

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4239446号
(P4239446)

(45) 発行日 平成21年3月18日(2009.3.18)

(24) 登録日 平成21年1月9日(2009.1.9)

(51) Int.Cl.

C08J 5/18 (2006.01)
C08L 67/02 (2006.01)

F 1

C08J 5/18 CFD
C08L 67/02

請求項の数 2 (全 18 頁)

(21) 出願番号 特願2001-233961 (P2001-233961)
 (22) 出願日 平成13年8月1日 (2001.8.1)
 (65) 公開番号 特開2003-41018 (P2003-41018A)
 (43) 公開日 平成15年2月13日 (2003.2.13)
 審査請求日 平成16年9月16日 (2004.9.16)

前置審査

(73) 特許権者 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
 (74) 代理人 100075409
 弁理士 植木 久一
 (74) 代理人 100115082
 弁理士 菅河 忠志
 (74) 代理人 100125184
 弁理士 二口 治
 (74) 代理人 100125243
 弁理士 伊藤 浩彰
 (72) 発明者 早川 脰
 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】熱収縮性ポリエチレンテレフタレートフィルム

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

厚みが 10 ~ 200 μm の熱収縮性ポリエチレンテレフタレートフィルムにおいて、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% 以上であり、

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成分が 10 ~ 28.6 モル%、1,3-プロパンジオール成分及び 1,4-ブタンジオール成分から選択される 1 種または 2 種が 9.6 ~ 30 モル% 導入されており、

10 cm × 10 cm の正方形状に切り取った熱収縮性ポリエチレンテレフタレート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) : 5 ~ 50 %、(B) : 65 ~ 75 %、(C) : 10 % 以下であり、

(A) : 70 の温水中に 5 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 5 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) : 85 の温水中に 5 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に直交する方向の熱収縮率、

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 20 mm、チャック間距離 100 mm の条件で行ったとき、最大熱収縮応力値が 8 ~ 16 MPa であり、

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 % 以下であることを特徴とする熱収縮性ポリエチレンテレフタレートフィルム。

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

【請求項 2】

請求項 1 に記載の熱収縮性ポリエチレンテレフタレートフィルムから得られたものであることを特徴とする収縮ラベル。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

10

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、ラベル用途に好適な熱収縮性ポリエステル系フィルムに関するものである。

【0002】

【従来の技術】

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。

【0003】

20

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。

【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、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】

30

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。

【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、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、ガラス瓶などの容器に被覆収縮する際に、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側の要望があった。

【0007】

40

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り、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ず、ボトル本体の変形や白化が生じることがあった。

【0008】

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。

【0009】

50

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の面が余り良くないという問題があった。

【0010】

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。10

【0011】

さらに、リサイクルの観点から、有色のP E T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、P E T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。20

【0012】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであり、その目的は、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、部分的に高い収縮率が要求されるような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。

【0013】

【課題を解決するための手段】

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-シクロヘキサンジメタノール成分が5モル%以上、好ましくは10～50モル%であり、10cm×10cmの正方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）：5～50%、（B）：65～75%、（C）：10%以下であるところに要旨を有する。ここで、30

（A）：70°の温水中に5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5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）：85°の温水中に5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に直交する方向の熱収縮率、

である。40

【0014】

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。

【0015】

また、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。

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

10

20

30

40

50

【0016】

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。

【0017】

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の条件下行ったとき、最大熱収縮応力値が8～16MPa以上でことが好ましい。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。

【0018】

10

【発明の実施の形態】

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種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-シクロヘキサンジメタノール成分は5モル%以上含まれていることが必要である。

【0019】

また、本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムは、10cm×10cmの正方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)：5%以上50%以下、(B)：65%以上75%以下、(C)：10%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では、上述の熱風トンネルでは、120～200℃程度、風速5～20m/s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0.5～20MPa程度のスチーム中を2～20秒程度で通過させて行うが、(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は、例えば、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、複雑な側面形状を有するPETボトルなどの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、極めて美麗な収縮仕上がり外観を確保できる。

