

(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
2025年1月9日(09.01.2025)



(10) 国際公開番号

WO 2025/009457 A1

- (51) 国際特許分類:
C08J 5/18 (2006.01) B65D 65/02 (2006.01)
B29C 61/02 (2006.01) B29K 67/00 (2006.01)
B29C 61/06 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2024/023268
- (22) 国際出願日: 2024年6月27日(27.06.2024)
- (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 2023-111489 2023年7月6日(06.07.2023) JP
- (71) 出願人: 東洋紡株式会社(Toyobo Co., Ltd.)
[JP/JP]; 〒5300001 大阪府大阪市北区梅田一丁目13番1号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 石丸 慎太郎 (ISHIMARU, Shintaro);
〒4848508 愛知県犬山市大字木津字前畑344番地 東洋紡株式会社内 Aichi (JP). 武智 紳吾 (TAKECHI, Shingo); 〒4848508 愛知県犬山市大字木津字前畑344番地 東洋紡株式会社内 Aichi (JP). 春田 雅幸 (HARUTA, Masayuki); 〒4848508 愛知県犬山市大字木津字前畑344番地 東洋紡株式会社内 Aichi (JP).
- (74) 代理人: 弁理士法人アスフィ国際特許事務所 (USFI PATENT ATTORNEYS INTERNATIONAL OFFICE); 〒5300001 大阪府大阪市北区梅田3丁目3番10号 梅田ダイビル12階 Osaka (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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS,

(54) Title: HEAT-SHRINKABLE POLYESTER FILM

(54) 発明の名称: 熱収縮性ポリエステル系フィルム

(57) Abstract: The present invention addresses the problem of providing a heat-shrinkable polyester film that has excellent productivity and shrink finish properties, and that shrinks in the longitudinal direction thereof. This heat-shrinkable polyester film is characterized by comprising ethylene terephthalate as the main constituent component, having the main shrinkage direction in the longitudinal direction of the film, and satisfying the following (1)-(5). (1) The shrinkage ratio of the film in the longitudinal direction is 20-70% when being immersed in 80°C-hot water for 10 seconds. (2) The difference in the shrinkage ratio of the film in the longitudinal direction between when the film is immersed for 10 seconds and when the film is immersed for 3 seconds in 80°C-hot water is 5-15%. (3) The film has a seal strength of 3-20 N/15 mm when the film is heat-sealed to itself at 130°C. (4) The plane alignment degree of the film is 0.03-0.08. (5) The refractive index difference of the film between the longitudinal direction and the width direction is not less than 0.01 but less than 0.04.

(57) 要約: 生産性と収縮仕上がり性に優れた、長手方向に収縮する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し、本発明はエチレンテレフタレートを主たる構成成分とし、フィルムの長手方向が主収縮方向であり、以下(1)~(5)を満たすことを特徴とする熱収縮性ポリエステル系フィルム。(1) フィルムの長手方向における80°C温湯に10秒浸漬させたときの収縮率が20以上70%以下。(2) フィルムの長手方向における80°C温湯に10秒浸漬させたときの収縮率と3秒浸漬させたときの収縮率の差が5%以上15%以下。(3) フィルム同士を130°Cでヒートシールしたときのシール強度が3N/15mm以上20N/15mm以下。(4) フィルムの面配向度が0.03以上0.08以下。(5) フィルムの長手方向と幅方向の屈折率差が0.01以上0.04未満

MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, 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)）

明 細 書

発明の名称：熱収縮性ポリエステル系フィルム

技術分野

[0001] 本発明は、ラベル用途や容器包装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。詳しくは、長手方向に収縮することで飲料ボトル用ラベルや弁当などの容器のバンディング等に好適に用いられるものであり、特に生産性と収縮仕上がり性に優れたものである。

背景技術

[0002] 近年、ガラス瓶またはプラスチックボトル等の保護と商品の表示を兼ねたラベル包装、キャップシール、集積包装、弁当容器等を結束するバンディング用途等の用途に、熱収縮性フィルムが広範に使用されるようになってきている。このような熱収縮性フィルムのうち、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が発生する、ダイオキシンの原因となるなどの問題がある。

ポリスチレン系フィルムは、耐溶剤性に劣り、印刷の際に特殊な組成のインキを使用しなければならない上、高温で焼却する必要があり、焼却時に異臭を伴って多量の黒煙が発生するという問題がある。このため、耐熱性が高く、焼却が容易であり、耐溶剤性に優れたポリエステル系の熱収縮性フィルムが、収縮ラベルとして広範に利用される傾向にある。

[0003] 通常の熱収縮性フィルムとしては、幅方向に大きく収縮させるものが広く利用されている。このような熱収縮性フィルムは、幅方向に延伸されていることが多い。一般的に、飲料ボトル用のラベルなどは、フィルム幅方向の端部を接着して環状（スリーブ状）にし、これを被装着物に被せた後に周方向に熱収縮させるためである。しかし、ボトルや弁当容器に対して、このような幅方向に熱収縮する熱収縮性フィルムからなるラベルを用いる上で、装着を高速化させるのが課題であった。近年では高齢化や共働き世帯の増加により、コンビニ等で弁当や麺類の販売が増えている。そこで、長手方向に熱収

縮するフィルムであれば、ロールから巻き出したフィルムを直接ボトルや弁当容器などの周囲に巻きつけてヒートシールすることで装着を高速化でき、かつ従来は手被せであった環状体ラベルの装着工程を自動化できるメリットもある。

[0004] このように長手方向に熱収縮するポリエステル系フィルムとして、例えば特許文献1に開示されているような技術がある。ただし、特許文献1は縦方向のみに延伸したフィルムであって、実施例に記載された延伸倍率は高くとも5倍であり、生産性向上の余地があった。さらに、このような縦方向のみに一軸延伸された熱収縮性フィルムは収縮速度が速くなる傾向があるため、収縮仕上がり性に改善の余地があった。

[0005] 特許文献2には横方向へ4倍程度延伸した後に縦方向へ2倍程度延伸して、長手方向に熱収縮するポリエステル系フィルムが開示されている。特許文献2は、面積倍率（横延伸と縦延伸の積）が1.2倍程度になるため生産性が向上する。ただし、特許文献2で開示されている横一縦の逐次二軸延伸方式に必要な設備は、一般的にフィルムを生産する縦一横の逐次二軸延伸機台とは異なり、横一縦延伸が終わった後に、再度テントやオーブンなどの加熱機に通して熱処理する必要があるため、設備が巨大化する傾向にあった。

特許文献3には、縦一横の逐次二軸延伸により、長手方向へ収縮するポリエステル系フィルムが開示されている。ただし、特許文献3の実施例では、延伸の面積倍率が約4.5のため、長手方向のみの延伸である特許文献2よりも生産性は劣っていた。また、収縮速度の速さに起因した収縮仕上がり性の改善余地もやはり残されていた。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2021-127377号公報

特許文献2：特許4411556号公報

特許文献3：特許7101542号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明の課題は、上記の問題点を鑑みて、生産性と収縮仕上がり性に優れた、長手方向に収縮する熱収縮性ポリエステル系フィルムを提供するものである。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明は、以下の構成よりなる。

1. エチレンテレフタレートを主たる構成成分とし、フィルムの長手方向が主収縮方向であり、以下(1)～(5)を満たすことを特徴とする熱収縮性ポリエステル系フィルム。

(1) フィルムの長手方向における80℃温湯に10秒浸漬させたときの収縮率が20以上70%以下

(2) フィルムの長手方向における80℃温湯に10秒浸漬させたときの収縮率と3秒浸漬させたときの収縮率の差が5%以上15%以下

(3) フィルム同士を130℃でヒートシールしたときのシール強度が3N/15mm以上20N/15mm以下

(4) フィルムの面配向度が0.03以上0.08以下

(5) フィルムの長手方向と幅方向の屈折率差が0.01以上0.04未満

2. フィルムを80℃温湯に10秒浸漬させたときの幅方向における収縮率が-2%以上18%以下であることを特徴とする1.に記載の熱収縮性ポリエステル系熱収縮フィルム。

3. フィルムを90℃温湯に10秒浸漬させたときの長手方向における収縮率が40%以上75%以下であることを特徴とする1.又は2.に記載の熱収縮性ポリエステル系フィルム。

4. フィルムの可逆熱容量差 ΔC_p が0.15 J/g·K以上0.28 J/g·K以下であることを特徴とする1.～3.のいずれかに記載の熱収縮性ポリエステル系フィルム。

5. フィルムを構成するポリエステルの成分において、イソフタル酸、ネオペンチルグリコール、1,4-シクロヘキサジメタノール、1,4-ブ

タンジオール、及びジエチレングリコールからなる群より選択される1種以上のモノマー成分を1モル%以上30モル%以下含有していることを特徴とする1.～4.のいずれかに記載の熱収縮性ポリエステル系フィルム。

6. フィルムを構成する原料として、メカニカルリサイクルおよび/またはケミカルリサイクルされたポリエステル原料を含有することを特徴とする1.～5.のいずれかに記載の熱収縮性ポリエステル系フィルム。

7. 前記1.～6.のいずれかに記載の熱収縮性ポリエステル系フィルムを少なくとも一部分に用いていることを特徴とする熱収縮性ラベル。

8. 前記1.～6.のいずれかに記載の熱収縮性ポリエステル系フィルムを用いていることを特徴とする包装体。

9. 前記7.に記載のラベルを用いていることを特徴とする包装体。

発明の効果

[0009] 本発明により、生産性と収縮仕上がり性に優れた、長手方向に収縮する熱収縮性ポリエステル系フィルムを提供できる。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]実施例における収縮仕上がり性を評価するのに用いる容器とラベルの概観図

発明を実施するための形態

[0011] 以下、本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムについて説明する。

[1] 熱収縮性ポリエステル系フィルムの特性

次に、本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムの特性を説明する。

[0012] [1-1] 長手方向の80℃10秒熱収縮率

本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムは、80℃の温水中に無荷重状態で10秒間浸漬し、その後直ちに25℃±0.5℃の水中で10秒間浸漬させた後、収縮前後の長さから下式1により算出したフィルム長手方向の熱収縮率（以下、単に長手方向の80℃10秒熱収縮率と記載することがある）が20%以上70%以下となる必要がある。

