



(12) **Veröffentlichung**

der internationalen Anmeldung mit der
(87) Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2023/188471**
in der deutschen Übersetzung (Art. III § 8 Abs. 2
IntPatÜbkG)
(21) Deutsches Aktenzeichen: **11 2022 005 491.3**
(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/JP2022/037474**
(86) PCT-Anmeldetag: **06.10.2022**
(87) PCT-Veröffentlichungstag: **05.10.2023**
(43) Veröffentlichungstag der PCT Anmeldung
in deutscher Übersetzung: **05.09.2024**

(51) Int Cl.: **C08J 5/18 (2006.01)**
C08L 67/00 (2006.01)

(30) Unionspriorität:
2022-061626 01.04.2022 JP

(71) Anmelder:
**BONSET AMERICA CORPORATION, Browns
Summit, NC, US; C.I. TAKIRON CORPORATION,
Osaka, JP**

(74) Vertreter:
**isarpatent - Patent- und Rechtsanwälte Barth
Hassa Peckmann und Partner mbB, 80801
München, DE**

(72) Erfinder:
**Kaneko, Takuma, Osaka, JP; Kanzaka, Yuichiro,
Osaka, JP; Yuge, Shuuta, Osaka, JP; Irifune,
Tatsuya, Osaka, JP**

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen.

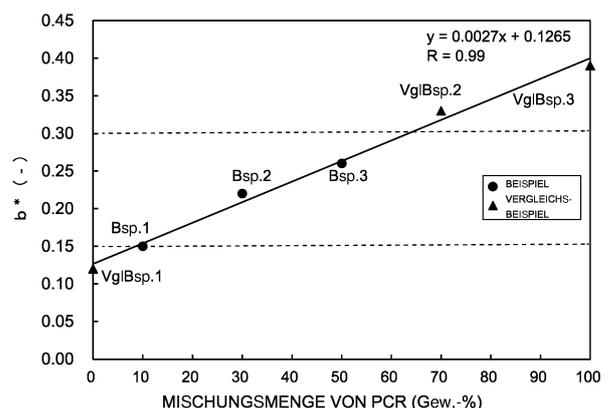
(54) Bezeichnung: **POLYESTERHARZZUSAMMENSETZUNG UND WÄRMESCHRUMPFBARER POLYESTERFOLIE**

(57) Zusammenfassung: Es werden eine Polyesterharzzusammensetzung und eine wärmeschrumpfbare Polyesterfolie bereitgestellt, die eine zufriedenstellende Recyclbarkeit aufweisen.

Es werden eine Polyesterharzzusammensetzung, die ein recyceltes PET-Harz enthält, und eine wärmeschrumpfbare Polyesterfolie, erhalten aus der Polyesterharzzusammensetzung, bereitgestellt, die die folgenden Konfigurationen (1) bis (3) erfüllen:

(1) Die Polyesterharzzusammensetzung enthält ein recyceltes PET-Harz in einer Menge von 10 Gew.-% oder mehr in Bezug auf die Gesamtmenge; und

(2) und (3) wenn die Polyesterharzzusammensetzung zu einer Folie mit einer vorbestimmten Dicke hergestellt wird, beträgt der Trübungswert weniger als 20 %, und b^* in den CIE-Chromatizitätskoordinaten hat einen Wert in einem Bereich von 0,15 bis 0,3.



Beschreibung

TECHNISCHES GEBIET

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft eine Polyesterharzzusammensetzung und eine wärmeschrumpf-bare Polyesterfolie (im Folgenden manchmal als Schrumpffolie auf Polyesterbasis oder einfach als Schrumpffolie bezeichnet).

[0002] Insbesondere betrifft die vorliegende Erfindung eine Polyesterharzzusammensetzung, die eine ausgezeichnete Transparenz und Nichtfärbbeeigenschaft selbst dann bereitstellt, wenn sie in eine vorbestimmte Form geformt und recycelt wird, und eine wärmeschrumpf-bare Polyesterfolie, erhalten aus einer solchen Polyesterharzzusammensetzung.

