

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2019年2月21日(21.02.2019)



(10) 国際公開番号

WO 2019/035409 A1

(51) 国際特許分類:

C08J 5/12 (2006.01) *B29L 7/00* (2006.01)
B29C 55/12 (2006.01) *B65D 65/40* (2006.01)
B29K 67/00 (2006.01) *C08J 7/00* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2018/029932

(22) 国際出願日: 2018年8月9日(09.08.2018)

(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 2017-156624 2017年8月14日(14.08.2017) JP
特願 2017-156625 2017年8月14日(14.08.2017) JP

(71) 出願人: 東洋製罐グループホールディングス
株式会社(TOYO SEIKAN GROUP HOLDINGS,

LTD.) [JP/JP]; 〒1418627 東京都品川区東五反田2丁目18番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 湯 浅 義 之 (YUASA, Yoshiyuki);
〒2400062 神奈川県横浜市保土ヶ谷区岡沢町2
2番地4 東洋製罐グループホールディングス
株式会社総合研究所内 Kanagawa (JP). 大橋 和
彰(OHASHI, Kazuaki); 〒2400062 神奈川県横
浜市保土ヶ谷区岡沢町22番地4 東洋製罐グ
ループホールディングス株式会社総合研究所内
Kanagawa (JP). 太田 芳弘(OOTA, Yoshihiro);
〒2400062 神奈川県横浜市保土ヶ谷区岡沢町2
2番地4 東洋製罐グループホールディングス
株式会社総合研究所内 Kanagawa (JP).

(54) Title: HEAT-SEALABLE POLYESTER STRETCHED FILM AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: ヒートシール性ポリエステル延伸フィルム及びその製造方法

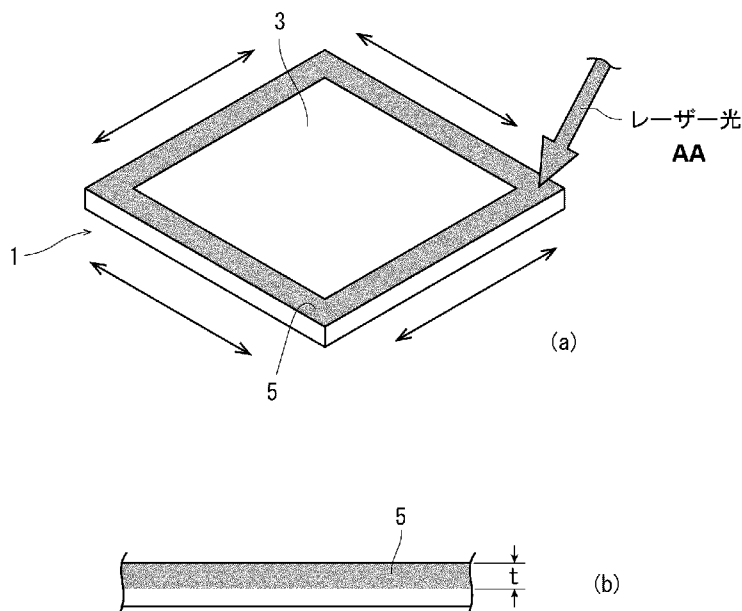


Fig. 1:
AA Laser beam

(57) Abstract: Disclosed is a heat-sealable polyester-made stretched film 1 having, on a surface thereof, a heat-seal precursory part 5 to be heat-sealed, wherein: the heat-seal precursory part 5 is a region having a lower degree of crystallinity than a non-sealed part 3 that is not subjected to heat-sealing; and the heat-seal precursory part 5 exhibits a weight-average molecular weight in which the rate of change relative to the weight-average molecular weight of polyester in the non-sealed part 5 is 70% or less.



(74) 代理人: 小野 尚純, 外 (ONO, Hisazumi et al.);
〒1050003 東京都港区西新橋三丁目 5 番 2
号 西新橋第一法規ビル Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(57) 要約: ヒートシールされるべきヒートシール前駆部 5 を表面に有するヒートシール性ポリエステル製延伸フィルム 1 において、ヒートシール前駆部 5 は、ヒートシールに供されない非シール部 3 に比して結晶化度が低い領域であって、ヒートシール前駆部 5 は、非シール部 5 でのポリエステルの重量平均分子量に対する変化率が 70% 以下の重量平均分子量を示すことを特徴とする。

明 細 書

発明の名称：

ヒートシール性ポリエステル延伸フィルム及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、ヒートシール性を有するポリエステル製延伸フィルムに関する。

背景技術

[0002] ポリエチレンテレフタレート（PET）等のポリエステルからなる延伸フィルムは、機械的強度、耐衝撃性、透明性等の物性に優れ、しかも内容物の香味保持性（フレーバー保持性）も良好であることから、優れた包装材料として知られているが、反面、ヒートシール性が乏しいという欠点がある。即ち、ヒートシールを利用して作製されるパウチ等の包装袋や、ヒートシール性が要求されるヒートシール蓋などの用途にポリエステル製延伸フィルムを適用した場合、十分なヒートシール強度を得ることができない。

[0003] ところで、延伸フィルムにヒートシール性を付与する方法としては、該延伸フィルムを加熱することにより、延伸により配向結晶化されている延伸フィルムを低結晶化させるという手法が知られている。即ち、延伸フィルムの一部の領域を加熱により低結晶化することにより、ヒートシールされるべきヒートシール前駆部を形成することができ、延伸フィルムの特性を損なうことなく、ヒートシール性を付与することができる。

[0004] しかしながら、上記のようにしてヒートシール前駆部が形成されているポリエステル製延伸フィルム（ヒートシール性ポリエステル延伸フィルム）は、ある程度の期間保管された後では、ヒートシール前駆部が示すヒートシール性が低下し、例えばこのフィルム同士をヒートシールして接合した場合、十分なヒートシール強度を得ることができないという問題があった。

[0005] かかる問題を解決するため、特許文献 1 には、赤外レーザーによる加熱によってヒートシール性を付与した 2 軸延伸ポリエステルフィルムを、－25

～35℃の温度範囲に保管する方法が提案されている。この方法によれば、3か月保管後にヒートシールを行った場合でも10N/15mm以上のシール強度を確保することができる。

即ち、ヒートシール性の低下は、フィルムが保管されているときの環境温度によるものであり、この温度がポリエステルのガラス転移点に近くなるにしたがい、ヒートシール前駆部のエンタルピー緩和が進行することに起因する。このため、保管温度を-25～35℃の範囲に設定しておくことにより、ヒートシール前駆部のエンタルピー緩和の進行を抑制し、長期保管後のヒートシール性の低下を防止するというものである。

[0006] しかしながら、フィルムの保管温度を設定するという手段では、夏季などでは、かなり厳密な空調管理が必要となってしまう、保管に要するコストが高くなるという問題があり、その改善が求められる。

[0007] また、上記のようにヒートシール性を付与した2軸延伸ポリエステルフィルムを用いてのヒートシールにより包装袋を作製することは、例えば、特許文献2、3にも開示されている。しかるに、このような包装袋では、ポリエチレンやポリプロピレンなどのフィルムをヒートシールして作製された包装袋に比して、内容物の包装袋内面材への収着（sorption）が抑制されている。しかしながら、包装袋内面材への内容物の収着量を低下させ、全量に近い内容物を完全に排出するという点では、さらに、内容物の収着防止性を高めることが必要である。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特許第6094645号公報

