(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7375258号
(P7375258)

(45)発行日　令和5年11月7日(2023.11.7)

(24)登録日　令和5年10月27日(2023.10.27)

(51)国際特許分類			FI		
C08J	*5/18*	*(2006.01)*	C08J	5/18	CFD
B29C	*61/06*	*(2006.01)*	B29C	61/06	
B65D	*65/40*	*(2006.01)*	B65D	65/40	D
B29K	*67/00*	*(2006.01)*	B29K	67:00	

請求項の数　8　（全33頁）

(21)出願番号　特願2023-504671(P2023-504671)
(86)(22)出願日　令和4年6月22日(2022.6.22)
(86)国際出願番号　PCT/JP2022/024981
(87)国際公開番号　WO2023/032429
(87)国際公開日　令和5年3月9日(2023.3.9)
審査請求日　令和5年1月23日(2023.1.23)
(31)優先権主張番号　特願2021-141812(P2021-141812)
(32)優先日　令和3年8月31日(2021.8.31)
(33)優先権主張国・地域又は機関
日本国(JP)
早期審査対象出願

(73)特許権者　000108719
タキロンシーアイ株式会社
大阪府大阪市北区梅田３丁目１番３号
(74)代理人　100106404
弁理士　江森 健二
(74)代理人　100112977
弁理士　田中 有子
(72)発明者　入船 達也
大阪府大阪市北区梅田３丁目１番３号
タキロンシーアイ株式会社内
(72)発明者　金子 琢磨
大阪府大阪市北区梅田３丁目１番３号
タキロンシーアイ株式会社内
(72)発明者　勘坂 裕一郎
大阪府大阪市北区梅田３丁目１番３号
最終頁に続く

(54)【発明の名称】　ポリエステル系熱収縮フィルム

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

多価カルボン酸と、ポリアルコールとの反応生成物である、結晶性が異なる複数のポリエステル樹脂としての第１のポリエステル樹脂及び第２のポリエステル樹脂に由来したポリエステル系熱収縮フィルム（但し、ＰＥＴ／（テレフタル酸／エチレングリコール：１，４－シクロヘキサンジメタノール＝１００重量％／６８重量％：３２重量％）＝７０重量％／３０重量％に由来したポリエステル系熱収縮フィルム、及び、ポリエステル系熱収縮性チューブを、それぞれ除く。）であって、

前記第１のポリエステル樹脂／第２のポリエステル樹脂の重量基準の混合割合を２０／８０～８０／２０の範囲内の値とし、

ＡＰＲ　Ｄｏｃｕｍｅｎｔ　Ｃｏｄｅ：ＰＥＴ－Ｓ－０８に準拠して測定される、前記ポリエステル系熱収縮フィルムと、筒状ボトルと、のフレーク状物の凝集率が、５％未満の値であり、かつ、下記特性（Ａ）～（Ｇ）を満足することを特徴とするポリエステル系熱収縮フィルム。

（Ａ）前記第１のポリエステル樹脂は、前記多価カルボン酸が少なくともテレフタル酸を含み、前記ポリアルコールの全体量を１００モル％としたときに、エチレングリコールの反応量が５０～９０モル％未満の範囲であり、かつ、

少なくとも１，４－シクロヘキサンジメタノール及びジエチレングリコール、あるいはいずれか一方を含み、１，４－シクロヘキサンジメタノール及びジエチレングリコール、あるいはいずれか一方の反応量を、ポリアルコールの全体量を１００モル％としたときに

、１～３５モル％の範囲内、あるいは、１，４－シクロヘキサンジメタノール及びジエチレングリコールの反応量を、ポリアルコールの全体量を１００モル％としたときに、３７モル％としてある非晶性ポリエステル樹脂であること。
（Ｂ）前記第２のポリエステル樹脂は、前記多価カルボン酸が少なくともテレフタル酸を含み、前記ポリアルコールの全体量を１００モル％としたときに、エチレングリコールの反応量が９０モル％以上である結晶性ポリエステル樹脂であること。
（Ｃ）ＤＳＣによって、一定温度での冷却工程を含んで、１５０℃における等温結晶化測定をした場合に、冷却工程時間を含んで、開始時から５分を超え、１２分以内に発熱ピークが現れるポリエステル系熱収縮フィルムであること。
（Ｄ）ＤＳＣによって、一定温度での冷却工程を含んで、１５０℃における等温結晶化測定をした場合に、得られた発熱ピーク面積に相当する熱量が５～３５Ｊ／ｇの範囲内のポリエステル系熱収縮フィルムであること。
（Ｅ）８０℃の温水、１０秒浸漬の熱収縮条件で測定される、主収縮方向における熱収縮率が２０％～６０％の範囲内であるポリエステル系熱収縮フィルムであること。
（Ｆ）８０℃温水、１０秒浸漬の熱収縮条件で測定される、主収縮方向に直交する方向における熱収縮率が－３～５％の範囲内の値であること。
（Ｇ）８０℃、１０秒の熱収縮条件で測定される、主収縮方向における熱収縮応力が２～８ＭＰａの範囲内の値であること。
【請求項２】
前記第２のポリエステル樹脂は、エチレングリコール単独、又は、エチレングリコール及びジエチレングリコールの両方を含み、当該エチレングリコール及びジエチレングリコールの両方を含む場合には、前記ポリアルコールの全体量を１００モル％としたときに、エチレングリコールの反応量が９０モル％以上であるとともに、ジエチレングリコールの反応量が１～１０モル％の範囲内の結晶性ポリエステル樹脂であることを特徴とする請求項１に記載のポリエステル系熱収縮フィルム。
【請求項３】
前記第２のポリエステル樹脂は、ホモポリエステル樹脂及びポストコンシューマーリサイクルポリエステル樹脂、或いはいずれか一方であることを特徴とする請求項１又は２に記載のポリエステル系熱収縮フィルム。
【請求項４】
前記第１のポリエステル樹脂及び前記第２のポリエステル樹脂の合計量を１００重量部としたときに、滑剤を０．０１～５重量部の範囲内で含有することを特徴とする請求項１又は２に記載のポリエステル系熱収縮フィルム。
【請求項５】
前記第１のポリエステル樹脂が、１，４－シクロヘキサンジメタノール及びジエチレングリコールを含み、１，４－シクロヘキサンジメタノール及びジエチレングリコールの合計反応量における１，４－シクロヘキサンジメタノール及びジエチレングリコールのモル比を、９：１～１：９の範囲内の値とすることを特徴とする請求項１又は２に記載のポリエステル系熱収縮フィルム。
【請求項６】
前記第１のポリエステル樹脂のガラス転移温度を５０～９０℃の範囲内の値とすることを特徴とする請求項１又は２に記載のポリエステル系熱収縮フィルム。
【請求項７】
前記第２のポリエステル樹脂の融点を１９０～２７０℃の範囲内の値とすることを特徴とする請求項１又は２に記載のポリエステル系熱収縮フィルム。
【請求項８】
前記第１のポリエステル樹脂の固有粘度を０．６～０．８５ｄＬ／ｇの範囲内の値とすることを特徴とする請求項１又は２に記載のポリエステル系熱収縮フィルム。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】

【０００１】
本発明は、ポリエステル系熱収縮フィルム(単に、ポリエステル熱収縮フィルム、或いは熱収縮フィルムと称する場合がある。)に関する。
より詳しくは、ＰＥＴボトルに対する優れた装着性を維持したまま、リサイクルする際におけるブロッキング現象を効果的かつ定量的に抑制するポリエステル系熱収縮フィルムに関する。
【背景技術】
【０００２】
従来、飲料用保存容器や洗剤用保存容器等として、ポリエチレン樹脂(ＨＤＰＥ)製ボトルやポリエステル樹脂(ＰＥＴ)製ボトル（以下、単に、ＰＥＴボトルと称する場合がある。）が多用されている。
特に、飲料用保存容器として、軽量性や耐久性に優れており、非常に利便性が高いことから、ＰＥＴボトルが世界的に広く普及している。
一方で、このようなＰＥＴボトルが、使用後に河川に廃棄され、それが海洋流出等して、深刻な環境問題となっている。
そこで、このような環境問題を解決するために、このようなＰＥＴボトルの回収やリサイクル技術向上の研究が活発に行われている。
【０００３】
又、ＰＥＴボトルには、その名称や内容物に関する各種情報を表記し、かつ装飾性等を向上させるために、所定の表示ラベルが周囲に被覆されている。
この点、従来は、表示ラベルとして、紙基材のラベルを接着剤で貼付する方法が多くとられていたが、近年では、熱収縮フィルムを用いた表示ラベルを、ＰＥＴボトルへ全面包装することが主流となっている。
【０００４】
しかしながら、かかる熱収縮フィルムを用いた全面包装の場合、その密着構造等の理由から、ＰＥＴボトルをリサイクルする際に、熱収縮フィルムを用いた表示ラベルを容易に分離することが難しいという事情がある。
そのため、熱収縮フィルムの素材として、ＰＥＴボトルから容易に分離し、ＰＥＴボトルのリサイクル工程を阻害しないものが好ましい。
より具体的には、従来、塩化ビニル樹脂(ＰＶＣ)、ポリスチレン樹脂(ＰＳ)、及び変性ポリエステル(ＰＥＴＧ)等が多用されている。
【０００５】
ここで、飲料用保存容器等の主素材は、基本的にＰＥＴであり、その原材料が近似していることから、熱収縮フィルムとして、ＰＥＴＧフィルムを、ＰＥＴボトルと一緒に、溶融させて、リサイクルできる可能性が高いと言える。
しかしながら、ＰＥＴＧは、基本的に非晶性であることから、熱特性として、基本的に融点を有していないか、或いは、発熱量の小さな融解ピークしか有しておらず、かつ、熱収縮フィルムで包装されたＰＥＴボトルのリサイクル工程において、リサイクルペレット同士の互着するブロッキングを引き起こし易いという問題があった。
【０００６】
すなわち、熱収縮フィルムで包装された状態のＰＥＴボトルを、リサイクル工程において熱溶融させた場合に、図１３（ａ）に示すように、ブロッキング現象として、熱収縮フィルムに起因して、熱収縮フィルムを含むリサイクル樹脂に由来したフレーク同士が互着して塊を生じ、配管の途中で目詰まりを生じさせるという問題が見られた。
従って、本来ならば、熱収縮フィルムを含めて、ＰＥＴボトルを溶融させた場合に、得られるリサイクルペレット同士が互着せず、ペレタイザーを用いて、図１３（ｂ）に示すように、所定形状のリサイクルペレットを効果的かつ安定的に作成するということが、事実上、困難であるという問題が見られた。
【０００７】
そこで、ＰＥＴＧフィルムの熱特性を調整し、示差走査熱量計（ＤＳＣ）測定において

、所定の融解ピーク（融点）を有するポリエステル系熱収縮フィルムが提案されている(特許文献１及び特許文献２)。
かかる特許文献１に開示されたポリエステル系熱収縮フィルムは、ＰＥＴボトルのリサイクル性を向上させるべく、非晶性ポリエステル樹脂の配合量を少なくして、例えば、ジオール成分及びジカルボン酸成分に由来した結晶性の共重合ポリエステル樹脂を含み、かつ、８０℃の温水、１０秒浸漬の熱処理の際、主収縮方向の熱収縮率が３０％以上であり、ＤＳＣで測定した融点が１７０℃以上であることが特徴である。
【０００８】
又、特許文献２に開示されたポリエステル系熱収縮フィルムも又、ＰＥＴボトルのリサイクル性を向上させるべく、（１）結晶化可能なポリエステル５～９５重量％と、（２）アモルファスポリエステル組成物を５～９５重量％と、を含んで構成されている。
より具体的には、（１）結晶化可能なポリエステルは、テレフタル酸を主成分とし、それと反応させるポリアルコールが、所定量のエチレングリコールと、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、及びジエチレングリコールの少なくとも一つと、を含む結晶性のポリエステル系熱収縮フィルムである。
又、（２）アモルファスポリエステル組成物は、ジカルボン酸成分が、テレフタル酸残留物の約７０～約１００モル％であって、ジオール成分が、約４０モル％以下のネオペンチルグリコール残基、約４０モル％以下の１，４－シクロヘキサンジメタノール残留物、及び、残りが、エチレングリコールやジエチレングリコールの残留物である。
【先行技術文献】
【特許文献】
【０００９】
【文献】特表２０２０－５２１８２３号公報（特許請求の範囲等）
【文献】ＷＯ２０２０/０７６７４９号（特許請求の範囲等）
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【００１０】
しかしながら、特許文献１や特許文献２に開示された、ポリエステル系熱収縮フィルムの場合、結晶性が異なる複数のポリエステル樹脂に由来したポリエステル系熱収縮フィルムから構成を作成し、それらの混合比率等について制御する意図はなかった。
その上、いずれもＤＳＣによって等温結晶化測定をした場合の、発熱ピークが現れる時間や、発熱ピーク面積に相当する熱量につき、何ら意図も、制御もしていなかった。
よって、リサイクルする際に発生する凝集体の発生量がばらつき、ブロッキング現象を効果的かつ定量的に抑制できないという問題が見られた。
一方、特許文献１や特許文献２のいずれにおいてもブロッキング現象を更に抑制すべく、ポリエステル系熱収縮フィルムの結晶性を高めて、融点を高くしようとすると、熱収縮率や熱収縮応力の調整が困難になって、装着性が著しく低下するという問題が見られた。
従って、従来、ポリエステル系熱収縮フィルムが取り外し容易なように、破断線をいれておき、ＰＥＴボトルをリサイクルする際に、手作業で、装着してあるポリエステル系熱収縮フィルムを予め除去するという手法が採られていた。
【００１１】
そこで、本発明の発明者らは、上記課題に鑑み、鋭意努力した結果、複数の結晶性が異なるポリエステル樹脂（少なくとも第１のポリエステル樹脂及び第２のポリエステル樹脂）に由来したポリエステル系熱収縮フィルムであって、所定温度における等温結晶化による発熱ピーク時間や発熱ピーク面積、更には主収縮方向の熱収縮率の諸特性を同時に満足することによって、良好な装着性が得られるばかりか、リサイクル時のブロッキング現象が効果的かつ定量的に抑制できることを見出した。
すなわち、本発明は、ＰＥＴボトルに対する優れた装着性を維持したまま、ポリエステル系熱収縮フィルムが被覆された状態のＰＥＴボトルを一緒にリサイクルした場合であっても、良好な装着性と、優れた耐ブロッキング性とが、それぞれバランス良く、かつ、定