熱収縮率 = { (収縮前の長さ - 収縮後の長さ) / 収縮前の長さ } × 100

(%) 式1

長手方向の80℃10秒熱収縮率が20%を下回ると、対象物への収縮率が不足するため仕上がり性の観点で好ましくない。長手方向の80℃10秒熱収縮率が70%を超えると、下記[1-3]長手方向の80℃10秒熱収縮率と80℃3秒熱収縮率の差で記載した値が5%を下回りやすくなる(収縮速度が速くなる)ため好ましくない。

長手方向の80℃10秒熱収縮率は、30%以上65%以下であると好ましく、35%以上60%以下であるとより好ましい。すなわち、長手方向の80℃10秒熱収縮率は、20~70%、好ましくは30~65%、より好ましくは35~60%である。

[0013] [1-2] 幅方向の80℃10秒熱収縮率

本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムは、80℃の温水中に無荷重状態で10秒間浸漬し、その後直ちに25℃±0.5℃の水中で10秒間浸漬させた後、収縮前後の長さから上式1により算出したフィルム幅方向の熱収縮率(以下、単に幅方向の80℃10秒熱収縮率と記載することがある)が-2%以上18%以下であると好ましい。

幅方向の80℃10秒熱収縮率が-2%を下回ると、収縮仕上げたときに生じる小さなシワ(粒シワ)を消す作用が低下し、仕上がり性が悪化するため好ましくない。一方、幅方向の80℃10秒熱収縮率が18%を超えると、収縮仕上げたときに飛び上がりやネックインが大きくなるため好ましくない。

幅方向の80℃10秒熱収縮率は、-1%以上17%以下であるとより好ましく、0%以上16%以下であるとさらに好ましい。すなわち、幅方向の80℃10秒熱収縮率は、好ましくは-2~18%、より好ましくは-1~17%、さらに好ましくは0~16%である。

[0014] [1-3] 長手方向の80℃10秒熱収縮率と80℃3秒熱収縮率の差

本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムは、長手方向の80℃10秒の熱収縮率と長手方向の80℃3秒の熱収縮率を測定し、以下式2より算出し

た差（以下、単に熱収縮率の差と記載することがある）が5%以上15%以下となる必要がある。

熱収縮率の差 = 80°C 10秒熱収縮率 - 80°C 3秒熱収縮率 (%) 式2

熱収縮率の差が5%未満であるのは、3秒浸漬の時点において10秒浸漬で生じる熱収縮率に近づいているため、収縮仕上げ時の収縮速度が速いことを意味する。本発明者らは、上記熱収縮率の差が収縮仕上がり外観に大きく影響することを見出した。収縮速度が速いと、収縮仕上げ時に歪みやシワ、折れこみなどの不具合が起きやすくなるため好ましくない。一方、熱収縮率の差が15%を超えると、収縮速度が緩やかになるため仕上がり性は良好となる傾向にあるものの、短時間で必要十分な収縮率を発現しにくくなるため、収縮仕上がりを高速で実現するのが困難となる。

熱収縮率の差は5.5%以上14.5%以下であると好ましく、6%以上14%以下であるとより好ましい。すなわち、熱収縮率の差は、5~15%、好ましくは5.5~14.5%、より好ましくは6~14%である。

[0015] [1-4] 長手方向の 90°C 10秒熱収縮率

本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムは、 90°C の温水中に無荷重状態で10秒間浸漬し、その後直ちに $25^{\circ}\text{C} \pm 0.5^{\circ}\text{C}$ の水中で10秒間浸漬させた後、収縮前後の長さから上式1により算出したフィルム長手方向の熱収縮率（以下、単に長手方向の 90°C 10秒熱収縮率と記載することがある）が40%以上75%以下であると好ましい。

長手方向の 90°C 10秒熱収縮率が40%を下回ると、対象物への収縮率が不足するため仕上がり性の観点で好ましくない。長手方向の 90°C 10秒熱収縮率が75%を超えると、上記[1-3]長手方向の 80°C 10秒熱収縮率と 80°C 3秒熱収縮率の差で記載した値が5%を下回りやすくなる（収縮速度が速くなる）ため好ましくない。

長手方向の 90°C 10秒熱収縮率は、45%以上70%以下であると好ましく、50%以上65%以下であるとより好ましい。すなわち、長手方向の 90°C 10秒熱収縮率は、好ましくは40~75%、より好ましくは45~

70%、さらに好ましくは50~65%である。

[0016] [1-5] 幅方向の90℃10秒熱収縮率

本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムは、90℃の温水中に無荷重状態で10秒間浸漬し、その後直ちに25℃±0.5℃の水中で10秒間浸漬させた後、収縮前後の長さから上式1により算出したフィルム幅方向の熱収縮率（以下、単に幅方向の90℃10秒熱収縮率と記載することがある）が-4%以上20%以下であると好ましい。

幅方向の90℃10秒熱収縮率が-4%を下回ると、収縮仕上げたときに生じる小さなシワ（粒シワ）を消す作用が低下し、仕上がり性が悪化するため好ましくない。一方、幅方向の90℃10秒熱収縮率が20%を超えると、収縮仕上げたときに飛び上がりやネックインが大きくなるため好ましくない。

幅方向の90℃10秒熱収縮率は、-2%以上19%以下であるとより好ましく、-1%以上18%以下であるとさらに好ましい。すなわち、幅方向の90℃10秒熱収縮率は、好ましくは-4~20%、より好ましくは-2~19%、さらに好ましくは-1~18%である。

[0017] [1-6] 130℃シール強度

本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムは、テストシーラーを用いて130℃、0.2MPa、2秒でフィルム同士をヒートシールした後に引張試験機で剥離して求められるシール強度（以下、単に130℃シール強度と記載することがある）が3N/15mm以上20N/15mm以下である必要がある。

130℃シール強度が3N/15mm未満であると、ラベルとした後のシール部が剥離しやすくなるため好ましくない。一方、130℃シール強度が20N/15mmを超えると、例えば弁当容器の帯ラベルとしたときに剥離に必要な力が大きくなりすぎ、容器を開封することができなくなるため好ましくない。

130℃シール強度は4N/15mm以上19N/15mm以下であると

好ましく、 $5\text{ N}/15\text{ mm}$ 以上 $18\text{ N}/15\text{ mm}$ 以下であるとより好ましい。すなわち、 130°C シール強度は、 $3\sim 20\text{ N}/15\text{ mm}$ 、好ましくは $4\sim 19\text{ N}/15\text{ mm}$ 、より好ましくは $5\sim 18\text{ N}/15\text{ mm}$ である。

[0018] [1-7] 長手方向と幅方向の屈折率差

本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムは、以下式3から算出される長手方向と幅方向の屈折率差（以下、単に屈折率差と記載することがある）が 0.01 以上 0.04 未満となる必要がある。

長手方向と幅方向の屈折率差 = (長手方向の屈折率) - (幅方向の屈折率)
式3

屈折率差を 0.01 以上 0.04 未満とすることで、上記[1-3]で記載した長手方向の 80°C 10秒熱収縮率と 80°C 3秒熱収縮率の差（収縮速度）を 5% 以上 15% としやすくなるため好ましい。これは、主収縮方向である長手方向への収縮が起こる際、その直交方向である幅方向へ分子が整列していると、長手方向への収縮を一時的に阻害する働きがあると考えられる。

屈折率差が 0.04 を超える場合、幅方向への分子の配向度が低いため、収縮速度である熱収縮率の差が 5% を下回りやすくなる。さらに、屈折率差が 0.04 を超えるのは幅方向への延伸における延伸倍率が低いことを意味するため、生産性が極端に劣ることとなる。一方、 0.01 未満である場合は幅方向への分子配向度が高いため、 80°C または 90°C における幅方向の熱収縮率が所定の値を超えやすくなり好ましくない。

屈折率差は 0.011 以上 0.039 以下であると好ましく、 0.012 以上 0.038 以下であるとより好ましい。すなわち、屈折率差は、 $0.01\sim 0.04$ 未満、好ましくは $0.011\sim 0.039$ 、より好ましくは $0.012\sim 0.038$ である。

[0019] [1-8] 面配向度

本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムは、以下式4から算出される面配向度が 0.03 以上 0.08 以下となる必要がある。

面配向度 = { (長手方向の屈折率) + (幅方向の屈折率) } / 2} - (厚み方向の屈折率) 式4

面配向度が0.03未満であるのは、長手方向もしくは幅方向への延伸倍率の総和(面積倍率)が5.0を下回ることを意味するため、生産性に劣ることとなる。一方、面配向度が0.08を超えると生産性は向上するが、後述の可逆熱容量差が0.15 J/g・Kを下回りやすくなり、結果として130℃シール強度が低下してしまうため好ましくない。

面配向度は0.032以上0.068以下であると好ましく、0.034以上0.066以下であるとより好ましい。すなわち、面配向度は、0.03~0.08、好ましくは0.032~0.068、より好ましくは0.034~0.066である。

[0020] [1-9] 可逆熱容量差

本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムは、ガラス転移温度前後の可逆熱容量差が0.15 J/g・K以上0.28 J/g・K以下であると好ましい。

可逆熱容量差が0.28 J/g・Kを上回ると、(延伸を経て)出来上がったフィルムを構成する分子が配向していないことを意味するため、面配向度が0.03を下回りやすくなり、生産性が悪化するため好ましくない。一方、可逆熱容量差が0.15 J/g・Kを下回ると、130℃シール強度が3 N/15 mmを下回りやすくなるため好ましくない。

可逆熱容量差は0.17 J/g・K以上0.26 J/g・K以下であるとより好ましく、0.18 J/g・K以上0.25 J/g・K以下であるとさらに好ましい。すなわち、可逆熱容量差は、好ましくは0.15~0.28 J/g・K、より好ましくは0.17~0.26 J/g・K、さらに好ましくは0.18~0.25 J/g・Kである。

