

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2003 年 1 月 23 日 (23.01.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/006229 A1

- (51) 国際特許分類⁷: B29C 61/02, C08J 5/18
- (21) 国際出願番号: PCT/JP02/06987
- (22) 国際出願日: 2002 年 7 月 10 日 (10.07.2002)
- (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2001-210693 2001 年 7 月 11 日 (11.07.2001) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東洋紡績株式会社 (TOYO BOSEKI KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒530-8230 大阪府 大阪市北区 堂島浜二丁目 2 番 8 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 早川 聡 (HAYAKAWA, Satoshi) [JP/JP]; 〒484-8508 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 Aichi (JP). 多保田 規 (TABOTA, Norimi) [JP/JP]; 〒484-8508 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 Aichi (JP). 武
- (74) 代理人: 小谷 悦司, 外 (KOTANI, Etsuji et al.); 〒530-0005 大阪府 大阪市北区 中之島 2 丁目 2 番 2 号 ニチメンビル 2 階 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許

[続葉有]

(54) Title: HEAT-SHRINKABLE POLYESTER FILMS AND PROCESS FOR PRODUCTION THEREOF

(54) 発明の名称: 熱収縮性ポリエステル系フィルムおよびその製造方法

(57) Abstract: Heat-shrinkable polyester films characterized in that the content of 1,4-cyclohexanedimethanol is 10 to 50 % by mole based on the polyhydric alcohol component and that the heat shrinkage factors of a 10 cm square specimen of the film in (A) hot water at 75 °C, (B) hot water at 85 °C, and (C) hot water at 95 °C are 30 to 40 %, 50 to 60 %, and 65 to 77 % respectively. The films can be produced by stretching under specified conditions.

(57) 要約:

熱収縮性ポリエステル系フィルムにおいて、多価アルコール成分 100 モル%中、1, 4-シクロヘキサジメタノール成分が 10~50 モル%であり、10 cm×10 cm の正形状に切り取った熱収縮性ポリエステル系フィルムの試料について、(A): 75℃の温水中、(B): 85℃の温水中、および (C): 95℃の温水中での各熱収縮率が、(A): 30~40%、(B): 50~60%、(C): 65~77%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。この熱収縮性ポリエステル系フィルムは、特定の条件で延伸することにより製造される。



WO 03/006229 A1



(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ
特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR,
GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI 特
許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR,
NE, SN, TD, TG).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各*PCT*ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:
— 国際調査報告書

明 細 書

熱収縮性ポリエステル系フィルムおよびその製造方法

技術分野

本発明は熱収縮性ポリエステル系フィルムとその製造方法に関し、さらに詳しくは、ラベル用途に好適な熱収縮性ポリエステル系フィルムとその製造方法に関するものである。

背景技術

熱収縮性プラスチックフィルムは、加熱によって収縮する性質を利用して、収縮包装、収縮ラベルなどの用途に広く用いられている。中でも、ポリ塩化ビニル系フィルム、ポリスチレン系フィルム、ポリエステル系フィルムなどの延伸フィルムは、ポリエチレンテレフタレート（PET）容器、ポリエチレン容器、ガラス容器などの各種容器において、ラベルやキャップシールあるいは集積包装の目的で使用されている。

しかし、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など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容器など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。

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、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。

これらの問題のない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。

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更なる改

良が求められていた。特に、収縮時に、収縮斑やシワが発生して、収縮前のフィルム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収縮した際に歪むことがある。この歪みを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、熱収縮性ポリスチレン系フィルムと比較すると、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る。よって、必要とする収縮量を得るために高温で収縮させなければならない、ボトル本体の変形や白化が生じることがあった。

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に供した後、ラベル、袋などの形態に加工する。そして、これらのラベルや袋状のものを容器に装着し、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、ベルトコンベアーなどにのせて通過させ、熱収縮させて容器に密着させている。

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。しかし、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の面が余り良くないという問題があった。

また、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、歪みなどが発生し易く、特に収縮白化が製品外観上問題となっていた。そして、この熱風トンネルを通過させた後の収縮仕上がり性においても、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よりも劣っているという問題があった。

さらに、リサイクルの観点から、有色のPETボトルの使用が制限されるに伴い、ボトル自体の着色に代えて、ボトル側面の大部分を熱収縮性ポリエステル系フィルム製のラベルで覆うといった需要も増大しつつある。ところが、PETボトルの側面形状は様々であり、任意の高さ位置で外径が変化するため、一つのボトルを被覆する一つのラベルでも、要求される収縮の程度はボトルの高さ位置で異なる。このため、従来品以上に良好な収縮

特性を備え、複雑な側面形状のボトルの被覆に使用した場合でも、優れた収縮仕上がり性を発揮できる熱収縮性ポリエステル系フィルムが求められている。

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、低温から高温までの幅広い温度域で優れた収縮特性を有すると共に、収縮白化、収縮斑、シワ、歪み、タテヒケなどの発生が極めて少なく、ラベル用途に好適な熱収縮性ポリエステル系フィルムとその製造方法を提供することを課題とするものである。

発明の開示

本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルム（以下、単に「フィルム」ということがある）は、多価アルコール成分100モル%中、1,4-シクロヘキサジメタノール成分が10～50モル%であり、10cm×10cmの正形状に切り取った熱収縮性ポリエステル系フィルムの試料について、下記（A）、（B）および（C）の熱収縮率が、（A）：30～40%、（B）：50～60%、（C）：65～77%であるところに要旨を有する。ここで、

（A）：75℃の温水中に10秒浸漬して引き上げ、次いで25℃の水中に10秒浸漬して引き上げたときの最大収縮方向の熱収縮率、

（B）：85℃の温水中に10秒浸漬して引き上げ、次いで25℃の水中に10秒浸漬して引き上げたときの最大収縮方向の熱収縮率、

（C）：95℃の温水中に10秒浸漬して引き上げ、次いで25℃の水中に10秒浸漬して引き上げたときの最大収縮方向の熱収縮率、
である。

特定の組成のポリエステルを利用することによって、低温から高温までの幅広い温度域で優れた収縮特性を有すると共に、収縮白化、収縮斑、シワ、歪み、タテヒケなどの発生が極めて少なく、特に熱風トンネルでの収縮白化のない熱収縮性ポリエステル系フィルムを提供することができた。

さらに、本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムでは、美しい収縮仕上がり性確保や耐破れ性向上の観点から、極限粘度が0.66dl/g以上であることが好ましい。また、

上記熱収縮性ポリエステル系フィルムは、生産性向上の観点から、275℃での溶融比抵抗値が $0.70 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であることが推奨される。

加えて、上記の熱収縮性ポリエステル系フィルムでは、フィルムの最大収縮方向での厚み変位測定を、長さ50cm、幅5cmの試験片について行ったとき、下式(1)に規定する厚み分布が7%以下であることが好ましい。

$$\text{厚み分布} = [(\text{最大厚み} - \text{最小厚み}) / \text{平均厚み}] \times 100 \quad (1)$$

上記の厚み分布を満たすフィルムであれば、加工性、特に多色の図柄を印刷する際の加工性に優れ、複数の色を重ね合わせる際にズレなどが生じにくく、非常にハンドリング性が良好である。

この他、上記の熱収縮性ポリエステル系フィルムは、フィルムの最大収縮方向についての熱収縮試験を、90℃の熱空气中、試験片幅20mm、チャック間距離100mmの条件で行ったとき、最大熱収縮応力値が3.0MPa以上であることが好ましい。このような特性のフィルムでは、特に収縮仕上り外観が美麗である。

このような本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムは、ポリエステル系フィルムを少なくとも一方向に延伸して製造されるが、その際の条件として、該延伸を2段階以上に分けて行い、且つ、最終的な延伸倍率を、未延伸フィルムに対し、3～6倍とする必要がある。

発明を実施するための最良の形態

本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムは、公知の多価カルボン酸成分と、多価アルコール成分から形成されるエステルユニットを主たる構成ユニットとする単一の共重合ポリエステル、あるいは2以上のポリエステルの混合物を用いて得られるものである。この多価アルコール成分100モル%中、1,4-シクロヘキサジメタノール成分は10～50モル%含まれていることが必要である。

また、本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムは、10cm×10cmの正形状に切り取った熱収縮性ポリエステル系フィルムの試料について、上記(A)、(B)および(C)の熱収縮率が、(A)：30%以上40%以下、(B)：50%以上60%以下、

(C) : 65%以上77%以下でなければならない。通常、熱収縮性フィルム製のラベルを容器などへ被覆収縮させる工程において、上述の熱風トンネルでは、120～200℃程度、風速5～20m/秒程度の熱風中を2～20秒程度で通過させて、また、スチームトンネルでは、75～95℃程度、圧力0.5～2.0MPa程度のスチーム中を2～20秒程度で通過させて行う。(A)、(B)および(C)の全ての熱収縮率が、これらの範囲を満足するフィルムでは、例えば、複雑な側面形状を有するPETボトルなどの容器に対して、該側面の大部分を覆うためのラベルとして使用したり、側面を覆うラベルに部分的に非常に高い収縮率を要求するような側面形状を有する容器用のラベルとして使用しても、こうした通常行われる収縮条件下で、極めて美しい収縮仕上がり外観を達成できる。

上記(A)、(B)、(C)の熱収縮率の1種以上が上記範囲を下回るフィルムでは、容器などに被覆収縮させる工程において、特に熱風を熱源とした場合に、収縮が不十分で、フィルム端部がギザギザ形状になり易い傾向にある。他方、上記(A)、(B)、(C)の熱収縮率の1種以上が上記範囲を超えるフィルムでは、上記の被覆収縮させる工程において、特に熱風を熱源とした場合に、フィルムが急激に収縮することにより上方にずれたり、フィルムの上端または下端が斜めに収縮したり、折れ込んだりするなどの欠陥が生じる。また、上記(A)および(B)の熱収縮率が上記範囲内であって、(C)の熱収縮率が上記範囲を下回るフィルムでは、上記の被覆収縮させる工程において、特に熱風を熱源とした場合に、収縮白化が発生し易い傾向にある。

上記(A)の熱収縮率の好ましい範囲としては、31%以上、より好ましくは32%であって、39%以下、より好ましくは38%以下である。また、上記(B)の熱収縮率の好ましい範囲としては、51%以上、より好ましくは52%以上であって、59%以下、より好ましくは58%以下である。さらに、上記(C)の熱収縮率の好ましい範囲としては、66%以上、より好ましくは67%以上であって、76%以下、より好ましくは75%以下である。

なお、上記の「最大収縮方向の熱収縮率」とは、試料の最も多く収縮した方向での熱収縮率の意味であり、最大収縮方向は、正方形の縦方向または横方向（または斜め方向）の長さで決められる。また、熱収縮率(%)は、10cm×10cmの試料を、(A)の熱収縮率では75℃±0.5℃の温水中に、(B)の熱収縮率では85℃±0.5℃の