量的に得られるポリエステル系熱収縮フィルムを提供することを目的とする。
【課題を解決するための手段】
【００１２】
本発明によれば、多価カルボン酸と、ポリアルコールとの反応生成物である、結晶性が異なる複数のポリエステル樹脂としての第１のポリエステル樹脂及び第２のポリエステル樹脂に由来したポリエステル系熱収縮フィルムであって、下記特性（Ａ）～（Ｅ）を満足することを特徴とするポリエステル系熱収縮フィルムが提供され、上述した問題を解決することができる。
（Ａ）第１のポリエステル樹脂は、多価カルボン酸が少なくともテレフタル酸を含み、ポリアルコールの全体量を１００モル％としたときに、エチレングリコールの反応量が５０～９０モル％未満の範囲である非晶性ポリエステル樹脂であること。
（Ｂ）第２のポリエステル樹脂は、多価カルボン酸が少なくともテレフタル酸を含み、前記ポリアルコールの全体量を１００モル％としたときに、エチレングリコールの反応量が９０モル％以上である結晶性ポリエステル樹脂（以下、低結晶性ポリエステル樹脂と称する場合がある。）であること。
（Ｃ）ＤＳＣによって、一定温度での冷却工程を含んで、１５０℃における等温結晶化測定をした場合に、冷却工程時間を含んで、開始時から１２分以内に発熱ピークが現れるポリエステル系熱収縮フィルムであること。
（Ｄ）ＤＳＣによって、一定温度での冷却工程を含んで、１５０℃における等温結晶化測定をした場合に、発熱ピーク面積に相当する熱量が５～３５Ｊ／ｇの範囲内のポリエステル系熱収縮フィルムであること。
（Ｅ）８０℃の温水、１０秒浸漬の熱収縮条件で測定される、主収縮方向における熱収縮率が２０％～６０％の範囲内であるポリエステル系熱収縮フィルムであること。
このように、結晶性が異なる、所定の第１のポリエステル樹脂（構成Ａ）及び第２のポリエステル樹脂（構成Ｂ）に由来したポリエステル系熱収縮フィルムであって、等温結晶化による発熱ピーク時間（構成Ｃ）や発熱ピーク面積（構成Ｄ）、更には主収縮方向の熱収縮率（構成Ｅ）の諸特性を同時に満足することによって、優れた装着性を維持したまま、リサイクルする際には、ブロッキング現象を効果的かつ定量的に抑制することができる。
より具体的には、構成（Ａ）～（Ｃ）を満足するポリエステル系熱収縮フィルムであれば、良好な装着性と、優れた耐ブロッキング性とが、それぞれバランス良く、かつ、定量的に得られるポリエステル系熱収縮フィルムとすることができる。
【００１３】
又、本発明のポリエステル系熱収縮フィルムを構成するにあたり、第１のポリエステル樹脂／第２のポリエステル樹脂の重量基準の混合割合を２０／８０～８０／２０の範囲内の値とすることが好ましい。
このように複数のポリエステル樹脂の混合割合を所定範囲に制限することによって、ＰＥＴボトルに対する優れた装着性を維持したまま、リサイクルする際におけるブロッキング現象がより効果的かつ定量的に抑制されたポリエステル系熱収縮フィルムとすることができる。
【００１４】
又、本発明のポリエステル系熱収縮フィルムを構成するにあたり、第１のポリエステル樹脂は、少なくとも１，４－シクロヘキサンジメタノールを含み、当該１，４－シクロヘキサンジメタノールの反応量を、ポリアルコールの全体量（反応量）を１００モル％としたときに、１～３５モル％未満の範囲内である非晶性ポリエステル樹脂とすることが好ましい。
このように第１のポリエステル樹脂の重合成分の一つであるポリアルコールの種類や含有量を所定範囲に制限することによって、結晶性をより効果的かつ定量的に調整することができる。
従って、第１のポリエステル樹脂と、第２のポリエステル樹脂との所定関係で、良好な装着性と、優れた耐ブロッキング性とのバランスが良くなり、かつ、定量的に調整するこ

とができる。
【００１５】
　又、本発明のポリエステル系熱収縮フィルムを構成するにあたり、第２のポリエステル樹脂は、エチレングリコール単独、又は、エチレングリコール及びジエチレングリコールの両方を含み、当該エチレングリコール及びジエチレングリコールの両方を含む場合には、ポリアルコールの全体量を１００モル％としたときに、エチレングリコールの反応量が９０モル％以上であるとともに、ジエチレングリコールの反応量が１～１０モル％の範囲内の結晶性ポリエステル樹脂であることが好ましい。
　このように第２のポリエステル樹脂の重合成分の一つであるポリアルコールの種類や反応量を所定範囲に制限することによって、結晶部分の含有率を効果的かつ定量的に調整することができる。
　従って、第１のポリエステル樹脂と、第２のポリエステル樹脂との所定関係で、良好な装着性と、優れた耐ブロッキング性とが、それぞれバランス良く、かつ、定量的に得ることができる。
【００１６】
　又、本発明のポリエステル系熱収縮フィルムを構成するにあたり、第２のポリエステル樹脂は、ホモポリエステル樹脂及びポストコンシューマーリサイクルポリエステル樹脂（ＰＣＲＰと称する場合がある。）、或いはいずれか一方であることが好ましい。
　このように第２のポリエステル樹脂の種類を制限することによって、ゴミを削減し、環境資源の再利用に資するとともに、安価になって、経済的にも有利である。
　従って、第１のポリエステル樹脂と、第２のポリエステル樹脂との所定関係で、良好な装着性と、優れた耐ブロッキング性とのバランスが更に良くなって、かつ、定量的に得ることができる。
【００１７】
　又、本発明のポリエステル系熱収縮フィルムを構成するにあたり、第１のポリエステル樹脂及び第２のポリエステル樹脂の合計量を１００重量部としたときに、滑剤の配合量を０．０１～５重量部の範囲内の値とすることが好ましい。
　このように滑剤を配合し、かつその配合量を制限することによって、ポリエステル系熱収縮フィルムの特性への影響を抑制しつつ、長尺ロール状とした場合であっても、接するポリエステル系熱収縮フィルムの間での融着を防止することができ、ひいては、リサイクル時のブロッキング現象を更に抑制する一助とできる場合がある。
【００１８】
　又、本発明のポリエステル系熱収縮フィルムを構成するにあたり、下記特性（Ｆ）を更に満足することが好ましい。
（Ｆ）８０℃の温水、１０秒浸漬の熱収縮条件で測定される、主収縮方向に直交する方向における熱収縮率が－３～１０％の範囲内の値であること。
　このように特性（Ｆ）を満足することによって、適当な熱収縮性が得られ、ＰＥＴボトル等への良好な横着性が得られるばかりか、ひいては、リサイクル時のブロッキング現象を効果的かつ定量的に抑制することができる。
【００１９】
　又、本発明のポリエステル系熱収縮フィルムを構成するにあたり、下記特性（Ｇ）を更に満足することが好ましい。
（Ｇ）８０℃の温水、１０秒浸漬の熱収縮条件で測定される、主収縮方向における熱収縮応力が８ＭＰａ以下であること。
　このように特性（Ｇ）を満足することによって、適当な熱収縮応力が得られ、ＰＥＴボトル等へ損傷を与えることなく、良好な装着性が得られるばかりか、ひいては、リサイクル時のブロッキング現象を効果的かつ定量的に抑制することができる。
【図面の簡単な説明】
【００２０】
　図１（ａ）～（ｃ）は、それぞれポリエステル系熱収縮フィルムの異なる形態を説明す

るための図である。
図２（ａ）～（ｂ）は、それぞれポリエステル系熱収縮フィルムを構成する第１のポリエステル樹脂／第２のポリエステル樹脂の重量基準での混合割合と、装着性の評価及び耐ブロッキング性の評価との関係を説明するために供する図である。
図３は、第１のポリエステル樹脂／第２のポリエステル樹脂の混合割合と、熱収縮応力との関係を説明するために供する図である。
図４は、第１のポリエステル樹脂／第２のポリエステル樹脂の混合割合と、ガラス転移温度との関係を説明するために供する図である。
図５は、第１のポリエステル樹脂／第２のポリエステル樹脂の混合割合と、等温結晶化によるピーク発生時間との関係を説明するために供する図である。
図６は、第１のポリエステル樹脂／第２のポリエステル樹脂の混合割合と、８０℃の温水に、１０秒浸漬した場合の熱収縮率と、の関係を説明するために供する図である。
図７は、等温結晶化の際のピーク発生時間と、耐ブロッキング性の評価との関係を説明するために供する図である。
図８（ａ）～（ｂ）は、それぞれ一定温度での冷却工程を含んで、等温結晶させてなるポリエステル系熱収縮フィルム（実施例１、比較例１）のＤＳＣチャートを説明するために供する図である。
図９（ａ）～（ｂ）は、それぞれポリエステル系熱収縮フィルムの等温結晶化による発熱ピーク面積に相当する熱量と、装着性の評価及び耐ブロッキング性の評価との関係を説明するために供する図である。
図１０は、ポリエステル系熱収縮フィルムの各熱収縮温度と、熱収縮率との関係を説明するために供する図である。
図１１（ａ）～（ｂ）は、それぞれポリエステル系熱収縮フィルムの８０℃の温水、１０秒浸漬の収縮条件における熱収縮率と、装着性の評価及び耐ブロッキング性の評価との関係を説明するために供する図である。
図１２は、ポリエステル系熱収縮フィルムで被覆されたＰＥＴボトルのリサイクル工程を説明するための図である。
図１３（ａ）は、従来のポリエステル系熱収縮フィルムで被覆されたＰＥＴボトルのリサイクル工程における、ブロッキング現象が生じた状態を示す概略図であり、図１３（ｂ）は、ブロッキング現象が生じず、ＰＥＴボトルのリサイクル工程で得られた、リサイクルペレットの概略図である。
【発明を実施するための形態】
【００２１】
[第１の実施形態]
第１の実施形態は、図１（ａ）～（ｃ）に例示するように、多価カルボン酸と、ポリアルコールとの反応生成物である、結晶性が異なる複数のポリエステル樹脂としての第１のポリエステル樹脂及び第２のポリエステル樹脂に由来したポリエステル系熱収縮フィルムであって、下記特性（Ａ）～（Ｅ）を満足することを特徴とするポリエステル系熱収縮フィルムが提供され、上述した問題を解決することができる。
（Ａ）第１のポリエステル樹脂は、多価カルボン酸が少なくともテレフタル酸を含み、ポリアルコールの全体量を１００モル％としたときに、エチレングリコールの反応量が５０～９０モル％未満の範囲である非晶性ポリエステル樹脂であること。
（Ｂ）第２のポリエステル樹脂は、多価カルボン酸が少なくともテレフタル酸を含み、前記ポリアルコールの全体量を１００モル％としたときに、エチレングリコールの反応量が９０モル％以上である結晶性ポリエステル樹脂（低結晶性ポリエステル樹脂と称する場合がある。）であること。
（Ｃ）ＤＳＣによって、一定温度での冷却工程を含んで、１５０℃における等温結晶化測定をした場合に、冷却工程時間を含んで、開始時から１２分以内に発熱ピークが現れるポリエステル系熱収縮フィルムであること。
（Ｄ）ＤＳＣによって、一定温度での冷却工程を含んで、１５０℃における等温結晶化測

定をした場合に、発熱ピーク面積に相当する熱量が５～３５Ｊ／ｇの範囲内のポリエステル系熱収縮フィルムであること。
（Ｅ）８０℃の温水、１０秒浸漬の熱収縮条件で測定される、主収縮方向における熱収縮率が２０％～６０％の範囲内であるポリエステル系熱収縮フィルムであること。
以下、第１の実施形態のポリエステル系熱収縮フィルムを各構成要件に分けて、適宜、図面を参照しながら、具体的に説明する。
【００２２】
１．第１のポリエステル樹脂
（１）多価カルボン酸
第１のポリエステル樹脂の重合成分（原料成分）の一つである多価カルボン酸としては、ポリアルコールと反応し、ポリエステル構造を形成できる化合物であれば特に制限されるものではないが、例えば、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸等の脂肪酸ジカルボン酸、テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、イソフタル酸等の芳香族ジカルボン酸、１，４－シクロヘキサンジカルボン酸等の脂環式ジカルボン酸、或いは、これらのエステル形成性誘導体等の少なくとも一つが挙げられる。
【００２３】
特に、テレフタル酸であれば、ポリアルコールとの反応性が良好であって、結晶性等のポリエステル構造を形成しやすく、かつ、比較的安価であって、経済的にも有利なことから好適である。
従って、使用する多価カルボン酸の全体量を１００モル％としたときに、テレフタル酸の反応量を９０モル％以上の値とすることが好ましく、９５～１００モル％の範囲内の値とすることがより好ましい。
【００２４】
（２）ポリアルコールの種類
又、第１のポリエステル樹脂の重合成分の一つとしてのポリアルコール（ジオール成分と称する場合がある。）として、少なくともエチレングリコールを含む混合物を用いることを特徴とする。
このように第１のポリエステル樹脂の重合成分の一つであるポリアルコールの種類を制限することによって、非晶性部分の割合を調整し、ひいては、良好な装着性を得られるばかりか、第２のポリエステル樹脂との関係で、ブロッキング現象をより効果的に抑制することができる。
【００２５】
又、エチレングリコールを所定量含む混合物とするに際して、エチレングリコール以外のポリアルコールとして、１，４－シクロヘキサンジメタノール等の脂環構造を有するジオール、ジエチレングリコール、プロパンジオール、ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、ヘキサンジオール等の脂肪族ジオールや、芳香族ジオール等の少なくとも一つの他のポリアルコールを、併用することが好ましい。
このようなポリアルコールを用いることによって、多価カルボン酸と適度に反応させ、少なくとも結晶性／非晶性が制御された非晶性ポリエステル樹脂が得られやすいためである。すなわち、分岐を有しない直鎖状、又は分岐を有する直鎖状の特定ポリアルコールを用いることによって、多価カルボン酸と反応させて得られるポリエステル樹脂の融点、熱収縮率、熱収縮応力等を所定範囲内の値に、更に容易に調整できるためである。
従って、エチレングリコールと併用する、他のポリアルコールとしては、１，４－シクロヘキサンジメタノール及びジエチレングリコール、或いはいずれか一方であることがより好ましい。
【００２６】
（３）ポリアルコールの反応量
又、エチレングリコールを所定量含む混合物を用いるに際して、少なくともエチレングリコールの反応量を５０～９０モル％未満の値とすることを特徴とする。
この理由は、かかるエチレングリコールの反応量が５０モル％未満になると、溶融粘度