特許文献2：特許第6036871号公報

特許文献3：特許第6094647号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 従って、本発明の目的は、低温環境下だけでなく35℃より高温の環境下で保管してもヒートシール性が損なわれず、安定したヒートシール性が発揮されるヒートシール性ポリエステル製延伸フィルム及びその製造方法を提供することにある。

本発明の他の目的は、ヒートシール性ポリエステル製延伸フィルムを用いてのヒートシールにより作製され、内容物の収着が有効に抑制された包装袋を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明者等は、ポリエステル製延伸フィルムの一部の領域を加熱により低結晶化して形成されるヒートシール前駆部についてのヒートシール性に関して多くの実験を行い、検討した結果、このヒートシール前駆部についてのフィルムの重量平均分子量の低下を抑制するように加熱条件を調整して低結晶化を行うことにより、ヒートシール性の低下を有効に回避し、例えば35℃よりも高い温度環境下に長期保管した場合にも、良好なヒートシール性が維持されるという新規知見を見出し、本発明を完成させるに至った。

[0011] 本発明によれば、ヒートシールされるべきヒートシール前駆部を表面に有するヒートシール性ポリエステル製延伸フィルムにおいて、

前記ヒートシール前駆部は、ヒートシールに供されない非シール部に比して結晶化度が低い領域であって、該ヒートシール前駆部は、下記式(1)：

$$\Delta Mw = (Mw_1 - Mw_2) / Mw_1 \times 100 \quad (1)$$

式中、

Mw_1 は、標準物質としてポリスチレンを用いてのGPCにより測定した前記非シール部でのポリエステルの重量平均分子量を示し、

Mw_2 は、標準物質としてポリスチレンを用いてのGPCにより測定した前記ヒートシール前駆部でのポリエステルの重量平均分子量を示す

、

で表される重量平均分子量変化率 ΔMw が70%以下となるように形成されていることを特徴とする延伸フィルムが提供される。

[0012] 本発明のヒートシール性ポリエステル製延伸フィルムにおいては、以下の態様が好適である。

- (1) 前記重量平均分子量変化率 ΔM_w が65%以下であること。
- (2) 前記重量平均分子量変化率 ΔM_w が45%以下であること。
- (3) 前記ヒートシール前駆部は、ラマン顕微鏡で測定したポリエステルの結晶化度が20%以下に維持されていること。
- (4) 前記ヒートシール前駆部は、ラマン顕微鏡で測定したポリエステルの結晶化度が5%以下に維持されていること。
- (5) 前記ポリエステルが、エチレンテレフタレート系ポリエステルであること。
- (6) 前記ヒートシール前駆部が露出するようにし、他の基材フィルム上に積層されていること。

[0013] 本発明によれば、また、前記記載のヒートシール性ポリエステル製延伸フィルム同士のヒートシールによる貼り合わせにより作製された包装袋であって、3g当り0.1gの量でツロブテロール (Tulobuterol) を含む内容物を80%以上の容積率で該包装袋に充填し、40℃で3か月間保管したときのツロブテロールの収着量が、低密度ポリエチレンフィルムにより作製された包装袋について同条件で測定したツロブテロールの収着量の30%以下である包装袋が提供される。

[0014] 本発明によれば、さらに、非ヒートシール性のポリエステル製延伸フィルムを原反フィルムとして用意し、該原反フィルムの表面の一部を選択的に加熱し且つ冷却することにより、該表面にヒートシールされるべきヒートシール前駆部を形成するヒートシール性ポリエステル製延伸フィルムの製造方法において、

前記加熱及び冷却を、下記条件 (A) 及び (B) を満足するように行うことを特徴とするヒートシール性ポリエステル製延伸フィルムの製造方法が提供される。

条件 (A) :

下記式（１）；

$$\Delta Mw = (Mw_1 - Mw_2) / Mw_1 \times 100 \quad (1)$$

式中、

Mw_1 は、前記加熱前の前記延伸フィルムについて、標準物質としてポリスチレンを用いてのGPCにより測定したポリエステルの重量平均分子量（即ち、前記非シール部でのポリエステルの重量平均分子量に相当）を示し、

Mw_2 は、前記加熱後の前記延伸フィルムについて、標準物質としてポリスチレンを用いてのGPCにより測定したヒートシール前駆部でのポリエステルの重量平均分子量を示す、

で表される重量平均分子量変化率 ΔMw が70%以下となるように、前記加熱及び冷却が行われること、

条件（Ｂ）：

前記ヒートシール前駆部でのラマン顕微鏡で測定した結晶化度が、下記式（２）；

$$\Delta I = (I_1 - I_2) / I_1 \times 100 \quad (2)$$

式中、

I_1 は、前記加熱前の延伸フィルムについて測定されたラマン顕微鏡で測定されたポリエステルの結晶化度を示し、

I_2 は、前記加熱後の延伸フィルムの前記ヒートシール前駆部についてラマン顕微鏡により測定されたポリエステルの結晶化度を示す、

で表される結晶化度変化率 ΔI が60%以上となるように、前記加熱及び冷却が行われること。

[0015] 本発明の製造方法では、前記ヒートシール前駆部での重量平均分子量変化率 ΔMw が65%以下となり且つラマン顕微鏡で測定した結晶化度 I_2 が20%以下となるように、前記加熱及び冷却を行うことが好適である。

発明の効果

[0016] 本発明のヒートシール性ポリエステル製延伸フィルムは、ヒートシールさ

れるべきヒートシール前駆部でのフィルムの重量平均分子量が他の部分、即ち、ヒートシールには供されない非ヒートシール部分の重量平均分子量よりも低く、低結晶化された領域となっているのであるが、この重量平均分子量が、前記式（１）、即ち、

$$\Delta M_w = (M_{w1} - M_{w2}) / M_{w1} \times 100 \quad (1)$$

式中、

M_{w1} は、標準物質としてポリスチレンを用いてのGPCにより測定した前記非シール部でのポリエステル重量平均分子量を示し、

M_{w2} は、標準物質としてポリスチレンを用いてのGPCにより測定した前記ヒートシール前駆部でのポリエステル重量平均分子量を示す

、

で表される重量平均分子量変化率 ΔM_w が70%以下、特に65%以下、より好ましくは55%以下、最も好適には45%以下となる値を示す点に重要な特徴を有している。このような条件を満足するように低結晶化されたヒートシール前駆部を有しているため、長期保管された場合においても、優れたヒートシール性を示す。例えば、後述の実施例に示されているように、40℃の環境温度に6か月保管された場合においても、このフィルム同士をヒートシールしたときのヒートシール強度を、JIS Z0238で求められている3N/15mm以上に維持されている。

[0017] 本発明において、上記のように重量平均分子量の変化率 ΔM_w を一定の値以下となるようにして低結晶化を行うことにより、保管時の環境温度の影響が有効に緩和され、優れたヒートシール性が維持されることは多くの実験の結果、現象として確認されたものであり、その技術的な理由は明確に解明されるには至っていない。しかし、本発明者等は、例えばレーザー光の照射により加熱を行って低結晶化を行った場合、上記の変化率 ΔM_w が小さいことは、分子鎖の短い分子の生成が少なく、ヒートシール前駆部での分子の運動性が低く、この結果、非常に結晶化しにくい状態となっているためではないかと推定している。即ち、長期保管によるヒートシール前駆部での再結晶化