温水中に、(C)の熱収縮率では $95^{\circ}\text{C} \pm 0.5^{\circ}\text{C}$ の温水中に、夫々無荷重状態で10秒間浸漬して熱収縮させた後、直ちに $25^{\circ}\text{C} \pm 0.5^{\circ}\text{C}$ の水中に無荷重状態で10秒間浸漬した後の、フィルムの縦および横方向（または斜め方向）の長さを測定し、下式

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

に従って求めた値である。

また、本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムでは、 40°C 、160時間の条件での保管前後において、下式(2)で示される上記(A)の熱収縮率の変化量Xが、10%以下であることが好ましい。

$$X(\%) = [\text{保管前の熱収縮率}(\%)] - [\text{保管後の熱収縮率}(\%)] \quad (2)$$

熱収縮性ポリエステル系フィルムにおいて、上記Xが大きいということは、該フィルムを 40°C 、160時間の条件で保管すると、低温域での熱収縮率が低減し易い傾向にあることを意味する。通常、熱収縮性ポリエステル系フィルムは、 $20 \sim 25^{\circ}\text{C}$ 程度の環境下で保管される。上記Xが10%以下のフィルムであれば、このような環境下で長期間保管した後に容器などの被覆に用いても、保管前のものとほとんど変わらない収縮仕上り外観を呈することができる。他方、上記Xが10%を超えるようなフィルムは、常温程度の環境下で長期間保管した後に、容器などに被覆収縮させると、特に熱風を熱源とした場合に、収縮ムラが生じ易く、また収縮白化が発生し易い傾向にある。上記Xは7%以下であることがより好ましく、5%以下であることがさらに好ましい。

また、本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムでは、極限粘度が 0.66 dl/g 以上であることが好ましい。この極限粘度は、フィルムを構成するポリエステル（共重合体および/または混合物）の分子量の指標となるものである。

フィルムを容器などに被覆収縮させる際に、該フィルムには収縮応力が発生するが、収縮時間に対する収縮応力の低下がほとんどないか、非常に少ないものであれば、収縮初期に発生した収縮ムラなどの収縮欠陥が、該収縮応力によって改善され、美しい収縮仕上り外観を呈するようになる。しかしながら、極限粘度が 0.66 dl/g を下回るフィルムでは、フィルムを構成するポリエステルの分子量が低く、収縮応力が時間と共に急激に低下するため、収縮初期の欠陥が改善されず、収縮ムラや収縮白化などが残り、収縮仕上り外観が劣るものとなる。

また、本発明では、良好な機械的強度を有していることが好ましく、その目安として、フィルム最大の収縮方向と直交する方向についての引張試験を、複数の熱収縮性ポリエステル系フィルム試験片について、チャック間距離100mm、試験片幅15mm、温度23℃、引張速度200mm/分の条件で行ったとき、上記破断率が10%以下であることが好ましい条件として挙げられる。なお、この試験条件は、JIS K 7127に準じたものである。

上記条件は、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。本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムでは、主に最大収縮方向にポリエステル分子が配向しているが、こうしたフィルムでは一般に、該配向方向に沿って最も裂けやすい。よって、上記条件を満足し得ないフィルムでは、印刷やスリット、溶剤接着などの工程において、フィルムにかかる張力の変動に基づく破断のトラブルが発生し易くなるのである。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く、0%であれば最も好ましい。

極限粘度が0.66dl/gを下回る場合は、フィルムを構成しているポリエステルの分子量が低く、フィルムの機械的強度も劣るため、上記破断率が10%を超える場合がある。極限粘度は0.68dl/g以上がより好ましく、0.70dl/g以上がさらに好ましい。

他方、極限粘度があまり高いものでは、フィルム製造工程での製膜性が低下する傾向にあることから、極限粘度の上限は1.5dl/g、好ましくは1.3dl/gとすることが望ましい。なお、本発明で規定する極限粘度は、後述する実施例において用いる方法により測定される値である。

また、本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムでは、溶融比抵抗値が $0.70 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であることが好ましい。本発明のフィルムは、通常、押出機から吐出された溶融フィルムをキャストイングロールに静電密着させ、該ロール上で冷却する工程を経て製造される。しかしながら、溶融比抵抗値が $0.7 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ を超えるものでは、キャストイングロールへの静電密着性が悪く、溶融フィルム表面－キャストイングロール表面間で局所的に空気をかみ込まれた状態でキャストされ、キャストされたフィルム表面に所謂ピンナーバブルが生ずる。よって、ピンナーバブルの発生を抑制し、フィルム

安定に生産するためには、吐出された溶融フィルムがキャストイングロールに十分に密着できる程度にまで生産速度を低下させる必要が生じ、生産コストが増大してしまう。上記溶融比抵抗値は $0.65 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であることがより好ましく、 $0.60 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であることがさらに好ましい。

なお、本発明で規定する溶融比抵抗値は、後述する実施例で用いる方法で測定される値である。

また、熱収縮性ポリエステル系フィルムにおいては、厚みが均一であることが好ましく、フィルムの最大収縮方向での厚み変位測定を、長さ50 cm、幅5 cmの試験片について行ったとき、下式(1)に規定する厚み分布が7%以下であることが推奨される。

$$\text{厚み分布} = [(\text{最大厚み} - \text{最小厚み}) / \text{平均厚み}] \times 100 \quad (1)$$

上記の厚み分布は、以下のようにして求められる。長さ50 cm、幅5 cmで、フィルムの最大収縮方向を長さ方向とする試験片を10本作成し、夫々の試験片について、接触式厚み計（例えば、アンリツ株式会社製「KG60/A」など）を用いて、長さ方向の厚みを連続的に測定してチャートに出力する。この出力結果から、最大厚み、最小厚み、および平均厚みを求め、これらから上式(1)を用いて厚み分布を算出した後、10本の試験片の厚み分布の平均値を求めることで、上記厚み分布が得られる。

上記厚み分布が7%を超えるフィルムでは、印刷工程で、特に多色の図柄を印刷する際の印刷性が劣り、複数を色を重ね合わせる際にズレが生じ易い。また、本発明のフィルムからラベルを製造するために、溶剤接着してチューブ化加工する場合に、フィルムの接着部分の重ね合わせが困難となる。さらに、上記厚み分布が7%を超えるフィルムでは、フィルム製造工程でロール状に巻き取った際に、部分的な巻き硬度の差が生じ、これに起因するフィルムの弛みやシワが発生して、フィルムとして使用できなくなる場合がある。上記の厚み分布は、6%以下がさらに好ましく、5%以下が特に好ましい。

フィルムの上記厚み分布を左右する要因の一つとして、フィルム製造工程において、フィルム状溶融ポリエステルのキャストイングロールへの静電密着性が挙げられる。上記静電密着性が悪い場合は、キャストした未延伸フィルムの厚み分布が大きくなり、このような未延伸フィルムを延伸すると、厚みの薄い部分がより引き伸ばされるため、こうした未延伸フィルムから得られる延伸フィルムにおいても、厚み分布がより拡大された状態で残

存する。よって、フィルムの上記厚み分布を上述した範囲とするためには、上記の静電密着性が良好であることが好ましく、熔融比抵抗値を上述の範囲内に制御することが推奨される。

また、上記の厚み分布は、フィルムの延伸工程でも悪化し得るので、これを防止するためには、予熱温度、延伸温度、延伸倍率などの延伸条件を、後述するような適正な範囲に制御することが好ましい。

さらに、本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムでは、フィルムの最大収縮方向の熱収縮試験を、90℃の熱空气中、試験片幅20mm、チャック間距離100mmの条件で行ったとき、測定される最大熱収縮応力値が3.0MPa以上であることが好ましい。最大熱収縮応力値が3.0MPa未満であると、収縮応力の不足により容器などに被覆収縮させたフィルムが緩んだり、フィルムの機械的強度不足により耐破れ性に劣るといった問題が生じる。より好ましくは、4.0MPa以上、さらに好ましくは6.0MPa以上である。

なお、上記最大熱収縮応力値は、以下のようにして測定する。

(I) 熱収縮性フィルムから、最大収縮方向を長さ方向とし、長さ200mm、幅20mmの試験片を切り出す。

(II) 熱風式加熱炉を備えた引張試験機（例えば、東洋精機製「テンシロン」）の加熱炉内温度を90℃にする。

(III) 送風を止め、加熱炉内に上記試験片を、チャック間距離100mm（一定）でセットする。

(IV) 加熱炉の扉を静かに閉め、送風（温度90℃、吹き出し速度5m/秒の熱風を、奥、左および右の三方向から供給）を再開し、熱収縮応力を検出・測定する。

(V) 測定チャートから最大値を読み取り、これを最大熱収縮応力値（MPa）とする。

ところで、従来の熱収縮性ポリエステル系フィルムにおいては、熱収縮工程でフィルムが加熱されてある温度まで到達した場合、フィルムを構成するポリエステルの組成によっては熱収縮率が飽和してしまい、それ以上高温に加熱しても、それ以上の収縮が得られないことがある。このようなフィルムは、比較的低温で熱収縮することができる利点がある。しかし、上述の熱風トンネルで熱収縮させた場合や、熱収縮前に常温程度以上の雰囲気

気下で長期間保管した後で熱収縮させた場合に、上述した収縮白化現象が起こり易い。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。

しかし本発明者等は、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成分を10モル%以上とすることで、上記収縮白化を抑制し得ることを見出した。

他方、1, 4-シクロヘキサンジメタノール成分量が50モル%を超えると、フィルムの収縮率が必要以上に高くなり過ぎて、熱収縮工程で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（酢酸エチルなど）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。

また、詳細は後述するが、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、耐熱性などを発揮させるために、エチレンテレフタレートユニットを主たる構成ユニットとすることが望ましい。これに対し、1, 4-シクロヘキサンジメタノール成分は、フィルムの結晶性を下げて非晶化度合いを高め、より高い熱収縮性を発現するものである。

従って、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成分量が10モル%未満では、エチレンテレフタレートユニットが多くなってフィルム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過ぎて、テトラヒドロフランや1, 3-ジオキソランなど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。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成分量は、好ましくは12モル%以上、より好ましくは14モル%以上であって、好ましくは45モル%以下、より好ましくは40モル%以下が推奨される。

多価アルコール成分を形成するための他の多価アルコール類としては、後述するように、エチレンテレフタレートユニットを形成するため、エチレングリコールが用いられる。その他、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、1, 6-ヘキサジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、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、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、ジエチレングリコール、ダイマージオール、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またはその誘導体のアルキレンオキサイド付加物、なども併用可能である。

また、多価アルコール類ではないが、 ϵ －カプロラクトンに代表されるラクトン類も一部使用してもよい。ラクトン類は、開環して両端にエステル結合を有するユニットとなるものであり、1つのラクトン類由来のユニットが、カルボン酸成分であり、かつ、アルコール成分であると考えることができる。よって、ラクトン類を用いる場合、1，4－シクロヘキサンジメタノール成分量は、多価アルコール成分量に、ラクトン類由来のユニット量を加えた量を100モル%として計算する。また、多価カルボン酸成分の量を計算する際も、多価カルボン酸成分量に、ラクトン類由来のユニット量を加えた量を100モル%として計算する。