が高く、流動性が悪くなり成形しづらくなる等の問題が発生する場合があるためである。
一方、エチレングリコールの反応量が９０モル％以上になると、生成する結晶部分が過度に多くなり、得られるポリエステル系熱収縮フィルムにおける装着性等の特性が著しく低下する場合があるためである。
なお、エチレングリコールを含む、各ポリアルコールの反応量については、実際に、各アルコール成分の残差量等から判断することもできるが、簡易的には、各アルコール成分の仕込み量と代替することができる。

【００２７】

又、エチレングリコールを所定量含む混合物を原料成分として用いるに際し、１，４－シクロヘキサンジメタノール及びジエチレングリコール、あるいはいずれか一方の反応量を１～３５モル％の範囲内の値とすることが好ましい。
この理由は、かかる１，４－シクロヘキサンジメタノール等の反応量が１モル％未満なると、生成する非晶性部分が少なくなり、逆に言えば、生成する結晶部分が過度に多くなって、得られるポリエステル系熱収縮フィルムにおける装着性等の特性が著しく低下する場合があるためである。
一方、かかる１，４－シクロヘキサンジメタノール等の合計反応量が３５モル％を超えると、溶融粘度が高く、流動性が悪くなり成形しづらくなる等の問題が発生する場合があるためである。また、結晶性、ガラス転移温度、さらには、リサイクル時のブロッキング現象の効果的かつ定量的に抑制することが困難となる場合もあるためである。
従って、かかる１，４－シクロヘキサンジメタノール等の合計反応量を５～３０モル％未満の範囲内の値とすることがより好ましく、１０～２８モル％の範囲内の値とすることが更に好ましい。
そして、１，４－シクロヘキサンジメタノール及びジエチレングリコールの合計反応量において、１，４－シクロヘキサンジメタノール及びジエチレングリコールのモル比を、９：１～１：９の範囲内の値とすることがより好ましい。
その他、ポリエステル系熱収縮フィルムの熱特性や機械的特性を変化させるために、本発明の目的を逸脱しない範囲で、他のジカルボン酸、或いはヒドロキシカルボン酸を単独使用しても良く、或いは、２種以上を混合使用しても良い。

【００２８】

（４）非晶性

第１のポリエステル樹脂は、基本的に非晶性であるが、その非晶性の目安として、例えば、ＤＳＣ測定において、所定の融解ピークが現れない、或いは、ほとんど発熱量が検出されないことにより判断することができる。
又、同様に、ＤＳＣ測定において、ガラス転移温度を示す比熱の変化点を所定温度範囲に示すことから判断することもできる。
更には、ＪＩＳ　Ｋ　７１１２に準拠して測定される結晶化度が低いことからも判断することができる。
すなわち、ＪＩＳ　Ｋ　７１１２の密度勾配管法により、硝酸カルシウム水溶液を用いて約３ｍｍ四方のサンプルの密度（ｄ）を測定し、かつ、既知のポリエチレンテレフタレート完全結晶の密度（ｄｃ）及びポリエチレンテレフタレート完全非結晶の密度（ｄａ）を参照し、ポリエステル樹脂の結晶化度を算出することができ、それから非晶性部分の割合につき、具体的に算出することができる。

【００２９】

（５）ガラス転移温度

又、第１のポリエステル樹脂のガラス転移温度を５０～９０℃の範囲内の値とすることが好ましい。
この理由は、かかるガラス転移温度が５０℃未満になると、ポリエステル系熱収縮フィルムを装着したＰＥＴボトルをリサイクルする際の乾燥工程において、ポリエステル系熱収縮フィルムを用いた表示ラベルが粘性を示しやすくなり、リサイクル片であるフレークを互着させ、ブロッキング現象が生じやすくなる場合があるためである。

一方、かかるガラス転移温度が、９０℃を超えると、ポリエステル系熱収縮フィルムの原反シートの押出加工及び延伸加工に必要な熱量が高くなりすぎ、加工が自体困難になったり、或いは、熱収縮率の制御が困難になったりする場合があるためである。
従って、第１のポリエステル樹脂のガラス転移温度を６０～８５℃の範囲内の値とすることがより好ましく、６５～８０℃の範囲内の値とすることが更に好ましい。
【００３０】
なお、第１のポリエステル樹脂のガラス転移温度は、例えば、ＤＳＣ測定において、以下の手順で測定することができる（以下、同様である）。
１）１ｓｔ－Ｒｕｎとして、測定試料として第１のポリエステル樹脂を室温～３００℃程度まで、１０℃／分の加熱速度で昇温させる。
２）次いで、３００℃～室温まで、３０℃／分程度で急激に降温させる。
３）次いで、２ｎｄ－Ｒｕｎとして、室温～３００℃程度まで、１０℃／分の加熱速度で昇温させる。
そして、２ｎｄ－Ｒｕｎで得られたＤＳＣチャート上に現れる比熱の変化点をもって、第１のポリエステル樹脂のガラス転移温度とすることができる。
【００３１】
（６）融点
又、第１のポリエステル樹脂が融点を有する場合には、その融点を１９０～２７０℃の範囲内の値とすることが好ましい。
この理由は、かかる融点が１９０℃未満になると、ＰＥＴボトル等をリサイクルする際の乾燥工程において、ポリエステル系熱収縮フィルムを用いた表示ラベルが粘性を示すようになり、リサイクル片であるフレークを互着させ、ブロッキング現象が生じやすくなる場合があるためである。
一方、かかる融点が、２７０℃を超えると、ポリエステル系熱収縮フィルムの原反シートの押出加工及び延伸加工に必要な熱量が高くなりすぎ、加工が困難になったり、熱収縮率の制御が困難になり、ＰＥＴボトル等への装着性が著しく低下したりする場合があるためである。
従って、第１のポリエステル樹脂が融点を有する場合には、その融点を２００～２７０℃の範囲内の値とすることがより好ましく、２１０～２７０℃の範囲内の値とすることが更に好ましい。
なお、第１のポリエステル樹脂が融点を有する場合には、例えば、ＤＳＣを用いて得られるプロフィールにおいて、吸熱反応として示される融解熱のピーク温度（Ｔｍ）として特定することができる。
【００３２】
（７）固有粘度
又、第１のポリエステル樹脂の固有粘度（ＩＶ値）を０．６～０．８５ｄＬ／ｇの範囲内の値とすることが好ましい。
この理由は、かかる固有粘度が、０．６ｄＬ／ｇ未満の値になると、溶融粘度が低すぎて、押出成形性に問題が生じたり、更には、リサイクルにおいて、良好な耐ブロッキング性が得られない場合があるためである。
一方、かかる固有粘度が、０．８５ｄＬ／ｇを超えた値になると、溶融粘度が高すぎて、逆に、押出成形性に問題が生じたり、更には、良好な装着性が得られない場合があるためである。
従って、かかる固有粘度を０．６５～０．８３ｄＬ／ｇの範囲内の値とすることがより好ましく、０．７～０．８ｄＬ／ｇの範囲内の値とすることが更に好ましい。
なお、ポリエステル樹脂の固有粘度は、ＪＩＳ　Ｋ　７３９０に準拠して測定できる（以下、同様である）。
すなわち、より具体的には、かかる固有粘度（ＩＶ値）は、フェノール／１，１，２，２－テトラクロロエタン（重量比＝１／１）の混合溶媒中、温度３０℃で、ウベローデ粘度計を用いて測定した。

【００３３】
（８）添加剤
又、第１のポリエステル樹脂には、必要に応じて酸化防止剤、耐候安定剤、帯電防止剤、防曇剤、金属石鹸、ワックス、防かび剤、抗菌剤、造核剤、難燃剤、滑剤（スリップ剤）などの各種添加剤を、所定量(例えば、全体量の０．０１～１０重量部の割合)で配合することも好ましい。
しかも、添加剤の添加方法は特に限定されるものではなく、公知の方法を用いることができる。
【００３４】
又、フィルム表面の滑り性を向上させるために、炭酸カルシウム系粒子、シリカ系粒子、ガラス系粒子等の無機系滑剤を含有することが好ましい。
更に、添加剤の一つとしての滑剤について言えば、種類は特には限定されず、通常フィルムに使用される無機系滑剤や有機系滑剤が、単独使用又は混合使用することができる。
より具体的には、無機系滑剤としては、例えば、炭酸カルシウム系粒子、シリカ系粒子、ガラス系粒子、ゼオライト、タルク、カオリン等からなる微粒子が挙げられる。
又、有機系滑剤としては、例えば、架橋ポリメチルメタクリレート、架橋ポリスチレン、シリコーンゴム、シリコーン系共重合体、ポリアミド、トリアジン環を有する縮合樹脂等からなる微粒子が挙げられ、中でもシリコーンゴム及びシリコーン系共重合体からなる微粒子が好ましい。
【００３５】
２．第２のポリエステル樹脂
（１）多価カルボン酸
第２のポリエステル樹脂の重合成分（原料成分）の一つである多価カルボン酸としては、ポリアルコールと反応し、ポリエステル構造を形成できる化合物であれば特に制限されるものではないが、少なくともテレフタル酸を含むことを特徴とする。
このようにテレフタル酸であれば、ポリアルコールと反応性が良好であって、結晶性のポリエステル構造を形成しやすく、かつ、比較的安価であって、経済的にも有利である。
従って、使用する多価カルボン酸の全体量を１００モル％としたときに、テレフタル酸の反応量を９０モル％以上の値とすることが好ましく、９５～１００モル％の範囲内の値とすることがより好ましい。
【００３６】
又、ポリエステル系熱収縮フィルムの熱特性や機械的特性を変化させるために、本発明の目的を逸脱しない範囲で、テレフタル酸以外の多価カルボン酸として、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸等の脂肪酸ジカルボン酸、ナフタレンジカルボン酸、イソフタル酸等の芳香族ジカルボン酸、１，４－シクロヘキサンジカルボン酸等の脂環式ジカルボン酸、或いは、これらのエステル形成性誘導体等の少なくとも一つを、所定量含むことも好ましい。
特に、テレフタル酸以外の多価カルボン酸が、イソフタル酸であれば、テレフタル酸と均一に混合しやすく、ポリエステル系熱収縮フィルムの透明性や熱収縮率を増大させ、更には、リサイクル時のブロッキング現象をより効果的かつ定量的に抑制することができる。
【００３７】
（２）ポリアルコールの種類
又、第２のポリエステル樹脂の重合成分の一つとしてのポリアルコール（ジオール成分と称する場合がある。）として、少なくともエチレングリコールを用いることが特徴である。
このようにポリアルコールの種類を制限することによって、結晶性を所望範囲に調整し、ひいては、第１のポリエステル樹脂との関係で、ブロッキング現象をより効果的かつ定量的に抑制することができる。
【００３８】
又、エチレングリコール以外の他のポリアルコールとしては、ジエチレングリコール、

プロパンジオール、ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、ヘキサンジオール等の脂肪族ジオール、或いは、１，４－シクロヘキサンジメタノールと異なる脂環式ジオールや、芳香族ジオール等の少なくとも一つを配合することも好ましい。

このようなポリアルコールを用いることによって、多価カルボン酸と適度に反応させ、少なくとも結晶性／非晶性が制御された、低結晶性ポリエステル樹脂が得られやすいためである。

特に、他のポリアルコールとして、ジエチレングリコール又はネオペンチルグリコールを選択し、エチレングリコールと、ジエチレングリコールとの組み合わせ、或いは、エチレングリコールと、ネオペンチルグリコールとの組み合わせとすることがより好ましい。

すなわち、分岐を有しない直鎖状、又は分岐を有する直鎖状の特定ポリアルコールを用いることによって、多価カルボン酸と反応させて得られるポリエステル樹脂の融点、熱収縮率、熱収縮応力等を所定範囲内の値に、更に容易に調整できるためである。

【００３９】

（３）ポリアルコールの反応量

第２のポリエステル樹脂の重合成分の一つとして使用するポリアルコールの全体量を１００モル％としたときに、エチレングリコールの反応量を９０モル％以上の値とすることが好ましい。