が有効に抑制されているため、優れたヒートシール性が維持されていると考えられるわけである。

[0018] このように、重量平均分子量の変化が一定の範囲内となるような加熱を行ってヒートシール前駆部を形成するという手段は、本発明者等が知る限り、従来全く知られていない。

このようなヒートシール前駆部を有する本発明のポリエステル製延伸フィルムは、35℃より高温の環境で長期に保管した後もヒートシール性が損なわれず、強固にヒートシールすることができる。保管環境の自由度が高く、厳密な空調管理による保管等を必要とせず、産業上極めて有利である。

[0019] また、上記のヒートシール性ポリエステル製延伸フィルムをヒートシールにより貼り合わせて作製される包装袋等の成形体は、種々の物質に対する収着性が低いという大きな利点を有する。即ち、このような成形体のヒートシール部への各種物質の物理的吸着や浸透を有効に防止することができる。従って、包装袋においては、内容物の包装袋内面材への収着を有効に抑制し、内容物のほぼ全量を取り出すことができる。

尚、このような種々の物質に対する収着性は、後述する実験例に示されているように、ツロブテロールを包装袋内に充填しての収着試験により、その収着量を低密度ポリエチレン（LDPE）フィルムにより作製された包装袋でのツロブテロールの収着量と比較することにより評価することができる。例えば、本発明により作製された包装袋のツロブテロールの収着量は、LDPEフィルムにより作製された包装袋での収着量の30%以下であり、さらには1%よりも低く低減させることもできる。

[0020] このような種々の物質に対しての低収着性は、おそらく、分子量変化の小さいヒートシール前駆体部同士を貼り合わせてヒートシール部が形成されていることにあるものと考えられる。即ち、このヒートシール部でのポリエステルの分子量が大きく低下している場合、短い分子鎖が多く存在しているため、非シール部分に比して分子の運動性が高く、この結果、このヒートシール部に浸透する物質の量が多くなり、大きな収着性を示す。しかるに、本発

明では、ヒートシール部でのポリエステル分子量が小さいため、運動性の高い短い分子鎖が少なく、この結果、ヒートシール部内への物質の浸透が抑制され、種々の物質に対する収着性が低いものとなっていると考えられる。

図面の簡単な説明

[0021] [図1]本発明のヒートシール性ポリエステル製フィルムの概略斜視図（a）及び要部断面図（b）。

発明を実施するための形態

[0022] 図1を参照して、全体として1で示す本発明のヒートシール性ポリエステル製延伸フィルム（以下、単にヒートシール性延伸フィルムと呼ぶ）は、ヒートシールには供されない非シール部3と、非シール部3の周縁に形成されたヒートシールされるべきヒートシール前駆部5とからなっている。このヒートシール前駆部5は、後述する加熱及び冷却によって低結晶化された部分である。

尚、図1においては、ヒートシール前駆部5は、非シール部3の周縁の4か所に形成されているが、ヒートシール前駆部5の位置は、このフィルム1のヒートシールの形態によって適宜の位置に形成れていればよく、例えば非シール部3の周縁の3か所、2か所或いは1か所に形成されてもよいし、さらには、周縁ではない部分に形成されていてもよい。

また、ヒートシール前駆部5の幅は任意に変化させ得るが、一般には、1～10mmであることが好ましい。

さらに、ヒートシール前駆部5の厚みtは（図1（b）参照）は、延伸ポリエステルフィルム1（即ち、単層フィルム）の厚みの1～95%、好ましくは10～70%、さらに好ましくは30～50%の範囲にあることが、延伸されているフィルム1の耐熱性の低下を抑制しつつ、低結晶化によるヒートシール性を効果的に発現する上で好適である。

[0023] <ヒートシール性延伸フィルム1の製造>

上記のヒートシール性延伸フィルム1は、ヒートシール前駆部5が形成されていない非ヒートシール性のポリエステル製延伸フィルム、即ち非シール

部3のみからなる延伸フィルムを原反フィルムとして用意し、この原反フィルムの所定部分に、例えばレーザー光を走査照射しての加熱及び引き続いての冷却により、ヒートシール前駆部5を形成することにより製造される。

[0024] 原反フィルム；

原反フィルムを形成するポリエステルは、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリブチレンテレフタレート（PBT）、ポリエチレンナフタレート（PEN）等の二塩基性カルボン酸とジオールとから誘導されたポリマーであり、その種類は特に制限されないが、好ましくは、エチレンテレフタレート系ポリエステルが好適に使用される。このポリエステルは、成形性、透明性、機械的強度、耐薬品性などの特性に優れており、また、酸素等のガスバリア性も比較的高く、包装材料として広く使用されている。

[0025] かかるエチレンテレフタレート系ポリエステルは、テレフタル酸とエチレングリコールとから形成されるポリエチレンテレフタレート（PET）であり、ガラス転移点（ T_g ）が65～85℃、融点（ T_m ）が250～270℃の範囲にあることが好ましい。

尚、ガラス転移点および融点は、JIS K7121に基づき、示差走査熱量分析装置（DSC）を用いて測定することができる。

[0026] また、ポリエチレンテレフタレートの基本特性が損なわれない限り、例えば、エステル反復単位中、エチレンテレフタレート単位が70モル%以上、特に80モル%以上を占めるものであることを条件として、テレフタル酸以外の二塩基酸やエチレングリコール以外のジオール単位から誘導されるエステル単位を含む共重合ポリエステルも好適に使用することができる。このようなテレフタル酸以外の二塩基酸としては、イソフタル酸、フタル酸、ナフタレンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸；シクロヘキサンジカルボン酸等の脂環族ジカルボン酸；コハク酸、アジピン酸、セバチン酸、ドデカンジオン酸等の脂肪族ジカルボン酸；の1種又は2種以上の組合せが挙げられ、エチレングリコール以外のジオール成分としては、プロピレングリコール、1，4-ブタンジオール、ジエチレングリコール、1，6-ヘキシレングリ

コール、シクロヘキサンジメタノール、ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物等の1種又は2種以上が挙げられる。

[0027] このようなポリエステルは、少なくともフィルムを形成するに足る分子量を有しており、通常、GPCで測定した重量平均分子量 M_w （標準物質としてポリスチレン使用）が30,000～70,000、特に40,000～60,000の範囲にあり、また、溶媒としてフェノール／テトラクロロエタンの重量比が50／50の混合溶媒を用いて測定した固有粘度が、0.45～0.80 dl/g、特に0.55～0.75 dl/gの範囲にある。

尚、本明細書において、重量平均分子量は、特記しない限り、GPCで測定したポリスチレン換算での値を意味する。

[0028] また、上記のエチレンテレフタレート系ポリエステルは、本発明の効果を損なわない範囲内で他の樹脂とブレンドして用いてもよい。また、結晶化用核剤、着色剤、充填剤、粉末乃至繊維状補強剤、滑剤、アンチブロッキング剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、熱安定剤等の添加剤が配合されたものであってよい。

[0029] 用いる原反フィルムは、上記のポリエステルを、それ自体公知の手段により、適宜の延伸倍率で一軸或いは二軸延伸して得られるものであり、用途に応じた厚みを有していればよいが、通常、後述する加熱によって重量平均分子量 M_w の変化率 ΔM_w が所定の範囲にあるヒートシール前駆部5を形成するために、一般に、3～1,000 μm の範囲の厚みを有していることが好ましい。