STAND DER TECHNIK

[0003] In den letzten Jahren neigt die Auswirkung von Kunststoffabfällen auf die Umwelt dazu, ein Problem zu verursachen, und das Recyclen von gebrauchten Kunststoffformkörpern, die Vereinfachung und Volumen-reduzierung von Kunststoffverpackungsmaterialien, das Wechseln zu Materialien mit einer geringeren Umweltbelastung und dergleichen wurden gefördert oder in Betracht gezogen.

[0004] Das heißt, das sogenannte Materialrecycling, bei dem gebrauchte Kunststoffformkörper nach dem Zerkleinern, Waschen und dergleichen wiederverwendet werden, ist bequem und in Bezug auf die Kosten vorteilhaft.

[0005] Da jedoch nicht nur thermoplastische Harze, die Hauptrohmaterialien sind, sondern auch Compoundierungsmittel, Oberflächenbehandlungsmittel, die auf Formkörper aufgebracht wurden, und dergleichen eingemischt werden, wird das Problem beobachtet, dass recycelte Materialien im Vergleich zu neuartigen Harzen eine schlechtere Transparenz aufweisen und leicht gefärbt sind, und insbesondere, da der Grad der Färbung zunimmt, wenn Materialien wiederholt recycelt werden, besteht ein Problem, dass die Anwendungsmöglichkeiten übermäßig begrenzt sind.

[0006] Somit wurde ein vorbestimmtes copolymerisiertes Polyesterharz vorgeschlagen, um die Probleme des Recyclens von wärmeschrumpf-baren Folien, erhalten aus Polyesterharzen, die Dicarbonsäuren und Diolen als Bestandteilkomponenten enthalten, zu lösen (siehe zum Beispiel Patentedokument 1).

[0007] Das heißt, das vorbestimmte copolymerisierte Polyesterharz ist ein copolymerisiertes Polyesterharz, in dem eine Hauptkomponente von Dicarbonsäurekomponenten Terephthalsäure ist, eine Hauptkomponente von Diolkomponenten Ethylenglykol ist, und wenn alle Diolkomponenten als 100 Mol-% angenommen werden, liegt der Gehalt (Menge der zugemischten Komponente) von Diethylenglykol in einem Bereich von 7 Mol-% bis 30 Mol-%, während der Gehalt von Triethylenglykol in einem Bereich von 0,05 Mol-% bis 2 Mol-% liegt.

[0008] Ferner ist das vorbestimmte copolymerisierte Polyesterharz ein copolymerisiertes Polyesterharz, in dem der Gehalt eines cyclischen Dimers, zusammengesetzt aus Terephthalsäure und Diethylenglykol, 7000 ppm oder weniger beträgt, während andererseits der Gehalt eines cyclischen Dimers, zusammengesetzt aus Terephthalsäure, Diethylenglykol und Triethylenglykol, 200 ppm oder weniger beträgt.

ZITATLISTE

PATENTDOKUMENT

[0009] Patentedokument 1: WO 2021/210488 (Ansprüche und dergleichen)

OFFENBARUNG DER ERFINDUNG

AUFGABE, DIE DURCH DIE ERFINDUNG GELÖST WERDEN SOLL

[0010] Das copolymerisierte Polyesterharz mit verbesserter Recyclbarkeit, wie im Patentedokument 1 offenbart, weist jedoch eine signifikant große Anzahl von Arten von Mischungskomponenten auf, wobei die Men-

gen der Mischungskomponenten strikt eingehalten werden müssen, so dass es schwierig ist, die Nichtkristallinität zu steuern.

[0011] Das heißt, es wurde darauf hingewiesen, dass, wenn die Mischungsmengen von Diethylenglykol und Triethylenglykol geringer als die Untergrenzen vorbestimmter Bereiche sind, das resultierende copolymerisierte Polyesterharz kristallin wird, was zu einer schlechten Transparenz eines Formkörpers oder einer Folie führt, und eine ausreichende Transparenz nicht erreicht werden kann, während der Produktwert verloren gehen würde.