この理由は、かかるエチレングリコール等の反応量が９０モル％未満になると、生成する結晶部分が少なくなって、第１のポリエステル樹脂と混合した最に、良好な結晶性を示すことが困難になる場合があるためである。すなわち、リサイクル時のブロッキング現象を効果的かつ定量的に抑制することが困難となる場合がある。

従って、かかるエチレングリコール等の反応量を９５モル％以上の値とすることがより好ましく、９９～１００モル％の範囲内の値とすることが更に好ましい。

そして、本発明の目的を逸脱しない範囲で、ポリエステル系熱収縮フィルムの熱特性や機械的特性を変化させるために、上述したジエチレングリコール等、脂環構造を有するジオール、ヒドロキシカルボン酸等を単独使用しても良く、或いは、二種以上の混合使用であっても良い。

【００４０】

（４）他のポリエステル樹脂の種類

又、第２のポリエステル樹脂として、上述した（１）～（３）で示したように、所定の多価カルボン酸及び所定のポリオールを、所定割合で縮合反応させてなるポリエステル樹脂であっても良いが、具体的に、ホモポリエステル樹脂、すなわちテレフタル酸とエチレングリコールのみからなるポリエステル樹脂を使用することも好ましい。

又、第２のポリエステル樹脂として、ポストコンシューマーリサイクルポリエステル樹脂、すなわち使用済みのＰＥＴボトル等を回収し、洗浄、粉砕、乾燥およびペレット化したポリエステル樹脂を使用することも好ましい。

更に、未使用のポリエステル樹脂と、ホモポリエステル樹脂やポストコンシューマーリサイクルポリエステル樹脂の少なくとも１種を併用することも好ましい。

このような第２のポリエステル樹脂によれば、ゴミを削減し、環境資源の再利用に資するとともに、安価になって、経済的にも有利である。

従って、第１のポリエステル樹脂と、第２のポリエステル樹脂との所定関係で、良好な装着性と、優れた耐ブロッキング性とのバランスが更に良くなって、かつ、定量的に得ることができる。

【００４１】

（５）結晶性及び融点

又、第２のポリエステル樹脂における結晶性の目安としては、第１のポリエステル樹脂と同様に、ＤＳＣによる結晶部分の融解ピーク（融点）の位置や融解ピークの熱量等から判断することができる。

又、同様に、ＪＩＳ　Ｋ　７１１２に準拠して測定される結晶化度を測定し、それから判断することができる。

【００４２】
　又、第２のポリエステル樹脂の融点を１９０～２７０℃の範囲内の値とすることを特徴とする。
　この理由は、かかる融点が１９０℃未満の値になると、ポリエステル系熱収縮フィルムを装着したＰＥＴボトルをリサイクルする際の乾燥工程において、ポリエステル系熱収縮フィルムを用いた表示ラベルが粘性を有しやすくなり、リサイクル片であるフレークを互着させ、ブロッキング現象が生じやすくなる場合があるためである。
　一方、かかる融点が、２７０℃を超えた値になると、ラベルに用いるポリエステル系熱収縮フィルムの原反シートの押出加工及び延伸加工に必要な熱量が高くなりすぎ、加工が困難になったり、或いは、使用時の装着性が著しく低下したりする場合があるためである。
【００４３】
　従って、ポリエステル樹脂の融点を２００～２７０℃の範囲内の値とすることがより好ましく、２２０～２７０℃の範囲内の値とすることが更に好ましい。
　そして、ポリエステル樹脂の融点は、例えば、ＤＳＣを用いて得られるプロフィールにおいて、吸熱反応として示される融解熱のピーク温度（Ｔｍ）として測定できる（以下、同様である）。
　なお、かかる融解熱のピークにおける面積や半値幅等から、ポリエステル樹脂の結晶性を推定することができる。
【００４４】
（６）ガラス転移温度
　又、第２のポリエステル樹脂がガラス転移温度を有する場合、その温度を５０～９０℃の範囲内の値とすることが好ましい。
　この理由は、かかるガラス転移温度が５０℃未満になると、ポリエステル系熱収縮フィルムを装着したＰＥＴボトルをリサイクルする際の乾燥工程において、ポリエステル系熱収縮フィルムを用いた表示ラベルが粘性を有しやすくなり、リサイクル片を互着させ、ブロッキング現象が生じやすくなる場合があるためである。
　一方、かかるガラス転移温度が、９０℃を超えると、ポリエステル系熱収縮フィルムの原反シートの押出加工及び延伸加工に必要な熱量が高くなりすぎ、加工が困難になったり、熱収縮率の制御が困難になったりする場合があるためである。
　従って、第２のポリエステル樹脂が、ガラス転移温度を有する場合、その温度を６０～８５℃の範囲内の値とすることがより好ましく、６５～８０℃の範囲内の値とすることが更に好ましい。
【００４５】
（７）固有粘度
　又、第２のポリエステル樹脂の固有粘度（ＩＶ値）を０．６～０．８５ｄＬ／ｇの範囲内の値とすることが好ましい。
　この理由は、かかる固有粘度が、０．６ｄＬ／ｇ未満の値になると、溶融粘度が低すぎて、押出成形性に問題が生じる場合があるためである。
　一方、かかる固有粘度が、０．８５ｄＬ／ｇを超えた値になると、溶融粘度が高すぎて、押出成形性にも問題が生じる場合があるためである。
　従って、固有粘度を０．６３～０．８３ｄＬ／ｇの範囲内の値とすることがより好ましく、０．６５～０．８ｄＬ／ｇの範囲内の値とすることが更に好ましい。
【００４６】
（８）添加剤
　又、第２のポリエステル樹脂には、第１のポリエステル樹脂と同様に、必要に応じて酸化防止剤、耐候安定剤、帯電防止剤、防曇剤、金属石鹸、ワックス、防かび剤、抗菌剤、造核剤、難燃剤、滑剤（スリップ剤）などの各種添加剤を、所定量の範囲で配合することも好ましい。
　しかも、添加剤の添加方法は特に限定されるものではなく、公知の方法を用いることができる。

【００４７】
３．ポリエステル系熱収縮フィルム
（１）第１のポリエステル樹脂／第２のポリエステル樹脂の混合割合
第１のポリエステル樹脂／第２のポリエステル樹脂の重量基準の混合割合(以下、単に、混合割合と称する場合がある。)を２０／８０～８０／２０の範囲内の値とすることが好ましい。
この理由は、結晶性が異なる複数のポリエステル樹脂の混合割合を所定範囲に制限することによって、ＰＥＴボトルに対する優れた装着性を維持したまま、リサイクルする際におけるブロッキング現象をより効果的に抑制することができるためである。
従って、第１のポリエステル樹脂／第２のポリエステル樹脂の混合割合を、２５／７５～７５／２５の範囲内の値とすることがより好ましく、３０／７０～７０／３０の範囲内の値とすることが更に好ましい。
【００４８】
ここで、図２(ａ)～（ｂ）に言及して、本発明のポリエステル系熱収縮フィルムを構成する特定ポリエステル樹脂の組み合わせにおいて、第１のポリエステル樹脂／第２のポリエステル樹脂の混合割合と、装着性の評価及び耐ブロッキング性の評価との関係を説明する。
すなわち、図２(ａ)は、横軸に、ポリエステル系熱収縮フィルムを構成する第１のポリエステル樹脂／第２のポリエステル樹脂の混合割合が採ってあり、縦軸に、装着性評価(相対値)が採って示してある。
又、図中において、実施例１をＥｘ．１とし、比較例１をＣＥ．１と記載しているが、以下同様である。
そして、かかる図２(ａ)中の特性曲線から、かかる混合割合が１００／０～７０／３０の範囲では、かかる混合割合にかかわらず評価点が５という、装着性の最高点評価が得られている。
又、かかる混合割合が７０／３０を超えて、５０／５０の範囲になると、装着性評価が若干低下する傾向があって、評価点が５から、３程度に低下する傾向が見られている。
更に、かかる混合割合が５０／５０を超えて、２０／８０の範囲になると、装着性評価がばらつくものの、明らかに低下する傾向があって、評価点が１～２程度に低下する傾向が見られている。
よって、本発明のポリエステル系熱収縮フィルムにおいて、第１のポリエステル樹脂／第２のポリエステル樹脂の混合割合を２０／８０～８０／２０の比較的広い範囲内の値、より好ましくは３０／７０～７０／３０の範囲内の値にそれぞれすることにより、相対的に良好、又は、十分容認できる程度の装着性評価が得られることが理解される。
【００４９】
又、図２(ｂ)は、横軸に、ポリエステル系熱収縮フィルムを構成する第１のポリエステル樹脂／第２のポリエステル樹脂の混合割合が採ってあり、縦軸に、耐ブロッキング性の評価(相対値)が採って示してある。
そして、かかる図２(ｂ)中の特性曲線から、かかる混合割合が１００／０～８０／２０未満の範囲では、第１のポリエステル樹脂の混合割合が少ないほど、耐ブロッキング性の評価が向上する傾向がある。
又、かかる混合割合が８０／２０～２０／８０の範囲では、かかる混合割合によらず、良好な耐ブロッキング性の評価が得られている。
よって、本発明のポリエステル系熱収縮フィルムにおいて、第１のポリエステル樹脂／第２のポリエステル樹脂の混合割合を少なくとも２０／８０～８０／２０の比較的広い範囲内の値としても、より好ましくは３０／７０～７０／３０の範囲内の値としても、それぞれ良好、又は、十分容認できる程度の耐ブロッキング性が得られることが理解される。
【００５０】
その他、図３に、第１のポリエステル樹脂／第２のポリエステル樹脂の混合割合と、ポリエステル系熱収縮フィルムの熱収縮応力（８０℃）との関係を示す。

但し、８０℃の熱収縮率が、８０℃の熱収縮応力に色濃く影響することから、図３中、８０℃の熱収縮率が２０～６０％の範囲内の実施例等における測定データに制限して記載してある。

かかる図３中の特性曲線から、かかる混合割合を２０／８０～８０／２０の比較的広い範囲内の値としても、より好ましくは３０／７０～７０／３０の範囲内の値としても、それぞれ熱収縮応力の値を８ＭＰａ以下の低い値に制御することができ、被装着物等の変形防止等の効果を発揮できることが理解される。

【００５１】

又、図４に、第１のポリエステル樹脂／第２のポリエステル樹脂の混合割合と、ポリエステル系熱収縮フィルムにおけるガラス転移温度との関係を示す。

かかる図４中の特性曲線から、かかる混合割合を２０／８０～８０／２０の比較的広い範囲内の値としても、より好ましくは３０／７０～７０／３０の範囲内の値にしても、第１のポリエステル樹脂の配合比率を相対的に低下させるか、逆に、第２のポリエステル樹脂の配合比率を相対的に多くすることによって、より高いガラス転移温度に、極めて精度良く、かつ定量的に制御できることが理解される。

【００５２】

又、図５に、第１のポリエステル樹脂／第２のポリエステル樹脂の混合割合と、後述する等温結晶化のピーク発生時間(以下、単に、ピーク発生時間と称する場合がある。)と、の関係を示す。

かかる図５中の特性曲線から、かかる混合割合を２０／８０～８０／２０の比較的広い範囲内の値としても、より好ましくは３０／７０～７０／３０の範囲内の値としても、それぞれピーク発生時間が５分を超えて、１２分以内の値、より好ましくは、５．５分以上、９分以内の値に、極めて精度良く、かつ定量的に制御できることが理解される。

【００５３】

又、図６に、第１のポリエステル樹脂／第２のポリエステル樹脂の混合割合と、８０℃の温水、１０秒浸漬における熱収縮率と、の関係を示す。

但し、主収縮方向（ＴＤ方向）の延伸倍率が、８０℃の熱収縮率に色濃く影響する可能性があることから、図５中、主収縮方向（ＴＤ方向）の延伸倍率が４倍の測定データに制限して記載してある。

かかる図６中の特性曲線から、かかる混合割合を２０／８０～８０／２０の比較的広い範囲内の値としても、より好ましくは３０／７０～７０／３０の範囲内の値としても、それぞれ所定温度における熱収縮率を２０～６０％の範囲内の値、より好ましくは、２５～５０％の範囲内の値に、極めて精度良く、定量的に制御できることが理解される。

【００５４】

（２）等温結晶化のピーク発生時間

図７に示すように、特性（Ｃ）として、ＤＳＣによって、一定温度（通常、－１０～１０℃であって、一例として、０℃）での冷却工程を含んで、１５０℃における等温結晶化測定をした場合に、一定温度での冷却工程時間（通常、１～５分であって、５分が通例）を含み、その開始から１２分以内に発熱ピークが現れるポリエステル系熱収縮フィルムであることを特徴とする。

例えば、図８（ａ）に示すように、一定温度（０℃）での冷却工程時間（５分）を含んで、１５０℃における等温結晶化測定をし、１５０℃の加熱開始から３．８分後に発熱ピークが現れた場合、ピーク発生時間は、５＋３．８＝８．８分となる。

この理由は、比較的短時間で、結晶化に対応した発熱ピークが現れることにより、ポリエステル系熱収縮フィルムを装着したままのＰＥＴボトルをリサイクルする際の乾燥工程において、ブロッキング現象を、効果的かつ定量的に抑制することができるためである。

【００５５】

一方、図８（ｂ）に示すように、一定温度（０℃）での冷却工程時間（５分）を含んで、１５０℃における等温結晶化測定をし、１５０℃の加熱開始から１２分経過後であっても発熱ピークが現れない場合、所定条件下の結晶化が遅いと判断されるためである。

従って、ＰＥＴボトル等をリサイクルする際の乾燥工程において、ポリエステル系熱収縮フィルムの結晶化の遅さに起因して、リサイクル片であるフレークが互着する、ブロッキング現象が生じやすくなるためである。