[0030] また、上述したポリエステルフィルムの延伸によって得られる原反フィルムは、延伸によって配向結晶化され、通常、後述するラマン顕微鏡により測定される結晶化度（ I_1 ）が、50%以上である。

[0031] さらに、上述したポリエステルの延伸フィルムからなる原反フィルムは、ポリエステルの延伸フィルムが表面に位置している限りにおいて、他の樹脂フィルムもしくは樹脂層、金属箔、紙、セロハン等と接着された多層構造を有していてもよく、このような多層構造を有する積層フィルムも、ヒートシ

ール前駆部3を形成するための原反フィルムとして使用することができる。

勿論、このような多層構造の原反フィルムは、両面に延伸されたポリエステルフィルムの層を有するものであってよい。

[0032] 例えば、ガスバリア性を付与するためには、エチレンビニルアルコール共重合体、ナイロン又は環状オレフィンコポリマー等のガスバリア性樹脂から成る層、アルミニウムや酸化珪素などの金属酸化物蒸着膜を有するバリア性フィルム樹脂層、粘土鉱物を含有する樹脂層、アルミニウム等の金属箔を設けることが好ましい。

[0033] 多層構造の形成は、表面に存在するポリエステルフィルム（もしくはポリエステル層）の延伸構造が維持される限り、種々の公知の手段により行うことができ、例えばドライラミネート接着剤等を用いて他のフィルムと接着することにより多層構造を形成することができる。また、前述したポリエステルとガスバリア性樹脂等の他の樹脂との共押出等によって形成された積層フィルムを、延伸成形することによって多層構造を有する原反フィルムを得ることができる。

[0034] ヒートシール前駆部5の形成；

本発明においては、上述した原反フィルムの所定部分を選択的に加熱し、次いで冷却することにより、ヒートシール前駆部3を形成する。

[0035] 即ち、この加熱及び冷却により、非シール部3に比して結晶化度が低下したヒートシール前駆部5が形成することができるのであるが、本発明においては、この加熱及び冷却を、以下の条件（A）及び（B）を満足するように行わなければならない。

[0036] 条件（A）；

下記式（1）；

$$\Delta Mw = (Mw_1 - Mw_2) / Mw_1 \times 100 \quad (1)$$

式中、

Mw_1 は、前記加熱前の延伸フィルム（原反フィルム）について測定したポリエステルの重量平均分子量（即ち、非シール部3でのポリエス

テルの重量平均分子量に相当)を示し、

Mw_2 は、前記加熱後の前記延伸フィルムについて測定したヒートシール前駆部5でのポリエステルの重量平均分子量を示す、

で表される重量平均分子量変化率 ΔMw が70%以下、特に65%以下、より好ましくは55%以下、最も好適には45%以下となるように、前記加熱及び冷却を行うこと。

[0037] 即ち、この重量平均分子量変化率 ΔMw が上記範囲内となるように抑制することにより、保管時における環境温度依存性を緩和し、35℃を超えた環境温度に長期間保管された場合においても、ヒートシール性を維持することができ、さらには、得られたヒートシール性延伸フィルム1から作製された包装袋は、内容物に対する収着性が低いものとなる。

尚、配向結晶化されている延伸ポリエステルは、クロロホルムに溶解しないが、低結晶化されてヒートシール性を示すポリエステルはクロロホルムに溶解する。従って、クロロホルムによる抽出を行ってヒートシール前駆部5でのポリエステルの重量平均分子量を測定することができる。

[0038] 条件(B)：

前記ヒートシール前駆部でのラマン顕微鏡で測定した結晶化度が、下記式(2)；

$$\Delta I = (I_1 - I_2) / I_1 \times 100 \quad (2)$$

式中、

I_1 は、前記加熱前の延伸フィルムについて測定されたラマン顕微鏡で測定されたポリエステルの結晶化度(非シール部3でポリエステルの結晶化度に相当)を示し、

I_2 は、前記加熱後の延伸フィルムのヒートシール前駆部5についてラマン顕微鏡により測定されたポリエステルの結晶化度を示す、
で表される結晶化度変化率 ΔI が60%以上となるように、加熱及び冷却を行うこと。

[0039] 尚、ラマン顕微鏡を用いて測定したポリエステルのラマンシフトスペクト

ルでは、 1060 cm^{-1} から 1105 cm^{-1} の範囲に結晶性に依存する成分のピーク t が表れる。また、 1105 cm^{-1} から 1160 cm^{-1} の範囲に非晶性に依存する成分のピーク g が表れる。従って、結晶性に依存する成分のピーク t の高さ (T) と、非晶性に依存する成分のピーク g の高さ (G) との比 (T/G) から結晶化度が算出される。例えば、予め結晶化度が既知の試料を用いて T/G と結晶化度の検量線を作成しておき、この検量線に基づいて、非シール部 3 及びヒートシール前駆部 5 での結晶化度を算出し、上記の結晶化度変化率 ΔI が算出される。

[0040] 即ち、上記の条件 (B) を満足するように、加熱及び冷却を行って、ヒートシール前駆部 5 となる部分の結晶化度を低結晶化することにより、優れたヒートシール性を発揮させることができる。

[0041] 例えば、過度な加熱を行うと、条件 (B) を満足するような結晶化度変化率 ΔI を得ることができたとしても、条件 (A) を満足する重量平均分子量変化率 ΔM_w を得ることができない。また、条件 (A) 及び (B) を満足させるためには、加熱後、直ちに急冷することが必要であるが、加熱後、時間をおいてからの急冷を行った場合、或いは急冷の程度が不十分の場合には、結晶化が生じてしまい、条件 (B) を満足するような結晶化度変化率 ΔI を得ることができなくなってしまう。

さらに、加熱の程度が不十分であると、低結晶化が不十分となり、条件 (A) を満足する重量平均分子量変化率 ΔM_w を実現できたとしても、条件 (B) を満足するような結晶化度変化率 ΔI を得ることができなくなってしまう。

[0042] 上記の説明から理解されるように、条件 (A) 及び (B) を満足させるためには、加熱手段や冷却手段に応じて、一定レベルの加熱及び急冷が必要である。具体的な条件設定は、用いる原反フィルム毎に、予めラボ試験を行い、重量平均分子量変化率 ΔM_w 及び結晶化度変化率 ΔI を算出し、この値に基づいて行われる。

[0043] 尚、前記条件 (A) において、原理的には、重量平均分子量変化率 ΔM_w

はゼロ%であってもよいが、条件（B）を満足するように加熱及び冷却を行うため、この変化率 ΔM_w は、通常、3%以上となる。

[0044] また、条件（B）に関して、これを満足するようなヒートシール前駆部5での結晶化度の値は、原理的には制限されないが、少なくともヒートシール性を発現させる程度に低結晶であるべきであり、通常、20%以下、特に5%以下であることが望ましい。

[0045] 上記のような条件（A）及び（B）を満足させるための加熱手段としては、レーザービームの照射や高周波誘導加熱等を採用することができるが、特に短時間で且つ選択された位置に限定して加熱を行うことができるという観点から、レーザービームの照射により加熱を行うことが好適である。即ち、炭酸ガスレーザー等の赤外波長を有するレーザーのビームをヒートシール前駆部5となる部分に走査しながら照射することにより加熱による低結晶化を行う。

[0046] このような加熱により、前駆部5となる領域が急激にガラス転移点以上、特に融点以上の温度に加熱され、ポリマー鎖の運動が生じて低結晶化がなされるのであるが、この際に、一部の分子に分解が生じ、分子量の低下が生じることとなる。