フィルムの耐破れ性、強度、耐熱性などを考慮すれば、熱収縮性ポリエステル系フィルムの構成ユニット100モル%中、エチレンテレフタレートユニットが50モル%以上となるように選択することが好ましい。従って、多価カルボン酸成分100モル%中、テレフタル酸成分（テレフタル酸またはそのエステルからなる成分）を50モル%以上、多価アルコール成分100モル%中、エチレングリコール成分を50モル%以上、とすることが好ましい。エチレンテレフタレートユニットは、55モル%以上がより好ましく、60モル%以上がさらに好ましい。

ただし、本発明では、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成分を10モル%以上とするので、エチレングリコール成分は90モル%以下である。

多価カルボン酸成分を形成するための多価カルボン酸類としては、上記のテレフタル酸（およびそのエステル）の他、芳香族ジカルボン酸、それらのエステル形成誘導体、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は、例えばイソフタル酸、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などが挙げられる。またこれらの芳香族ジカルボン酸やテレフタル酸のエステル

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などの誘導体が挙げられる。脂肪族ジカルボン酸としては、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、コハク酸等や、通常ダイマー酸と称される脂肪族ジカルボン酸が挙げられる。さらに、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などの多価カルボン酸を、必要に応じて併用してもよい。

なお、本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムにおいて、上記（A）、（B）および（C）の熱収縮率、上式（2）で規定する（A）の熱収縮率の変化量X、並びに上記の最大熱収縮応力値を、夫々上述した範囲内とするためには、上記成分組成のフィルムとすると共に、後述する条件で延伸を行うことで達成できる。

さらに上記（A）、（B）および（C）の熱収縮率制御を容易にするためには、フィルムをエチレンテレフタレートユニット主体とし、1, 4-シクロヘキサンジメタノール成分といずれかの多価カルボン酸成分から形成されるエステルユニット以外に、ガラス転移温度（T_g）を低下させるユニットを、フィルムの全構成ユニット100モル%中、0.5～30モル%程度導入することが好ましい。なお、上記のT_gを低下させるユニットとしては、多価アルコール成分として、1, 3-プロパンジオール成分、1, 4-ブタンジオール成分、ダイマージオール成分、またはポリオキシテトラメチレングリコール成分を有するエステルユニットや、多価カルボン酸成分として、ダイマー酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸などの脂肪族ジカルボン酸成分を有するエステルユニット、およびε-カプロラク톤由来のユニットが好ましいものとして挙げられ、これらの1種または2種以上を導入すればよい。なお、エステルユニットは、上記した多価アルコール成分のいずれかと多価カルボン酸成分のいずれか同士から形成されるものであってもよい。

加えて、上式（2）で規定する（A）の熱収縮率の変化量Xの制御を容易にする点からも、上記のT_gを低下させるユニットを、フィルムの全構成ユニット100モル%中、0.5～30モル%程度導入することが好ましいが、T_gを低下させるユニットとしては、（A）、（B）および（C）の熱収縮率制御の点から好ましい上記のエステルユニットのうち、多価アルコール成分として1, 4-ブタンジオール成分、ダイマージオール成分、またはポリオキシテトラメチレングリコール成分を有するエステルユニット、および多価カルボン酸成分としてダイマー酸成分を有するエステルユニットが特に推奨される。

また、本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムにおいて、溶融比抵抗値を上述の範囲に制御するには、該フィルム中にアルカリ土類金属化合物とリン含有化合物を含有させればよい。アルカリ土類金属化合物中のアルカリ土類金属原子 (M^2) は、フィルムの溶融比抵抗値を低下させる作用を有する。アルカリ土類金属化合物は、通常、多価カルボン酸類と多価アルコール類からエステルを生成する際の触媒として使用されるが、触媒としての必要量以上に積極添加することで、溶融比抵抗値低下作用を発揮させることができる。具体的には、アルカリ土類金属化合物の含有量を、 M^2 基準で40 ppm (質量基準、以下同じ) 以上、好ましくは50 ppm以上、さらに好ましくは60 ppm以上とすることが推奨される。他方、アルカリ土類金属化合物の含有量は、 M^2 基準で400 ppm以下、好ましくは350 ppm以下、さらに好ましくは300 ppm以下とすることが推奨され、これ以上使用しても、その量に見合っただけの効果は得られず、むしろ、この化合物に起因する異物の生成や着色などの弊害が大きくなる。

好ましいアルカリ土類金属化合物の具体例としては、アルカリ土類金属の水酸化物、脂肪族ジカルボン酸塩 (酢酸塩、酪酸塩など、好ましくは酢酸塩)、芳香族次カルボン酸塩、フェノール性水酸基を有する化合物との塩 (フェノールとの塩など) などが挙げられる。また、アルカリ土類金属としては、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムなど (好ましくはマグネシウム) が挙げられる。より具体的には、水酸化マグネシウム、酢酸マグネシウム、酢酸カルシウム、酢酸ストロンチウム、酢酸バリウムなどが挙げられ、中でも、酢酸マグネシウムが好ましく使用される。

リン含有化合物は、それ自体フィルムの溶融比抵抗値を低下させる作用は有しないが、アルカリ土類金属化合物、および後述するアルカリ金属化合物と組み合わせることにより、溶融比抵抗値の低下に寄与し得る。その理由は明らかではないが、リン含有化合物を含有させることにより、異物の生成を抑制し、電荷担体の量を増大させることができるのではないかと考えられる。リン含有化合物の含有量は、リン原子 (P) 基準で60 ppm (質量基準、以下同じ) 以上、好ましくは65 ppm以上、さらに好ましくは70 ppm以上とすることが推奨される。リン含有化合物の含有量が上記範囲を下回ると、溶融比抵抗値の低下効果が十分でなく、さらに異物生成量が増加する傾向にある。

他方、リン含有化合物の含有量は、P基準で500 ppm以下、好ましくは450 pp

m以下、さらに好ましくは400 ppm以下とすることが推奨され、これ以上使用しても、その量に見合うだけの効果は得られず、溶融比抵抗値の低下効果が飽和する。さらに、ジエチレングリコールの生成を促進し、フィルムの物性低下を引き起こす。

上記のリン含有化合物としては、リン酸、亜リン酸、次亜リン酸などのリン酸類およびそのエステル（アルキルエステル、アリールエステルなど）が挙げられる。好ましいリン含有化合物としては、リン酸、リン酸類の脂肪族エステル（リン酸トリメチル、リン酸トリエチルなどのリン酸トリアルキル）、リン酸の芳香族エステル（リン酸トリフェニル、リン酸トリクレジルなどのリン酸トリアリールなど）などが挙げられる。中でもリン酸の脂肪族エステルが特に好ましい。

さらに、アルカリ土類金属化合物とリン含有化合物は、アルカリ土類金属原子 (M^2) とリン原子 (P) の質量比 (M^2/P) で1.2以上5.0以下でフィルム中に含有させることが好ましい。 M^2/P 値が1.2以下では、溶融比抵抗値の低下効果が著しく減少する。より好ましくは1.3以上、さらに好ましくは1.4以上である。他方、 M^2/P 値が5.0を超えると、溶融比抵抗値の低下効果よりも、異物生成が促進されたり、フィルムが着色するなどの弊害が大きくなり、好ましくない。より好ましくは4.5以下、さらに好ましくは4.0以下である。

フィルムの溶融比抵抗値をさらに低下させるためには、アルカリ土類金属化合物およびリン含有化合物に加えて、フィルム中にアルカリ金属化合物を含有させることが好ましい。アルカリ金属化合物自体は、フィルムの溶融比抵抗値を低下させる作用をほとんど有しないが、アルカリ土類金属化合物およびリン含有化合物と組み合わせることによって、フィルムの溶融比抵抗値を著しく低下させる。その理由は明らかではないが、アルカリ金属化合物、アルカリ土類金属化合物、およびリン含有化合物の三者で錯体を形成することにより、溶融比抵抗値を低下させているものと考えられる。

溶融比抵抗値の低下効果を有効に発揮させるためには、アルカリ金属化合物の含有量を、アルカリ金属 (M^1) 基準で5 ppm以上（質量基準、以下同じ）、好ましくは6 ppm以上、さらに好ましくは7 ppm以上とすることが推奨される。他方、アルカリ金属化合物をあまり多く含有させても、溶融比抵抗値の低下効果は飽和し、むしろ、異物生成が促進されるなどの弊害が生じる。よって、アルカリ金属化合物の含有量は、 M^1 基準で10

0 ppm以下、好ましくは90 ppm以下、さらに好ましくは80 ppm以下とすることが推奨される。

上記のアルカリ金属化合物としては、アルカリ金属の水酸化物、炭酸塩、脂肪族ジカルボン酸塩（酢酸塩、酪酸塩など、好ましくは酢酸塩）、芳香族ジカルボン酸塩（安息香酸塩）、フェノール性水酸基を有する化合物との塩（フェノールとの塩など）などが挙げられる。また、アルカリ金属としては、リチウム、ナトリウム、カリウムなど（好ましくはナトリウム）が挙げられる。より具体的には、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、酢酸リチウム、酢酸ナトリウム、酢酸カリウムなどが挙げられ、中でも酢酸ナトリウムが特に好ましい。

熱収縮性ポリエステル系フィルムを構成する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、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、所謂直接重合法、ジカルボン酸のジメチルエステル体とグリコール類とをエステル交換反応させたのちに重縮合する、所謂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。また、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。なお、ラクトン類由来のユニットの導入は、例えば、上記の重縮合前にラクトン類を添加して重縮合を行う方法や、上記の重縮合により得られたポリマーとラクトン類を共重合する方法などにより達成できる。

ポリエステルの重合に際しては、従来公知の重合触媒が使用できる。一般的には、チタン化合物、アンチモン化合物、ゲルマニウム化合物、スズ化合物、コバルト化合物、マンガ化合物などの金属化合物が使用されるが、中でも、チタン化合物、アンチモン化合物、ゲルマニウム化合物、具体的には、チタニウムテトラブトキシド、三酸化アンチモン、二酸化ゲルマニウムが特に好ましい。

また、上述のアルカリ金属化合物、アルカリ土類金属化合物、およびリン含有化合物を添加する時期は、ポリエステルの重合工程中であれば特に限定されるものではなく、エステル化反応前、エステル化中、エステル化終了から重合工程開始までの間、重合中、および重合後のいずれの段階でもよい。好ましくはエステル化終了後の任意の段階、さらに好ましくはエステル化終了から重合工程開始までの間である。エステル化終了後に添加すると、それ以前に添加する場合に比べて、アルカリ金属化合物やアルカリ土類金属化合物に

起因して生成する異物の量を低減できる。

また、必要に応じて、シリカ、二酸化チタン、カオリン、炭酸カルシウムなどの微粒子をフィルム原料に添加してもよく、さらに酸化防止剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、着色剤、抗菌剤などを添加することもできる。