よって、特性（Ｃ）として、かかるピーク発生時間を、一定温度での冷却工程時間を含んで１０分以内とすることがより好ましく、９分以内とすることがより好ましい。

【００５６】

ここで、図７に戻って、それぞれポリエステル系熱収縮フィルムの等温結晶化による発熱ピークの発生時間（一定温度での冷却工程時間を含む。以下、単に、ピーク発生時間と称する場合がある。）と、耐ブロッキングの評価との関係を説明する。

すなわち、図７において、横軸に、ピーク発生時間が採ってあり、縦軸に、耐ブロッキング性の評価(相対値)が採って示してある。

そして、かかる図７中の特性曲線から、ピーク発生時間が１２分以下であれば、良好な耐ブロッキング性の評価が得られるが、ピーク発生時間が１２分を超えると、耐ブロッキング性の評価が著しく低下する傾向が見られている。

よって、本発明のポリエステル系熱収縮フィルムにおいて、等温結晶化の際のピーク発生時間を１２分以下、より好ましくは５分を超え、１０分以内の値とすることによって、ブロッキング現象を、効果的かつ定量的に抑制できることが理解される。

【００５７】

（３）等温結晶化による発熱ピーク面積に相当する熱量

又、図８（ａ）に示すように、特性（Ｄ）として、ＤＳＣによって、一定温度での冷却工程を含んで、１５０℃における等温結晶化測定をした場合に、発熱ピーク面積に相当する熱量が５～３５Ｊ／ｇの範囲内の値のポリエステル系熱収縮フィルムであることを特徴とする。

この理由は、一定温度での冷却工程を含み、所定温度で等温加熱することにより、比較的短時間（例えば、冷却工程時間の５分を含んで、その開始から８．８分）で、樹脂の有する結晶性に応じて結晶化が起こるためである。

そして、それに対応した発熱ピークの発現を確認するにより、ポリエステル系熱収縮フィルムを装着したままのＰＥＴボトルをリサイクルする際の乾燥工程において、ブロッキング現象を、効果的かつ定量的に抑制できるためである。

すなわち、かかる発熱ピーク面積に相当する熱量が５Ｊ／ｇ未満になると、ＰＥＴボトルをリサイクルする際の乾燥工程において、リサイクル片であるフレークが互着する、ブロッキング現象が生じやすくなるためである。

一方、かかる発熱ピーク面積に相当する熱量が３５Ｊ／ｇを超えると、等温結晶化によって形成される結晶部分が大きいことを意味し、リサイクルして得られるＰＥＴ樹脂の用途が過度に制限される場合があるためである。従って、例えば、ポリエステル系熱収縮フィルムの用途には適用できなくなる場合がある。

なお、図８（ｂ）に示すように、比較例１等においては、所定時間内（例えば、冷却工程時間の５分を含んで、その開始から１２分以内）に、発熱ピークが生じないため、ポリエステル系熱収縮フィルムを装着したままのＰＥＴボトルをリサイクルする際の乾燥工程において、ブロッキング現象が生じることになる。

その他、図８（ａ）中、ラインＴが、温度プロフィールであって、ラインＨが、熱流束に対応した特性曲線である。

【００５８】

ここで、図９（ａ）及び（ｂ）に言及して、ポリエステル系熱収縮フィルムの等温結晶化による発熱ピーク面積に相当する熱量と、装着性の評価及び耐ブロッキング性の評価との関係を説明する。

すなわち、図９（ａ）は、等温結晶化による発熱ピーク面積に相当する熱量と、装着性の評価との関係を説明するために供する図であって、横軸に、等温結晶化による発熱ピーク面積に相当する熱量（Ｊ／ｇ）が採ってあり、縦軸に、装着性の評価(相対値)が採って示してある。

但し、図９(ａ)中のデータは、後述する実施例及び比較例に基づいているが、装着性評価には、所定測定条件下の熱収縮率が色濃く影響すると思料されることから、８０℃の熱収縮率が２０～６０％の範囲内の実施例等における測定及び装着性評価のデータに制限して記載してある。

そして、かかる図９(ａ)中の特性曲線から、発熱ピーク面積に相当する熱量が５Ｊ／ｇ未満の範囲であっても、５Ｊ／ｇを超えて、３５Ｊ／ｇ以内であっても、装着性評価は相対値で２を超える値が得られている。

しかしながら、発熱ピーク面積に相当する熱量が３５Ｊ／ｇを超えると、装着性の評価が２未満となり低下する傾向が得られている。

よって、本発明のポリエステル系熱収縮フィルムを構成する特定ポリエステル樹脂の組み合わせにおいて、発熱ピーク面積に相当する熱量を８～３２Ｊ／ｇの比較的広い範囲内の値、より好ましくは１１～２９Ｊ／ｇの範囲内の値とすることにより、それぞれ良好な装着性が、効果的かつ定量的に得られることが理解される。

【００５９】

又、図９(ｂ)は、横軸に、ポリエステル系熱収縮フィルムの等温結晶化による発熱ピーク面積に相当する熱量（Ｊ／ｇ）が採ってあり、縦軸に、耐ブロッキング性の評価(相対値)が採って示してある。

そして、かかる図９(ｂ)中の特性曲線から、発熱ピーク面積に相当する熱量が５Ｊ／ｇ未満の範囲では、耐ブロッキング性の評価が低下する傾向が見られている。

又、発熱ピーク面積に相当する熱量が５～３５Ｊ／ｇ、更には、それ以上の値であっても、かかる熱量によらず、良好な耐ブロッキング性の評価が得られる傾向がある。

但し、かかる熱量が過度に大きくなると、装着性の評価が低下する場合がある。

よって、発熱ピーク面積に相当する熱量を８～３２Ｊ／ｇの比較的広い範囲内の値、より好ましくは１１～２９Ｊ／ｇの範囲内の値とすることにより、それぞれ良好な装着性を有するとともに、ブロッキング現象をも、効果的かつ定量的に抑制できることが理解される。

【００６０】

（４）熱収縮率１

ポリエステル系熱収縮フィルムが、所定温度条件下における熱収縮率に関し、下記特性（Ｅ）を有することを特徴とする。

すなわち、８０℃の温水、１０秒浸漬の熱収縮条件で測定される、主収縮方向（通常、製造時のＴＤ方向）における熱収縮率（熱収縮率１と称する場合がある。）を２０～６０％の範囲内の値とすることを特徴とする。

この理由は、このように所定温度で熱収縮させた場合のＴＤ方向における熱収縮率を所定範囲内の値に制御することによって、シワになりにくく、かつ、ヒケの発生が少なくなり、結果として、良好な外観が得られやすくなるためである。

又、比較的高温でのＴＤ方向における熱収縮率について制限することによって、ポリエステル系熱収縮フィルム全体の熱収縮性のバランスをとって、発生する熱収縮応力を低減させ、かつ、ＰＥＴボトルと一緒にリサイクルしたとしても、ペレットを更に安定的に得ることができるためである。

従って、かかるＴＤ方向における熱収縮率を２５～５５％の範囲内の値とすることがより好ましく、３０～５０％の範囲内の値とすることが更に好ましい。

【００６１】

ここで、図１０に、実施例１～６及び比較例１～５のポリエステル系熱収縮フィルムにおける、各熱収縮温度(７０℃、８０℃、９０℃、１００℃)と、その温度で得られる熱収縮率との関係を示す。

かかる図１０より、実施例１～６のポリエステル系熱収縮フィルムについては、熱収縮温度が高くなるほど、得られる熱収縮率の値も大きくなり、例えば、熱収縮温度が７０～８０℃の範囲では、熱収縮率の値が相当大きくなる傾向がある。但し、熱収縮温度が８０℃を超え、特に、９０℃～１００℃の範囲では、熱収縮率の値が約３０～５０％の範囲で

飽和する傾向が見られている。
それに対して、少なくとも比較例１～３のポリエステル系熱収縮フィルムについては、熱収縮温度が高くなるほど、得られる熱収縮率の値も大きくなり、９０℃～１００℃の範囲であっても、得られる熱収縮率の値が更に大きくなる傾向が見られている。
よって、本発明の実施例１～６のポリエステル系熱収縮フィルムであれば、熱収縮温度の値が多少ばらついたような場合であっても、一定の熱収縮率を得ることができる。
【００６２】
又、図１１（ａ）～（ｂ）は、ポリエステル系熱収縮フィルムの所定収縮条件下における熱収縮率と、装着性の評価及び耐ブロッキング性の評価との関係を示す図である。
すなわち、図１１（ａ）は、横軸に、８０℃温水に、１０秒浸漬した場合のポリエステル系熱収縮フィルムの熱収縮率(％)が採ってあり、縦軸に、装着性の評価(相対値)が採って示してある。
そして、かかる図１１(ａ)中の特性曲線から、かかる熱収縮率が２０％未満では、装着性の評価が著しく低い傾向が見られている。
又、かかる熱収縮率が２０～６０％の範囲、更には、６０％を超えても、かかる８０℃の熱収縮率によらず、良好な装着性の評価が得られている。
よって、本発明のポリエステル系熱収縮フィルムにおいて、かかる熱収縮率を２０～６０％の範囲内、より好ましくは２５～５０％の範囲内の値とすることによって、良好な装着性の評価が安定的に得られることが理解される。
【００６３】
又、図１１（ｂ）は、横軸に、８０℃温水に、１０秒浸漬した場合のポリエステル系熱収縮フィルムの熱収縮率（％）が採ってあり、縦軸に、耐ブロッキング性の評価(相対値)が採って示してある。
そして、かかる図１１(ａ)中の特性曲線から、かかる熱収縮率が２０％未満であっても、良好な耐ブロッキング性の評価が得られており、２０～５０％未満の範囲であれば、ほぼ同様に、良好な耐ブロッキング性の評価が得られている。
一方、かかる熱収縮率が５０％を超えて、６０％程度までは、耐ブロッキング性の評価は著しく低下するが、実務的には使用できる程度の耐ブロッキング性の評価が得られている。
よって、本発明のポリエステル系熱収縮フィルムにおいて、かかる熱収縮率を２０～６０％の範囲内、より好ましくは２５～５０％の範囲内の値とすることによって、それぞれブロッキング現象を、効果的かつ定量的に抑制できることが理解される。
【００６４】
（５）熱収縮率２
又、特性（Ｆ）として、８０℃の温水、１０秒浸漬の熱収縮条件で測定される、主収縮方向に直交する方向（通常、製造時のＭＤ方向）における熱収縮率（熱収縮率２と称する場合がある。）を－３～１０％の範囲内の値とすることが好ましい。
この理由は、所定熱収縮条件で測定される、ＭＤ方向における熱収縮率を所定範囲に制御することによって、シワになりにくく、かつ、ヒケの発生が少なくなり、結果として、良好な外観が得られやすくなるためである。
又、かかるＭＤ方向における熱収縮率について制限することによって、ポリエステル系熱収縮フィルム全体の熱収縮性のバランスをとって、発生する熱収縮応力を低減させ、かつ、ＰＥＴボトルと一緒とリサイクルしたとしても、ブロッキング現象の発生を抑制し、リサイクルペレットを更に定量的かつ安定的に得ることができるためである。
従って、特性（Ｆ）として、かかるＭＤ方向における熱収縮率を－２～８％の範囲内の値とすることがより好ましく、０～５％の範囲内の値とすることが更に好ましい。
【００６５】
（６）熱収縮応力
又、特性（Ｇ）として、８０℃の温水、１０秒浸漬の熱収縮条件で測定される、主収縮方向における熱収縮応力を８ＭＰａ以下の値とすることが好ましい。

この理由は、かかる熱収縮応力が８ＭＰａを超えた値になると、ポリ塩化ビニル系熱収縮フィルムと同様の熱収縮応力が得られず、その結果、薄肉から厚肉の各種ＰＥＴボトルに対応できるという汎用性が得られない場合があるためである。

従って、かかる熱収縮応力を１～７ＭＰａの範囲内の値とすることがより好ましく、２～６ＭＰａの範囲内の値とすることが更に好ましい。

又、８０℃における熱収縮応力は、ＩＳＯ１４６１６－１９９７に準拠したフィルム熱収縮試験機を用いて測定される、長尺状の試験片についての８５℃における熱収縮力（Ｎ／１５ｍｍ）を、その試験片の厚みで除して算出できる。

【００６６】

（７）厚さ及びヘイズ

（７）－１　厚さ

又、ポリエステル系熱収縮フィルムの厚さは、各種ＰＥＴボトルの形態に対応させて変更できるが、通常、２０～１００μｍの範囲内の値とすることが好ましい。

この理由は、かかるポリエステル系熱収縮フィルムの厚さが２０μｍ未満の値になると、取り使いが困難になって、破断強度等が著しく低下する場合があるためである。

一方、かかるポリエステル系熱収縮フィルムの厚さが１００μｍを超えた値になると、所定温度で加熱した場合に、均一に熱収縮しない場合があったり、或いは、均一な厚さに製造したりすることが困難となる場合があるためである。

従って、ポリエステル系熱収縮フィルムの厚さを２５～７０μｍの範囲内の値とすることがより好ましく、３０～５０μｍの範囲内の値とすることが更に好ましい。

なお、ポリエステル系熱収縮フィルムの厚さは、ＩＳＯ４５９３に準拠して、マイクロメータ（（株）ミツトヨ社製、製品名「シックネスゲージ５４７－４０１」）を用いて測定できる。

【００６７】

（７）－２　ヘイズ

又、収縮前のポリエステル系熱収縮フィルムにつき、ＡＳＴＭ　Ｄ１００３に準拠して測定されるヘイズ値を１０％以下の値とすることが好ましい。

この理由は、ヘイズ値を所定値以下に制限することによって、ＰＥＴボトル等に対する位置合わせや内容吟味が容易になり、かつ、熱収縮前はもちろんのこと、熱収縮後であっても、透明性、外観性、更には装飾性等に優れたポリエステル系熱収縮フィルムを含むＰＥＴボトルとすることができるためである。