従って、このような分子の分解を可及的に抑制し、重量平均分子量 M_w の変化率 ΔM_w が所定の範囲となるように、加熱条件を調整することとなる。

即ち、レーザーを用いての加熱では、レーザー出力、スポット径、走査速度、走査線間隔、照射エネルギー密度等の条件を調整することとなる。

[0047] 具体的な設定値は、既に述べた通り、原反フィルムの組成や形態（ポリエステルの単層フィルムであるか或いは多層構造を有しているか否か）などによって異なるため、予めのラボ試験によって原反フィルム毎に各種の設定値が決定されることとなる。

[0048] 例えば、これに限定されるものではないが、通常、レーザービームを連続照射しての走査照射により加熱を行う場合、各種の設定値は以下の範囲内となっている。

出力：10～400W

スポット径：0.14～15mm

走査速度：500～20,000mm/sec

走査線間隔：0.05～15mm

照射エネルギー密度：0.5～8J/cm²

[0049] 尚、レーザービームは、連続照射してもよいが、パルス照射を重ねてもよい。この場合、各パルスの照射エネルギーは、例えば0.1～1Jが好ましい。あるいは、パルス速度（頻度）は、例えば1,000～500,000パルス/秒が好ましい。このような範囲内であれば、一般的な炭酸ガスレーザー装置を用いて安定的かつ十分にエネルギー照射を行うことができる。

[0050] レーザービーム照射後、形成されたヒートシール前駆部の表面は、軌跡に応じた凹凸で構成された微細構造を有している。また、表面の凹凸や気泡の生成に起因して白化している場合がある。

[0051] また、上記のような加熱後、直ちに加熱された領域を急冷することが必要である。即ち、放冷のような手段では、再結晶化されてしまい、条件（B）を満足させることができず、良好なヒートシール性を付与することができなくなってしまう。

このような冷却は、冷却されたエアーの吹き付けや、エアカーテン、冷却ロールなどの冷却手段を用いて強制的に行われる。

また、高周波誘導加熱では、高周波誘導加熱コイルと、ヒートシール前駆部5に対応するパターンを有する導体基板とを用いて加熱が行われるが、この場合には、冷媒により高周波誘導加熱コイルを強制冷却しておき、加熱終了後（即ち、コイルの電源をOFFとしたとき）、直ちに冷却を開始することができる。かかる手段の加熱条件の調整は、通電時間や電流の強さにより行われる。

いずれにしても、加熱終了後、短時間で加熱された領域をポリエステルのガラス転移点（T_g）以下に冷却することとなる。

[0052] <ヒートシール性延伸フィルム1>

かくして得られるヒートシール性延伸フィルム 1 は、図 1 に示されているように、ヒートシールには供されない非シール部 3 と共に、ヒートシールされるべき部分であるヒートシール前駆部 5 を有している。

尚、図 1 では、単層構造のヒートシール性延伸フィルム 1 の例が示されているが、本発明は、このような単層の構造に限定されるものではなく、延伸されたポリエステルフィルム 1 の層（ヒートシール前駆部 5）が表面に露出している限りにおいて、製造に用いた原反フィルムの形態に応じた多層構造を有している。

また、所定の条件（A）及び（B）を満足するように加熱及び冷却が行われている限り、ヒートシール前駆部 5 が、延伸フィルム 1 の両面に形成されていてもよい。

[0053] かかるヒートシール性延伸フィルム 1 において、ヒートシール前駆部 5 の厚み t は、先に述べたように、フィルム 1（即ち、単層フィルム）の厚みの 1～95%、好ましくは 10～70%、さらに好ましくは 30～50% の範囲にあり、且つ前述した式（1）で算出される重量平均分子量変化率 ΔM_w が、70%以下、特に 65%以下、より好ましくは 55%以下、最も好適には 45%以下の範囲にある。

また、式（2）で算出される結晶化度変化率 ΔI は 60%以上となっており、且つ、このヒートシール前駆部 5 を形成しているポリエステルのラマン顕微鏡による結晶化度は、20%以下、特に 5%以下に維持されている。

[0054] このようなヒートシール前駆部 5 を有する本発明のヒートシール性延伸フィルムは、優れたヒートシール性を示すばかりか、保管に際しての温度依存性が有効に緩和されており、ポリエステルのガラス転移点 T_g （65～85℃程度）より低い温度であるならば、35℃以上の温度に長期間保存されていた場合にも、ヒートシール前駆部 5 のヒートシール性は損なわれない。例えば、40℃の温度で 6 か月保管した場合でも、3 N / 15 mm 以上のヒートシール強度を実現することができる。

[0055] かかる特性を有する本発明の延伸フィルム 1 は、種々の形態の包装袋に成

形することができ、例えば、ヒートシール前駆部 5 の形態に応じて、三方或いは四方ヒートシールパウチ等の通常パウチ；ガゼット付パウチ；スタンディングパウチ；ピロー包装パウチ；等に成形することができる。

[0056] ヒートシール加工は、それ自体公知のヒートシール機構、例えばホットプレート、インパルスシール、誘導加熱シール、超音波シール、高周波誘導加熱シール等により行い得る。

尚、ヒートシールに際しての加熱温度は、延伸フィルムを構成するポリエステル融点よりも低いことが好ましく、特に、120～220℃が好ましい。

[0057] 本発明の延伸フィルムは、包装袋以外にも、例えばカップ等を使用されるヒートシール蓋の成形に用いることができる。

[0058] さらに、前述したヒートシール前駆部 5 を有するヒートシール性延伸フィルム 1 を用いてのヒートシールにより得られる包装袋等の成形体は、各種物質に対する収着性が低い。例えば、後述する実施例に示されているように、本発明のヒートシール性延伸フィルムから作成された包装袋にツロブテロールを充填し、40℃で6か月保管した後のツロブテロールの収着量は、ポリエステルの代わりに低密度ポリエチレンを用いた場合の包装袋の収着量の1%未満まで低減することが分かっている。

[0059] 従って、本発明の延伸フィルムから作られる包装袋やヒートシール蓋といった成形体は、経皮吸収剤、化粧品、医薬品、その他エステル系物質を含む内容物や、芳香成分の減少が品質劣化につながりやすい食品、酒類等の様々な内容物に適している。

実施例

[0060] 以下、実験例により、本発明の優れた効果を説明する。

なお、以下の実験に用いた原反フィルム及び各種の測定は、以下のとおりである。

[0061] (原反フィルム)

厚みが12μmの2軸延伸PETフィルム（ガラス転移点77℃、融点2

60℃)を用意した。

この2軸延伸PETフィルムを、ポリウレタン接着材を用いて厚さ7μmのアルミニウム箔の両面にラミネートした積層フィルムを、原反フィルムとして使用した。

[0062] (結晶化度の測定および結晶化度変化率の算出)

原反フィルム表面の2軸延伸PETフィルムの結晶化度(非シール部での結晶化度に相当)を、ラマン顕微鏡を用いて測定した。

また、原反フィルムの所定の部分を加熱及び冷却した後、保管せず、形成されたヒートシール前駆部の結晶化度をラマン顕微鏡を用いて測定した。

ラマン顕微鏡を用いて測定したPETのラマンシフトスペクトルより、1060cm⁻¹から1105cm⁻¹の範囲に現れる結晶性に依存する成分のピーク高さT、1105cm⁻¹から1160cm⁻¹の範囲に現れる非晶性に依存する成分のピーク高さGから、両者の比(T/G)を算出した。