[0021] [1-10] ガラス転移温度

本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムは、ガラス転移温度が50℃以上100℃以下であると好ましい。

ガラス転移温度が50℃未満であると、熱収縮性ラベルとしての耐熱性に劣るため、収縮仕上げ時にフィルムが形状維持できなくなる恐れがある。一方、ガラス転移温度が100℃を超えると長手方向の80℃10秒熱収縮率が25%を下回りやすくなるので好ましくない。

ガラス転移温度は55℃以上95℃以下であるとより好ましく、60℃以上90℃以下であるとさらに好ましい。すなわち、ガラス転移温度は、好ましくは50～100℃、より好ましくは55～95℃、さらに好ましくは60～90℃である。

[0022] [1-11] 厚み

本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムは、厚みが4μm以上100μm以下であると好ましい。

厚みが4μmを下回ると、130℃シール強度が3N/15mmを下回りやすくなるため好ましくない。一方、厚みが100μmを超えると、必要以上にケミカルコストが増加してしまうため好ましくない。

厚みは6μm以上98μm以下であるとより好ましく、8μm以上96μm以下であるとさらに好ましい。すなわち、厚みは、好ましくは4～100μm、より好ましくは6～98μm、さらに好ましくは8～96μmである。

[0023] [2] 熱収縮性ポリエステル系フィルムの製造方法

[2-1] ポリエステル原料

本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムに用いるポリエステル原料は、エチレンテレフタレートユニットを主たる構成成分とするものである。

「主たる」とは50モル%以上であることを意味し、エチレンテレフタレートユニットは、ポリエステルの構成ユニット100モル%中、50モル%以上が好ましく、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。

本発明のポリエステルを構成するテレフタル酸以外の他のジカルボン酸成分としては、イソフタル酸、オルトフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボ

ン酸等の芳香族ジカルボン酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、デカンジカルボン酸等の脂肪族ジカルボン酸、および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等を挙げることができる。これらの中でも、イソフタル酸やオルトフタル酸が好ましい。

脂肪族ジカルボン酸（例えば、アジピン酸、セバシン酸、デカンジカルボン酸等）をポリエステルに含有させる場合、含有率は3モル%未満（ジカルボン酸成分100モル%中）であることが好ましい。

また、3価以上の多価カルボン酸（例えば、トリメリット酸、ピロメリット酸およびこれらの無水物等）をポリエステルに含有させないことが好ましい。これらの多価カルボン酸を含有するポリエステルを使用して得た熱収縮性ポリエステル系フィルムでは、必要な収縮率を達成しにくくなる。

[0024] 本発明のポリエステルを構成するエチレングリコール以外の他のジオール成分としては、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等の脂環式ジオール、1,4-ブタンジオール、ジエチレングリコール、1,3-プロパンジオール、ヘキサジオール等の脂肪族ジオール、ビスフェノールA等の芳香族系ジオール等を挙げることができる。上記のうち、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、1,4-ブタンジオール、ジエチレングリコールが好ましい。

上記のテレフタル酸以外のジカルボン酸成分、および又はエチレングリコール以外のジオール成分を1モル%以上30モル%以下含有することが好ましい。上記構成成分のうち、イソフタル酸、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、1,4-ブタンジオール、及びジエチレングリコールのいずれか1種以上を含有することがより好ましい。

[0025] 上記の構成成分を有したポリエステル原料以外にも、本発明のフィルムにはポリエステルエラストマーを用いてもよい。ポリエステルエラストマーとしては、 ϵ -カプロラクトンと1,4-ブタンジオールの共重合体やポリテトラメチレングリコールなどが挙げられる。

さらに、上記のポリエステル原料以外にも、ペットボトルなどの使用済み

廃棄物を回収してリサイクルしたポリエステル原料を使用するのも、本発明の環境対応という趣旨からは好ましい形態である。例えば、ペットボトルをリサイクルしたポリエステル樹脂としては、市場や社会から回収された使用済みペットボトルを選別、粉碎、洗浄して表面の汚れ、異物を十分に取り除いた後に高温下に曝して、樹脂内部に留まっている汚染物質等を高度に洗浄した後に再度ペレット化する物理的再生法により得られたポリエステル樹脂（以下、メカニカルリサイクルポリエステル樹脂と称する場合がある）及び、使用済みの包装容器に含まれるポリエステル樹脂をモノマーレベルまで分解した後に汚染物質等の除去を行い、再度重合を行うことにより得られるポリエステル樹脂（以下、ケミカルリサイクルポリエステル樹脂と称する場合がある）が挙げられる。

本発明に好ましく用いることのできるリサイクル原料は、ポリエチレンテレフタレートを主体とする容器のリサイクル品を主体とするものであり、例えば、茶飲料、清涼飲料などの飲料用容器のリサイクル品が好ましく使用でき、適宜配向されていても良く、無色のものが好ましいが、若干の着色成分を含んでいても良い。

リサイクル原料の含有比率は、上記のテレフタル酸以外のジカルボン酸成分、および又はエチレングリコール以外のジオール成分が1モル%以上30モル%以下となる範囲の中で、5重量%以上100重量%以下であると好ましい。リサイクル原料が5重量%未満であると、フィルム製膜に用いる原料に含まれるリサイクル原料比率はごくわずかであるため、環境負荷低減への効果が小さい。リサイクル原料の含有比率は、6重量%以上であるとより好ましく、7重量%以上であるとさらに好ましい。一方、フィルム製膜に用いるリサイクル原料の上限は100重量%である。リサイクル原料の含有比率が高いほど環境負荷低減への効果が高くなるため好ましいが、フィルムに滑り性を発現させるための滑剤をマスターバッチとして用いたり、収縮率調整のためにリサイクル原料以外の原料を用いたりするのも好ましい形態のため、リサイクル原料の上限は95重量%であっても実用上は十分である。

[0026] 好ましく利用できるペットボトルを含む、市場や社会からリサイクルされた原料は、通常の重合法及び固相重合法で製造、成型されたポリエステルであり、好ましくはポリエチレンテレフタレートを主体とするものであり、他のポリエステル成分、共重合成分を含んでいても差し支えない。触媒としてアンチモン、ゲルマニウム、チタンなどの金属化合物、安定剤としてのリン化合物などを含んでいてもよい。通常ペットボトル用のポリエステルには触媒としてゲルマニウムが用いられることが多く、ペットボトル再生原料を使用してフィルム化すれば、フィルム中にゲルマニウムが1 ppm以上含まれるものとなる。しかしながら、あくまでも触媒の含有量であるので、通常高々100 ppm以下であり、普通は50 ppm以下である。

本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムを形成する樹脂の中には、必要に応じて各種の添加剤、例えば、ワックス類、酸化防止剤、帯電防止剤、結晶核剤、減粘剤、熱安定剤、着色用顔料、着色防止剤、紫外線吸収剤等を添加することができる。

[0027] 本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムを形成する樹脂の中には、フィルムの作業性（滑り性）を良好にする滑剤としての微粒子を添加することが好ましい。微粒子としては、任意のものを選択することができるが、例えば、無機系微粒子としては、シリカ、アルミナ、二酸化チタン、炭酸カルシウム、カオリン、硫酸バリウム等、有機系微粒子としては、例えば、アクリル系樹脂粒子、メラミン樹脂粒子、シリコーン樹脂粒子、架橋ポリスチレン粒子等を挙げることができる。

微粒子の平均粒径は、0.05～3.0 μm の範囲が好ましい。微粒子の平均粒径は、コールターカウンタにて測定した値である。粒子径が0.05 μm を下回ると、ハンドリングに必要な滑り性を満たせなくなるおそれがある。一方、粒子径が3.0 μm を超えると、粒子が凝集・粗大化しすぎてしまい、異物となり外観品質が極端に劣ってしまう懸念がある。粒子径は0.06 μm 以上2.99 μm 以下であるとより好ましく、0.07 μm 以上2.98 μm 以下であるとさらに好ましい。

[0028] 本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムを形成する樹脂の中に上記粒子を配合する方法としては、例えば、ポリエステル系樹脂を製造する任意の段階において添加することができるが、エステル化の段階、もしくはエステル交換反応終了後、重縮合反応開始前の段階でエチレングリコール等に分散させたスラリーとして添加し、重縮合反応を進めるのが好ましい。また、ベント付き混練押し機を用いてエチレングリコールまたは水等に分散させた粒子のスラリーとポリエステル系樹脂原料とをブレンドする方法、または混練押し機を用いて、乾燥させた粒子とポリエステル系樹脂原料とをブレンドする方法等によって行うのも好ましい。

上記ポリエステル原料中に上記微粒子を配合する方法は特に限定されず、例えば、ポリエステル系樹脂を製造する任意の段階で添加することができるが、エステル化の段階、もしくはエステル交換反応終了後、重縮合反応開始前の段階でエチレングリコール等に分散させたスラリーとして添加し、重縮合反応を進めるのが好ましい。また、ベント付き混練押し機を用いてエチレングリコールまたは水等に分散させた微粒子のスラリーとポリエステル系樹脂原料とをブレンドする方法；または混練押し機を用いて、乾燥させた微粒子とポリエステル系樹脂原料とをブレンドする方法等によって行っても良い。

[0029] [2-2] 熱収縮性ポリエステル系フィルムの製膜方法

本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムは、上記したポリエステル原料を押し機により溶融押し出しして未延伸フィルムを形成し、その未延伸フィルムを以下に示す所定の方法により、延伸することによって得ることができる。本発明において、上記の[1]熱収縮性ポリエステル系フィルムの特性を満たすことができれば延伸方式に制限はないが、縦延伸の後に横延伸を実施する逐次二軸延伸を例にとって記載する。なお、本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムは単層構成でもよいし、2層以上の多層構成でもよい。多層構成とする場合は、5層以下の構成とすることが好ましい。