逆に言えば、かかるヘイズ値が１０％を超えると、ＰＥＴボトル等に対する位置合わせや内容認識性が低下し、かつ、装飾層を設けても、発色性等が著しく低下する場合があるためである。

但し、かかるヘイズ値が過度に小さくすると、使用可能な重合成分の種類や配合量等が制限され、製造上、制御困難になって、生産効率が過度に低下する場合がある。

従って、かかるヘイズ値を１～８％の範囲内の値とすることがより好ましく、２～５％の範囲内の値とすることが更に好ましい。

【００６８】

（８）機能層や添加剤

（８）－１　機能層

本発明の目的等を損なわない範囲において、ポリエステル系熱収縮フィルムは、必要に応じて、表面や内面に、各種機能を付与するための機能層を有することも好ましい。

かかる機能層としては、表面滑性、耐汚染性、耐候性等を付与するためのコーティング層、転写層、意匠性を付与するための印刷層等が挙げられる。

そして、これらの中でも、特に、界面活性剤を用いたコーティング層であれば、帯電防止性及び表面滑性の向上に大きく寄与することから、機能層として好ましい態様である。

【００６９】

例えば、図１（ｂ）に示すように、これらの各種添加剤の少なくとも一つを含む他の樹脂層１０ａ、１０ｂを、ポリエステル系熱収縮フィルム１０の片面、又は両面に、積層す

ることも好ましい。
その場合、ポリエステル系熱収縮フィルムの厚さを１００％としたときに、追加で積層する他の樹脂層の単層厚さ又は合計厚さを、通常、０．１～１０％の範囲内の値とすることが好ましい。
そして、他の樹脂層を構成する主成分としての樹脂は、ポリエステル系熱収縮フィルムと同様のポリエステル樹脂であっても良く、或いは、それとは異なるアクリル系樹脂、オレフィン系樹脂、ウレタン系樹脂、ゴム系樹脂等の少なくとも一つであることが好ましい。
【００７０】
更に、ポリエステル系熱収縮フィルムを多層構造にして、加水分解防止効果や機械的保護を更に図ったり、或いは、図１（ｃ）に示すように、ポリエステル系熱収縮フィルムの収縮率が、面内で均一になったりするように、ポリエステル系熱収縮フィルム１０の表面に、収縮率調整層１０ｃを設けることも好ましい。
かかる収縮率調整層は、ポリエステル系熱収縮フィルムの収縮性等に応じて、接着剤、塗布方式、或いは加熱処理等によって、ポリエステル樹脂等からなる所定層として、積層できる。
【００７１】
（８）－２　添加剤
又、ポリエステル系熱収縮フィルムの内部又は表面に、必要に応じて酸化防止剤、耐候安定剤、帯電防止剤、防曇剤、金属石鹸、ワックス、防かび剤、抗菌剤、造核剤、難燃剤、滑剤（スリップ剤）などの各種添加剤を、所定量(例えば、全体量の０．０１～１０重量部の割合)で配合したり、或いは塗料（インク）、濡れ性向上剤、帯電防止剤等を塗布したりすることも好ましい。
【００７２】
特に、ポリエステル系熱収縮フィルムの滑り性を向上させ、長尺状のロールとした際に容易に巻き取り等が可能になるように、無機系滑剤及び有機系滑剤、或いはいずれか一方を含有させることが好ましい。
より具体的には、無機系滑剤としては、例えば、炭酸カルシウム系粒子、シリカ系粒子、ガラス系粒子、ゼオライト、タルク、カオリン等からなる少なくとも一つの微粒子が挙げられる。
又、有機系滑剤としては、例えば、架橋ポリメチルメタクリレート、架橋ポリスチレン、シリコーンゴム、シリコーン系共重合体、ポリアミド、トリアジン環を有する縮合樹脂等からなる少なくとも一つの微粒子が挙げられ、中でもシリコーンゴムやシリコーン系共重合体からなる微粒子が適度に変形し、良好な耐ブロッキング性を発揮できることからより好ましい有機系滑剤である。
【００７３】
[第２の実施形態]
第２の実施形態は、第１の実施形態のポリエステル系熱収縮フィルムの製造方法である。
又、図１２に示すように、ポリエステル系熱収縮フィルムで被覆されたＰＥＴボトルのリサイクル工程を併せて説明する。
以下、各工程に分けて、具体的に説明する。
【００７４】
１．原材料の準備及び混合工程
原材料として、第１のポリエステル樹脂及び第２のポリエステル樹脂、必要に応じて、添加剤やその他の添加樹脂を準備する。
次いで、攪拌容器内に、秤量しながら、上記原材料を投入し、攪拌装置を用いて、均一になるまで、混合攪拌することが好ましい。
【００７５】
２．原反シートの作成工程
次いで、得られた原材料を、所定温度（通常、結晶温度から－１０℃低い温度）に加熱して、絶乾状態において乾燥することが好ましい。

次いで、押し出し成形（Ｔ－ダイ法）、或いは、インフレーション法やキャスト成形法により行い、所定厚さの原反シートを作成することが好ましい。
より具体的には、所定の押出機を用いて、例えば、押出温度２４５℃の条件で、原材料に対して押し出し成形を行い、所定厚さ（通常、２００～３００μｍ）の原反シートを得ることが好ましい。
【００７６】
３．ポリエステル系熱収縮フィルムの作成
次いで、得られた原反シートにつき、熱収縮フィルム製造装置（テンター）を用い、ロール上やロール間を移動させながら、加熱押圧して、ポリエステル系熱収縮フィルムとすることが好ましい。
そして、かかる収縮性を発現させるための延伸処理方法としては、インフレーション法、ロール延伸法、テンター延伸法及びそれらの組み合わせを採用することが好ましい。
但し、生産性がより良好なことから、キャスト成形法によるシート成形及びロール延伸とテンター延伸の組み合わせが更に好適である。
【００７７】
又、ポリエステル系熱収縮フィルムの作成に際して、所定の延伸温度、延伸倍率で、フィルム幅を基本的に拡大させ、加熱押圧しながら、所定方向に延伸させることにより、ポリエステル系熱収縮フィルムを構成するポリエステル分子を所定構造に結晶化させることが好ましい。
そして、その状態で固化させることによって、装飾やラベル等として用いられる熱収縮性のポリエステル系熱収縮フィルムを作成することができる。
なお、通常、Ｔダイ法やインフレーション法等によってフィルムの原反シートを製造した後、フィルムの原反シートを樹脂のガラス転移温度以上の温度に加熱し、主延伸方向（フィルムの原反シートの幅方向、すなわち、ＴＤ方向）に３～８倍、好ましくは４～６倍程度に延伸することが好ましい。
【００７８】
４．ポリエステル系熱収縮フィルムの検査工程
作成したポリエステル系熱収縮フィルムにつき、連続的又は間断的に、下記特性等を測定すべく、所定の検査工程を設けることが好ましい。
すなわち、所定の検査工程によって、下記特性等を測定し、所定範囲内の値に入ることを確認することによって、より均一な収縮性等を有するポリエステル系熱収縮フィルムを提供することができる。
１）ポリエステル系熱収縮フィルムの外観についての目視検査
２）厚さのばらつき測定
３）引張強度測定（ＡＳＴＭ　Ｄ８８２）
４）引張伸び測定（ＡＳＴＭ　Ｄ８８２）
５）表面滑り性検査（ＡＳＴＭ　Ｄ１８９４）
６）比重測定（ＡＳＴＭ　Ｄ７９２）
７）リングクラッシュ試験（ＴＡＰＰＩ　Ｔ８８２）
８）引裂強度測定（ＡＳＴＭ　Ｄ１９２２）
【００７９】
５．ポリエステル系熱収縮フィルムの装着工程
得られたポリエステル系熱収縮フィルムにつき、ＰＥＴボトルに対する装着工程を下記手順で実施することが好ましい。
１）市販の飲料水が充填された状態のＰＥＴボトルを準備する。
２）次いで、ポリエステル系熱収縮フィルムの幅方向端部をインパルスシーラー（富士インパルス社製）で溶着し、筒状ラベルを得た。
３）次いで、当該筒状ラベルを準備した円柱状ＰＥＴボトルに被せる。
４）一例として、８０℃に保持された蒸気トンネルの中を、ベルトコンベアの上にのせながら、６ｍ／ｍｉｎの通過速度で移動させ、筒状ラベルが円柱状ＰＥＴボトルに密着する

よう熱収縮させる。
なお、蒸気トンネルのかわりに、或いは併用して、他の加熱治具として、赤外線ランプ、温浴等を用いることもできる。
【００８０】
６．ＰＥＴボトルのリサイクル工程
図１２のフローチャートに言及して、使用済みのポリエステル系熱収縮フィルムを装着した状態のＰＥＴボトルのリサイクル工程の一例をより具体的に説明する。
図１２中、Ｓ１で表される工程は、使用済みＰＥＴボトルを圧縮梱包して、いわゆるベール化する工程である。このような工程によって、使用済みのＰＥＴボトルの良好な保管性、運搬性等を担保することができる。
次いで、Ｓ２で表される工程は、一旦ベール化された使用済みＰＥＴボトルを、解俵装置によって、長さ数ｃｍ単位の塊片にほぐすとともに、塩ビボトルや着色ボトル等を選別して、除去する工程である。このような工程によって、対象となる使用済みＰＥＴボトルのみを効率的にリサイクル処理することができる。
次いで、Ｓ３で表される工程は、使用済みＰＥＴボトルを洗浄し、汚染物や付着物を取り除く工程である。
次いで、Ｓ４で表される工程は、洗浄したＰＥＴボトルを、所定の粉砕装置を用いて、長さ数ミリ単位のフレークとする工程である。このような粉砕工程によって、平均粒径は数ミリ単位ではあるが、厚さが、ミクロン単位のフレーク化して、次工程における取り扱い性を良好なものとすることができる。
【００８１】
次いで、Ｓ５で表される工程は、熱収縮フィルムに設けられたインキ層を除去する工程である。例えば、水酸化ナトリウム水溶液等のアルカリ温湯等のインキ除去液にＳ４で得られたフレークを浸漬し、インキ層を除去する工程である。すなわち、後工程の乾燥工程で、インキ層に起因したブロッキング現象の発生をより少なくすることができる。
次いで、Ｓ６で表される工程は、インキやインキ除去液を分離し、分離したフレークを洗浄する工程である。
次いで、Ｓ７で表される工程は、Ｓ６で得られた洗浄されたフレークを乾燥する工程である。このように乾燥することによって、次工程における取り扱い性を更に良好なものとすることができる。
最後に、Ｓ８で表される工程は、Ｓ７で得られたフレークを加熱溶融して、ペレタイザー等を用いて、例えば、平均粒径が１～８ｍｍのリサイクルペレットとする工程である。このように平均粒径が揃ったリサイクルペレットとすることによって、各種用途への再利用を容易なものとすることができる。
【００８２】
このように、従来と比べて、ＰＥＴボトルから装着されたポリエステル系熱収縮フィルムをあらかじめ手作業により除去したり、もしくは粉砕後に除去したりする工程を省略できるので、工程数が減少し、製造コストが低減され、経済的にも、リサイクル時間の短縮の上でも、極めて有利である。
よって、本発明のポリエステル系熱収縮フィルムであれば、ＰＥＴボトルに装着したままでも、ブロッキング現象を抑制し、効率的かつ経済的に、リサイクルペレットを作成することができる。
【実施例】
【００８３】
以下、本発明のポリエステル系熱収縮フィルムを実施例に基づき、更に詳細に説明する。
但し、特に理由なく、本発明の権利範囲につき、実施例の記載によって狭められることはない。
又、実施例において用いた非晶性ポリエステル樹脂及び結晶性ポリエステル樹脂(低結晶性ポリエステル樹脂)は、以下の通りである。
【００８４】

（第１のポリエステル樹脂：ＰＥＴ１）
ジカルボン酸：テレフタル酸１００モル％、ジオール：エチレングリコール６３モル％、１，４－シクロヘキサンジメタノール２４モル％、ジエチレングリコール１３モル％からなる非晶性ポリエステル樹脂
ガラス転移温度（Ｔｇ）：６９℃
融点：無し
【００８５】
（第２のポリエステル樹脂：ＰＥＴ２）
ジカルボン酸：テレフタル酸１００モル％、ジオール：エチレングリコール１００モル％からなる、ホモＰＥＴである結晶性ポリエステル樹脂
ガラス転移温度（Ｔｇ）：７８℃
融点：２５３℃
【００８６】
（別の第２のポリエステル樹脂：ＰＥＴ３）
ジカルボン酸：テレフタル酸９８モル％、イソフタル酸２％、ジオール：エチレングリコール９７モル％、ジエチレングリコール３モル％からなる、ポストコンシューマーリサイクルポリエステル樹脂（ＰＣＲＰ）である結晶性ポリエステル樹脂
ガラス転移温度（Ｔｇ）：７８℃
融点：２５１℃
【００８７】
[実施例１]
１．ポリエステル系熱収縮フィルムの作成
第１のポリエステル樹脂としてＰＥＴ１と、第２のポリエステル樹脂としてＰＥＴ２を、それぞれ準備した。
次いで、撹拌容器内に、秤量したＰＥＴ１を７００ｇと、ＰＥＴ２を３００ｇと、滑剤を１０ｇと、を投入し、均一に混合して、形成用原料とした。
【００８８】
次いで、この形成用原料を、ベント式の二軸押出機を用い、押出温度２４５℃の条件で、押し出し成形を行い、厚さ２５０μｍの原反シートを得た。
最後に、熱収縮フィルム製造装置を用い、原反シートから、予熱加熱温度１２０℃、延伸温度８４℃、熱固定温度８６．５℃、延伸倍率（ＭＤ方向：１．０６倍、ＴＤ方向：４倍）で、厚さ４０μｍで、当該厚さのばらつきが５％未満のポリエステル系熱収縮フィルムを得た。
【００８９】
２．ポリエステル系熱収縮フィルムの評価
（１）等温結晶化のピーク発生時間
ＤＳＣ（パーキンエルマー社製、入力補償型ダブルファーネス示差走査熱量測定装置、製品名「ＤＳＣ８５００」、以下、同様である。）を用い、得られたポリエステル系熱収縮フィルムにつき、以下の前工程で熱処理をした後、等温結晶化測定を行った。すなわち、等温結晶化測定において得られたＤＳＣチャートに基づき、一定温度(０℃)での冷却工程(５分間)を含んで、開始から等温結晶化による発熱ピークが発生するまでの時間を測定した。
【００９０】
（前工程）
１）測定試料を、３０℃、１分間の条件で、等温保持した。
２）次いで、７５０℃/分の昇温速度で、３０℃から、３００℃に昇温させた。
３）次いで、３００℃、５分間、等温保持させた。
４）次いで、０℃まで急冷した。
【００９１】
（等温結晶化測定）