ポリエステル系フィルムは、後述する公知の方法で得ることができるが、熱収縮性ポリエステル系フィルムにおいて、複数の成分をフィルム中に含有させる手段としては、共重合を行ってこの共重合ポリエステルを単独使用する方式と、異なる種類のホモポリエステルあるいは共重合ポリエステルをブレンドする方式がある。

共重合ポリエステルを単独使用する方式では、上記特定組成の多価アルコール成分を含有する共重合ポリエステルを用いればよい。一方、異なる組成のポリエステルをブレンドする方式では、ブレンド比率を変更するだけでフィルムの特性を容易に変更でき、多品種のフィルムの工業生産にも対応できるため、好ましく採用することができる。

なお、異なる組成のホモポリエステル同士、あるいはホモポリエステルと共重合ポリエステルを混合しても、相溶性が悪いことに起因するフィルムの白化などの問題は起こらない。これは、後述する押出機内での溶融混練工程で、原料ポリエステルがかなり加熱されるため、それぞれのポリエステルの間でエステル交換反応が起こり、押出機から押出されるときには、同じような組成の共重合ポリエステルの混合物に変性する傾向があるからである。このことは、フィルムのT_gを示すピークが一つしか観察されないことから確認できる。

具体的なフィルムの製造方法としては、原料ポリエステルチップをホップドライヤー、パドルドライヤーなどの乾燥機、または真空乾燥機を用いて乾燥し、押出機を用いて200～300℃の温度でフィルム状に押出す。あるいは、未乾燥のポリエステル原料チップをベント式押出機内で水分を除去しながら同様にフィルム状に押出す。押出しに際してはTダイ法、チューブラ法など、既存のどの方法を採用しても構わない。押出し後は、キャストイングロールで急冷して未延伸フィルムを得る。

なお、本発明では、上記押出機とキャストイングロールの間に電極を配設し、電極とキャストイングロールとの間に電圧を印加し、静電的にフィルムをロールに密着させている。

上記未延伸フィルムに対して延伸処理を行う。本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムにおいて、上記（A）、（B）および（C）の熱収縮率、並びに、上式（1）で規定されるフィルムの厚み分布を、夫々上述の範囲とするためには、下記に示す適切な延伸処理条件を選択することも重要である。さらに、上記（A）、（B）および（C）の熱収縮率を満足できる下記延伸処理条件でフィルムを製造すれば、上式（2）で規定される上記（A）の熱収縮率の変化量X、および最大熱収縮応力値についても、夫々上述の範囲にできる。

ちなみに、最大収縮方向がフィルム横（幅）方向であることが、生産効率上、実用的であるので、以下、最大収縮方向を横方向とする場合の延伸法の例を示す。なお、最大収縮方向をフィルム縦（長手）方向とする場合も、下記方法における延伸方向を 90° 変える等、通常の操作に準じて延伸することができる。

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、テンターなどを用いて横方向に延伸する際、延伸工程に先立って予備加熱工程を行う必要があり、この予備加熱工程では、熱伝導係数が $0.00544 \text{ J/cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot ^\circ\text{C}$ ($0.0013 \text{ カロリー/cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot ^\circ\text{C}$) 以下となるように、低風速で、フィルム表面温度が $T_g + 0^\circ\text{C} \sim T_g + 60^\circ\text{C}$ の範囲内のある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、 $T_g - 20^\circ\text{C} \sim T_g + 40^\circ\text{C}$ の範囲内の所定温度で行う。なお、（A）、（B）および（C）の熱収縮率を上述の範囲とするためには、延伸を2段階以上、好ましくは3段階以上に分け、最終延伸倍率が未延伸フィルムに対して3～6倍、好ましくは3.5～5.5倍となるようにしなければならない。例えば、延伸を3段階に分けて行う場合、第1段階の延伸を1.1～1.5倍とし、第2段階の延伸を、第1段階の延伸で得られたフィルム幅に対して1.3～1.7倍とし、さらに第3段階の延伸を、第2段階の延伸で得られたフィルム幅に対して1.5～2.5倍とし、且つ、最終延伸倍率が上記範囲内となるようにする。

なお、第2段階以降の各段階での延伸温度は、上記の温度範囲内で、1つ前の段階の延伸温度と同じにするか、 $1 \sim 10^\circ\text{C}$ 程度低くすることが好ましく、後者の場合、延伸開始時（第1段階）と延伸終了時（最終段階）の温度差を $5 \sim 20^\circ\text{C}$ の範囲とすることが推奨

される。フィルムの熱収縮率制御の観点からは、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。

その後、50℃～110℃の範囲内の所定温度で、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℃の範囲内の所定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。なお、本熱処理工程において、フィルムを伸張させながら行う場合は、フィルムの最終延伸倍率は、かかる伸張率も含めて計算し、算出される最終延伸倍率が未延伸フィルムに対して上記範囲を満たすようにすればよい。

この横延伸工程においては、フィルム表面温度の変動を小さくすることのできる設備を使用することが好ましい。すなわち、延伸工程には、延伸前の予備加熱工程、延伸工程、延伸後の熱処理工程、緩和処理、再延伸処理工程等があるが、特に、予備加熱工程、延伸工程の各段階および延伸後の熱処理工程において、任意ポイントにおいて測定されるフィルムの表面温度の変動幅が、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。フィルムの表面温度の変動幅が小さいと、フィルム全長に亘って同一温度で延伸や熱処理されることになって、熱収縮挙動が均一化するためである。

フィルム表面温度の変動を小さくするには、例えば、フィルムを加熱する熱風の風速を制御できるようにインバーターを取り付けた風速変動抑制設備を用いたり、熱源に500kPa以下（5kgf/cm²以下）の低圧蒸気を使用して、熱風の温度変動を抑制できる設備などを用いるとよい。

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1.0倍～4.0倍、好ましくは1.1倍～2.0倍の延伸を施してもよい。このように2軸延伸を行う場合は、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、フィルム表面温度の変動をできるだけ小さくすることが好ましい。

延伸に伴うフィルムの内部発熱を抑制し、幅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、 $0.00377 \text{ J/cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot ^\circ\text{C}$ (0.0009 カロリー/ $\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot ^\circ\text{C}$) 以上とすることが好ましい。 $0.00544 \sim 0.00837 \text{ J/cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot ^\circ\text{C}$ ($0.0013 \sim 0.0020$ カロリー/ $\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot ^\circ\text{C}$) がより好ましい。

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するものではないが、例えばラベル用熱収縮性ポリエステル系フィルムとしては、 $10 \sim 200 \mu\text{m}$ が好ましく、 $20 \sim 100 \mu\text{m}$ がさらに好ましい。

実施例

以下、実施例によって本発明をさらに詳述するが、下記実施例は本発明を制限するものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で変更実施する場合は、本発明に含まれる。なお、合成例で得られたチップ、実施例および比較例で得られたフィルムの物性の測定方法は、以下の通りである。

(1) 組成

チップまたはフィルムを、クロロホルムD (ユーリソップ社製) とトリフルオロ酢酸D 1 (ユーリソップ社製) を $10:1$ (体積比) で混合した溶媒に溶解させて、試料溶液を調製し、NMR (「GEMINI-200」; Varian社製) を用いて、温度 23°C 、積算回数 64 回の測定条件で試料溶液のプロトンのNMRを測定する。NMR測定では、プロトンのピーク強度に基づいて、フィルムを構成する成分の構成比率を算出する。

(2) 金属成分

試料 (チップまたはフィルム) に含まれるNa, Mg, Pの量を以下に示す方法によって測定する。

[Na]

試料 2 g を白金ルツボに入れ、温度 $500 \sim 800^\circ\text{C}$ で灰化分解した後、塩酸 (濃度: 6 mol/L) を 5 mL 加えて蒸発乾固する。残渣を 1.2 mol/L の塩酸 10 mL に

溶解し、Na濃度を原子吸光分析装置（島津製作所製「AA-640-12」）を用いて測定（検量線法）する。

[Mg]

試料2gを白金ルツボに入れ、温度500～800℃で灰化分解した後、塩酸（濃度：6mol/L）を5mL加えて蒸発乾固する。残渣を1.2mol/Lの塩酸10mLに溶解し、Na濃度をICP発光分析装置（島津製作所製「ICPS-200」）を用いて測定（検量線法）する。

[P]

下記 (i) ～ (iii) のいずれかの方法により、試料中のリン成分を正リン酸にする。この正リン酸と、モリブデン酸塩とを硫酸（濃度：1mol/L）中で反応させて、リンモリブデン酸とした後、硫酸ヒドラジンを加えて還元する。生ずるヘテロポリ青の濃度を、吸光光度計（島津製作所製「UV-150-02」）を用いて830nmの吸光度を測定することによって求める（検量線法）。

(i) 試料と炭酸ソーダとを白金ルツボに入れ、乾式灰化分解する。

(ii) 硫酸・硝酸・過塩素酸系における湿式分解。

(iii) 硫酸・過塩素酸系における湿式分解。

(3) 極限粘度

試料（チップまたはフィルム）0.1gを精秤し、25mlのフェノール/テトラクロロエタン=3/2（質量比）の混合溶媒に溶解した後、オストワルド粘度計で30±0.1℃で測定する。極限粘度 $[\eta]$ は、下式（Huggins式）によって求められる。

$$[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{C}$$

$$\frac{\eta_{sp}}{C} = [\eta] + k[\eta]^2 C$$

$$\eta_{sp} = \frac{t - t_0}{t_0}$$

ここで、 η_{sp} : 比粘度、 t_0 : オストワルド粘度計を用いた溶媒の落下時間、 t : オストワルド粘度計を用いたフィルム溶液の落下時間、 C : フィルム溶液の濃度である。

なお、実際の測定では、Huggins式において $k = 0.375$ とした下記近似式で極限粘度を算出する。

$$\eta_r = \eta_{sp} + 1 = \frac{t}{t_0}$$

$$[\eta] = \frac{1}{1.6} \left\{ (\eta_r - 1) + 3 \times \ln \eta_r \right\}$$

ここで、 η_r : 相対粘度である。

(4) 固形物（異物）残存量

試料（チップまたはフィルム）2 gを、100 mLのフェノール／テトラクロロエタン＝3／2（質量比）混合溶液に溶解した後、該溶液をテフロン製のメンブランフィルター（孔径0.1 μ m）で濾過し、固形物を採取する。この固形物残存量を、下記基準に基づいて目視で評価する。