20

【0020】

上記(A)の熱収縮率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、上述したような通常の収縮条件のうち、より低温条件下での収縮率が不足してしまう。また、上記(B)の熱収縮率が上記範囲を下回るフィルムでは、ラベルに部分的に高い収縮率を要求するような容器などの被覆に使用した場合、該部分での収縮が不十分となる。(A)の熱収縮率の好ましい下限は7%、さらに好ましい下限は10%である。また、(B)の熱収縮率の好ましい下限は6.6%、さらに好ましい下限は6.7%である。

30

【0021】

他方、上記(A)および/または(B)の熱収縮率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、折れ込んだりするといった欠陥が生ずる。(A)の熱収縮率の好ましい上限は48%、さらに好ましい上限は45%である。また、(B)の熱収縮率の好ましい上限は74%、さらに好ましい下限は73%である。

40

【0022】

この他、上記(C)の熱収縮率が10%を超えるフィルムでは、収縮の必要のない方向での収縮量が大きくなり、ラベルなどに用いる場合に要求されるフィルム量が多くなるため、経済的な観点から好ましくない。(C)の熱収縮率の好ましい上限は9%、さらに好ましい上限は8%である。他方、フィルムの上記最大収縮方向に直交する方向において、熱収縮の際に収縮せず、伸長するフィルムでは、上記の被覆収縮させる工程において、収縮に伴って生ずるシワが残り易い。よって、(C)の熱収縮率の好ましい下限は-5%、より好ましい下限は-4%である。

50

【0023】

ここで、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、最大収縮方向に直交する方向の熱収縮率とは、上記のように定義される試料の最大収縮方向に直交する方向の熱収縮率である。なお、熱収縮率（%）は、 $10\text{ cm} \times 10\text{ cm}$ の試料を、 95 ± 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、直ちに 25 ± 0.5 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。

10

【0024】

さらに、本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムでは、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が 5 モル% 以上でなければならない。

【0025】

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、耐熱性などを發揮させるために、結晶性のエチレンテレフタレートユニットを主たる構成成分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。

【0026】

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が、前記熱風トンネルで熱収縮させた場合や、熱収縮前に 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。

20

【0027】

しかし本発明者等は、フィルムの結晶性を低下させ、非晶化度合いを高め得る 1,4-シクロヘキサンジメタノール成分を多価アルコール成分 100 モル% 中、5 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のである。

30

【0028】

また、例えば、本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムからラベルを製造するに当たつては、一旦チューブ状体に加工される場合があるが、この際には、溶剤を用いて接着することが好ましい。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などの芳香族炭化水素；塩化メチレン、クロロホルムなどのハロゲン化炭化水素；フェノールなどのフェノール類；テトラヒドロフランなどのフラン類；1,3-ジオキソランなどのオキソラン類；などの有機溶剤が用いられ、中でも、安全性が高い点で、1,3-ジオキソランが望ましい。

【0029】

40

よって、本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムは、上記例示のような有機溶剤による接着性、特に 1,3-ジオキソランによる接着性を有することが好ましい。しかし、フィルムの結晶性が高いと、溶剤接着は困難となる。よって、上記例示の有機溶剤、特に 1,3-ジオキソランで接着可能とするためには、フィルムの非晶化度合いをある程度高めることが推奨され、具体的には、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、好ましくは 12 モル% 以上とすることが望ましい。

【0030】

しかしながら、1,4-シクロヘキサンジメタノール成分量が多過ぎると、フィルムの収縮性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

50

る恐れがある。また、フィルムの耐溶剤性が低下し過ぎて、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。1,4-シクロヘキサンジメタノール成分量は50モル%以下が好ましく、45モル%以下がより好ましい。

【0031】

なお、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、耐熱性などを考慮すれば、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形成される成分）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。
10

【0032】

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5モル%以上とするので、エチレングリコール成分は95モル%以下である。