１）０℃で５分間、等温保持した。
２）次いで、７５０℃/分の昇温速度で、０℃から１５０℃に昇温させた。
３）次いで、１５０℃で、少なくとも１０分以上（前工程を含んで１５分以上）、等温保持し、結晶化させた。
【００９２】
（２）等温結晶化による発熱ピーク面積に相当する熱量
上記（１）の等温結晶化のピーク発生時間の測定で得られたＤＳＣチャートに基づき、等温結晶化のピークの面積に相当する発生熱量を測定した。
【００９３】
（３）熱収縮率
得られたポリエステル系熱収縮フィルムにつき、ＡＳＴＭ Ｄ２７３２－０８に準拠して、熱収縮率を測定した。
すなわち、主収縮方向（ＴＤ方向）に沿った長さが１００mm、主収縮方向に直交する方向（ＭＤ方向）に沿った長さが１００mmの四角形状となるように切断し、それを測定試料とした。
【００９４】
次いで、ポリエステル系熱収縮フィルムの測定試料を、８０℃の温水を収容した恒温槽に、それぞれ１０秒浸漬し、熱収縮させた。
次いで、それぞれの温度において、加熱処理前後の寸法変化から、下式（１）に準じて、主収縮方向及び、当該主収縮方向に直交する方向の熱収縮率（％）をそれぞれ算出した。
【００９５】

$$\text{熱収縮率（％）} = \frac{100\text{mm} - \text{熱収縮後のフィルムの長さ}}{100\text{mm}} \times 100 \quad （１）$$

【００９６】
（４）熱収縮力及び熱収縮応力
得られたポリエステル系熱収縮フィルムにつき、ＩＳＯ１４６１６－１９９７に準拠して、熱収縮力を測定した。
すなわち、得られたポリエステル系熱収縮フィルムを、主収縮方向に沿った長さが９０mm、主収縮方向に直交する方向に沿った長さが１５mmの短冊状となるように切断し、それを試験片とした。
【００９７】
次いで、フィルム熱収縮試験機を用いて、試験片の８０℃の温水、１０秒浸漬における熱収縮力（Ｎ／１５mm）を測定した。
次いで、得られた熱収縮力を、厚さ（４０μm）で除して、８０℃における熱収縮応力（ＭＰａ）とした。
【００９８】
（５）耐ブロッキング性
得られたポリエステル系熱収縮フィルムにつき、ＡＰＲ Ｄｏｃｕｍｅｎｔ Ｃｏｄｅ：ＰＥＴ－Ｓ－０８に準拠して、耐ブロッキング性を下記手順で評価した。
１）ポリエステル系熱収縮フィルムを筒状ボトルの周囲に対して装着し、容器内を空にして洗浄した。次いで、ポリエステル系熱収縮フィルムが装着された状態でボトルを、直径１２．５mm以下のフレーク状物に粉砕した。
２）次いで、耐熱容器内に粉砕した１ｋｇのフレーク状物を収容し、それを２１０℃のオーブン内で加熱した。
３）次いで、９０分経過後、フレーク状物を収容した耐熱容器をオーブンから取り出し、室温になるまで自然冷却させた。
４）次いで、１２．５mmメッシュのふるいを用いて、分級した。

５）その後、ふるいを通過できなかった凝集体の質量を測定し、下記式（２）から凝集率（％）を算出した。

【００９９】

凝集率（％）＝ 凝集体の質量（ｋｇ）／１（ｋｇ）×１００　（２）

【０１００】

６）算出された凝集率をもとに、下記基準に準じて、耐ブロッキング性の評価を行った。

○：凝集率が、５％未満の値である。

△：凝集率が、５％～１０％未満の値である。

×：凝集率が、１０％以上の値である。

【０１０１】

（６）装着性

得られたポリエステル系熱収縮フィルムにつき、ＰＥＴボトルに対する装着性を、下記基準で評価した。

すなわち、市販の飲料水が充填された状態の円柱状ＰＥＴボトルを１０本準備した（商品名:エビアン、容積:５００ｍｌ）。

次いで、円柱状ＰＥＴボトルに対応させて、ポリエステル系熱収縮フィルムの幅方向端部をインパルスシーラー（富士インパルス社製）で溶着し、１０本の筒状ラベルを作成した。

次いで、得られた１０本の筒状ラベルを、それぞれ１０本の円柱状ＰＥＴボトルに被せ、測定試料とした。

次いで、８５℃に保持された蒸気トンネルの中を、ベルトコンベアの上に載せた状態で、６ｍ／ｍｉｎの通過速度で移動させ、筒状ラベルが円柱状ＰＥＴボトルに密着するよう熱収縮させた。

最後に、筒状ラベルが熱収縮した状態の仕上がり性、すなわち、シワ、収縮不足、ラベル折れ込み、収縮白化等の欠点の有無を目視観察し、ポリエステル系熱収縮フィルムの装着性を、以下の基準に準じて評価した。

◎：１０本の測定試料中、欠点が全くない。

〇：１０本の測定試料中、欠点が平均１ケ所以上、平均３ケ所以下である。

△：１０本の測定試料中、欠点が平均４ケ所以上、平均５ケ所以下である。

×：１０本の測定試料中、欠点が平均６ケ所以上である。

【０１０２】

[実施例２]

実施例２において、表１に示すように、第２のポリエステル樹脂としてＰＥＴ２のかわりに、ＰＥＴ３を用いたほかは、実施例１と同様に、ポリエステル系熱収縮フィルムを作成し、評価した。得られた結果を、表２に示す。

【０１０３】

[実施例３]

実施例３において、表１に示すように、第１のポリエステル樹脂／第２のポリエステル樹脂の混合割合を５０／５０としたほかは、実施例１と同様に、ポリエステル系熱収縮フィルムを作成し、評価した。得られた結果を、表２に示す。

【０１０４】

[実施例４]

実施例４において、表１に示すように、第２のポリエステル樹脂としてＰＥＴ２のかわりに、ＰＥＴ３を用いるとともに、第１のポリエステル樹脂／第２のポリエステル樹脂の混合割合を５０／５０としたほかは、実施例１と同様に、ポリエステル系熱収縮フィルムを作成し、評価した。得られた結果を、表２に示す。

【０１０５】
[実施例５]
実施例５において、表１に示すように、第１のポリエステル樹脂／第２のポリエステル樹脂の混合割合を３０／７０とし、かつ、ＴＤ方向の延伸倍率を２．５としたほかは、実施例１と同様に、ポリエステル系熱収縮フィルムを作成し、評価した。得られた結果を、表２に示す。
【０１０６】
[実施例６]
実施例６において、表１に示すように、第２のポリエステル樹脂としてＰＥＴ２のかわりに、ＰＥＴ３を用いるとともに、第１のポリエステル樹脂／第２のポリエステル樹脂の混合割合を３０／７０とし、かつ、ＴＤ方向の延伸倍率を２．５としたほかは、実施例１と同様に、ポリエステル系熱収縮フィルムを作成し、評価した。得られた結果を、表２に示す。
【０１０７】
[比較例１]
比較例１において、表１に示すように、第１のポリエステル樹脂であるＰＥＴ１のみを用い、第１のポリエステル樹脂／第２のポリエステル樹脂の混合割合を１００／０としたほかは、実施例１と同様に、ポリエステル系熱収縮フィルムを作成し、評価した。得られた結果を、表２に示す。
【０１０８】
[比較例２]
比較例２において、表１に示すように、第１のポリエステル樹脂／第２のポリエステル樹脂の混合割合を９０／１０としたほかは、実施例１と同様に、ポリエステル系熱収縮フィルムを作成し、評価した。得られた結果を、表２に示す。
【０１０９】
[比較例３]
比較例３において、表１に示すように、第２のポリエステル樹脂としてＰＥＴ２のかわりに、ＰＥＴ３を用いるとともに、第１のポリエステル樹脂／第２のポリエステル樹脂の混合割合を９０／１０としたほかは、実施例１と同様に、ポリエステル系熱収縮フィルムを作成し、評価した。得られた結果を、表２に示す。
【０１１０】
[比較例４]
比較例４において、表１に示すように、第２のポリエステル樹脂としてＰＥＴ２のかわりに、ＰＥＴ３のみを用い、第１のポリエステル樹脂／第２のポリエステル樹脂の混合割合を０／１００としたほかは、実施例１と同様に、ポリエステル系熱収縮フィルムを作成し、評価した。得られた結果を、表２に示す。
【０１１１】
[比較例５]
比較例５において、表１に示すように、第２のポリエステル樹脂として第１のポリエステル樹脂／第２のポリエステル樹脂の混合割合を３０／７０とし、かつ、特性（Ｅ）に相当する熱収縮率の値を２０％未満の値にしたほかは、実施例１と同様に、ポリエステル系熱収縮フィルムを作成し、評価した。得られた結果を、表２に示す。
【０１１２】

【表１】

	配合				TD方向の延伸倍率
	第１のポリエステル系樹脂	第２のポリエステル系樹脂		添加剤（重量部）	
	PET1（重量部）	PET2（重量部）	PET3（重量部）		
実施例１	70	30		1	4
実施例２	70		30	1	4
実施例３	50	50		1	4
実施例４	50		50	1	4
実施例５	30	70		1	2.5
実施例６	30		70	1	2.5
比較例１	100			1	4
比較例２	90	10		1	4
比較例３	90		10	1	4
比較例４			100	1	4
比較例５	30	70		1	4

【０１１３】

【表２】

	TD方向の80℃熱収縮率（%）	MD方向の80℃熱収縮率（%）	熱収縮応力（MPa）	ヘイズ（%）	150℃等温化		ガラス転移温度（℃）	耐ブロッキング性	装着性
					ピーク面積（J/g）	ピーク発生時間（分）			
実施例1	40	−2	6.7	4.6	12.9	8.8	71	○	◎
実施例2	37	−1	7.3	4.1	16.9	6.7	70.9	○	◎
実施例3	22	3	7.8	5.3	26	6.1	72.6	○	○
実施例4	29	2	5.9	4.5	24.9	5.7	72.7	○	○
実施例5	45	4	3.0	4.0	23.4	5.6	75.1	○	◎
実施例6	49	5	3.5	3.7	21.3	5.6	74	○	◎
比較例1	59	−4	6.4	3.3	−	>15	68.8	×	◎
比較例2	48	6	5.6	4.1	−	>15	69.7	△	◎
比較例3	49	5	6.9	4.9	<1	12.9	69.8	△	◎
比較例4	8	5	8.2	4.3	15.3	5.3	78	○	×
比較例5	17	8	8.2	4.5	14.3	5.7	75.1	○	△

【産業上の利用可能性】

【０１１４】

本発明によれば、少なくとも特性（Ａ）～（Ｅ）を満足することによって、優れた装着性を維持したままで、ポリエステル系熱収縮フィルムが被覆された状態のＰＥＴボトルを一緒にリサイクルした場合であっても、ブロッキング現象を抑制することがでるようになった。

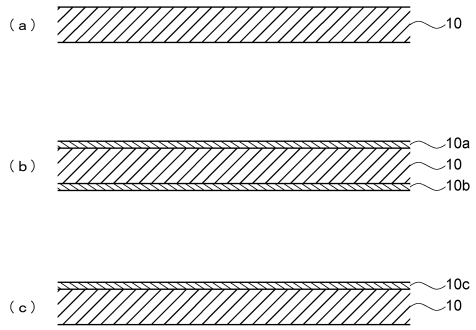
すなわち、特に、特性（Ｃ）の等温結晶化による発熱ピーク時間や、特性（Ｄ）の等温結晶化による発熱ピーク面積に相当する熱量を所定範囲内の値に制御することによって、所定形状のリサイクルペレットを効果的かつ安定的に作成できるようになった。

従って、本発明のポリエステル系熱収縮フィルムによれば、薄肉であっても、厚肉であっても、更には複雑形状であっても、各種ＰＥＴボトル等の被覆のみならず、各種ＰＥＴボトル等と一緒にリサイクルすることができる。