無：濾過後、メンブランフィルター上に固形物が確認されない。

微小：濾過後、メンブランフィルター上に、局所的に固形物が確認される。

多：濾過後、メンブランフィルター上の全面に固形物が確認される。

(5) 溶融比抵抗値

温度275℃で溶融した試料（チップまたはフィルム）中に一对の電極板を挿入し、1

20 Vの電圧を印加する。その際の電流を測定し、下式に基づいて溶融比抵抗値 S_i ($\Omega \cdot \text{cm}$) を算出する。

$$S_i = (A/I) \times (V/i_o)$$

ここで、 A ：電極の面積 (cm^2)、 I ：電極間距離 (cm)、 V ：電圧 (V)、 i_o ：電流 (A) である。

(6) キャスト性

押出機のTダイと、表面温度を30℃に制御したキャストイングロールとの間に、タングステンワイヤー製の電極を配設し、電極とキャストイングロール間に7～10 kVの電圧を印加する。上記Tダイから樹脂を温度280℃で溶融押出し、押出されたフィルムを上記電極に接触させた後、キャストイングロールで冷却することにより、厚さ180 μm のフィルムを製造する (キャストイング速度：30 m/分)。得られるフィルムの表面に発生するピンナーバブルを目視で観察し、下記基準に従って評価する。

○：ピンナーバブルの発生なし。

△：ピンナーバブルの発生が部分的に認められる。

×：ピンナーバブルの発生大。

(7) 熱収縮率

フィルムを10 cm×10 cmの正方形に裁断し、下記 (A)、(B) および (C) の温度の温水中に、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秒浸漬した後、試料の縦および横方向の長さを測定し、下記式に従って求める。

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

ここで、(A)：75℃±0.5℃、(B)：85℃±0.5℃、(C)：95±0.5℃である。最も収縮率の大きい方向を最大収縮方向とする。また、(A)の温度の温水を用いる熱収縮率測定は、40℃の環境下で160時間保管したフィルムについても行い、上式(2)を用いて熱収縮率の変化量X (%)を算出する。

(8) 耐破れ性 (破断率)

JIS K 7127に準じ、熱収縮前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とする。試験片長さ200 mm、チャック間距離

100mm、試験片幅15mm、温度23℃、引張速度200mm/分の条件で行う。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、破断率（%）とする。

（9）最大熱収縮応力値

加熱炉付き引張試験機（東洋精機株式会社製「テンシロン」）を用いて測定する。熱収縮前のフィルムから、最大収縮方向の長さが200mmで、幅が20mmの試料を切り出し、予め90℃に加熱しておいた引張試験機の送風を止め、試料をチャック間距離100mmとして取り付けた後、速やかに加熱炉の扉を閉め、送風（温度90℃、吹き出し速度5m/秒の熱風を、奥、左および右の三方向から供給）を開始した時に検出される収縮応力を測定し、測定チャートから得られる最大値を最大熱収縮応力値（MPa）とする。

（10）厚み分布

長さ50cm、幅5cmで、フィルムの最大収縮方向を長さ方向とする試験片を10本作成し、夫々の試験片について、接触式厚み計（例えば、アンリツ株式会社製「KG60/A」など）を用いて、長さ方向の厚みを連続的に測定してチャートに出力する。この出力結果から、最大厚み、最小厚み、および平均厚みを求め、これらから上式（1）を用いて厚み分布を算出した後、10本の試験片の厚み分布の平均値を求め、フィルムの厚み分布とする。

（11）収縮仕上がり性

フィルムをヒートシールにより接着させてチューブを作製し、これを裁断して熱収縮性ポリエステル系フィルムラベルを得る。次いで、容量300mlのガラス瓶にラベルを装着した後、170℃、風速12m/秒の熱風式熱収縮トンネルの中を15秒で通過させて、ラベルを収縮させる。収縮白化、収縮斑、ラベル端部の欠陥（折れ込み、ギザギザ形状）の程度を目視で判断し、収縮仕上がり性を5段階で評価する。基準は、5：仕上がり性最良、4：仕上がり性良、3：収縮白化、収縮斑またはラベル端部の欠陥少し有り（2ヶ所以内）、2：収縮白化、収縮斑またはラベル端部の欠陥有り（3～5ヶ所）、1：収縮白化、収縮斑またはラベル端部の欠陥多い（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する。

合成例1

エステル化反応釜に、57036質量部のテレフタル酸、35801質量部のエチレングリコール、および15843質量部の1,4-シクロヘキサジメタノールを仕込み、圧力：0.25MPa、温度：220～240℃の条件で120分間エステル化反応を行った。次いで、反応釜内を常圧とし、酢酸コバルト・4水塩（重合触媒）6.34質量部、チタニウムテトラブトキシド（重合触媒）8質量部、酢酸マグネシウム・4水塩（アルカリ土類金属化合物）132.39質量部、トリメチルホスフェート（リン含有化合物）61.5質量部を加え、10分間攪拌後、反応系内を徐々に減圧し、75分間で0.5hPaとすると共に、温度を280℃に昇温した。温度280℃で熔融粘度が7000ポイズとなるまで攪拌を続けて重合反応を行い（約40分間）、その後水中にストランド状に吐出して冷却し、得られたストランドをストランドカッターで切断してポリエステルAのチップを得た。

合成例2～6

合成例1と同様の方法により、表1および表2に示すポリエステルB～Fのチップを得た。

表 1

		チップA	チップB	チップC	チップD	チップE	チップF
多価カルボン酸成分 (モル%)	TPA	100	100	100	100	91	95
	DiA	—	—	—	—	—	5
多価アルコール成分 (モル%)	CHDM	32	—	—	—	16	15
	EG	67	67	99	—	63	84
	NPG	—	32	—	—	—	—
	BD	—	—	—	100	11	—
	DEG	1	1	1	—	1	1
ε-CLユニット(モル%)		—	—	—	—	9	—
アルカリ金属M ¹ (ppm)	Na	—	20	—	—	20	18
アルカリ土類金属M ² (ppm)	Mg	180	180	81	39	130	151
P (ppm)		26	18	58	0	65	64
質量比(M ² /P)		6.92	10.0	1.40	—	2.00	2.36

なお、表1中、無機成分（Na, Mg, P）の含有量は、各原子基準の濃度（単位：ppm；質量基準）である。また、各無機成分の由来は下記の通りである。

Na：主に酢酸ナトリウム（アルカリ金属化合物）に由来する。

Mg：主に酢酸マグネシウム・4水塩に由来する。

P：主にトリメチルホスフェートに由来する。

また、表1中、TPAはテレフタル酸成分を、DiAはダイマー酸成分を、EGはエチレングリコール成分を、CHDMは1,4-シクロヘキサジメタノール成分を、NPGはネオペンチルグリコール成分を、BDは1,4-ブタンジオール成分を、DEGはジエチレングリコール成分を、 ϵ -CLユニットは、 ϵ -カプロラクトン由来のユニットを夫々意味する。

この他、表1中の「多価カルボン酸成分」量は、チップ中の多価カルボン酸成分量と ϵ -カプロラクトン由来のユニット量の合計量100モル%中の量を、「多価アルコール成分」量は、チップ中の多価アルコール成分量と ϵ -カプロラクトン由来のユニットの合計量100モル%中の量を表し、「 ϵ -CLユニット」量は、チップ中のエステルユニットと ϵ -カプロラクトン由来のユニットの合計量100モル%中の量を表す。

表2

	チップA	チップB	チップC	チップD	チップE	チップF
極限粘度 (dl/g)	0.62	0.80	0.75	0.80	0.81	0.75
固形物残存量	微小	多	無	無	無	微小
溶融比抵抗値 ($\times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$)	2.53	0.13	0.22	10.70	0.27	0.23

実施例 1

予備乾燥したチップEを280℃で単軸式押出機で熔融押出しし、その後急冷して、厚さ180 μm の未延伸フィルムを得た。この未延伸フィルムを100℃で10秒間予熱した後、テンターで横方向に延伸した。延伸は、まず、85℃で1.3倍に延伸し（第1段階）、次いで80℃で、第1段階終了時のフィルム幅の1.5倍に延伸し（第2段階）、さらに75℃で、第2段階終了時のフィルム幅の2.0倍に延伸（第3段階）して行った。次いで、75℃で、第3段階終了時のフィルム幅の2%伸張しながら10秒間熱処理を行って、最終延伸倍率（未延伸フィルムに対して）4.0倍、厚さ45 μm の熱収縮性ポリエステル系フィルムを得た。得られたフィルムの組成を表3に、物性を表4に示す。

実施例 2

予備乾燥したチップFを280℃で単軸式押出機で熔融押出しし、その後急冷して、厚さ180 μm の未延伸フィルムを得た。この未延伸フィルムを100℃で10秒間予熱した後、テンターで横方向に延伸した。延伸は、まず、85℃で1.3倍に延伸し（第1段階）、次いで80℃で、第1段階終了時のフィルム幅の1.5倍に延伸し（第2段階）、さらに75℃で、第2段階終了時のフィルム幅の2.0倍に延伸（第3段階）して行った。次いで、70℃で、第3段階終了時のフィルム幅の2%伸張しながら10秒間熱処理を行って、最終延伸倍率（未延伸フィルムに対して）4.0倍、厚さ45 μm の熱収縮性ポリエステル系フィルムを得た。得られたフィルムの組成を表3に、物性を表4に示す。

比較例 1

夫々別個に予備乾燥したチップBを70質量%、チップCを5質量%、チップDを25質量%の割合で混合し、280℃で単軸式押出機で熔融押出しし、その後急冷して、厚さ180 μm の未延伸フィルムを得た。この未延伸フィルムを88℃で10秒間予熱した後、テンターで横方向に75℃で4.0倍延伸した。次いで、79℃で10秒間熱処理を行って、厚さ45 μm の熱収縮性ポリエステル系フィルムを得た。得られたフィルムの組成を表3に、物性を表4に示す。

比較例 2

夫々別個に予備乾燥したチップAを25質量%、チップCを49質量%、チップDを26質量%の割合で混合し、280℃で単軸式押出機で熔融押出しし、その後急冷して、厚

さ180 μm の未延伸フィルムを得た。この未延伸フィルムを88℃で10秒間予熱した後、テンターで横方向に73℃で4.0倍延伸した。次いで、72℃で10秒間熱処理を行って、厚さ45 μm の熱収縮性ポリエステル系フィルムを得た。得られたフィルムの組成を表3に、物性を表4に示す。

表3

		実施例1	実施例2	比較例1	比較例2
多価カルボン酸成分 (モル%)	TPA	91.0	94.9	100	100
	DiA	—	5.1	—	—
多価アルコール成分 (モル%)	CHDM	16.0	14.8	—	8.4
	EG	62.4	83.2	65.1	65.0
	NPG	—	—	23.5	—
	BD	10.8	—	9.5	24.9
	DEG	1.8	2.0	1.9	1.7
ε -CLユニット(モル%)		9.0	—	—	—
アルカリ金属M ¹ (ppm)	Na	20	18	14	—
アルカリ土類金属M ² (ppm)	Mg	130	151	137	95
P (ppm)		65	64	16	35
質量比(M ² /P)		2.00	2.36	8.56	2.71