尚、上記の結晶化度の算出に先立ち、結晶化度が既知の試料を用いてラマン顕微鏡によりT/Gを測定し、結晶化度の異なる複数試料に対してT/Gを測定することで、T/Gと結晶化度の検量線を作成し、この検量線に基づいて、結晶化度を算出した。

また、明細書に記載した式(2)から、結晶化度変化率ΔIを算出した。

[0063] (重量平均分子量の測定)

ヒートシール前駆部が形成されていない原反フィルムを使用し、次の手順にて2軸延伸PETフィルムの重量平均分子量(即ち、非シール部の重量平均分子量に相当)を測定した。

即ち、原反フィルムを、クロロホルムとヘキサフルオロイソプロパノールとを体積比1:1で混合した溶液に浸漬し、2軸延伸PETフィルムを溶解させた。残留物を取り出し、混合溶液に溶解したPETについてGPC装置を用いてポリスチレンを標準物質として重量平均分子量を測定した。

また、原反フィルムの加熱及び冷却により作製されたヒートシール性延伸フィルムについて、作成後、直ちに、クロロホルムに30秒間浸漬した。

クロロホルムに溶出したPETについて、GPC装置を用いてポリスチレンを標準物質として重量平均分子量を測定した。

また、明細書中に記載した式(1)から重量平均分子量変化率 ΔM_w を算出した。

[0064] (シール強度の測定)

原反フィルムの加熱及び冷却により作製されたヒートシール性延伸フィルム2枚を、ヒートシールして得られた接着体から、15mm巾の短冊を5点切り出し、Tピール法により引張速度300mm/分にてシール強度を測定し平均値を求めた。

尚、ヒートシールは、2枚のヒートシール性延伸フィルムを、ヒートシール前駆部同士が向かい合うようにして重ね合わせ、温度180℃、圧力0.2MPa、時間1秒の条件で行った。

[0065] (収着量の測定および収着率の算出)

ヒートシール性延伸フィルムの外周部3辺をヒートシールし包装袋を作成した。

この包装袋に、3g当りツロブテロール0.1gを含む内容物を、容積率が80%以上の容積率で充填し、開口端をヒートシールした。なお、内容物は、ツロブテロール0.1gを乳糖2.9gに加え、乳鉢で均一になるように混ぜて作成した。尚、内容物の充填は、袋内領域(ヒートシールされていない領域)の両面全体に内容物が接触するように、袋を薄く広げた状態で行い、内容物の容積率(内容物の接触面積/袋内両面の面積)が80%以上となるようにした。

包装袋を40℃で3ヶ月間保管した後、内容物を取り出した。包装袋に移行したツロブテロールをメタノール抽出し、高速液体クロマトグラフィにて2軸延伸PETフィルムへの収着量を測定した。

また、収着量の基準値を測定するために、原反フィルムの片面側の2軸延伸PETフィルムを厚み30μmの低密度ポリエチレン(LDPE)フィルムに置き換えた参照フィルムを作製した。この参照フィルムを用いて、該フ

フィルムが内面側となるようにして基準包装袋を作製した。

この基準包装袋を用い、上記と同様に、ツロブテロールを含む内容物を充填し、開口端をヒートシールして保管し、基準包装袋に移行したツロブテロールの収着量を測定した。

上記の結果に基づいて、下記式より２軸延伸PETフィルムでの収着率を算出した。

$$\text{収着率} = (\text{PETフィルム収着量} / \text{LDPEフィルム収着量}) \times 100$$

[0066] <実験例１>

原反フィルムの片側にある２軸延伸PETフィルムの表面に、炭酸ガスレーザー発振装置（波長10.6 μm）を用いて、下記条件でレーザービームを照射し、照射後、直ちに冷却することにより、長さが10mm、幅100mmのヒートシール前駆部を形成し、結晶化度測定用及び重量平均分子量測定用ヒートシール性延伸フィルムを作成した。

出力：35W

スポット径：約2.7mm

走査速度：540mm/秒

走査線間隔：1100 μm

上記のヒートシール性延伸フィルム（及び原反フィルム）について、ヒートシール前駆部での重量平均分子量の変化率ΔMw、結晶化度I₂及び結晶化度の変化率ΔI、ヒートシール強度を測定し、その結果を表１に示した。

[0067] <実験例２>

レーザービームの照射条件を下記のように変更した以外は、実験例１と同様に、結晶化度測定用及び重量平均分子量測定用ヒートシール性延伸フィルムを作成した。

出力：30W

スポット径：約1.0mm

走査速度：1667mm/秒

走査線間隔：500 μm

上記のヒートシール性延伸フィルム（及び原反フィルム）について、ヒートシール前駆部での重量平均分子量の変化率 ΔM_w 、結晶化度 I_2 及び結晶化度の変化率 ΔI 、ヒートシール強度を測定し、その結果を表1に示した。

[0068] <実験例3>

レーザービームの走査速度を1364 mm/秒に変更した以外は、実験例1と同様に、結晶化度測定用及び重量平均分子量測定用ヒートシール性延伸フィルムを作成した。

上記のヒートシール性延伸フィルム（及び原反フィルム）について、ヒートシール前駆部での重量平均分子量の変化率 ΔM_w 、結晶化度 I_2 及び結晶化度の変化率 ΔI 、ヒートシール強度を測定し、その結果を表1に示した。

[0069] <実験例4>

レーザービームの走査速度を1200 mm/秒に変更した以外は、実験例1と同様に、結晶化度測定用及び重量平均分子量測定用ヒートシール性延伸フィルムを作成した。

上記のヒートシール性延伸フィルム（及び原反フィルム）について、ヒートシール前駆部での重量平均分子量の変化率 ΔM_w 、結晶化度 I_2 及び結晶化度の変化率 ΔI 、ヒートシール強度を測定し、その結果を表1に示した。

[0070] <参考例>

レーザービームの照射条件を下記のように変更した以外は、実験例1と同様に、結晶化度測定用及び重量平均分子量測定用ヒートシール性延伸フィルムを作成した。

出力：30W

スポット径：約1.0 mm

走査速度：637 mm/秒

走査線間隔：714 μ m

上記のヒートシール性延伸フィルム（及び原反フィルム）について、ヒートシール前駆部での重量平均分子量の変化率 ΔM_w 、結晶化度 I_2 及び結晶化度の変化率 ΔI 、ヒートシール強度を測定し、その結果を表1に示した。

[0071] [表1]

		実験例 1	実験例 2	実験例 3	実験例 4	参考例
重量 平均 分子量	原反 2軸延伸 PETフィルム	51,169				
	ヒートシール 前駆部	49,561	43,264	39,941	28,513	15,879
	変化率	3.1 %	15.4 %	21.9 %	44.3 %	69.0 %
シール 強度	0 日	10.5 N	10.3 N	12.6 N	8.9 N	4.6 N
	3 日	13.6 N	—	—	—	—
	7 日	—	—	—	—	1.2 N
	9 日	14.6 N	—	—	—	—
	14 日	—	—	—	—	1.0 N
	30 日	—	10.8 N	10.0 N	9.3 N	—
	60 日	—	11.2 N	10.5 N	9.1 N	—
	188 日	15.0 N	—	—	—	—
結晶 化度	原反 2 軸延伸 PET フィルム	51.3 %				
	前駆部での 変化率 ΔI I_2	95.7% 2.2%	94.3% 2.9 %	95.1% 2.5 %	94.9% 2.6 %	84.2% 8.1 %