[0030] [2-2-1] 押し条件

原料樹脂を溶融押し出しする際には、ポリエステル原料をホッパードライヤー、パドルドライヤー等の乾燥機、または真空乾燥機を用いて乾燥するのが好ましい。そのようにポリエステル原料を乾燥させた後、押出機を利用してポリエステル原料を溶融してフィルム状に押し出す。なお、原料を事前に乾燥しない場合は、押出機中でベントを経由して真空引きすることで水分を除去することもできる。

ポリエステル原料を押し出す際の溶融温度は、200℃以上300℃以下が好ましい。この温度が200℃を下回ると、押出圧力が極端に増加してフィルター変形などの不具合を起こすため好ましくない。一方、溶融温度が300℃を超えると、原料の熱分解が促進されてしまい、フィルムに異物が増加するなどの問題が起きやすくなる。

溶融温度は205℃以上295℃以下であるとより好ましく、210℃以上290℃以下であるとさらに好ましい。すなわち、溶融温度は、好ましくは200～300℃、より好ましくは205～295℃、さらに好ましくは210～290℃である。

なお、押し出しに際しては、Tダイ法、チューブラー法等、既存の任意の方法を採用することができる。

[0031] [2-2-2] 未延伸フィルムの作製条件

原料樹脂を溶融押し出した後、シート状の溶融樹脂を急冷することによって未延伸フィルムを得ることができる。溶融樹脂を急冷する方法としては、溶融樹脂を口金からチルロール上にキャストして急冷固化することにより実質的に未配向の樹脂シート（以下、未延伸フィルムと記載することがある）を得る方法を好適に採用することができる。

[0032] [2-2-3] 長手（縦）方向への延伸条件の制御

本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムの製造において、長手方向への延伸（以下、縦延伸と記載することがある）倍率を3倍以上6倍とするのが好ましい。縦延伸倍率が3倍未満であると、長手方向の80℃熱収縮率を25%以上とするのが困難となる。一方、縦延伸倍率が6倍を超えると、長手

方向の80℃熱収縮率差（収縮速度）が5%を下回りやすくなるため好ましくない。

縦延伸倍率は3.2倍以上5.8倍以下であるとより好ましく、3.4倍以上5.6倍以下であるとさらに好ましい。すなわち、縦延伸倍率は、好ましくは3～6倍、より好ましくは3.2～5.8倍、さらに好ましくは3.4～5.6倍である。

縦延伸時は、実質的に未配向のフィルムをT_g以上T_g+60℃以下まで予熱しておくのが好ましい。T_gを下回ると、縦延伸時に破断するなどのリスクが高くなるため好ましくない。一方、縦延伸時の温度がT_g+60℃を上回ると、ロールにフィルムが粘着するなどの問題が起きやすくなる。

縦延伸温度はT_g+5℃以上T_g+55℃以下であるとより好ましく、T_g+10℃以上T_g+50℃以下であるとさらに好ましい。すなわち、延伸温度は好ましくはT_g～T_g+60℃、より好ましくはT_g+5℃～T_g+55℃、さらに好ましくはT_g+10℃～T_g+50℃である。

また、縦延伸は一段延伸でも二段以上の多段延伸でも、どちらも用いることができる。

[0033] [2-2-4] 幅（横）方向への延伸条件の制御

フィルムの製膜において、幅方向への延伸（以下、横延伸と記載することがある）倍率を高めることで生産性を向上させることができるが、幅方向における熱収縮率の増加が懸念点となる。本発明者らは、横延伸ゾーンを前半と後半の2つに分け、延伸温度を前半よりも後半を高くすることにより、横延伸倍率を高めて生産性を向上させながらも、幅方向の熱収縮率を低減させて所定の範囲に収めることができることを見出した。

具体的には、延伸前半ゾーンはT_g+5℃以上T_g+25℃以下であると好ましく、延伸後半ゾーンはT_g+25℃を超えてT_g+50℃以下であると好ましい。

フィルムを横延伸する際、延伸前半よりも後半で延伸応力が增大する傾向にある。横延伸後半ゾーンの温度を上記のように高くすることによって、こ

の延伸応力の増大を抑制でき、ひいては幅方向への分子配向度を抑制する効果が発揮されると考えられる。横延伸前半ゾーンの温度が $T_g + 5^\circ\text{C}$ を下回る、横延伸後半ゾーンの温度が $T_g + 25^\circ\text{C}$ 以下であると、幅方向への配向度が高くなり、長手方向と幅方向の屈折率差が 0.01 を下回りやすくなるため好ましくない。一方、横延伸前半ゾーンの温度が $T_g + 25^\circ\text{C}$ を上回る、または横延伸後半ゾーンの温度が $T_g + 50^\circ\text{C}$ を超えると、フィルムが極端に加熱されることになり、 80°C または 90°C における長手方向の収縮率が所定の範囲を下回りやすくなるため好ましくない。

延伸前半ゾーンは $T_g + 7^\circ\text{C}$ 以上 $T_g + 23^\circ\text{C}$ 以下であるとより好ましく、 $T_g + 9^\circ\text{C}$ 以上 $T_g + 21^\circ\text{C}$ 以下であるとさらに好ましい。すなわち、延伸前半ゾーンは、好ましくは $T_g + 5^\circ\text{C} \sim T_g + 25^\circ\text{C}$ 、より好ましくは $T_g + 7^\circ\text{C} \sim T_g + 23^\circ\text{C}$ 、さらに好ましくは $T_g + 9^\circ\text{C} \sim T_g + 21^\circ\text{C}$ である。

また、延伸後半ゾーンは $T_g + 27^\circ\text{C}$ 以上 $T_g + 48^\circ\text{C}$ 以下であるとより好ましく、 $T_g + 29^\circ\text{C}$ 以上 $T_g + 46^\circ\text{C}$ 以下であるとさらに好ましい。すなわち、延伸後半ゾーンは、好ましくは $T_g + 25^\circ\text{C}$ 超 $\sim T_g + 50^\circ\text{C}$ 、より好ましくは $T_g + 27^\circ\text{C} \sim T_g + 48^\circ\text{C}$ 、さらに好ましくは $T_g + 29^\circ\text{C} \sim T_g + 46^\circ\text{C}$ である。

なお、横延伸に入る前には、あらかじめフィルムを $T_g^\circ\text{C}$ 以上 $T_g + 40^\circ\text{C}$ 以下に予熱しておくのが好ましい。

[0034] 横延伸前半ゾーンと後半ゾーンの長さはいずれも、横延伸全ゾーンに対して 30% 以上 70% 以下であると好ましい。前半もしくは後半ゾーンの長さが横延伸全ゾーンに対して 30% を下回ると、該当ゾーンにおけるフィルム実温度を設定温度まで到達させるのが困難となるため好ましくない。なお、前半もしくは後半どちらかのゾーン長が 30% を下回るのは、もう一方のゾーン長が 70% を上回るのと同義である。

前半もしくは後半ゾーンの長さは横延伸全ゾーンに対して 35% 以上 65% 以下であるとより好ましく、 40% 以上 60% 以下であるとさらに好まし

く、特に好ましくは50%（前半と後半の長さが同じ）である。すなわち、前半もしくは後半ゾーンの長さは横延伸全ゾーンに対して、好ましくは30%~70%、より好ましくは35%~65%、さらに好ましくは40%~60%である。

[0035] 横延伸倍率における前半と後半の積は、1.2倍以上2.4倍以下とするのが好ましい。横延伸倍率の積が1.2倍を下回ると、フィルムの生産性が極端に低下してしまうため好ましくない。一方、横延伸倍率の積が2.4倍を超えると、幅方向の80℃熱収縮率が18%を超えやすくなるため好ましくない。

横延伸前半の延伸倍率は、1.1倍以上1.8倍以下とするのが好ましい。横延伸前半の延伸倍率が1.1倍を下回ると、実質的にほとんど延伸していないこととなり、延伸ゾーンを分ける意義がなくなってしまう。一方、横延伸前半の延伸倍率が1.8倍を超えると、続く後半ゾーンにおける延伸応力が増大する傾向にあり、長手方向と幅方向の屈折率差が0.01を下回りやすくなるため好ましくない。

横延伸前半の延伸倍率は1.11倍以上1.79倍以下であるとより好ましく、1.12倍以上1.78倍以下であるとさらに好ましい。すなわち、横延伸前半の延伸倍率は、好ましくは1.1~1.8倍、より好ましくは1.11~1.79倍、さらに好ましくは1.12~1.78倍である。

横延伸後半ゾーンにおける延伸倍率は、1.1倍以上2.1倍以下であると好ましい。

横延伸後半の延伸倍率が1.1倍を下回る場合は、延伸前半ゾーンの説明で記載した通り、延伸ゾーンを分ける意義がなくなってしまう。横延伸後半の延伸倍率が2.1倍を上回ると、たとえこのゾーンの温度を $T_g + 25^\circ\text{C}$ を超えて $T_g + 50^\circ\text{C}$ 以下に設定したとしても、長手方向と幅方向の屈折率差が0.01を下回りやすくなるため好ましくない。

横延伸後半の延伸倍率は、1.11倍以上2.09倍以下であるとより好ましく、1.12倍以上2.08倍以下であるとさらに好ましい。すなわち

、横延伸後半の延伸倍率は、好ましくは1.1～2.1倍、より好ましくは1.11～2.09倍、さらに好ましくは1.12～2.08倍である。

[0036] 上記のように長手方向と幅方向へ逐次延伸した後の各倍率を掛け合わせた面積倍率は、5.5倍以上14倍以下であると好ましい。面積倍率を5.5倍以上とすることにより、フィルムの生産性を向上させることができる。一方、面積倍率が14倍を超えるように設定しようとする、長手方向や幅方向の延伸倍率を所定の範囲から超えてしまいやすくなり、収縮率などの諸物性に悪影響を与えやすくなるため好ましくない。

面積倍率は5.6倍以上13.9倍以下であるとより好ましく、5.7倍以上13.8倍以下であるとさらに好ましい。すなわち、面積倍率は、好ましくは5.5～14倍、より好ましくは5.6～13.9倍、さらに好ましくは5.7～13.8倍である。