なお、表3中、無機成分(Na, Mg, P)の含有量は、各原子基準の濃度(単位: ppm; 質量基準)である。また、表3中、TPAはテレフタル酸成分を、DiAはダイマー酸成分を、EGはエチレングリコール成分を、CHDMは1,4-シクロヘキサジメタノール成分を、NPGはネオペンチルグリコール成分を、BDは1,4-ブタンジオール

ル成分を、DEGはジエチレングリコール成分を、 ε -CLユニットは、 ε -カプロラク
トン由来のユニットを夫々意味する。

さらに、表3中の「多価カルボン酸成分」量は、フィルム中の多価カルボン酸成分量と
 ε -カプロラクトン由来のユニット量の合計量100モル%中の量を、「多価アルコール
成分」量は、フィルム中の多価アルコール成分量と ε -カプロラクトン由来のユニットの
合計量100モル%中の量を表し、「 ε -CLユニット」量は、フィルム中のエステルユ
ニットと ε -カプロラクトン由来のユニットの合計量100モル%中の量を表す。

表4

		実施例1	実施例2	比較例1	比較例2
固形物残存量		微小	微小	多	無
溶融比抵抗値 ($\times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$)		0.28	0.22	0.18	1.53
キャスト性		○	○	○	×
熱収縮率 (%)	(A)	37.2	33.5	31.0	24.0
	(B)	58.1	55.7	57.3	44.6
	(C)	69.0	67.5	61.0	53.3
	40°C, 160 時間 保管後の(A)	34.2	30.0	19.0	17.5
	変化量X(%)	3.0	3.5	12.0	6.5
極限粘度 (dl/g)		0.73	0.68	0.71	0.61
耐破れ性 (%)		0	0	0	30
最大熱収縮応力値 (MPa)		7.3	8.2	8.0	9.2
厚み分布 (%)		4.0	3.5	4.8	8.8
収縮仕上り性	保管前	5	5	3	3
	40°C, 160 時間 保管後	5	5	1	2

産業上の利用可能性

本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムは、収縮時に、収縮白化や収縮斑、シワ、歪み、タテヒケなどの不良の発生が極めて少なく、部分的に高い収縮率が要求される場合であっても、美しい収縮仕上がり外観を得ることができ、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。

また、本発明の製造方法により、上記のような特性を有する本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムの提供が可能となった。

請求の範囲

1. 熱収縮性ポリエステル系フィルムにおいて、

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成分が10～50モル%であり、

10cm×10cmの正形状に切り取った熱収縮性ポリエステル系フィルムの試料について、下記(A)、(B)および(C)の熱収縮率が、(A):30～40%、(B):50～60%、(C):65～77%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。

ここで、

(A):75℃の温水中に10秒浸漬して引き上げ、次いで25℃の水中に10秒浸漬して引き上げたときの最大収縮方向の熱収縮率、

(B):85℃の温水中に10秒浸漬して引き上げ、次いで25℃の水中に10秒浸漬して引き上げたときの最大収縮方向の熱収縮率、

(C):95℃の温水中に10秒浸漬して引き上げ、次いで25℃の水中に10秒浸漬して引き上げたときの最大収縮方向の熱収縮率、
である。

2. 極限粘度が0.66dl/g以上である請求項1に記載の熱収縮性ポリエステル系フィルム。

3. 275℃での溶融比抵抗値が $0.70 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 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。

4. フィルムの最大収縮方向での厚み変位測定を、長さ50cm、幅5cmの試験片について行ったとき、下記に規定する厚み分布が7%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。

厚み分布＝[(最大厚み－最小厚み)／平均厚み]×100

5. フィルムの最大収縮方向についての熱収縮試験を、90℃の熱空气中、試験片幅20mm、チャック間距離100mmの条件で行ったとき、最大熱収縮応力値が3.0MPa以上である請求項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。

6. ポリエステル系フィルムを少なくとも一方向に延伸して請求項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を製造するに当たり、

前記延伸を2段階以上に分けて行い、且つ、

最終的な延伸倍率を、未延伸フィルムに対し、3～6倍と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の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/06987

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ B29C61/02, C08J5/18

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)

Int.Cl⁷ B29C61/00-B29/C61/10, C08J5/18

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2002	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CA(STN), WPI/L(QUESTEL), REGISTRY(STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 57-42726 A (Kohjin Co., Ltd.), 10 March, 1982 (10.03.82), Claims; examples 1 to 2 (Family: none)	1-5 6
X	JP 63-139725 A (Diafoil Co., Ltd.), 11 June, 1988 (11.06.88), Claims; examples 1 to 3; table 1 (Family: none)	1-6
X	JP 63-152639 A (Unitika Ltd.), 25 June, 1988 (25.06.88), Claims; examples 1 to 3; table 1 (Family: none)	1-6

☒ 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 document 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
22 October, 2002 (22.10.02)Date of mailing of the international search report
05 November, 2002 (05.11.02)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/06987

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 7-53737 A (Kanebo, Ltd.), 28 February, 1995 (28.02.95), Claims; Par. No. [0014]; table 1 (Family: none)	1-6
X	JP 8-192464 A (Kanebo, Ltd.), 30 July, 1996 (30.07.96), Claims; Par. No. [0015]; table 1 (Family: none)	1-6
X	JP 4-117432 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 17 April, 1992 (17.04.92), Claims; tables 1 to 2 (Family: none)	1-6
X	JP 5-169536 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 09 July, 1993 (09.07.93), Claims; Par. No. [0023] (Family: none)	1-6
X	JP 5-245930 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 24 September, 1993 (24.09.93), Claims; table 1 (Family: none)	1-6
X	JP 7-138388 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 30 May, 1995 (30.05.95), Claims; Par. Nos. [0018] to [0024], [0029] (Family: none)	1-6
X	JP 8-25477 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 30 January, 1996 (30.01.96), Claims; table 1 (Family: none)	1-6
X	JP 8-27260 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 30 January, 1996 (30.01.96), Claims; Par. No. [0020]; tables 1, 2 (Family: none)	1-6
X	JP 8-27261 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 30 January, 1996 (30.01.96), Claims; Par. No. [0021]; table 1 (Family: none)	1-6
X	JP 8-27285 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 30 January, 1996 (30.01.96), Claims; Par. No. [0029]; tables 1, 2 (Family: none)	1-6
X	JP 8-34841 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 06 February, 1996 (06.02.96), Claims; Par. No. [0016]; table 1 (Family: none)	1-6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/06987

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 11-124448 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 11 May, 1999 (11.05.99), Claims; Par. No. [0017]; tables 1, 2, 3 (Family: none)	1-6
X	JP 2001-181416 A (Mitsubishi Plastics, Inc.), 03 July, 2001 (03.07.01), Claims; Par. Nos. [0013] to [0014]; table 1 (Family: none)	1-6
X	EP 210646 A1 (Toyo Boseki Kabushiki Kaisha), 04 February, 1987 (04.02.87), What is claimed is: pages 11 to 12; example 3 & JP 62-32028 A & JP 62-91555 A & JP 62-92826 A & JP 62-121732 A & US 4963418 A	1-6
X	JP 5-318587 A (Toyo Boseki Kabushiki Kaisha), 03 December, 1993 (03.12.93), Claims; Par. No. [0012]; table 1 (Family: none)	1-6
X	JP 6-31806 A (Toyo Boseki Kabushiki Kaisha), 08 February, 1994 (08.02.94), Claims; Par. Nos. [0024] to [0026]; table 1 (Family: none)	1-6
X	JP 7-1583 A (Toyo Boseki Kabushiki Kaisha), 06 January, 1995 (06.01.95), Claims; Par. Nos. [0013], [0021] to [0022] (Family: none)	1-6
X	JP 7-32478 A (Toyo Boseki Kabushiki Kaisha), 03 February, 1995 (03.02.95), Claims; Par. Nos. [0026] to [0028]; table 1 (Family: none)	1-6
X	JP 7-53756 A (Toyo Boseki Kabushiki Kaisha), 28 February, 1995 (28.02.95), Claims; Par. Nos. [0023] to [0025]; table 1 (Family: none)	1-6
X	JP 7-205283 A (Toyo Boseki Kabushiki Kaisha), 08 August, 1995 (08.08.95), Claims; Par. Nos. [0018] to [0021]; table 1 (Family: none)	1-6
X	JP 7-205284 A (Toyo Boseki Kabushiki Kaisha), 08 August, 1995 (08.08.95), Claims; Par. Nos. [0016] to [0018]; table 1 (Family: none)	1-6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/06987

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	WO 95/05278 A1 (Eastman Chemical Co.), 23 February, 1995 (23.02.95), I Claim; examples 7 to 9 & JP 9-501713 A & EP 714347 A1 & US 5340624 A	1-5 6
X Y	WO 95/14734 A1 (Eastman Chemical Co.), 01 June, 1995 (01.06.95), What is claimed is; examples I, VIII to XIII & JP 9-505627 A & EP 730621 A1 & US 5534570 A	1-5 6
X Y	WO 97/49757 A1 (Eastman Chemical Co.), 31 December, 1997 (31.12.97), Claims; examples VII to XI & JP 2002-514229 A & EP 909292 A1 & US 5824398 A	1-5 6
X Y	JP 10-67923 A (Eastman Chemical Co.), 10 March, 1998 (10.03.98), Claims; Par. Nos. [0028] to [0033]; table 1 (Family: none)	1-6
P,X	JP 2002-20470 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 23 January, 2002 (23.01.02), Claims; Par. Nos. [0034] to [0036]; tables 1, 2 (Family: none)	1-6
P,X	JP 2002-20471 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 23 January, 2002 (23.01.02), Claims; Par. Nos. [0036] to [0038]; tables 1, 2 (Family: none)	1-6
P,X	JP 2002-80618 A (Mitsubishi Plastics, Inc.), 19 March, 2002 (19.03.02), Claims; Par. No. [0017]; table 1 (Family: none)	1-6
P,X	JP 2002-88172 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 27 March, 2002 (27.03.02), Claims; Par. No. [0011]; tables 1, 2 (Family: none)	1-6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/06987

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☒ Claims Nos.: 1-6 (part)
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

(See extra sheet)
3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

Continuation of Box No.I-2 of continuation of first sheet(1)

The definition given in claim 1 by the properties "the heat shrinkage factors (A), (B) and (C) of a 10 cm square specimen of the film are 30 to 40 %, 50 to 60 %, and 65 to 77 % respectively, wherein heat shrinkage factor (A) is one in the maximum shrinkage direction as determined by dipping the specimen in hot water at 75 °C for 10 seconds, pulling it up, dipping it in water at 25 °C for 10 seconds, and then pulling it up, heat shrinkage factor (B) is one in the maximum shrinkage direction as determined by dipping the specimen in hot water at 85 °C for 10 seconds, pulling it up, dipping it in water at 25 °C for 10 seconds, and then pulling it up, and heat shrinkage factor (C) is one in the maximum shrinkage direction as determined by dipping the specimen in hot water at 95 °C for 10 seconds, pulling it up, dipping it in water at 25 °C for 10 seconds, and then pulling it up" includes extremely many kinds of heat-shrinkable polyester films. However, only a very specific part of the claimed heat-shrinkable polyester films are supported by the description within the meaning of PCT Article 6 and disclosed within the meaning of PCT Article 5.