[0072] <応用例 1>

原反フィルムを 120 mm × 120 mm の大きさとし、実験例 1 と全く同様にレーザービームを照射し、フィルムの外周部の 4 辺に、幅 10 mm のヒートシール前駆部を形成してヒートシール性延伸フィルムを作成した。

この包装袋を用いて、包装袋を作製し、ツロブテロールを用いて収着率を測定した。この測定値は 0.06 % であった。

[0073] <応用例 2>

レーザービームの照射条件を下記のように変更した以外は、応用例 1 と同

様に、ヒートシール性延伸フィルムを作製した。

出力：10W

スポット径：約1.0mm

走査速度：424mm/秒

走査線間隔：714 μ m

このヒートシール性延伸フィルムを用い、応用例1と同様にして包装袋を作製し、ツロブテロールを用いて収着率を測定した。この測定値は0.04%であった。

この包装袋の作製に用いたヒートシール性延伸フィルムの各種特性は以下のとおりであった。

ヒートシール前駆部についての ΔM_w ：13.0%

ヒートシール前駆部での結晶化度 I_2 ：18.1%

ヒートシール前駆部での結晶化度変化率 ΔI ：64.7%

製造後、保管せずに測定したシール強度：11.2N

[0074] <応用例3>

実験例4と全く同様にしてレーザービームを照射した以外は、応用例1と同様にして、ヒートシール性延伸フィルムを作成した。

この包装袋を用いて、包装袋を作製し、ツロブテロールを用いて収着率を測定した。この測定値は0.10%であった。

[0075] (考察)

実験例1～4では、40℃の恒温庫にて60日間或いは188日間（約6ヶ月間）保管後でもシール強度は3N/15mm以上であった。

一方、参考例1では、40℃の恒温庫にて7日間保管後でシール強度は3N/15mm未満に低下していた。

このことより、重量平均分子量の変化率 ΔM_w が65%以下のとき、40℃の恒温庫に保管してもシール強度の低下が起こらず、経時安定性が良好であることが判る。

[0076] また、従来のヒートシール性フィルムから作成された包装袋は、十分なシ

ール強度を備えるものの結晶性が低いと内容物の収着率が高いという問題があったのだが、本発明の延伸フィルムで作成した包装袋は、応用例 1～3 の実験結果から理解されるように、十分なシール強度を備えるとともに、ツロブテロールを用いての収着率が 30%以下、特に 1%以下と低く、内容物が収着し難く内容物の収着率が低いという効果を有することが確認された。

符号の説明

- [0077] 1 : ヒートシール性延伸フィルム
 3 : 非シール部
 5 : ヒートシール前駆部

請求の範囲

[請求項1] ヒートシールされるべきヒートシール前駆部を表面に有するヒートシール性ポリエステル製延伸フィルムにおいて、

前記ヒートシール前駆部は、ヒートシールに供されない非シール部に比して結晶化度が低い領域であって、該ヒートシール前駆部は、下記式（１）：

$$\Delta M w = (M w_1 - M w_2) / M w_1 \times 100 \quad (1)$$

式中、

$M w_1$ は、標準物質としてポリスチレンを用いてのGPCにより測定した非シール部でのポリエステルの重量平均分子量を示し、

$M w_2$ は、標準物質としてポリスチレンを用いてのGPCにより測定したヒートシール前駆部でのポリエステルの重量平均分子量を示す、

で表される重量平均分子量変化率 $\Delta M w$ が70%以下となるように形成されていることを特徴とする延伸フィルム。

[請求項2] 前記重量平均分子量変化率 $\Delta M w$ が65%以下である請求項1に記載の延伸フィルム。

[請求項3] 前記重量平均分子量変化率 $\Delta M w$ が45%以下である請求項2に記載の延伸フィルム。

[請求項4] 前記ヒートシール前駆部は、ラマン顕微鏡で測定したポリエステルの結晶化度が20%以下に維持されている請求項1に記載の延伸フィルム。

[請求項5] 前記ヒートシール前駆部は、ラマン顕微鏡で測定したポリエステルの結晶化度が5%以下に維持されている請求項4に記載の延伸フィルム。

[請求項6] 前記ポリエステルが、エチレンテレフタレート系ポリエステルである請求項1に記載の延伸フィルム。

[請求項7] 前記ヒートシール前駆部が露出するようにして、他の基材フィルム上に積層されている、請求項1に記載の延伸フィルム。

[請求項8] 請求項1に記載のヒートシール性ポリエステル製延伸フィルム同士のヒートシールによる貼り合わせにより作製された包装袋であって、3 g 当り0.1 g の量でツロブテロールを含む内容物を80%以上の容積率で該包装袋に充填し、40℃で3か月間保管したときのツロブテロールの収着量が、低密度ポリエチレンフィルムにより作製された包装袋について同条件で測定したツロブテロールの収着量の30%以下である包装袋。

[請求項9] 非ヒートシール性のポリエステル製延伸フィルムを原反フィルムとして用意し、該原反フィルムの表面の一部を選択的に加熱し且つ冷却することにより、該表面にヒートシールされるべきヒートシール前駆部を形成するヒートシール性ポリエステル製延伸フィルムの製造方法において、

前記加熱及び冷却を、下記条件（A）及び（B）を満足するように行うことを特徴とするヒートシール性ポリエステル製延伸フィルムの製造方法；

条件（A）：

下記式（1）；

$$\Delta Mw = (Mw_1 - Mw_2) / Mw_1 \times 100 \quad (1)$$

式中、

Mw_1 は、前記加熱前の前記延伸フィルムについて、標準物質としてポリスチレンを用いてのGPCにより測定したポリエステルの重量平均分子量を示し、

Mw_2 は、前記加熱後の前記延伸フィルムについて、標準物質としてポリスチレンを用いてのGPCにより測定したヒートシール前駆部でのポリエステルの重量平均分子量を示す、
で表される重量平均分子量変化率 ΔMw が70%以下となるように、