[0037] [2-2-5] 熱処理

上記のようにして逐次二軸延伸したフィルムは、必要に応じて、テンター内で幅方向の両端際をクリップで把持した状態で熱処理しても良い。ここでの熱処理とは、60℃以上120℃以下の温度で1秒以上9秒以下の時間をもって熱処理することを意味する。このような熱処理により、熱収縮率を調整できるため、好ましく用いられる。熱処理温度が60℃よりも低いと、熱処理による上記効果が有効に発揮されない。一方、熱処理温度が120℃よりも高いと、長手方向における熱収縮率が所定の範囲を下回りやすくなるため好ましくない。

熱処理時間は長いほど効果を発揮し易くなるが、あまり長いと設備が巨大化するので、1秒以上10秒以下に制御することが好ましい。より好ましくは2秒以上9秒以下、さらに好ましくは3秒以上8秒以下である。

また、熱処理工程において、幅方向の熱収縮率を調整する目的で、テンター内の把持用クリップ間の距離を縮めることによる幅方向へのリラックスを実施することもできる。ただし、本発明は生産性の向上が重要なポイントであるため、リラックス率は0%以上10%以下であると好ましい。リラック

ス率0%とは、リラックスしないことを意味する。

[0038] [2-2-6] 表面処理

本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムには、いずれか一方の表層、または両方の表層に表面処理が施されていてもよい。表面処理としては、コロナ処理、プラズマ処理、火炎処理、サンドブラスト処理、コーティングなどが挙げられる。これらの表面処理の目的としては、接着性改善、帯電特性の改善などが挙げられ、本発明の要旨を逸脱しない範囲において適用することができる。また、表面処理を実施するタイミングとしては、フィルム製膜中、もしくは製膜し終わった後いずれであってもよく、任意に選択することができる。

[0039] [3] ラベル

本発明のラベルは、本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムが少なくとも一部に使用されたものであり、本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムが自身同士からなるのはもちろん、他のフィルムと接着されてあってもよい。ラベルの長さ（周長）や接着部分の個数は任意であってよい。

本発明のラベルを構成する他のフィルムとしては、従来公知のフィルムを任意の長さで用いることができる。フィルムの素材も任意であってよく、例えばポリエステル系、ポリオレフィン系、ポリアミド系などが挙げられる。

本発明のラベルを成すために必要な接着の方法としては、溶剤によるセンターシール、ヒートシール、超音波シール、ホットグルー（ホットメルト）またはコールドグルーを用いた方法などが挙げられ、これらの中でも溶剤によるセンターシール、ヒートシールまたは超音波シールが好ましい。溶剤を用いたセンターシールの場合、溶剤種は1, 3-ジオキソラン、テトラヒドロフラン等を用いることができるが、これに限定されるものではない。ヒートシール強度は、ヒートシールバー（フィルムと接する面）の温度、圧力、シール時間によって変化し、これら条件の組み合わせによって決まる。例えば、仮にヒートシール温度を高くしても、シール時間が短くなれば、実際にフィルムにかかる温度は低くなる。

一例として、ヒートシール温度は100℃以上180℃以下であると好ましく、110℃以上170℃以下であるとより好ましく、120℃以上160℃以上であるとさらに好ましい。

ヒートシール圧力は、0.05MPa以上0.6MPa以下であると好ましく、0.1MPa以上0.55MPa以下であるとより好ましく、0.15MPa以上0.5MPa以下であるとさらに好ましい。

圧力が0.05MPaを下回ると、シールバーがフィルムに十分な熱を伝えにくくなる。

[0040] ヒートシール時間は0.1秒以上3秒以下であると好ましく、0.2秒以上2.9秒以下であるとより好ましく、0.3秒以上2.8秒以下であるとさらに好ましい。

本発明のラベルの包装対象物に限定はなく、例えば四角や丸といった形状のプラスチック容器、ペットボトルなどが挙げられる。

[0041] 本願は、2023年7月6日に出願された日本国特許出願第2023-111489号に基づく優先権を主張するものである。2023年7月6日に出願された日本国特許出願第2023-111489号の明細書の全内容が、本願に参考のため援用される。

実施例

[0042] 次に、実施例および比較例を用いて本発明を具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例の態様に何ら限定されるものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で適宜変更することが可能である。

[0043] <熱収縮性ポリエステル系フィルムの評価方法>

[厚み]

マイクロメーター（ファインプリューフ社製ミリトロン1254D）を用いて、5点を測定し、その平均値を求めた。

[0044] [80℃3秒熱収縮率]

熱収縮性フィルムを10cm×10cmの正方形に裁断し、80±0.5℃の温水中に無荷重状態で3秒間浸漬して熱収縮させた後、25℃±0.5

℃の水中に10秒間浸漬し、水中から引き出してフィルムの縦および横方向の寸法を測定し、下記式1にしたがって、それぞれ熱収縮率を求めた。

$$\text{熱収縮率} = \{ (\text{収縮前の長さ} - \text{収縮後の長さ}) / \text{収縮前の長さ} \} \times 100 \text{ (\%)} \quad \text{式1}$$

[0045] [80℃10秒熱収縮率]

熱収縮性フィルムを10cm×10cmの正方形に裁断し、80±0.5℃の温水中に無荷重状態で10秒間浸漬して熱収縮させた後、25℃±0.5℃の水中に10秒間浸漬し、水中から引き出してフィルムの縦および横方向の寸法を測定し、上式1にしたがって、それぞれ熱収縮率を求めた。

[0046] [80℃10秒と3秒の熱収縮率差]

上記の[80℃3秒熱収縮率]と[80℃10秒熱収縮率]で求めた長手方向の収縮率を用いて、下記式2より10秒と3秒の熱収縮率差を求めた。

$$\text{熱収縮率の差} = 80\text{℃}10\text{秒熱収縮率} - 80\text{℃}3\text{秒熱収縮率} \text{ (\%)} \quad \text{式2}$$

[0047] [90℃10秒熱収縮率]

熱収縮性フィルムを10cm×10cmの正方形に裁断し、90±0.5℃の温水中に無荷重状態で10秒間浸漬して熱収縮させた後、25℃±0.5℃の水中に10秒間浸漬し、水中から引き出してフィルムの縦および横方向の寸法を測定し、上式1にしたがって、それぞれ熱収縮率を求めた。

[0048] [130℃シール強度]

JIS Z1707に準拠して、ポリエステル系フィルム同士を130℃、2秒でシールしたときのシール強度を測定した。

具体的には、フィルムの長手方向における長さを100mm、幅方向における長さを15mmとなるように切り出したサンプルを用意し、シール線が幅方向と平行になるようにヒートシーラーにて接着した。ヒートシール強度は、万能試験機5965 (Instron社製)を用いてチャック間距離50mm、引張速度200mm/分で測定し、シール強度を15mmあたりの強度(N/15mm)で求めた。なお、フィルムサイズの制限によってサンプルを上記のサイズで切り出すことができないときは、それ以下の長さ(例

例えば長手方向20mm、幅方向10mmなど)としてもよい。長手方向のサイズが足りない場合、片側のチャックに少なくともサンプルをつかむ長さを5mm以上設ければチャック間距離を50mm以下(例えば、サンプル長が20mmの場合、チャック間距離10mm)としてよい。また、幅方向のサイズが15mmに満たない場合、例えば幅方向に5mm切り出してシール強度を測定し、幅15mmあたりの強度に換算(幅方向5mmの場合は3倍)すればよい。また、サンプルの長手方向と幅方向が不明な場合、シール強度を測定する方向は任意であってもよい。

[0049] [屈折率]

JIS K7105に準拠して屈折率を測定した。フィルムを幅2cm、長さ3cmとなるように切り出したものをサンプルとした。このとき、サンプルの長手方向がフィルムの長さ方向と平行になるようにして切り出したサンプルを準備した。このサンプルについて、アタゴ光学社製アッペ屈折計4Tを用いて、フィルム長手方向、幅方向、厚み方向の屈折率をそれぞれ測定した。測定に使用した溶剤はジヨードメタンであり、測定条件は23℃60RH%下である。測定数はn=3とした。

[0050] [可逆熱容量 (ΔC_p)]

サンプルとなるフィルムをTA Instruments社製T-zeroパンまたはアルミニウムパン(平皿形状)内に 5.0 ± 0.2 mgで秤量した。なお、サンプルをパン内に封入する際、パン底面との密着性が良くなるよう、フィルムを重ねてパンチで円形に打ち抜いたもの(直径4.5mm)を用いた。「パン底面との密着性が良い」とは、パン内にサンプルを封入するときパン内でフィルムサンプルに折れ曲がりがなく、蓋でしっかりと押さえて重ねたフィルム間に空間がない状態である。なお、打ち抜き前のフィルムにはシワが入っていても構わないが、サンプル打ち抜き時にシワを伸ばしておくのが好ましい。また、打ち抜きサンプル(パンチ)の形状やサイズは上記の限りでなく、サンプルの折れ曲がりがなくパン底面に収まればよい。

作製したサンプルは、温度変調示差走査熱量計(DSC)「DSC250

」(TA Instruments社製)を用いて、MDSC(登録商標)ヒートオンリーモードで、平均昇温速度 $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、変調周期40秒で測定し、リバーシブヒートフローを得た。

測定で得られたリバーシブヒートフローにおいて、ベースラインから階段状に変化したシグナルより ΔC_p を求めた。具体的には、ベースラインから階段状に変化した2つの変曲点において、各々のヒートフローのベースラインの延長線を引き、各変曲点(T_g)における接線との交点を求め、この交点間における横軸の値の差を ΔC_p とした。

[0051] [ガラス転移温度(T_g)]

サンプルとなるフィルムをTA Instruments社製T-zeroパンまたはアルミニウムパン(平皿形状)内に $5.0 \pm 0.2 \text{ mg}$ で秤量し、 300°C に加熱したホットプレート上で30秒間加熱してサンプルを溶融させた。その後、ホットプレート上からサンプルをピンセットで取り出し、すぐに液体窒素の中に1分間浸漬させて溶融急冷サンプルを作製した。