【0033】

多価アルコール成分を形成するための多価アルコール類としては、上述した1,4-シクロヘキサンジメタノール、およびエチレングリコールの他に、1,3-プロパンジオール、トリエチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、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、なども併用できる。
20

【0034】

また、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、上述のテレフタル酸およびそのエステルの他に、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、シユウ酸、コハク酸などや、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。
30

【0035】

この他、多価アルコール類、多価カルボン酸類ではないが、-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や、他の多価アルコール成分の量は、フィルムの全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、各多価カルボン酸成分の量を計算する際も、フィルムの全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%とする。
40

【0036】

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)の熱収縮率を、夫々上記の所定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
50

に、後述する条件で延伸を行うことで達成できる。

【0037】

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-カプロラクトン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。

【0038】

本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムは、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50cm、幅5cmの試験片について行ったとき、下式(1)で規定する厚み分布が7%以下であることが推奨される。

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

【0039】

上記の厚み分布は、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20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し、該出力結果から、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、20本の試験片の厚み分布の平均値を求ることで得られる。

【0040】

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。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。

【0041】

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8MPa以上16MPa以下であることが好ましい。

【0042】

上記最大熱収縮応力値は、以下のようにして測定する。

(1) 热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。

(2) 热風式加熱炉を備えた引張試験機(例えば、東洋精機製「テンション」)の加熱炉内温度を90°にする。

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

(4) 加熱炉の扉を静かに閉め、送風を再開し、熱収縮応力を検出・測定する。

(5) 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。

【0043】

最大熱収縮応力値が8MPa未満のものは収縮速度が遅く、例えばPETボトルのように

10

20

30

40

50

、高さ位置で外径が変化する容器の側面被覆用ラベルに用いた場合、外径が小さな箇所（例えば、P E Tボトルの口に近い箇所）で収縮不足となる場合がある。他方、最大熱収縮応力値が16 MPaを超えるものでは、例えばP E Tボトルに被覆収縮させた場合に、ボトルが収縮後のラベルから受ける応力が大き過ぎ、ボトルが変形するなどの不具合が生ずる。また、収縮速度が速くなり過ぎるので、容器などに被覆収縮させた場合に、ラベル位置がずれるなどの問題も生ずる。

【0044】

上記最大熱収縮応力値は、さらに好ましくは8.3 MPa以上、特に好ましくは8.5 MPa以上であって、さらに好ましくは15 MPa以下、特に好ましくは14 MPa以下が推奨される。

10

【0045】

本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムにおいては、上述した組成を満たすと共に、後述する製造方法を採用することで、最大熱収縮応力値を上記所定範囲内とすることができます。

【0046】

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、多価カルボン酸類と多価アル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、多価カルボン酸類のメチルエステル体と多価アル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、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。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。ポリエステルの重合度は、極限粘度にして0.3~1.3 d l / g のものが好ましい。

20

【0047】

ポリエステルには、着色やゲル発生などの不都合を起こさないようにするために、酸化アンチモン、酸化ゲルマニウム、チタン化合物などの重合触媒以外に、酢酸マグネシウム、塩化マグネシウムなどのMg塩、酢酸カルシウム、塩化カルシウムなどのCa塩、酢酸マンガン、塩化マンガンなどのMn塩、塩化亜鉛、酢酸亜鉛などのZn塩、塩化コバルト、酢酸コバルトなどのCo塩を、ポリエステルに対して、各々金属イオンとして300 ppm（質量基準）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などのリン酸エステル誘導体を焼（P）換算で200 ppm（質量基準）以下、添加してもよい。

30

【0048】

上記金属イオンおよ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。

【0049】

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。

40

【0050】

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。

【0051】

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。

【0052】

50

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。

【0053】

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パドライヤー、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ペ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。押出後は、キャスティングロールで急冷して未延伸フィルムを得る。なお、「未延伸フィルム」には、製造工程でのフィルム送りのために必要な張力が作用したフィルムも含まれる。