[0012] Somit haben die Erfinder der vorliegenden Erfindung umfassende Anstrengungen im Hinblick auf die oben beschriebenen Probleme unternommen, und infolgedessen lösten die Erfinder die Probleme im Stand der Technik durch Bereitstellen einer Polyesterharzzusammensetzung, die eine vorbestimmte Menge eines recycelten PET-Harzes enthält, wobei die Polyesterharzzusammensetzung mindestens die vorbestimmten Konfigurationen (1) bis (3) erfüllt.

[0013] Das heißt, es ist eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, eine wärmeschrumpfbare Polyesterfolie bereitzustellen, der die Transparenz und Nichtfärbbeeigenschaft selbst dann beibehält, wenn das Rohmaterial eine erhebliche Menge eines recycelten PET-Harzes (PCR) enthält, und eine Polyesterharzzusammensetzung, die für eine solche Schrumpffolie optimal ist.

MITTEL ZUM LÖSEN DER AUFGABE

[0014] Gemäß der vorliegenden Erfindung wird eine Polyesterharzzusammensetzung bereitgestellt, die mindestens ein recyceltes PET-Harz enthält, wobei die Polyesterharzzusammensetzung die folgenden Konfigurationen (1) bis (3) erfüllt und die oben genannten Probleme gelöst werden können.

(1) Die Menge des recycelten PET-Harzes als ein Teil oder der Gesamtheit eines kristallinen Polyesterharzes hat einen Wert von 10 Gew.-% oder mehr in Bezug auf die Gesamtmenge der Polyesterharzzusammensetzung.

(2) Wenn die Polyesterharzzusammensetzung zu einer Folie mit einer vorbestimmten Dicke (zum Beispiel 30 μm) hergestellt wird, beträgt der gemäß JIS K 7136:2000 gemessene Trübungswert (Haze-Wert) weniger als 20 %.

(3) Wenn die Polyesterharzzusammensetzung zu einer Folie mit einer vorbestimmten Dicke (zum Beispiel 30 μm) hergestellt wird, hat b^* in den Chromatizitätskoordinaten von CIE 1976 $L^*a^*b^*$ (im Folgenden einfach als CIE-Chromatizitätskoordinaten bezeichnet), gemessen gemäß JIS Z 8781-4:2013, einen Wert in einem Bereich von 0,15 bis 0,3.

[0015] Das heißt, durch Erfüllen mindestens aller Konfigurationen (1) bis (3) kann selbst dann, wenn das Rohmaterial eine erhebliche Menge eines recycelten PET-Harzes enthält, das ein kristallines Polyesterharz ist, in einem Fall, in dem die Polyesterharzzusammensetzung in eine vorbestimmte Form geformt und recycelt wird, eine ausgezeichnete Transparenz und Nichtfärbbeeigenschaft (hauptsächlich gelbliche Farbe) erhalten werden.

[0016] Insbesondere ist ein typisches Beispiel einer Folie mit einer vorbestimmten Dicke (zum Beispiel 30 μm), für den der Trübungswert oder b^* in den Chromatizitätskoordinaten gemessen wird, die in Beispiel 1 beschriebene Schrumpffolie und ähnliche, die nachstehend beschrieben werden; das Beispiel ist jedoch nicht darauf beschränkt.

[0017] Unter der Voraussetzung einer vorbestimmten Dicke kann die Folie daher eine Originalfolie sein, bevor sie einer Streckbehandlung als Schrumpffolie unterzogen wird, oder kann eine nichtschrumpffähige Folie zur Messung sein, die zum Messen des Trübungswerts, b^* in den Chromatizitätskoordinaten und dergleichen bestimmt ist.

[0018] Ferner ist es nach Konfigurieren der Polyesterharzzusammensetzung der vorliegenden Erfindung als Konfiguration (4), wenn ein recyceltes PET-Harz nicht beigemischt wird und die Polyesterharzzusammensetzung zu einer Folie mit einer vorbestimmten Dicke hergestellt wird, in einem Fall, in dem b^* in den Chromatizitätskoordinaten von CIE1976 $L^*a^*b^*$, gemessen gemäß JIS Z 8781-4:2013, als b^*_0 bezeichnet wird, bevorzugt, dass ein durch $b^* - b^*_0$ dargestellter numerischer Wert einen Wert von 0,01 oder mehr hat.