なお、サンプルをパン内に封入する際、パン底面との密着性が良くなるよう、フィルムを重ねてパンチで円形に打ち抜いたもの(直径 4.5 mm)を用いた。「パン底面との密着性が良い」とは、パン内にサンプルを封入するときにパン内でフィルムサンプルに折れ曲がりがなく、蓋でしっかりと押さえて重ねたフィルム間に空間がない状態である。なお、打ち抜き前のフィルムにはシワが入っていても構わないが、サンプル打ち抜き時にシワを伸ばしておくのが好ましい。また、打ち抜きサンプル(パンチ)の形状やサイズは上記の限りでなく、サンプルの折れ曲がりがなくパン底面に収まればよい。

作製した溶融急冷サンプルは、温度変調示差走査熱量計(DSC)「DSC 250」(TA Instruments社製)を用いて、MDSC(登録商標)ヒートオンリーモードで、平均昇温速度 $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、変調周期40秒で測定し、リバーシブヒートフローを得た。

測定で得られたリバーシブヒートフローにおいて、ベースラインから階段状に変化したシグナルとして現れる T_g を求めた。具体的には、 T_g より低温

側・高温側において、各々のヒートフローのベースラインの延長線を引き、変曲点（T_g）における接線との交点を求め、この交点における横軸の値を読み取り、低温側と高温側の平均値をT_gとした。

[0052] [収縮仕上がり性]

長手方向が240mm、幅方向が50mmのフィルムを2枚用意し、これらのフィルムに間隔10mm×10mmの碁盤目状の線を入れた。図1に示すように、椀状の蓋付き麺容器（底部直径110mm、上部蓋部の直径180mm、底部から蓋部までの高さ80mm）に対して、容器の胴部と蓋部をこの2枚のフィルムで留めるように、容器上下それぞれにフィルムを設置し、フィルム端同士（2箇所）を130℃/0.2MPa/2秒でヒートシールした。このことで、ヒートシールして環状になったフィルムを容器にかぶせた状態となる。このとき、フィルムの収縮方向（長手方向）が環状フィルムの周方向になるようにし、麺容器の長辺同士を環状フィルムで留めるように位置し、環状フィルムの幅方向中点と容器長辺の中点が一致するようにした。また、容器に対する環状フィルムのたるみ量は25%とした。この麺容器と環状フィルムを熱風シュリンクトンネル（日本テクノロジーソリューション製TORNAD 2500）を用いて、設定温度150℃の熱風で10秒間加熱して収縮させ、収縮仕上がり性を評価した。

[0053] <シワ>

熱収縮させたフィルムに入ったシワを目視で数え、以下の基準に従って判定した。

○：シワが5個以下

×：シワが6個以上

[0054] <収縮不足>

容器に装着したラベルを手で触わり、容器とラベルの密着状態を下記の基準に従って判定した。

○：ラベルの浮きなし（ボトルに密着している）

×：ラベルの浮きあり（ボトルに密着していない）

[0055] <ゆがみ>

熱収縮前のフィルムに入れてあった碁盤目状の線が、収縮後にどの程度ゆがんだのかを計測した。具体的には、碁盤目を構成する線が直線から逸脱した長さを定規で測り、以下の基準に従って判定した。

○：ゆがみ量 2 mm 以下

×：ゆがみ量 2 mm 超え

[0056] <ポリエステル原料の準備・調製>

[ポリエステル原料 A]

ポリエステル原料 A として、メカニカルリサイクルしたポリエステル原料を以下の手順で準備した。

飲料用ペットボトルから残りの飲料などの異物を洗い流した後、粉碎してフレークを得た。得られたフレークをフレーク濃度 10 重量%、85℃、30 分の条件で 3.5 重量%の水酸化ナトリウム溶液存在下で攪拌して洗浄した。アルカリ洗浄後、フレークを取り出し、フレーク濃度 10 重量%、25℃、20 分の条件で蒸留水を用いて攪拌下で洗浄した。

この水洗は、蒸留水を交換してさらに 2 回繰り返した。水洗後にフレークを乾燥し、押出機での溶融を経て、順次目開きサイズの細かなものにフィルターを変えて 2 回更に細かな異物を濾別し、3 回目に 50 μm の最も小さな目開きサイズのフィルターで濾別して、固有粘度 0.75 dl/g、イソフタル酸含有率 2 モル%のポリエステル原料 A を得た。

[0057] [ポリエステル原料 B]

攪拌機、温度計および部分環流式冷却器を備えたステンレススチール製オートクレーブに、ジカルボン酸成分としてジメチルテレフタレート (DMT) 100 モル%と、多価アルコール成分としてエチレングリコール (EG) 100 モル%とを、エチレングリコールがモル比でジメチルテレフタレートの 2.2 倍になるように仕込み、エステル交換触媒として酢酸亜鉛を 0.05 モル% (酸成分に対して)、重縮合触媒として三酸化アンチモン 0.225 モル% (酸成分に対して) を添加し、生成するメタノールを系外へ留去し

ながらエステル交換反応を行った。その後、 280°C で 26.7 Pa の減圧条件のもとで重縮合反応を行ない、固有粘度 0.72 dl/g のポリエステル原料Bを得た。組成を表1に示す。

[0058] [ポリエステル原料C、D、G～Iの合成]

ポリエステル原料Bと同様の方法により、表1に示す組成のポリエステル原料C、D、G～Iを得た。なお、ポリエステル原料Cには、滑剤としてシリカ（富士シリシア社製サイリシア266；平均粒径 $1.5\mu\text{m}$ ）を 10000 ppm となるよう添加した。

[0059] [ポリエステル原料E]

ポリエステル原料Eとして、ケミカルリサイクルしたポリエステル原料を以下の手順で準備した。

回収されたポリエステル製品からポリエステル以外の素材からなる付属品を除去して回収ペールを得た。この回収ペールを湿式粉砕機に投入し、還元剤としてヒドロサルファイト $1.0\text{ wt}\%$ 、二酸化チオ尿素 $0.3\text{ wt}\%$ の濃度を含有する還元剤水溶液（ 100°C ）に60分間浸漬することにより、還元洗浄による脱墨処理を行った。その後、細かく裁断した後、溶融押出機に供給し、 $260\sim 270^{\circ}\text{C}$ で溶融し、スクリーンチェンジャーを通して不要な残存物を取り除き、押出機の口金からポリマーを吐出し、ストランド状のポリマーをウォーターシュートに流してペレタイザーによりペレット状とした。第1の回分式反応装置に、この回収ペレット $13\text{ wt}\%$ 、ポリエステル樹脂 $61\text{ wt}\%$ 、エチレングリコール（EG） $25.93\text{ wt}\%$ 、水酸化テトラエチルアンモニウム（EAH） $0.07\text{ wt}\%$ を仕込み、原料仕込みと同時に昇温を開始して、常圧下に解重合反応を行った。

この解重合反応により生成したポリエステル低重合体を第2の回分式反応装置に移液し、 290°C 、減圧下（ 1 mmHg 以下）で重縮合反応を行い、ケミカルリサイクルしたポリエステル原料Eを得た。組成を表1に示す。

[0060] [ポリエステル原料F]

ポリエステル原料Eと同様の方法により、表1に示す組成のケミカルリサ

イクルされたポリエステル原料Fを得た。

なお、表1中、TPAはテレフタル酸、IPAはイソフタル酸、EGはエチレングリコール、NPGはネオペンチルグリコール、CHDMは1,4-シクロヘキサジメタノール、DEGはジエチレングリコール（重合時の副生成物を含む場合がある）、BDは1,4-ブタンジオールである。

各ポリエステルの固有粘度は、それぞれ、A：0.75 dl/g、B：0.72 dl/g、C：0.72 dl/g、D：0.75 dl/g、E：0.75 dl/g、F：0.75 dl/g、G：0.75 dl/g、H：0.78 dl/g、I：1.20 dl/gであった。なお、各ポリエステルは、適宜チップ状にした。

[0061] [表1]

ポリエステル原料	ポリエステルの原料組成（モル%）							滑剤添加量（ppm）
	酸成分		多価アルコール成分					
	TPA	IPA	EG	NPG	CHDM	DEG	BD	
A	98	2	99	—	—	1	—	—
B	100	—	99	—	—	2	—	—
C	100	—	99	—	—	1	—	10000
D	100	—	68	30	—	2	—	—
E	100	—	68	—	30	2	—	—
F	100	—	69	22	—	9	—	—
G	100	—	58	—	30	12	—	—
H	82	18	100	—	—	—	—	—
I	100	—	—	—	—	—	100	—

[0062] （実施例1）

ポリエステルCとポリエステルFを質量比5：95で混合して押し出し機内で270℃まで昇温して溶融させた。溶融樹脂はTダイより吐出し、表面温度25℃に設定したチルロール上で冷却しながら引き取って未延伸フィルムを得た。

得られた未延伸フィルムを複数のロール群を連続的に配置した縦延伸機へ導き、予熱ロールでフィルム温度が105℃になるまで予備加熱した後、表面温度105℃に設定された低速回転ロールと、表面温度30℃に設定された高速回転ロールとの間で、回転速度差を利用して、縦方向に4.8倍延伸

した。

縦延伸後のフィルムを横延伸機（テンター）に導き、フィルム両端部をクリップで把持した状態で、フィルム温度が95℃になるまで予熱した。その後、延伸前半ゾーンでは80℃で幅方向に、延伸後半ゾーンでは105℃で1.4倍になるように延伸し、前半と後半合わせて1.8倍となるように横延伸した。なお、各延伸ゾーンの長さは、全ゾーンに対して50%となるように設定した。延伸後には、クリップ間隔を一定にして95℃で5秒間の熱処理を行った。次いでフィルムの両縁部を裁断除去しつつ約30μmの主収縮方向を長手方向とした二軸延伸フィルムをロール状に巻き取った。得られたフィルムの特性を上記の方法により評価した。製膜条件および評価結果を表2に示す。

[0063]（実施例2～7）

各種条件を変更した以外は実施例1と同様の方法で製膜し、厚み13μmまたは30μmの二軸延伸フィルムをロール状に巻き取った。得られたフィルムの特性を上記の方法により評価した。製膜条件および評価結果を表2に示す。

