.78	0.80	0.52	0.83	0.58	0.38	0.34
屈折率	長手	1.6092	1.6301	1.6521	1.6712	1.6233	1.6305	1.6301	1.5880	1.5860	1.6481	1.6462	1.5860
	シワ	○	○	○	○	○	○	○	○	-	○	○	○
収縮仕上がり性	ヒケ	○	○	○	○	○	○	○	○	-	○	○	○
	収縮不足	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○	○	○
	タルミ	○	○	○	○	○	○	○	×	-	×	×	×

産業上の利用可能性

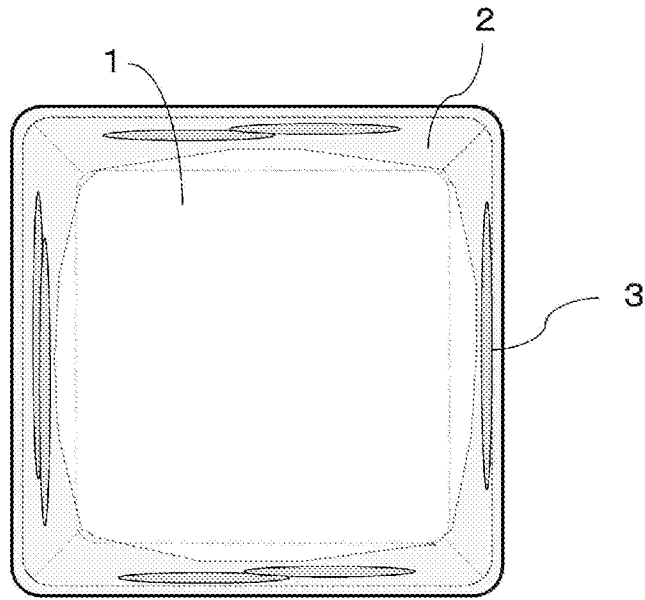
[0102] 本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムは、上記の如く優れた特性を有しているため、ラベル用途や弁当容器等を結束するバンディング用途に好適

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やバンディングフィルムとして用いられた弁当容器等の包装体は美しい外観を有するものである。

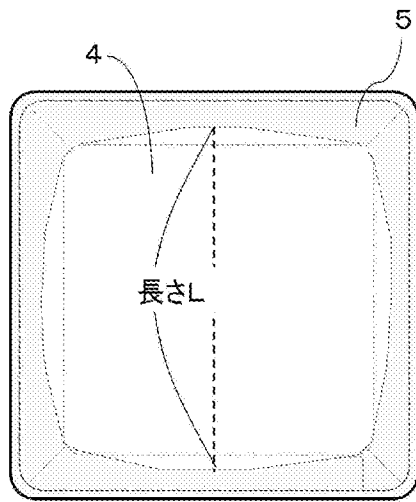
## 請求の範囲

- [請求項1] 主収縮方向が長手方向である熱収縮性ポリエステル系フィルムであって、下記要件(1)～(4)を満たすことを特徴とする熱収縮性ポリエステル系フィルム。
- (1) 98℃の温水中で10秒間に亘って処理した場合におけるフィルム主収縮方向の温湯収縮率が40%以上80%以下
- (2) 98℃の温水中で10秒間に亘って処理した場合におけるフィルム主収縮方向と直交する方向の温湯収縮率が-5%以上15%以下
- (3) 90℃の熱風下で測定したフィルム主収縮方向の収縮応力について、下式で示される収縮応力比が0.6以上1.0以下
- $$\text{収縮応力比} = (\text{30秒後の収縮応力の値}) \div (\text{収縮応力の最大値})$$
- (4) フィルム主収縮方向の屈折率が1.600以上
- [請求項2] 90℃の熱風下で測定したフィルム主収縮方向の最大収縮応力が15MPa以下であることを特徴とする請求項1に記載の熱収縮性ポリエステル系フィルム。
- [請求項3] エチレンテレフタレートを主たる構成成分とし、全ポリエステル樹脂成分中において非晶質成分となりうる1種以上のモノマー成分を2モル%以上含有していることを特徴とする請求項1又は2に記載の熱収縮性ポリエステル系フィルム。
- [請求項4] 非晶質成分となりうる1種以上のモノマー成分としてネオペンチルグリコールを使用していることを特徴とする請求項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] 包装対象物の外周の少なくとも一部を請求項1～4のいずれかに記載の熱収縮性フィルムによって被覆し、次いで熱収縮させることによって得られる包装体。

[図1]



[図2]



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.  
PCT/JP2016/067049

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
B29C61/06(2006.01) i

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

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	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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.
X	JP 2004-181863 A (Toyobo Co., Ltd.), 02 July 2004 (02.07.2004), paragraphs [0047], [0124] to [0132]; tables 1 to 5 (Family: none)	1-5
X	WO 2004/063255 A1 (Toyobo Co., Ltd.), 29 July 2004 (29.07.2004), claim 11; page 11, line 42 to page 12, line 48; table 1 & US 2006/0063008 A1 claim 11; paragraphs [0089] to [0100]; table 1 & EP 1582556 A1 & CN 1729235 A & AU 2003292769 A & KR 10-2005-0089977 A & KR 10-1069495 B1	1-5

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

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 27 July 2016 (27.07.16)	Date of mailing of the international search report 09 August 2016 (09.08.16)
--	---

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/JP2016/067049

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2007-237434 A (Teijin DuPont Films Japan Ltd.), 20 September 2007 (20.09.2007), paragraphs [0001] to [0003], [0028] to [0029] (Family: none)	1-3,5

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

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

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	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016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
X	JP 2004-181863 A (東洋紡績株式会社) 2004.07.02, [0047], [0124]-[0132], 表 1-5 (ファミリーなし)	1-5
X	WO 2004/063255 A1 (東洋紡績株式会社) 2004.07.29, 請求項 11, 第 11 ページ 42 行-第 12 ページ 48 行, 表 1 & US 2006/0063008 A1 Claim 11, [0089]-[0100], TABLE 1 & EP 1582556 A1 & CN 1729235 A & AU 2003292769 A & KR 10-2005-0089977 A & KR 10-1069495 B1	1-5

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

27.07.2016

国際調査報告の発送日

09.08.2016

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)

辰己 雅夫

電話番号 03-3581-1101 内線 3471

4R

6110

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
X	JP 2007-237434 A (帝人デュポンフィルム株式会社) 2007. 09. 20, [0001]-[0003], [0028]-[0029] (ファミリーなし)	1-3, 5