Further, the definition "the heat shrinkage factors (A), (B) and (C) of a 10cm square specimen of the film are 30 to 40 %, 50 to 60 %, and 65 to 77 % respectively, wherein heat shrinkage factor (A) is one in the maximum shrinkage direction as determined by dipping the specimen in hot water at 75 °C for 10 seconds, pulling it up, dipping it in water at 25 °C for 10 seconds, and then pulling it up, heat shrinkage factor (B) is one in the maximum shrinkage direction as determined by dipping the specimen in hot water at 85 °C for 10 seconds, pulling it up, dipping it in water at 25 °C for 10 seconds, and then pulling it up, and heat shrinkage factor (C) is one in the maximum shrinkage direction as determined by dipping the specimen in hot water at 95 °C for 10 seconds, pulling it up, dipping it in water at 25 °C for 10 seconds, and then pulling it up" is not generally used in the art and the scope of heat-shrinkable polyester films having such properties cannot be concretely specified though the common general technical knowledge at the time of filing is taken into consideration. Thus, claim 1 and claims 2-6 referring thereto do not satisfy the requirement of clearness as provided for in PCT Article 6.

Additionally, the definition given in claim 4 by the property "the thickness distribution defined by the equation: $\text{thickness distribution} = [(\text{maximum thickness} - \text{minimum thickness}) / \text{average thickness}] \times 100$ is 7 % or below as determined by measuring the thickness variation of a specimen having a length of 50 cm and a width of 5 cm in the maximum shrinkage direction, and the definition given in claim 5 by the property "the maximum heat shrinkage stress is 3.0 MPa or above as determined by conducting the heat shrinkage test of film in the maximum shrinkage direction in hot air at 90 °C under the conditions of specimen width of 20 mm and chuck-chuck distance of 100 mm" each include extremely many kinds of polyester films. However, only a very specific part of the claimed heat-shrinkable polyester films are supported by the description within the meaning of PCT Article 6 and disclosed within the meaning of PCT Article 5.

Further, these definitions are not generally used in the art and the scope of films having such properties cannot be concretely specified though the common general technical knowledge at the time of filing is taken into consideration. Thus, claims 4 and 5 and claim 6 referring thereto do not satisfy the requirement of clearness as provided for in PCT Article 6. (continued to extra sheet)

Continuation of Box No.1-2 of continuation of first sheet(1)

Therefore, this international search has been made only on the subjects satisfying the following requirements in the light of the disclosure of the description.

<Claims 1-3>

International search has been made without paying regard to the definition by the properties "the heat shrinkage factors (A), (B) and (C) of a 10cm square specimen of the film are 30 to 40 %, 50 to 60 %, and 65 to 77 % respectively, wherein heat shrinkage factor (A) is one in the maximum shrinkage direction as determined by dipping the specimen in hot water at 75 °C for 10 seconds, pulling it up, dipping it in water at 25 °C for 10 seconds, and then pulling it up, heat shrinkage factor (B) is one in the maximum shrinkage direction as determined by dipping the specimen in hot water at 85 °C for 10 seconds, pulling it up, dipping it in water at 25 °C for 10 seconds, and then pulling it up, and heat shrinkage factor (C) is one in the maximum shrinkage direction as determined by dipping the specimen in hot water at 95 °C for 10 seconds, pulling it up, dipping it in water at 25 °C for 10 seconds, and then pulling it up".

<Claim 4>

International search has been made without paying regard to the definition given in claim 1, which claim 4 refers to, by the property "the heat shrinkage factors (A), (B) and (C) of a 10cm square specimen of the film are 30 to 40 %, 50 to 60 %, and 65 to 77 % respectively, wherein heat shrinkage factor (A) is one in the maximum shrinkage direction as determined by dipping the specimen in hot water at 75 °C for 10 seconds, pulling it up, dipping it in water at 25 °C for 10 seconds, and then pulling it up, heat shrinkage factor (B) is one in the maximum shrinkage direction as determined by dipping the specimen in hot water at 85 °C for 10 seconds, pulling it up, dipping it in water at 25 °C for 10 seconds, and then pulling it up, and heat shrinkage factor (C) is one in the maximum shrinkage direction as determined by dipping the specimen in hot water at 95 °C for 10 seconds, pulling it up, dipping it in water at 25 °C for 10 seconds, and then pulling it up" and the definition given in claim 4 by the property "the thickness distribution defined by the equation:
$$\text{thickness distribution} = \frac{(\text{maximum thickness} - \text{minimum thickness})}{\text{average thickness}} \times 100$$
 is 7 % or below as determined by measuring the thickness variation of a specimen having a length of 50 cm and a width of 5 cm in the maximum shrinkage direction".

<Claims 5>

International search has been made without paying regard to the definition given in claim 1, which claim 5 refers to, by the properties "the heat shrinkage factors (A), (B) and (C) of a 10cm square specimen of the film are 30 to 40 %, 50 to 60 %, and 65 to 77 % respectively, wherein heat shrinkage factor (A) is one in the maximum shrinkage direction as determined by dipping the specimen in hot water at 75 °C for 10 seconds, pulling it up, dipping it in water at 25 °C for 10 seconds, and then pulling it up, heat shrinkage factor (B) is one in the maximum shrinkage direction as determined by dipping the specimen in hot water at 85 °C for 10 seconds, pulling it up, dipping it in water at 25 °C for 10 seconds, and then pulling it up, and heat shrinkage factor (C) is one in the maximum shrinkage direction as determined by dipping the specimen in hot water at 95 °C for 10 seconds, pulling it up, dipping it in water at 25 °C for 10 seconds, and then pulling it up" and the definition given in claim 5 by the property "the maximum heat shrinkage stress is 3.0 MPa (continued to extra sheet))

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/06987

Continuation of Box No.I-2 of continuation of first sheet(1)

or above as determined by conducting the heat shrinkage test of film in the maximum shrinkage direction in hot air at 90 °C under the conditions of specimen width of 20 mm and chuck-chuck distance of 100 mm".

<Claim 6>

International search has been made without paying regard to the definition by the properties "the heat shrinkage factors (A), (B) and (C) of a 10cm square specimen of the film are 30 to 40 %, 50 to 60 %, and 65 to 77 % respectively, wherein heat shrinkage factor (A) is one in the maximum shrinkage direction as determined by dipping the specimen in hot water at 75 °C for 10 seconds, pulling it up, dipping it in water at 25 °C for 10 seconds, and then pulling it up, heat shrinkage factor (B) is one in the maximum shrinkage direction as determined by dipping the specimen in hot water at 85 °C for 10 seconds, pulling it up, dipping it in water at 25 °C for 10 seconds, and then pulling it up, and heat shrinkage factor (C) is one in the maximum shrinkage direction as determined by dipping the specimen in hot water at 95 °C for 10 seconds, pulling it up, dipping it in water at 25 °C for 10 seconds, and then pulling it up", the definition by the property "the thickness distribution defined by the equation: $\text{thickness distribution} = [(\text{maximum thickness} - \text{minimum thickness}) / \text{average thickness}] \times 100$ is 7 % or below as determined by measuring the thickness variation of a specimen having a length of 50 cm and a width of 5 cm in the maximum shrinkage direction", and the definition by the property "the maximum heat shrinkage stress is 3.0 MPa or above as determined by conducting the heat shrinkage test of film in the maximum shrinkage direction in hot air at 90 °C under the conditions of specimen width of 20 mm and chuck-chuck distance of 100 mm", as given respectively in claims 1, 4, and 5, which claim 6 refers to.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int Cl⁷ B29C61/02, C08J5/18

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 Cl⁷ B29C61/00-B29C61/10, C08J5/18

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年-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971年-2002年
 日本国登録実用新案公報 1994年-2002年
 日本国実用新案登録公報 1996年-2002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)

CA (STN), WPI/L (QUESTEL), REGISTRY (STN)

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 請求の範囲の番号
X Y	JP 57-42726 A (株式会社興人), 1982. 03. 10, 特許請求の範囲, 実施例1-2 (ファミリーなし)	1-5 6
X	JP 63-139725 A (ダイアホイル株式会社), 1988. 06. 11, 特許請求の範囲, 実施例1-3, 表1 (ファミリーなし)	1-6

☒ 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

22. 10. 02

国際調査報告の発送日

05.11.02

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)

安藤 達也 印

4F

9285

電話番号 03-3581-1101 内線 3430

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 請求の範囲の番号
X	JP 63-152639 A (ユニチカ株式会社) 1988. 06. 25, 特許請求の範囲, 実施例1-3, 表1 (ファミリーなし)	1-6
X	JP 7-53737 A (鐘紡株式会社) 1995. 02. 28, [特許請求の範囲], [0014], [表1] (ファミリーなし)	1-6
X	JP 8-192464 A (鐘紡株式会社) 1996. 07. 30, [特許請求の範囲], [0015], [表1] (ファミリーなし)	1-6
X	JP 4-117432 A (積水化学工業株式会社) 1992. 04. 17, 特許請求の範囲, 第1-第2表 (ファミリーなし)	1-6
X	JP 5-169536 A (積水化学工業株式会社) 1993. 07. 09, [特許請求の範囲], [0023] (ファミリーなし)	1-6
X	JP 5-245930 A (積水化学工業株式会社) 1993. 09. 24, [特許請求の範囲], [表1] (ファミリーなし)	1-6
X	JP 7-138388 A (積水化学工業株式会社) 1995. 05. 30, [特許請求の範囲], [0018]-[0024], [0029] (ファミリーなし)	1-6
X	JP 8-25477 A (三菱レイヨン株式会社) 1996. 01. 30, [特許請求の範囲], [表1] (ファミリーなし)	1-6
X	JP 8-27260 A (三菱レイヨン株式会社) 1996. 01. 30, [特許請求の範囲], [0020], [表1], [表2] (ファミリーなし)	1-6
X	JP 8-27261 A (三菱レイヨン株式会社) 1996. 01. 30, [特許請求の範囲], [0021], [表1] (ファミリーなし)	1-6
X	JP 8-27285 A (三菱レイヨン株式会社) 1996. 01. 30, [特許請求の範囲], [0029], [表1], [表2] (ファミリーなし)	1-6