[0064]（比較例1）

ポリエステルBとポリエステルCとポリエステルDとポリエステルIを質量比10：5：60：25で混合して押し出し機内で275℃まで昇温して溶融させた。溶融樹脂はTダイより吐出し、表面温度25℃に設定したチルロール上で冷却しながら引き取って未延伸フィルムを得た。

得られた未延伸フィルムを複数のロール群を連続的に配置した縦延伸機へ導き、予熱ロールでフィルム温度が95℃になるまで予備加熱した後、表面温度95℃に設定された低速回転ロールと、表面温度30℃に設定された高速回転ロールとの間で、回転速度差を利用して、縦方向に2倍延伸した。

次いでフィルムの両縁部を裁断除去しつつ約12μmの主収縮方向を長手方向とした一軸延伸フィルムをロール状に巻き取った。得られたフィルムの特性を上記の方法により評価した。製膜条件および評価結果を表2に示す。

[0065] (比較例2～4)

縦延伸温度と縦延伸倍率を変更した以外は、比較例1と同様にして一軸延伸フィルムロールを得た。製造条件および評価結果を表2に示す。

[0066] (比較例5～7)

各種条件を変更した以外は実施例1と同様の方法で製膜し、厚み30 μ mの二軸延伸フィルムをロール状に巻き取った。得られたフィルムの特性を上記の方法により評価した。製膜条件および評価結果を表2に示す。

[0067] [表2A]

			実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7
原料配合比率	ポリエステルA	wt%	0	10	0	10	5	10	10
	ポリエステルB	wt%	0	0	10	0	0	0	0
	ポリエステルC	wt%	5	5	5	5	5	5	5
	ポリエステルD	wt%	0	0	60	0	0	0	0
	ポリエステルE	wt%	0	0	0	35	0	0	0
	ポリエステルF	wt%	95	0	0	0	90	0	0
	ポリエステルG	wt%	0	85	0	0	0	85	85
	ポリエステルH	wt%	0	0	0	50	0	0	0
	ポリエステルI	wt%	0	0	25	0	0	0	0
リサイクル原料配合比率	wt%	95	10	0	45	95	10	10	
モノマー組成	TPA	mol%	100.0	99.8	100.0	90.8	99.9	99.8	99.8
	IPA	mol%	0.0	0.2	0.0	9.2	0.1	0.2	0.2
	EG	mol%	70.5	64.2	55.7	88.7	72.0	64.2	64.2
	NPG	mol%	20.9	0.0	18.0	0.0	19.8	0.0	0.0
	CHDM	mol%	0.0	25.5	0.0	10.5	0.0	25.5	25.5
	DEG	mol%	8.6	10.4	1.4	0.9	8.2	10.4	10.4
	BD	mol%	0.0	0.0	25.0	0.0	0.0	0.0	0.0
ガラス転移点	°C	67	65	65	74	68	65	65	
延伸方式	—	縦-横	縦-横	縦-横	縦-横	縦-横	縦-横	縦-横	
縦延伸	延伸温度	°C	105	102	100	105	100	102	102
	延伸倍率	—	4.8	5.2	5.0	5.4	4.4	5.2	5.2
横延伸	予熱温度	°C	95	95	95	105	95	95	100
	延伸前半温度	°C	80	80	87	95	85	80	85
	延伸後半温度	°C	105	100	95	110	100	105	105
	延伸前半倍率	—	1.3	1.2	1.1	1.4	1.1	1.1	1.4
	延伸後半倍率	—	1.4	1.2	1.1	1.4	1.2	1.4	1.2
	延伸倍率の積	—	1.8	1.4	1.2	2.0	1.3	1.5	1.7
延伸面積倍率	—	8.6	7.3	6.0	10.8	5.7	8.0	8.7	
熱処理	温度	°C	95	95	90	95	85	95	95

[0068]

[表2B]

			実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7
厚み		μm	30	13	30	30	30	30	30
80°C温湯熱収縮率 3秒浸漬後	長手方向	%	22.3	31.5	37.4	45.6	24.4	30.2	29.8
	幅方向	%	6.0	4.5	1.4	13.2	4.1	6.8	7.8
80°C温湯熱収縮率 10秒浸漬後	長手方向	%	35.8	41.3	42.7	60.3	32.6	40.6	39.1
	幅方向	%	9.3	8.6	3.5	15.6	5.7	13.3	14.6
80°C温湯熱収縮率 10秒-3秒		%	13.5	9.8	5.3	14.7	8.2	10.4	9.3
90°C温湯熱収縮率 10秒浸漬後	長手方向	%	51.8	55.8	58.7	68.6	46.3	53.4	52.6
	幅方向	%	18.5	13.2	9.1	19.5	10.2	15.7	17.6
130°Cシール強度 (2秒シール)		N/15mm	7.5	5.2	11.4	3.4	8.5	7.7	6.3
屈折率	長手方向	—	1.5992	1.6035	1.6017	1.6089	1.5956	1.6022	1.6003
	幅方向	—	1.5700	1.5670	1.5635	1.5877	1.5645	1.5781	1.5803
	長手方向-幅方向	—	0.0292	0.0365	0.0382	0.0212	0.0311	0.0241	0.0200
	面配向度	—	0.0526	0.0395	0.0328	0.0639	0.0319	0.0470	0.0515
可逆熱容量差		J/g·K	0.21	0.22	0.23	0.17	0.20	0.19	0.18
仕上がり性	シワ	—	○	○	○	○	○	○	○
	収縮不足	—	○	○	○	○	○	○	○
	ゆがみ	—	○	○	○	○	○	○	○

[0069]

[表2C]

			比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7
原料配合比率	ポリエステルA	wt%	0	0	0	0	0	0	0
	ポリエステルB	wt%	10	10	10	10	8	0	8
	ポリエステルC	wt%	5	5	5	5	5	5	5
	ポリエステルD	wt%	60	60	60	60	0	0	0
	ポリエステルE	wt%	0	0	0	0	55	0	55
	ポリエステルF	wt%	0	0	0	0	0	95	0
	ポリエステルG	wt%	0	0	0	0	32	0	32
	ポリエステルH	wt%	0	0	0	0	0	0	0
	ポリエステルI	wt%	25	25	25	25	0	0	0
リサイクル原料配合比率		wt%	0	0	0	0	55	95	55
モノマー組成	TPA	mol%	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
	IPA	mol%	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	EG	mol%	55.7	55.7	55.7	55.7	68.8	70.5	68.8
	NPG	mol%	18.0	18.0	18.0	18.0	0.0	20.9	0.0
	CHDM	mol%	0.0	0.0	0.0	0.0	26.1	0.0	26.1
	DEG	mol%	1.4	1.4	1.4	1.4	5.1	8.6	5.1
	BD	mol%	25.0	25.0	25.0	25.0	0.0	0.0	0.0
ガラス転移点		°C	65	65	65	65	70	67	70
延伸方式		—	縦のみ	縦のみ	縦のみ	縦のみ	縦-横	縦-横	縦-横
縦延伸	延伸温度	°C	95	100	100	105	90	95	90
	延伸倍率	—	2.0	3.0	4.0	5.0	4.2	4.8	4.2
横延伸	予熱温度	°C	—	—	—	—	80	110	80
	延伸前半温度	°C	—	—	—	—	78	90	78
	延伸後半温度	°C	—	—	—	—	78	110	78
	延伸前半倍率	—	—	—	—	—	1.05	1.7	1.05
	延伸後半倍率	—	—	—	—	—	1.05	1.8	1.05
	延伸倍率の積	—	1.0	1.0	1.0	1.0	1.1	3.0	1.1
延伸面積倍率		—	2.0	3.0	4.0	5.0	4.5	14.4	4.5
熱処理	温度	°C	95	95	95	95	85	90	130

[0070]

[表2D]

			比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7
厚み		μm	12	12	12	12	30	30	30
80°C温湯熱収縮率 3秒浸漬後	長手方向	%	11.4	46.1	60.6	68.1	46.5	21.9	3.4
	幅方向	%	-0.6	-2.4	-3.7	-5.6	0.2	23.5	-0.4
80°C温湯熱収縮率 10秒浸漬後	長手方向	%	20.6	49.4	64.3	70.5	51.3	37.3	6.5
	幅方向	%	-0.4	-2.6	-3.4	-5.4	1.3	42.5	-0.2
80°C温湯熱収縮率 10秒-3秒	長手方向	%	9.2	3.3	3.7	2.4	4.8	15.4	3.1
90°C温湯熱収縮率 10秒浸漬後	長手方向	%	30.3	67.4	70.7	71.4	64.1	51.4	9.6
	幅方向	%	-1.1	-2.8	-3.2	-5.8	3.5	55.7	-0.2
130°Cシール強度 (2秒シール)		N/15mm	5.3	6.7	8.3	5.5	19.1	1.9	0.8
屈折率	長手方向	-	1.5753	1.5989	1.6350	1.6385	1.5920	1.5934	1.6032
	幅方向	-	1.5559	1.5533	1.5510	1.5490	1.5507	1.6082	1.5511
	長手方向-幅方向	-	0.0194	0.0456	0.0840	0.0895	0.0413	-0.0148	0.0521
	面配向度	-	0.0169	0.0375	0.0680	0.0758	0.0354	0.0732	0.0372
可逆熱容量差		J/g·K	0.31	0.27	0.25	0.23	0.23	0.14	0.10
仕上がり性	シワ	-	×	×	×	×	○	-	×
	収縮不足	-	×	○	○	○	○	-	×
	ゆがみ	-	×	×	×	×	×	-	×

[0071] 本発明の実施例のポリエステル系熱収縮性フィルムは、いずれも所定の特性を満足し、生産性と収縮仕上がり性に優れたものとなった。

一方、比較例1は生産性に劣るだけでなく、必要な熱収縮性が足りないため、熱収縮性フィルムとしては不適となった。

比較例2～4は縦方向への一軸延伸であるため、生産性が劣るばかりでなく、長手方向における80°C10秒と3秒の熱収縮率差が低いため、収縮仕上がり性に劣るフィルムとなった。