[0019] Durch Begrenzen des durch $b^* - b^*_0$ dargestellten numerischen Werts in den CIE-Chromatizitätskoordinaten auf diese Weise kann ein Polyesterharz erhalten werden, das eine ausgezeichnete Transparenz und Nichtfärbbeeigenschaft (hauptsächlich gelbliche Farbe) bereitstellt, wenn das Polyesterharz in eine vorbestimmte Form geformt und wiederholt recycelt wird.

[0020] Ferner ist es nach Konfigurieren der Polyesterharzzusammensetzung der vorliegenden Erfindung als Konfiguration (5), wenn die Polyesterharzzusammensetzung zu einer Folie mit einer vorbestimmten Dicke hergestellt wird, bevorzugt, dass a^* in den Chromatizitätskoordinaten von CIE1976 $L^*a^*b^*$, gemessen gemäß JIS Z 8781-4:2013, einen Wert in einem Bereich von -0,15 bis -0,05 hat.

[0021] Durch Begrenzen von a^* in den CIE-Chromatizitätskoordinaten auf diese Weise kann ein Polyesterharz erhalten werden, das wahrscheinlicher die Transparenz und Nichtfärbbeeigenschaft (hauptsächlich grüne Farbe) selbst dann beibehält, wenn es wiederholt recycelt wird, in dem Fall, in dem das Material in eine vorbestimmte Form geformt und wiederholt recycelt wird.

[0022] Ferner ist es nach Konfigurieren der Polyesterharzzusammensetzung der vorliegenden Erfindung als Konfiguration (6), wenn die Polyesterharzzusammensetzung zu einer Folie mit einer vorbestimmten Dicke hergestellt wird, bevorzugt, dass L^* in den Chromatizitätskoordinaten von CIE1976 $L^*a^*b^*$, gemessen gemäß JIS Z 8781-4:2013, einen Wert von 90 oder mehr hat.

[0023] Durch Begrenzen von L^* auf diese Weise, was ein Weißgrad in den CIE-Chromatizitätskoordinaten ist, kann ein Polyesterharz erhalten werden, das wahrscheinlicher die Transparenz und Nichtfärbbeeigenschaft (hauptsächlich gelbliche oder grüne Farbe) selbst dann beibehält, wenn es wiederholt recycelt wird, dem Fall, in dem das Material in eine vorbestimmte Form geformt und wiederholt recycelt wird.

[0024] Ferner ist es nach Konfigurieren der Polyesterharzzusammensetzung der vorliegenden Erfindung als Konfiguration (7) bevorzugt, dass die Polyesterharzzusammensetzung ein nichtkristallines Polyesterharz enthält und die Menge des nichtkristallinen Polyesterharzes einen Wert in einem Bereich von 50 bis 90 Gew.-% in Bezug auf die Gesamtmenge der Polyesterharzzusammensetzung aufweist.

[0025] Durch Konfigurieren der Polyesterharzzusammensetzung auf diese Weise kann, wenn eine wärmeschrumpfbare Polyesterfolie gebildet wird, das Wärmeschrumpferhältnis in der TD-Richtung, die eine Hauptschrumpfrichtung ist, oder das Wärmeschrumpferhältnis in der MD-Richtung, die die TD-Richtung orthogonal schneidet, die in dem Fall erhalten werden, in dem die wärmeschrumpfbare Polyesterfolie unter den Bedingungen von beispielsweise 10 Sekunden in heißem Wasser bei 70°C bis 98°C geschrumpft wird, genau gesteuert werden.

[0026] Eine weitere Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist eine wärmeschrumpfbare Polyesterfolie, erhalten aus einer der oben genannten Polyesterharzzusammensetzungen, wobei, wenn eine Hauptschrumpfrichtung der wärmeschrumpfbaren Polyesterfolie als TD-Richtung bezeichnet wird und ein Wärmeschrumpferhältnis, das in einem Fall erhalten wird, in dem die wärmeschrumpfbare Polyesterfolie in der TD-Richtung unter den Bedingungen von 10 Sekunden in heißem Wasser bei 80°C geschrumpft wird, als A1 bezeichnet wird, A1 einen Wert von 20% oder mehr hat.