【0054】

上記押出機とキャスティングロールの間に電極を配設し、電極とキャスティングロールとの間に電圧を印加し、静電気的にフィルムをロールに密着させることにより、フィルムの厚み分布を上記の範囲内に制御できる。

【0055】

上記未延伸フィルムに対して延伸処理を行う。延伸処理は、上記キャスティングロールなどによる冷却後、連続して行ってもよいし、冷却後、一旦ロール状に巻き取り、その後行ってもよい。

10

【0056】

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(2)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、フィルムの最大熱収縮応力についても、上述の範囲にできる。

20

【0057】

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°変えるなど、通常の操作に準じて延伸することができる。

30

【0058】

熱収縮性ポリエステル系フィルムの厚み分布をさらに均一化させることに着目すれば、テンダ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ってよい。この予備加熱工程では、熱伝導係数が $0.00544 \text{ J/cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot (0.0013 \text{ カロリー}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec})$ 以下となるように、低風速で、フィルム表面温度が $T_g + 0 \sim T_g + 60$ 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。

【0059】

横方向の延伸は、(A)、(B)および(C)の熱収縮率を上述の範囲とするため $T_g - 5$ 以上、好ましくは $T_g - 3$ 以上であって、 $T_g + 10$ 以下、好ましくは $T_g + 8$ 以下の温度とし、さらに延伸倍率を3.8倍以上、好ましくは3.9倍以上であって、7倍以下、好ましくは6倍以下、さらに好ましくは5.5倍以下で行う。すなわち、通常のポリエステル系フィルムの延伸処理で採用されている条件のうち、より低延伸温度、且つ高延伸倍率を採用することで、上記の各熱収縮率を確保することが可能となる。

40

【0060】

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。

【0061】

50

この横延伸工程においては、特にフィルムの厚み分布をさらに高度に制御するため、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してもよい。この場合、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、再延伸処理工程などがあるが、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。

【0062】

上記のフィルム表面温度の変動を小さくできる設備としては、例えば、フィルムを加熱する熱風の風速を制御するためにインバーターを取り付け、風速の変動を抑制できる設備や、熱源に50kPa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が挙げられる。

10

【0063】

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、横縦横など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、延伸工程などにおいて、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。

20

【0064】

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、0.00377J/cm²·sec·(0.0009カロリー/cm²·sec·)以上とすることが好ましい。0.00544~0.00837J/cm²·sec·(0.0013~0.0020カロリー/cm²·sec·)がより好ましい。

【0065】

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、10~200μmが好ましく、20~100μmがさらに好ましい。

30

【0066】

【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、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。

【0067】

(1) フィルム組成

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D1(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、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。

40

【0068】

(2) 極限粘度

ポリエステルチップ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[η]は、下式(Huggins式)によって求められる。

【0069】

【数1】

50

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

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

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

10

【0070】

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。

【0071】

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。

【0072】

【数2】

20

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

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

【0073】

30

ここで、 η_r ：相対粘度である。

【0074】

(3) 热収縮率

フィルムを $10\text{ cm} \times 10\text{ cm}$ の正方形に裁断し、下記(I)および(II)の温度の温水中に、無荷重状態で5秒間浸漬して熱収縮させた後、直ちに 25 ± 0.5 の水中に10秒浸漬し、その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。

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、(I) : 70 ± 0.5 , (II) : 85 ± 0.5 である。最も収縮率の大きい方向を最大収縮方向とし、(I)の温水を用いた試験による最大収縮方向の熱収縮率を(A)の熱収縮率とし、(II)の温水を用いた試験による最大収縮方向の熱収縮率、および最大収縮方向に直交する方向の熱収縮率を、夫々(B)の熱収縮率、および(C)の熱収縮率とする。

40

【0075】

(4) 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 200 mm で、幅が 20 mm 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 100 mm として取り付けた後、速やかに加熱炉の扉を閉め、送風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。