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 請求の範囲の番号
X	JP 8-34841 A (三菱レイヨン株式会社) 1996. 02. 06, [特許請求の範囲], [0016], [表1] (ファミリーなし)	1-6
X	JP 11-124448 A (三菱レイヨン株式会社) 1999. 05. 11, [特許請求の範囲], [0017], [表1], [表2], [表3] (ファミリーなし)	1-6
X	JP 2001-181416 A (三菱樹脂株式会社) 2001. 07. 03, [特許請求の範囲], [0013]-[0014], [表1] (ファミリーなし)	1-6
X	EP 210646 A1 (TOYO BOSEKI KABUSHIKI KAISHA) 1987. 02. 04, What is clasimed is; page 11-12, Example 3 &JP 62-32028 A &JP 62-91555 A &JP 62-92826 A &JP 62-121732 A &US 4963418 A	1-6
X	JP 5-318587 A (東洋紡績株式会社) 1993. 12. 03, [特許請求の範囲], [0012], [表1] (ファミリーなし)	1-6
X	JP 6-31806 A (東洋紡績株式会社) 1994. 02. 08, [特許請求の範囲], [0024]-[0026], [表1] (ファミリーなし)	1-6
X	JP 7-1583 A (東洋紡績株式会社) 1995. 01. 06, [特許請求の範囲], [0013], [0021]-[0022] (ファミリーなし)	1-6
X	JP 7-32478 A (東洋紡績株式会社) 1995. 02. 03, [特許請求の範囲], [0026]-[0028], [表1] (ファミリーなし)	1-6
X	JP 7-53756 A (東洋紡績株式会社) 1995. 02. 28, [特許請求の範囲], [0023]-[0025], [表1] (ファミリーなし)	1-6
X	JP 7-205283 A (東洋紡績株式会社) 1995. 08. 08, [特許請求の範囲], [0018]-[0021], [表1] (ファミリーなし)	1-6
X	JP 7-205284 A (東洋紡績株式会社) 1995. 08. 08, [特許請求の範囲], [0016]-[0018], [表1] (ファミリーなし)	1-6

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 請求の範囲の番号
X Y	WO 95/05278 A1 (EASTMAN CHEMICAL COMPANY) 1995. 02. 23, I claim; EXAMPLE 7-9 &JP 9-501713 A &EP 714347 A1 &US 5340624 A	1-5 6
X Y	WO 95/14734 A1 (EASTMAN CHEMICAL COMPANY) 1995. 06. 01, WHAT IS CLAIMED IS; EXAMPLE I, EXAMPLE VIII-XIII &JP 9-505627 A &EP 730621 A1 &US 5534570 A	1-5 6
X Y	WO 97/49757 A1 (EASTMAN CHEMICAL COMPANY) 1997. 12. 31, CLAIMS, EXAMPLE VII-XI &JP 2002-514229 A &EP 909292 A1 &US 5824398 A	1-5 6
X Y	JP 10-67923 A (イーストマン ケミカル カンパニー) 1998. 03. 10, [特許請求の範囲], [0028]-[0033], [表1] (ファミリーなし)	1-5 6
P, X	JP 2002-20470 A (三菱化学株式会社) 2002. 01. 23, [特許請求の範囲], [0034]-[0036], [表1], [表2] (ファミリーなし)	1-6
P, X	JP 2002-20471 A (三菱化学株式会社) 2002. 01. 23, [特許請求の範囲], [0036]-[0038], [表1], [表2] (ファミリーなし)	1-6
P, X	JP 2002-80618 A (三菱樹脂株式会社) 2002. 03. 19, [特許請求の範囲], [0017], [表1] (ファミリーなし)	1-6
P, X	JP 2002-88172 A (三菱レイヨン株式会社) 2002. 03. 27, [特許請求の範囲], [0011], [表1], [表2] (ファミリーなし)	1-6

第Ⅰ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項(PCT17条(2)(a))の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. ☒ 請求の範囲 1-6の一部 は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
理由については、特別ページを参照。
3. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅱ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。

第 I 欄の続き

請求の範囲 1 の

「10cm×10cmの正方形に切り取った熱収縮性ポリエステル系フィルムの試料について、下記（A）、（B）および（C）の熱収縮率が、（A）：30～40%、（B）：50～60%、（C）：65～77%である
ここで、

（A）：75℃の温水中に10秒浸漬して引き上げ、次いで25℃の水中に10秒浸漬して引き上げたときの最大収縮方向の熱収縮率、

（B）：85℃の温水中に10秒浸漬して引き上げ、次いで25℃の水中に10秒浸漬して引き上げたときの最大収縮方向の熱収縮率、

（C）：95℃の温水中に10秒浸漬して引き上げ、次いで25℃の水中に10秒浸漬して引き上げたときの最大収縮方向の熱収縮率、

である」

という物性による定義は、非常に多種多様の熱収縮性ポリエステル系フィルムを包含するが、PCT6条の意味において明細書に裏付けられ、また、PCT5条の意味において開示されているのは、クレームされた熱収縮性ポリエステルフィルムのうち極めて限定的なものに過ぎないと認められる。

また、

「10cm×10cmの正方形に切り取った熱収縮性ポリエステル系フィルムの試料について、下記（A）、（B）および（C）の熱収縮率が、（A）：30～40%、（B）：50～60%、（C）：65～77%である
ここで、

（A）：75℃の温水中に10秒浸漬して引き上げ、次いで25℃の水中に10秒浸漬して引き上げたときの最大収縮方向の熱収縮率、

（B）：85℃の温水中に10秒浸漬して引き上げ、次いで25℃の水中に10秒浸漬して引き上げたときの最大収縮方向の熱収縮率、

（C）：95℃の温水中に10秒浸漬して引き上げ、次いで25℃の水中に10秒浸漬して引き上げたときの最大収縮方向の熱収縮率、

である」

という定義については、当技術分野において一般的に使用されているものではなく、出願時の技術常識を勘案してもそのような性質を有する熱収縮性ポリエステル系フィルムの範囲を具体的に特定できるものではないから、請求の範囲1及びそれを引用する請求の範囲2～6は、PCT6条における明確性の要件も欠いている。

さらに、請求の範囲4の

「フィルムの最大収縮方向での厚み変位測定を、長さ50cm、幅5cmの試験片について行ったとき、下記に規定する厚み分布が7%以下である

厚み分布＝〔（最大厚み－最小厚み）／平均厚み〕×100」

及び請求の範囲5の

「フィルムの最大収縮方向についての熱収縮試験を、90℃の熱空气中、試験片幅20mm、チャック間距離100mmの条件で行ったとき、最大熱収縮応力値が3.0MPa以上である」

という物性による定義についても、非常に多種多様のポリエステルのフィルムを包含するが、PCT6条の意味において明細書に裏付けられ、また、PCT5条の意味において開示されているのは、クレームされたフィルムのうち極めて限定的なフィルムに過ぎないものと認められる。

また、これらの定義については、当技術分野において一般的に使用されているものではなく、出願時の技術常識を勘案してもそのような性質を有するフィルムの範囲を具体的に特定できるものではないから、請求の範囲4、5及びそれを引用する請求の範囲6は、PCT6条における明確性の要件も欠いている。

よって、国際調査は、明細書の記載を参考にして、以下の条件を満たすもののみを対象として行った。

<請求の範囲1～3>

請求の範囲1の

「10cm×10cmの正方形に切り取った熱収縮性ポリエステル系フィルムの試料について、下記（A）、（B）および（C）の熱収縮率が、（A）：30～40%、（B）：50～60%、（C）：65～77%である
ここで、

（A）：75℃の温水中に10秒浸漬して引き上げ、次いで25℃の水中に10秒浸漬して引き上げたときの最大収縮方向の熱収縮率、

（B）：85℃の温水中に10秒浸漬して引き上げ、次いで25℃の水中に10秒浸漬して引き上げたときの最大収縮方向の熱収縮率、

（C）：95℃の温水中に10秒浸漬して引き上げ、次いで25℃の水中に10秒浸漬して引き上げたときの最大収縮方向の熱収縮率、

である」

という物性による定義を考慮することなく、国際調査を行った。

第 I 欄の続き

<請求の範囲4>

引用する請求の範囲1の

「10cm×10cmの正方形に切り取った熱収縮性ポリエステル系フィルムの試料について、下記(A)、(B)および(C)の熱収縮率が、(A):30~40%、(B):50~60%、(C):65~77%である

ここで、

(A):75℃の温水中に10秒浸漬して引き上げ、次いで25℃の水中に10秒浸漬して引き上げたときの最大収縮方向の熱収縮率、

(B):85℃の温水中に10秒浸漬して引き上げ、次いで25℃の水中に10秒浸漬して引き上げたときの最大収縮方向の熱収縮率、

(C):95℃の温水中に10秒浸漬して引き上げ、次いで25℃の水中に10秒浸漬して引き上げたときの最大収縮方向の熱収縮率、

である」

及び請求の範囲4の

「フィルムの最大収縮方向での厚み変位測定を、長さ50cm、幅5cmの試験片について行ったとき、下記に規定する厚み分布が7%以下である

厚み分布=〔(最大厚み-最小厚み)/平均厚み〕×100」

という物性による定義を考慮することなく、国際調査を行った。

<請求の範囲5>

引用する請求の範囲1の

「10cm×10cmの正方形に切り取った熱収縮性ポリエステル系フィルムの試料について、下記(A)、(B)および(C)の熱収縮率が、(A):30~40%、(B):50~60%、(C):65~77%である

ここで、

(A):75℃の温水中に10秒浸漬して引き上げ、次いで25℃の水中に10秒浸漬して引き上げたときの最大収縮方向の熱収縮率、

(B):85℃の温水中に10秒浸漬して引き上げ、次いで25℃の水中に10秒浸漬して引き上げたときの最大収縮方向の熱収縮率、

(C):95℃の温水中に10秒浸漬して引き上げ、次いで25℃の水中に10秒浸漬して引き上げたときの最大収縮方向の熱収縮率、

である」

及び請求の範囲5の

「フィルムの最大収縮方向についての熱収縮試験を、90℃の熱空气中、試験片幅20mm、チャック間距離100mmの条件で行ったとき、最大熱収縮応力値が3.0MPa以上である」

という物性による定義を考慮することなく、国際調査を行った。

<請求の範囲6>

引用する請求の範囲1の

「10cm×10cmの正方形に切り取った熱収縮性ポリエステル系フィルムの試料について、下記(A)、(B)および(C)の熱収縮率が、(A):30~40%、(B):50~60%、(C):65~77%である

ここで、

(A):75℃の温水中に10秒浸漬して引き上げ、次いで25℃の水中に10秒浸漬して引き上げたときの最大収縮方向の熱収縮率、

(B):85℃の温水中に10秒浸漬して引き上げ、次いで25℃の水中に10秒浸漬して引き上げたときの最大収縮方向の熱収縮率、

(C):95℃の温水中に10秒浸漬して引き上げ、次いで25℃の水中に10秒浸漬して引き上げたときの最大収縮方向の熱収縮率、

である」、

同請求の範囲4の

「フィルムの最大収縮方向での厚み変位測定を、長さ50cm、幅5cmの試験片について行ったとき、下記に規定する厚み分布が7%以下

厚み分布=〔(最大厚み-最小厚み)/平均厚み〕×100」

及び同請求の範囲5の

「フィルムの最大収縮方向についての熱収縮試験を、90℃の熱空气中、試験片幅20mm、チャック間距離100mmの条件で行ったとき、最大熱収縮応力値が3.0MPa以上」

という物性による定義を考慮することなく、国際調査を行った。