[0027] Durch Konfigurieren auf diese Weise kann die wärmeschrumpfbare Polyesterfolie als eine wärmeschrumpfbare Polyesterfolie, der durch Mischen einer erheblichen Menge eines recycelten PET-Harzes erhalten wird, eine grundlegende Wärmeschrumpfbarkeit (in heißem Wasser bei 80°C für 10 Sekunden) aufweisen, während die Transparenz und Nichtfärbbeeigenschaft beibehalten wird.

[0028] Ferner wird beim Konfigurieren der wärmeschrumpfbaren Polyesterfolie der vorliegenden Erfindung, wenn ein Wärmeschrumpferhältnis, das in dem Fall erhalten wird, in dem die wärmeschrumpfbare Polyesterfolie in der TD-Richtung unter den Bedingungen von 10 Sekunden in heißem Wasser bei 98°C geschrumpft wird, als A2 bezeichnet wird, vorzugsweise A2 einen Wert von 35% oder mehr hat.

[0029] Durch Konfigurieren auf diese Weise als eine benutzte wärmeschrumpfbare Polyesterfolie, die durch Mischen einer erheblichen Menge eines recycelten PET-Harzes erhalten wird, kann die wärmeschrumpfbare Polyesterfolie im Wesentlichen eine Wärmeschrumpfbarkeit in einem Hochtemperaturbereich aufweisen.

[0030] Ferner wird beim Konfigurieren der wärmeschrumpfbaren Polyesterfolie der vorliegenden Erfindung, wenn ein Wärmeschrumpferhältnis, das in einem Fall erhalten wird, in dem die wärmeschrumpfbare Polyester-

terfolie in der TD-Richtung unter den Bedingungen von 10 Sekunden in heißem Wasser bei 70°C geschrumpft wird, als A3 bezeichnet wird, vorzugsweise A3 einen Wert von 5% oder mehr hat.

[0031] Durch Konfigurieren auf diese Weise kann die wärmeschrumpfbare Polyesterfolie als eine wärmeschrumpfbare Polyesterfolie, in der ein recyceltes PET-Harz benutzt wird, eine vorbestimmte Wärmeschrumpfbarkeit auch in einem Niedrigtemperaturbereich aufweisen.

KURZBESCHREIBUNG DER ZEICHNUNGEN

Fig. 1 ist ein Diagramm zum Beschreiben der Beziehung zwischen der Mischungsmenge eines PCR und dem Wert von b^* in den CIE-Chromatizitätskoordinaten;

Fig. 2 ist ein Diagramm zum Beschreiben der Beziehung zwischen der Mischungsmenge eines PCR und dem Trübungs-Wert in einer wärmeschrumpfbaren Polyesterfolie;

Fig. 3 ist ein Diagramm zum Beschreiben der Beziehung zwischen der Mischungsmenge eines PCR und einem numerischen Wert, der durch $b^* - b^*_0$ in den CIE-Chromatizitätskoordinaten dargestellt ist;

Fig. 4 ist ein Diagramm zum Beschreiben der Beziehung zwischen der Mischungsmenge eines PCR und dem Wert von a^* in den CIE-Chromatizitätskoordinaten;

Fig. 5 ist ein Diagramm zum Beschreiben der Beziehung zwischen der Mischungsmenge eines PCR und dem Wert von L^* in den CIE-Chromatizitätskoordinaten;

Fig. 6A bis Fig. 6C sind jeweils ein Schema zum Beschreiben einer Form einer wärmeschrumpfbaren Polyesterfolie;

Fig. 7A und Fig. 7B sind Diagramme zum Beschreiben der Beziehung zwischen der Mischungsmenge eines PCR und einem Wärmeschrumpfverhältnis (A1) in einem Fall, in dem die wärmeschrumpfbare Polyesterfolie in der TD-Richtung unter den Bedingungen von 10 Sekunden in heißem Wasser bei 80°C geschrumpft wird, und der Beziehung zwischen der Mischungsmenge eines PCR und einem Wärmeschrumpfverhältnis (A2) in einem Fall, in dem die wärmeschrumpfbare Polyesterfolie unter den Bedingungen von 10 Sekunden in heißem Wasser bei 98°C geschrumpft wird; und