【0076】

50

(5) 厚み分布

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 20 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し、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、20 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し、以下の基準で評価する。：平均値 6 % 以下、：平均値 6 % を超え、10 % 未満、×：平均値 10 % 以上であり、を合格とする。

【0077】

(6) 収縮仕上り性

フィルムを紙管に巻いた状態で雰囲気温度 30 ± 1 、相対湿度 85 ± 2 % に制御した恒温恒湿器内に 250 時間保管した後取り出し、東洋インキ製造社製の草色、金色、白色のインキで 3 色印刷し、その後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 500 ml の PET ボトル（株式会社吉野工業所製、高さ 20.6 cm、中央部の最大外径 6.5 cm）にラベルを装着した後、ゾーン温度 80 のスチームトンネル（フジアステック社製「SH-1500-L」）の中を 2.5 秒で通過させて、ラベルを収縮させる（測定数 20）。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。

【0078】

本実施例および比較例に用いたポリエステルチップを表 1 に示す。なお、表 1 中、TPA はテレフタル酸を、EG はエチレングリコールを、CHDM は 1,4-シクロヘキサンジメタノールを、BD は 1,4-ブタンジオールを、PD は 1,3-プロパンジオールを、NPG はネオペンチルグリコールを意味する。

【0079】

【表 1】

10

20

30

ポリエスチル チップ	多価カルボン酸類(モル%)	仕込み組成				極限粘度 (dl/g)	
		TPA	EG	CHDM	BD	PD	
A	100	100	—	—	—	—	0.75
B	100	68	32	—	—	—	0.80
C	100	—	—	100	—	—	1.20
D	100	—	—	—	100	—	1.10
E	100	70	—	—	—	30	0.75

【0080】

実施例 1

夫々別個に予備乾燥したポリエスチルチップ A を 5 質量 %、ポリエスチルチップ B を 85 質量 %、ポリエスチルチップ C を 10 質量 % 混合し、280 °C で単軸押出機で溶融押出し、その後キャスティングロールで急冷して、厚さ 250 μm の未延伸フィルムを得た。なお、押出機とキャスティングロールの間には電極を配設し、電極とキャスティングロールとの間に電圧を印加して、静電気的にフィルムをロールに密着させて急冷する方法を探った。この未延伸フィルムを表面温度が 85 °C になるまで予熱した後、テンターを用いて横方向に 83 % で 5.0 倍に延伸し、厚さ 50 μm の熱収縮性ポリエスチル系フィルム 1 を

10

20

30

40

50

得た。得られたフィルムの組成および物性を表2，3に示す。

【0081】

実施例2～3、比較例1～3

使用したポリエステルチップの種類と混合量、延伸倍率、および延伸温度を表2に示すように変更した以外は、実施例1と同様にして熱収縮性ポリエステル系フィルム2～6を得た。得られたフィルムの組成および物性を表2，3に示す。

【0082】

なお、表2中、T P Aはテレフタル酸成分を、E Gはエチレングリコール成分を、C H D Mは1，4-シクロヘキサンジメタノール成分を、B Dは1，4-ブタンジオール成分を、P Dは1，3-プロパンジオール成分を、N P Gはネオペンチルグリコール成分を意味する。

【0083】

【表2】

		フィルム1	フィルム2	フィルム3	フィルム4	フィルム5	フィルム6
ポリエステルチップ混合組成 (質量%)	A	5	5	10	15	40	10
	B	85	85	70	—	—	—
	C	10	—	20	10	10	4
	D	—	10	—	—	—	—
	E	—	—	—	75	50	86
	多価カルボン 酸成分	TPA	100	100	100	100	100
フィルム組成 (モル%)	EG	59.6	60.2	55.3	65.7	73.3	68.6
	CHDM	28.6	27.8	23.6	—	—	—
	BD	9.6	—	19.1	9.4	9.4	3.7
	PD	—	10.0	—	—	—	—
	NPG	—	—	—	22.6	15.1	25.6
	DEG	2.2	2.0	2.0	2.3	2.2	2.1
延伸条件	倍率	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
	温度 (°C)	83	82	72	93	83	83