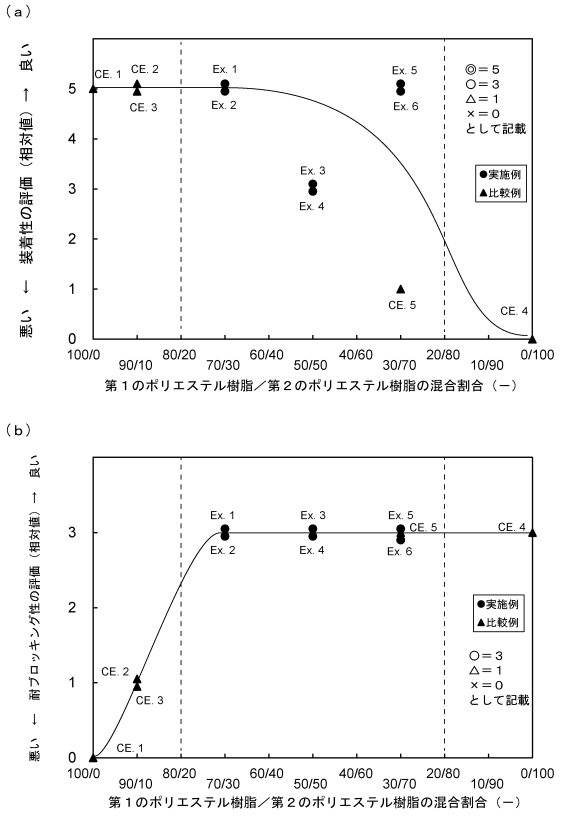
よって、従来、手作業に頼っていた、装着されたポリエステル系熱収縮フィルムの除去工程を省略し、製造コストを低減させ、経済的にも、リサイクル時間の短縮の上でも、極めて有利となり、産業上の利用可能性は極めて高いと言える。

【図面】

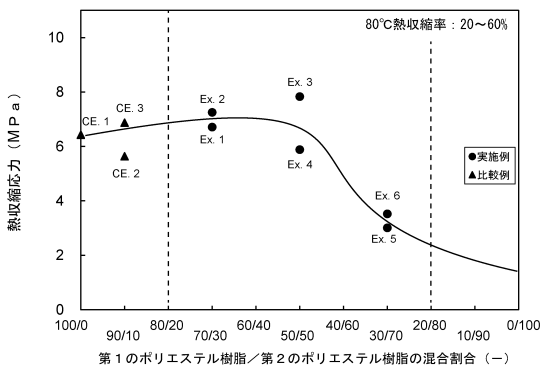
【図１】



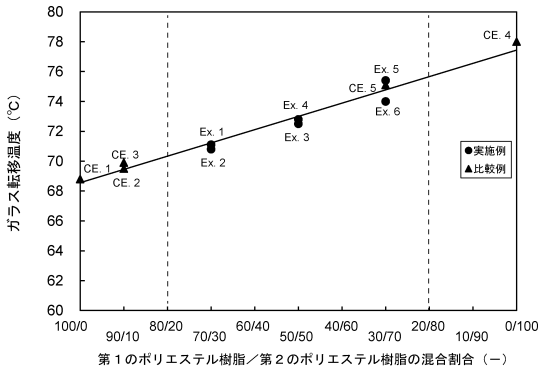
【図２】



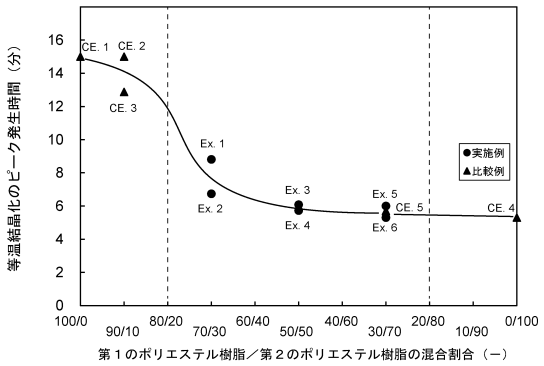
【図３】



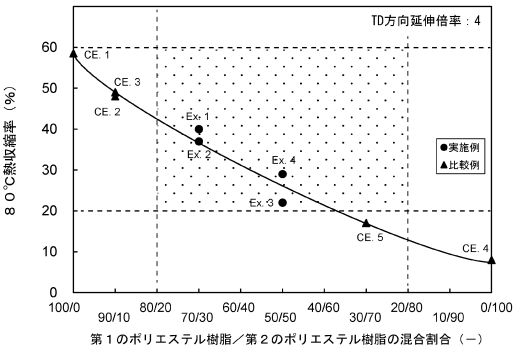
【図４】



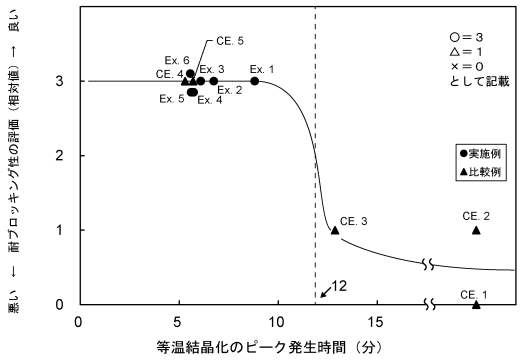
【図５】


等温結晶化のピーク発生時間（分）
CE. 1
CE. 2
CE. 3
Ex. 1
Ex. 2
Ex. 3
Ex. 4
Ex. 5
Ex. 6
CE. 5
CE. 4
●実施例
▲比較例
100/0
90/10
80/20
70/30
60/40
50/50
40/60
30/70
20/80
10/90
0/100
第１のポリエステル樹脂／第２のポリエステル樹脂の混合割合（ー）

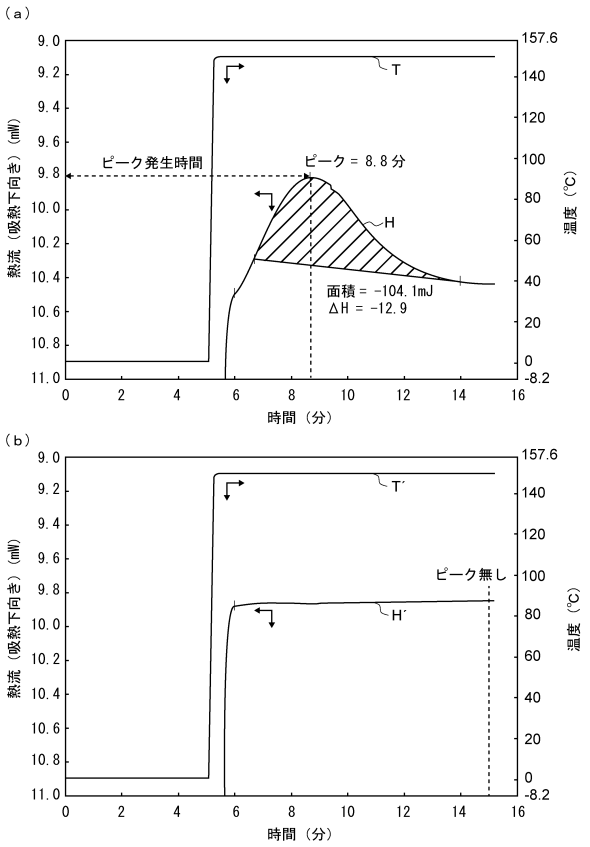
【図６】


TD方向延伸倍率：4
８０℃熱収縮率（％）
CE. 1
CE. 2
CE. 3
Ex. 1
Ex. 2
Ex. 3
Ex. 4
CE. 5
CE. 4
●実施例
▲比較例
100/0
90/10
80/20
70/30
60/40
50/50
40/60
30/70
20/80
10/90
0/100
第１のポリエステル樹脂／第２のポリエステル樹脂の混合割合（ー）

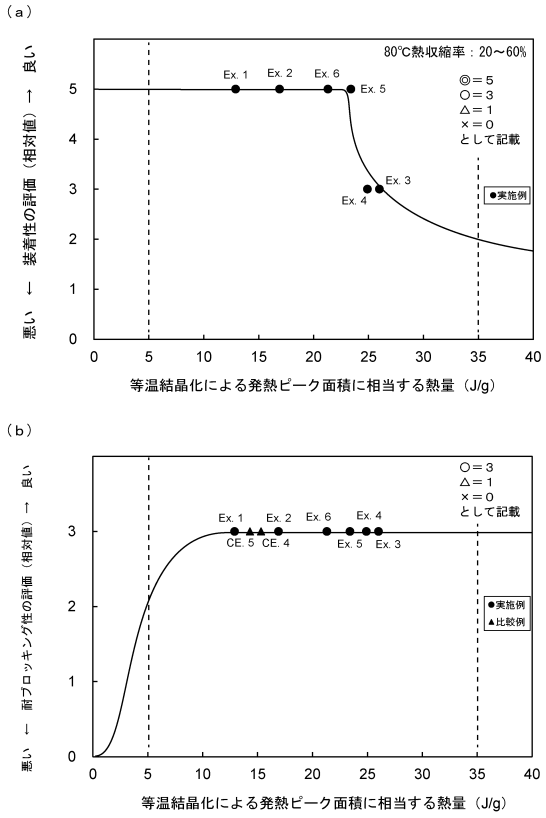
【図７】


悪い ← 耐ブロッキング性の評価（相対値） → 良い
○＝３
△＝１
×＝０
として記載
●実施例
▲比較例
CE. 5
Ex. 6
CE. 4
Ex. 3
Ex. 1
Ex. 2
Ex. 5
Ex. 4
CE. 3
CE. 2
CE. 1
12
等温結晶化のピーク発生時間（分）

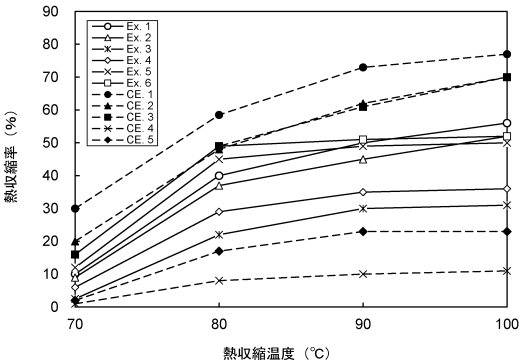
【図８】


（ａ）
熱流（吸熱下向き）（mW）
温度（℃）
T
ピーク発生時間
ピーク＝８.８分
H
面積＝−104.1mJ
ΔH＝−12.9
時間（分）
（ｂ）
熱流（吸熱下向き）（mW）
温度（℃）
T´
ピーク無し
H´
時間（分）

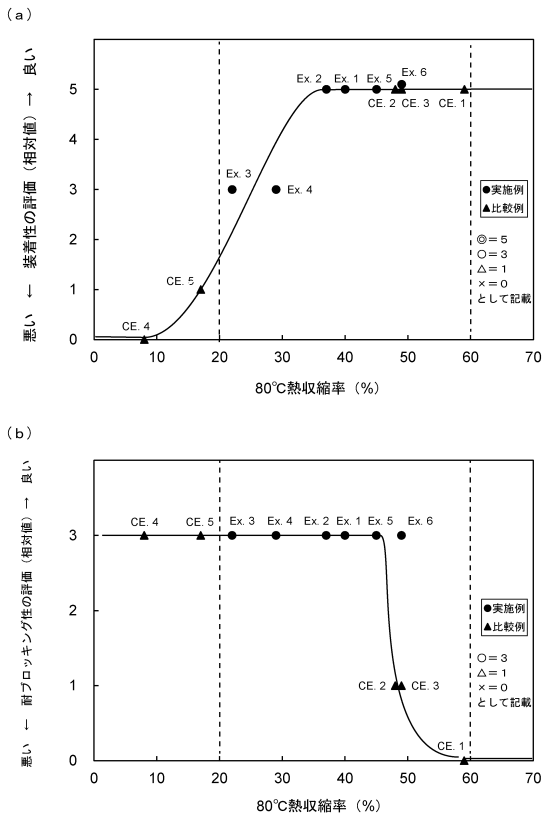
【図９】



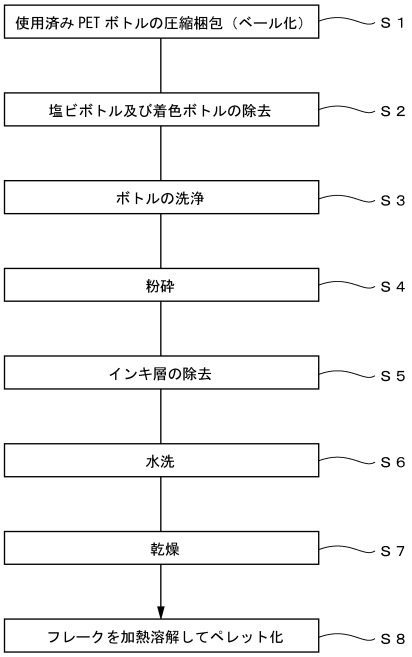
【図１０】



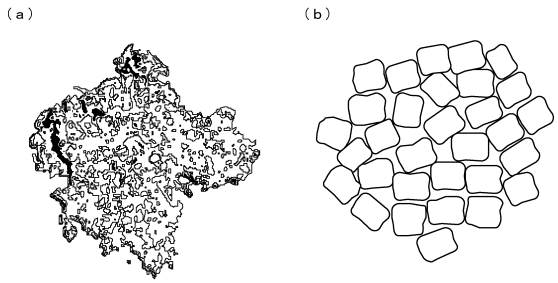
【図１１】



【図１２】



【図１３】



フロントページの続き

タキロンシーアイ株式会社内
(72)発明者　弓削 秀太
大阪府大阪市北区梅田３丁目１番３号 タキロンシーアイ株式会社内
審査官　深谷 陽子
(56)参考文献　特開昭６１－２０３１６１（ＪＰ，Ａ）
特開２０１０－２４８４９６（ＪＰ，Ａ）
特開昭６１－０６４４３０（ＪＰ，Ａ）
特開昭６２－０９５３４１（ＪＰ，Ａ）
特開平０１－１２７３１７（ＪＰ，Ａ）
特開２００７－０５６１５６（ＪＰ，Ａ）
国際公開第２０２２／０４４９５９（WO，Ａ１）
(58)調査した分野　(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ０８Ｊ　５／００－ ５／０２、 ５／１２－ ５／２２
Ｂ２９Ｃ　５５／００－５５／３０、６１／００－６１／１０