Fig. 8 ist ein Diagramm zum Beschreiben der Beziehung zwischen der Mischungsmenge eines PCR und einem Wärmeschrumpfverhältnis (A3) in einem Fall, in dem die wärmeschrumpfbare Polyesterfolie in der TD-Richtung unter den Bedingungen von 10 Sekunden in heißem Wasser bei 70°C geschrumpft wird.

AUSFÜHRUNGSFORMEN DER ERFINDUNG

[Erste Ausführungsform]

[0032] Eine erste Ausführungsform ist eine Polyesterharzzusammensetzung, die mindestens ein recyceltes PET-Harz enthält, wobei die Polyesterharzzusammensetzung die folgenden Konfigurationen (1) bis (3) erfüllt:

(1) Die Menge des recycelten PET-Harzes als ein Teil oder der Gesamtheit eines kristallinen Polyesterharzes hat einen Wert von 10 Gew.-% oder mehr in Bezug auf die Gesamtmenge der Polyesterharzzusammensetzung;

(2) wenn die Polyesterharzzusammensetzung zu einer Folie mit einer vorbestimmten Dicke (30 μm) hergestellt wird, beträgt der gemäß JIS K 7136:2000 gemessene Trübungswert weniger als 20 %; und

(3) wenn die Polyesterharzzusammensetzung zu einer Folie mit einer vorbestimmten Dicke (30 μm) hergestellt wird, hat b^* in den Chromatizitätskoordinaten von CIE1976 $L^*a^*b^*$, gemessen gemäß JIS Z 8781-4:2013, einen Wert in einem Bereich von 0,15 bis 0,3.

[0033] Im Folgenden wird die Polyesterharzzusammensetzung der ersten Ausführungsform unter geeigneter Bezugnahme auf die Zeichnungen näher beschrieben.

1. Hauptkomponente

[0034] In Bezug auf ein Polyesterharz, das eine Hauptkomponente ist, ist seine Art grundsätzlich nicht beschränkt, solange es ein Polyesterharz ist, das die oben genannten Konfigurationen von (1) bis (3) erfüllen kann; in der Regel ist es jedoch bevorzugt, dass das Polyesterharz ein Polyesterharz, zusammengesetzt aus

einem Diol und einer Dicarbonsäure, ein Polyesterharz, zusammengesetzt aus einem Diol und einer Hydroxycarbonsäure, ein Polyesterharz, zusammengesetzt aus einem Diol, einer Dicarbonsäure und einer Hydroxycarbonsäure, oder eine Mischung dieser Polyesterharze ist.

[0035] Hier kann das Diol als eine Rohmaterialkomponente des Polyesterharzes mindestens eines von aliphatischen Diolen, wie Ethylenglykol, Diethylenglykol, Propandiol, Butandiol, Neopentylglykol und Hexandiol; alicyclischen Diolen, wie 1,4-Hexandimethanol; und aromatischen Diolen sein.

[0036] Unter diesen sind Ethylenglykol, Diethylenglykol und 1,4-Hexandimethanol besonders bevorzugt.

[0037] Die Dicarbonsäure als eine Verbindungskomponente desselben Polyesterharzes kann mindestens eine von Fettsäuredicarbonsäuren, wie Adipinsäure, Sebacinsäure und Azelainsäure; aromatischen Dicarbonsäuren, wie Terephthalsäure, Naphthalindicarbonsäure und Isophthalsäure; alicyclischen Dicarbonsäuren, wie 1,4-Cyclohexandicarbonsäure; oder esterbildenden Derivaten davon sein.

[0038] Unter diesen ist Terephthalsäure besonders bevorzugt.

[0039] Die Hydroxycarbonsäure als eine Verbindungskomponente desselben Polyesterharzes kann mindestens eine von Milchsäure, Hydroxybuttersäure und Polycaprolacton sein.