【0084】

【表3】

10

20

30

40

	フィルム1	フィルム2	フィルム3	フィルム4	フィルム5	フィルム6
熱収縮率 (%)	(A) 16.5	14.3	33.5	6.1	24.1	11.8
	(B) 71.1	72.0	71.5	63.8	63.2	71.0
	(C) -2.2	-3.3	2.8	-1.5	3.0	-2.5
最大熱収縮応力値 (MPa)	12.2	11.3	11.0	10.1	17.0	15.0
厚み分布	○	○	○	×	○	○
収縮仕上り性	5	5	5	3	2	3

【0085】

1, 4 - シクロヘキサンジメタノール成分量、および(A)、(B)、(C)の各熱収縮率が本発明の要件を満足する熱収縮性ポリエステル系フィルム1～3は、良好な収縮仕上り性を発揮しており、さらに、これらのフィルム製造では、好ましい延伸処理条件が採用されており、最大熱収縮応力値および厚み分布も本発明の好ましい要件を満たしている。

【0086】

これに対し、1, 4 - シクロヘキサンジメタノール成分量が本発明の範囲をしたまわる熱収縮性ポリエステル系フィルム4～6では、いずれも収縮仕上り性に劣っている。

【0087】

また、熱収縮性ポリエステル系フィルム4では、フィルムの厚み分布も、本発明の好ましい範囲を超えており。一般に、延伸の際に、フィルムにかかる応力が低過ぎると、延伸フィルムの厚みが不均一化する傾向にある。この熱収縮性ポリエステル系フィルム4では、非常に高い延伸温度を採用しており、これに起因して、フィルムにかかる応力が低くなつたために、厚み分布が大きくなつたものと考えられる。

10

20

30

40

50

【 0 0 8 8 】

さらに、熱収縮性ポリエステル系フィルム 5 では、最大熱収縮応力値も、本発明の好ましい範囲を超えており。熱収縮性ポリエステル系フィルム 4 ~ 6 は、いずれもネオペンチルグリコール成分が導入されており、1, 4 - シクロヘキサンジメタノール成分を含んでいない例である。一般に、1, 4 - シクロヘキサンジメタノール成分を導入したフィルムと、ネオペンチルグリコールを導入したフィルムとでは、これらの成分量が同じである場合、後者のフィルムの方が最大熱収縮応力値が大きくなる傾向にある。加えて、熱収縮性ポリエステル系フィルム 5 では、結晶性のエチレンテレフタレートユニット量が多いため、熱収縮性ポリエステル系フィルム 4 や 6 よりも最大熱収縮応力値が大きくなり、本発明の好ましい範囲を超えたものと考えられる。

10

【 0 0 8 9 】**【発明の効果】**

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、美麗な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、収縮包装などの用途に好適に用いることができる。

フロントページの続き

(72)発明者 多保田 規

愛知県犬山市大字木津字前畠 344番地 東洋紡績株式会社 犬山工場内

(72)発明者 武川 善紀

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社 総合研究所内

(72)発明者 伊藤 勝也

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社 総合研究所内

(72)発明者 米田 茂

大阪市北区堂島浜二丁目2番8号 東洋紡績株式会社 本社内

(72)発明者 野瀬 克彦

大阪市北区堂島浜二丁目2番8号 東洋紡績株式会社 本社内

審査官 大熊 幸治

(56)参考文献 特開昭62-095341(JP,A)

特開平04-193526(JP,A)

特開平07-138388(JP,A)

特開平10-249933(JP,A)

特開2000-327806(JP,A)

特開2003-034730(JP,A)

特開2001-151908(JP,A)

特開平07-205283(JP,A)

特開平04-356533(JP,A)

特開平07-205284(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08J 5/18

C08L 67/00- 67/08

C08G 63/00- 63/91