前記加熱及び冷却が行われること、

条件（B）：

前記ヒートシール前駆部でのラマン顕微鏡で測定したポリエステルの結晶化度が、下記式（2）；

$$\Delta I = (I_1 - I_2) / I_1 \times 100 \quad (2)$$

式中、

I_1 は、前記加熱前の延伸フィルムについて測定されたラマン顕微鏡で測定されたポリエステルの結晶化度を示し、

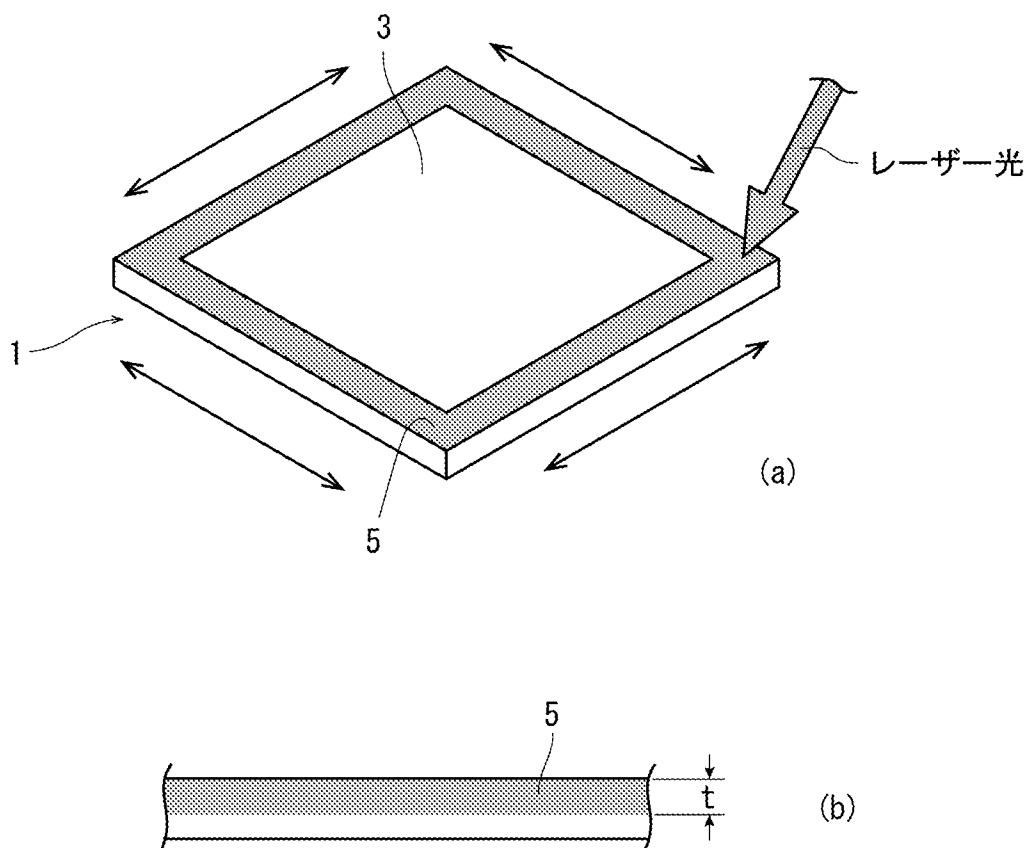
I_2 は、前記加熱後の延伸フィルムの前記ヒートシール前駆部についてラマン顕微鏡により測定されたポリエステルの結晶化度を示す、

で表される結晶化度変化率 ΔI が60%以上となるように、前記加熱及び冷却が行われること。

[請求項10]

前記ヒートシール前駆部での重量平均分子量変化率 ΔM_w が65%以下となり且つラマン顕微鏡で測定した結晶化度 I_2 が20%以下となるように、前記加熱及び冷却を行う請求項9に記載の製造方法。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/029932

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C08J5/12 (2006.01) i, B29C55/12 (2006.01) i, B29K67/00 (2006.01) n, B29L7/00 (2006.01) n, B65D65/40 (2006.01) n, C08J7/00 (2006.01) n

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.Cl. C08J5/00-5/02, C08J5/12-5/22, C08J7/00-7/02, C08J7/12-7/18, B29C55/00-55/30, B29C61/00-61/10, B65D65/00-65/46, B29K67/00, B29L7/00

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2018
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 63-308042 A (MINNESOTA MINING AND MANUFACTURING CO.) 15 December 1988, claims, page 9, lower right column, line 12 to page 10, upper left column, line 10, page 12, lower left column, lines 4-16, page 13, upper right column, lines 5-8, page 19, upper right column, line 2 to lower left column, line 13, examples 8-10 & US 4879176 A, claims, column 6, lines 24-46, column 9, lines 56-68, column 10, lines 57-61, examples 8-10 & EP 287216 A1 & DE 3873588 T & AU 1317888 A & CA 1333379 A & ES 2051835 T & BR 8801179 A & ZA 8801848 A & KR 10-1996-0003277 B & CA 1333058 A	1-6, 9, 10 4, 5, 7-10

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

* Special categories of cited documents:	"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
01 November 2018 (01.11.2018)

Date of mailing of the international search report
13 November 2018 (13.11.2018)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/029932

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 02-258577 A (TOYO SEIKAN CO., LTD.) 19 October 1990, page 1, lower right column, line 13 to page 2, upper left column, line 19 & US 5721028 A, column 1, line 34 to column 2, line 11 & GB 2233917 A & WO 1990/003886 A1	4, 5, 7-10
Y	JP 6036871 B2 (TOPPAN PRINTING CO., LTD.) 30 November 2016, claims, paragraphs [0020]-[0036] (Family: none)	7, 8
Y	JP 6094647 B2 (TOPPAN PRINTING CO., LTD.) 15 March 2017, claims, paragraphs [0021]-[0027] & US 2018/0186948 A1, claims, paragraphs [0064]-[0096] & WO 2017/006521 A1 & TW 201707930 A & CN 107709422 A	7, 8
A	WO 2015/190110 A1 (TOPPAN PRINTING CO., LTD.) 17 December 2015, entire text & JP 2016-796 A & US 2017/0081490 A1, entire document & EP 3130629 A1 & KR 10-2016-0146822 A & CN 106459454 A & TW 201603932 A	1-10

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08J5/12(2006.01)i, B29C55/12(2006.01)i, B29K67/00(2006.01)n, B29L7/00(2006.01)n, B65D65/40(2006.01)n, C08J7/00(2006.01)n

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08J5/00-5/02, C08J5/12-5/22, C08J7/00-7/02, C08J7/12-7/18, B29C55/00-55/30, B29C61/00-61/10, B65D65/00-65/46, B29K67/00, B29L7/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	JP 63-308042 A (ミネソタ マイニング アンド マニユファクチュアリング カンパニー) 1988.12.15, 特許請求の範囲, 第9頁右下欄第12行-第10頁左上欄第10行, 第12頁左下欄第4-16行, 第13頁右上欄第5-8行, 第19頁右上欄第2行-左下欄第13行, 実施例8-10 & US 4879176 A, Claims, Col.6;l.24-46, Col.9;l.56-68, Col.10;l.57-61, Examples 8-10 & EP 287216 A1 & DE 3873588 T & AU 1317888 A & CA 1333379 A & ES 2051835 T & BR 8801179 A & ZA 8801848 A & KR 10-1996-0003277 B & CA 1333058 A	1-6, 9, 10 4, 5, 7-10

☒ 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

01.11.2018

国際調査報告の発送日

13.11.2018

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)

深谷 陽子

4 F

4516

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 請求項の番号
Y	JP 02-258577 A (東洋製罐株式会社) 1990. 10. 19, 第 1 頁右下欄第 13 行-第 2 頁左上欄第 19 行 & US 5721028 A, Col. 1;l. 34-Col. 2;l. 11 & GB 2233917 A & WO 1990/003886 A1	4, 5, 7-10
Y	JP 6036871 B2 (凸版印刷株式会社) 2016. 11. 30, 【特許請求の範囲】, 【0020】 - 【0036】 (ファミリーなし)	7, 8
Y	JP 6094647 B2 (凸版印刷株式会社) 2017. 03. 15, 【特許請求の範囲】, 【0021】 - 【0027】 & US 2018/0186948 A1, Claims, [0064]-[0096] & WO 2017/006521 A1 & TW 201707930 A & CN 107709422 A	7, 8
A	WO 2015/190110 A1 (凸版印刷株式会社) 2015. 12. 17, 全文 & JP 2016-796 A & US 2017/0081490 A1, Entire Document & EP 3130629 A1 & KR 10-2016-0146822 A & CN 106459454 A & TW 201603932 A	1-10