[0040] Als nichtkristallines Polyesterharz kann beispielsweise ein nicht-kristallines Polyesterharz verwendet werden, das aus Dicarbonsäuren, einschließlich mindestens 80 Mol-% Terephthalsäure, und Diolen besteht, die sich aus 50 Mol-% bis 80 Mol-% Ethylenglykol und 20 Mol-% bis 50 Mol-% eines oder mehrerer ausgewählter Stoffe wie 1,4-Cyclohexandimethanol, Neopentylglykol und Diethylenglykol zusammensetzen.

[0041] Um die Eigenschaft der Folie nach Bedarf zu ändern, können auch andere Dicarbonsäuren und Diolen oder Hydroxycarbonsäuren verwendet werden. Jede dieser Komponenten kann einzeln oder als eine Mischung verwendet werden.

[0042] Andererseits enthalten Beispiele des kristallinen Polyesterharzes Polyethylenterephthalat, Polyethylenaphthalat, Polybutylenterephthalat, Polybutylenaphthalat und Polypropylenterephthalat, und jedes davon kann einzeln oder als eine Mischung verwendet werden.

[0043] Wenn das Polyesterharz eine Mischung aus einem kristallinen Polyesterharz und einem nicht-kristallinen Polyesterharz ist, ist es zur Erzielung einer zufriedenstellenden und angemessenen Recyclingfähigkeit, Wärmebeständigkeit, eines Wärmeschrumpfungsverhältnisses und dergleichen bevorzugt, dass die Mischungsmenge des kristallinen Polyesterharzes einen Wert innerhalb eines Bereichs von 10 bis 50 Gew.-% in Bezug auf die Gesamtmenge (100 Gew.-%) der Harze aufweist, aus denen die wärmeschrumpfbare Polyesterfolie besteht.

[0044] Der Grund dafür ist, dass durch Einstellen der Mischungsmenge des kristallinen Polyesterharzes auf einen Wert innerhalb eines vorbestimmten Bereichs eine wärmeschrumpfbare Polyesterfolie erzielt werden kann, die zufriedenstellende Wärmeschrumpfungseigenschaften aufweist und eine geringe Änderung des Wärmeschrumpfungsverhältnisses bei einer vorbestimmten Temperatur als eine physikalische Eigenschaft auch unter Bedingungen mit hoher Luftfeuchtigkeit aufweist.

[0045] Daher ist es bevorzugter, dass die Mischungsmenge des kristallinen Polyesterharzes einen Wert innerhalb eines Bereichs von 15 bis 45 Gew.-% und noch bevorzugter einen Wert innerhalb eines Bereichs von 20 bis 40 Gew.-% in Bezug auf die Gesamtmenge (100 Gew.-%) der Harze aufweist.

[0046] Umgekehrt ist es nach Konfigurieren der Polyesterharzzusammensetzung als Konfiguration (7) bevorzugt, dass die Polyesterharzzusammensetzung ein nicht-kristallines Polyesterharz enthält und gleichzeitig die Mischungsmenge des nicht-kristallinen Polyesterharzes einen Wert innerhalb eines Bereichs von 50 bis 90 Gew.-%, bevorzugter einen Wert innerhalb eines Bereichs von 55 bis 85 Gew.-% und noch bevorzugter einen Wert innerhalb eines Bereichs von 60 bis 80 Gew.-% in Bezug auf die Gesamtmenge der Polyesterharzzusammensetzung aufweist.

2. Recyceltes PET-Harz

[0047] Ein typisches Beispiel für ein recyceltes PET-Harz ist ein PCR-Harz (im Folgenden einfach als PCR bezeichnet), das eine Abkürzung für Post-Consumer-Recycling-Harz ist.

[0048] Ein solches PCR verwendet im Allgemeinen Industriekunststoffabfälle als Hauptmaterial und ist ein Rohmaterial, erhalten aus PET-Flaschen und dergleichen, die recycelt werden sollen, und ein PCR ist als ein recyceltes Polyesterharz als ein kristallines Polyesterharz definiert (im Folgenden kann es als ein recyceltes kristallines Polyesterharz bezeichnet werden) in Form eines „Produkts mit einer Form von Pulver, Granulat, Flocken, Pellets oder Flusen“, das ein einzelnes Polyesterharzmaterial oder eine Vielzahl von Polyesterharzmaterialien enthält und recycelt wurde.