[0072] 比較例5は、縦-横の逐次二軸延伸ではあるものの、長手方向と幅方向の屈折率差が所定の範囲を上回ったため、比較例2～4と同じく収縮仕上がり性に劣るフィルムとなった。

比較例6は、130°Cシール強度が低いため、収縮仕上がり性を評価するための環状ラベルを作製することができなかった。

比較例7は必要な熱収縮性が足りないため、熱収縮性フィルムとしては不適となった。

産業上の利用可能性

[0073] 本発明により、高い生産性を有しながらも収縮仕上がり性に優れた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。

請求の範囲

- [請求項1] エチレンテレフタレートを主たる構成成分とし、フィルムの長手方向が主収縮方向であり、以下(1)~(5)を満たすことを特徴とする熱収縮性ポリエステル系フィルム。
- (1) フィルムの長手方向における80℃温湯に10秒浸漬させたときの収縮率が20以上70%以下
- (2) フィルムの長手方向における80℃温湯に10秒浸漬させたときの収縮率と3秒浸漬させたときの収縮率の差が5%以上15%以下
- (3) フィルム同士を130℃でヒートシールしたときのシール強度が3N/15mm以上20N/15mm以下
- (4) フィルムの面配向度が0.03以上0.08以下 (5) フィルムの長手方向と幅方向の屈折率差が0.01以上0.04未満
- [請求項2] フィルムを80℃温湯に10秒浸漬させたときの幅方向における収縮率が-2%以上18%以下であることを特徴とする請求項1に記載の熱収縮性ポリエステル系熱収縮フィルム。
- [請求項3] フィルムを90℃温湯に10秒浸漬させたときの長手方向における収縮率が40%以上75%以下であることを特徴とする請求項1に記載の熱収縮性ポリエステル系フィルム。
- [請求項4] フィルムの可逆熱容量差 ΔC_p が0.15 J/g·K以上0.28 J/g·K以下であることを特徴とする請求項1に記載の熱収縮性ポリエステル系フィルム。
- [請求項5] フィルムを構成するポリエステルの成分において、イソフタル酸、ネオペンチルグリコール、1,4-シクロヘキサジメタノール、1,4-ブタンジオール、及びジエチレングリコールからなる群より選択される1種以上のモノマー成分を1モル%以上30モル%以下含有していることを特徴とする請求項1に記載の熱収縮性ポリエステル系フィルム。
- [請求項6] フィルムを構成する原料として、メカニカルリサイクルおよび/ま

たはケミカルリサイクルされたポリエステル原料を含有することを特徴とする請求項1に記載の熱収縮性ポリエステル系フィルム。

[請求項7] フィルムを90℃温湯に10秒浸漬させたときの幅方向における収縮率が-4%以上20%以下であることを特徴とする請求項1に記載の熱収縮性ポリエステル系フィルム。

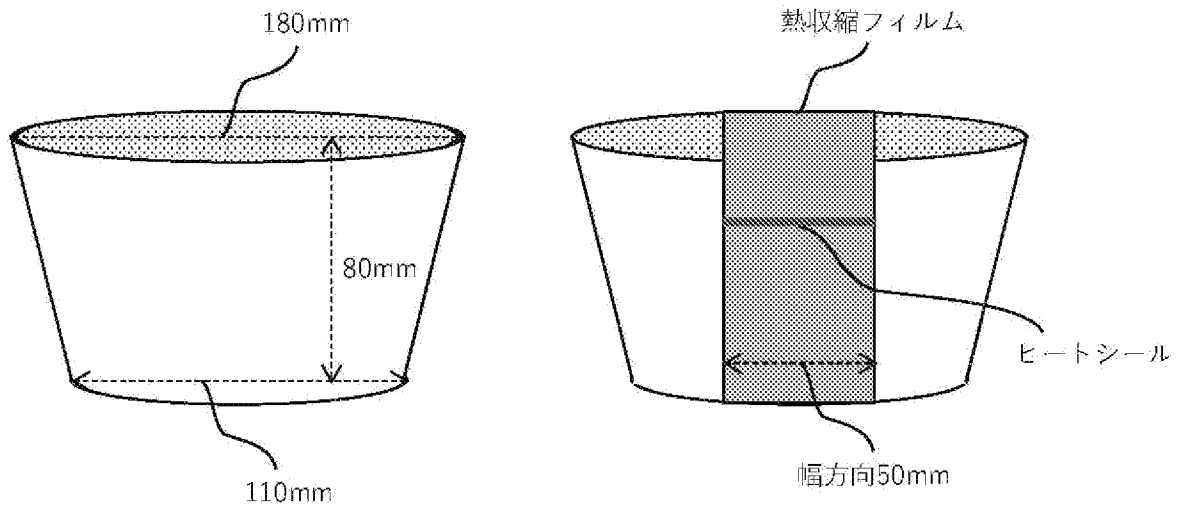
[請求項8] ガラス転移温度が50～100℃である請求項1に記載の熱収縮性ポリエステル系フィルム。

[請求項9] 請求項1～8に記載の熱収縮性ポリエステル系フィルムを少なくとも一部分に用いていることを特徴とする熱収縮性ラベル。

[請求項10] 請求項1～8に記載の熱収縮性ポリエステル系フィルムを用いていることを特徴とする包装体。

[請求項11] 請求項9に記載のラベルを用いていることを特徴とする包装体。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/023268

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>C08J 5/18</i> (2006.01)i; <i>B29C 61/02</i> (2006.01)i; <i>B29C 61/06</i> (2006.01)i; <i>B65D 65/02</i> (2006.01)i; <i>B29K 67/00</i> (2006.01)n FI: C08J5/18 CFD; B29C61/02; B29C61/06; B65D65/02 E; B29K67/00		
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) C08J5/18; B29C61/02; B29C61/06; B65D65/02; B29K67/00		
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 1971-2024 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2008-179122 A (TOYO BOSEKI KABUSHIKI KAISHA) 07 August 2008 (2008-08-07) example 2	1-5, 7-11
Y		6
X	JP 2004-142126 A (MITSUBISHI PLASTICS, INC.) 20 May 2004 (2004-05-20) comparative example 2	1, 3-5, 7-11
A		2, 6
Y	WO 2014/021120 A1 (TOYOBO CO., LTD.) 06 February 2014 (2014-02-06) paragraph [0018]	6
A	JP 2019-107854 A (TOYOBO CO., LTD.) 04 July 2019 (2019-07-04) entire text	1-11
A	JP 2003-71926 A (C I KASEI CO., LTD.) 12 March 2003 (2003-03-12) entire text	1-11
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "D" document cited by the applicant in the international application "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 20 August 2024		Date of mailing of the international search report 03 September 2024
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/023268

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2019-206639 A (C.I. TAKIRON CORPORATION) 05 December 2019 (2019-12-05) entire text	1-11
A	JP 8-244114 A (TORAY INDUSTRIES, INC.) 24 September 1996 (1996-09-24) entire text	1-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2024/023268

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2008-179122	A	07 August 2008	US 2009/0270584 A1 example 2	
				EP 2042294 A1	
				CN 101500784 A	
				KR 10-2009-0034336 A	
JP	2004-142126	A	20 May 2004	(Family: none)	
WO	2014/021120	A1	06 February 2014	US 2015/0175756 A1 paragraph [0022]	
				EP 2862892 A1	
				CN 104508021 A	
				KR 10-2015-0040856 A	
JP	2019-107854	A	04 July 2019	(Family: none)	
JP	2003-71926	A	12 March 2003	(Family: none)	
JP	2019-206639	A	05 December 2019	US 2021/0214583 A1 entire text	
JP	8-244114	A	24 September 1996	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08J 5/18(2006.01)i; B29C 61/02(2006.01)i; B29C 61/06(2006.01)i; B65D 65/02(2006.01)i; B29K 67/00(2006.01)n FI: C08J5/18 CFD; B29C61/02; B29C61/06; B65D65/02 E; B29K67:00		
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）） C08J5/18; B29C61/02; B29C61/06; B65D65/02; B29K67/00 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 1971-2024年 日本国実用新案登録公報 1996-2024年 日本国登録実用新案公報 1994-2024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 2008-179122 A（東洋紡績株式会社）07.08.2008（2008-08-07） 実施例2	1-5, 7-11 6
X A	JP 2004-142126 A（三菱樹脂株式会社）20.05.2004（2004-05-20） 比較例2	1, 3-5, 7-11 2, 6
Y	WO 2014/021120 A1（東洋紡株式会社）06.02.2014（2014-02-06） [0018]	6
A	JP 2019-107854 A（東洋紡株式会社）04.07.2019（2019-07-04） 全文	1-11
A	JP 2003-71926 A（シーアイ化成株式会社）12.03.2003（2003-03-12） 全文	1-11
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> 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、一般的技术水準を示すもの “D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献 “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抵触するものではなく、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 20.08.2024	国際調査報告の発送日 03.09.2024	
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 大塚 美咲 4F 1147 電話番号 03-3581-1101 内線 3474	

C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	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
A	JP 2019-206639 A (タキロンシーアイ株式会社) 05.12.2019 (2019 - 12 - 05) 全文	1-11
A	JP 8-244114 A (東レ株式会社) 24.09.1996 (1996 - 09 - 24) 全文	1-11

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2024/023268

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2008-179122 A	07.08.2008	US 2009/0270584 A1 Example2	
		EP 2042294 A1	
		CN 101500784 A	
		KR 10-2009-0034336 A	
JP 2004-142126 A	20.05.2004	(ファミリーなし)	
WO 2014/021120 A1	06.02.2014	US 2015/0175756 A1 [0022]	
		EP 2862892 A1	
		CN 104508021 A	
		KR 10-2015-0040856 A	
JP 2019-107854 A	04.07.2019	(ファミリーなし)	
JP 2003-71926 A	12.03.2003	(ファミリーなし)	
JP 2019-206639 A	05.12.2019	US 2021/0214583 A1 全文	
JP 8-244114 A	24.09.1996	(ファミリーなし)	