[0049] Das heißt, durch Verwenden eines PCR als die Gesamtheit oder einen Teil des recycelten PET-Harzes wird eine Schrumpffolie, die die Transparenz und Nichtfärbereigenschaft beibehält, effizient und wirtschaftlich gebildet, wodurch das Recycling von PET-Flaschen und dergleichen gefördert wird, und darüber hinaus kann die Umweltbelastung bemerkenswert reduziert werden.

[0050] Darüber hinaus beträgt das durchschnittliche Molekulargewicht (M_n) eines solchen PCR gewöhnlich 5000 bis 50000, und das PCR kann auch Harze mit Molekulargewichten enthalten, die durch Mischen von HDPE, HDPP und dergleichen auf etwa das 2- bis 3-fache erhöht wurden.

[0051] Das heißt, durch Verwenden eines PCR mit einem kontrollierten durchschnittlichen Molekulargewicht als die Gesamtheit oder einen Teil des recycelten PET-Harzes kann eine Schrumpffolie, die die Transparenz und Nichtfärbereigenschaft beibehält, effizienter und wirtschaftlicher gebildet werden.

[0052] Darüber hinaus liegt a^* in Bezug auf die CIE-Chromatizitätskoordinaten für ein solches recyceltes PET-Harz gewöhnlich in einem Bereich von -2 bis 0.

[0053] Ähnlich liegt b^* in den CIE-Chromatizitätskoordinaten für ein recyceltes PET-Harz gewöhnlich in einem Bereich von 2,5 bis 5.

[0054] Auch ähnlich liegt L^* für ein recyceltes PET-Harz gewöhnlich in einem Bereich von 50 bis 65.

[0055] Wenn daher ein PCR als recyceltes PET-Harz verwendet wird, ist es bevorzugt, den Typ des PCR angemessen auszuwählen, indem jeder der Werte von a^* und L^* in den CIE-Chromatizitätskoordinaten des PCR selbst berücksichtigt wird.

[0056] Wenn beispielsweise b^* in den CIE-Chromatizitätskoordinaten einer Schrumpffolie, erhalten aus der Polyesterharzzusammensetzung, auf einen Wert in einem vorbestimmten Bereich (0,15 bis 0,3) eingestellt wird, ist es bevorzugt, dass b^* in den CIE-Chromatizitätskoordinaten für den PCR einen Wert von 4,7 oder weniger, bevorzugter einen Wert von 4,5 oder weniger und noch bevorzugter einen Wert von 4,3 oder weniger aufweist.

3. Konfiguration (1)

[0057] Konfiguration (1) ist eine wesentliche Konfigurationsanforderung dahingehend, dass die Menge des recycelten PET-Harzes als ein Teil oder der Gesamtheit eines kristallinen Polyesterharzes einen Wert von 10 Gew.-% oder mehr in Bezug auf die Gesamtmenge der Polyesterharzzusammensetzung aufweist.

[0058] Das heißt, selbst wenn das Rohmaterial eine vorbestimmte Menge oder mehr eines recycelten PET-Harzes enthält, das ein kristallines Polyesterharz ist, können die Transparenz und Nichtfärbereigenschaft beibehalten werden, und eine Polyesterharzzusammensetzung, die zum Recyceln geeignet ist, kann erhalten werden.

[0059] Wenn ein recyceltes PET-Harz als ein Teil eines kristallinen Polyesterharzes verwendet wird, ist es bevorzugt, das recycelte PET-Harz in einer Menge in einem Bereich von 10 Gew.-% oder mehr, bevorzugter in einem Bereich von 20 bis 90 Gew.-% und noch bevorzugter in einem Bereich von 50 bis 80 Gew.-% in Bezug auf die Gesamtmenge des kristallinen Polyesterharzes zu verwenden.

[0060] Hier wird unter Bezugnahme auf **Fig. 1** in Bezug auf einen Fall, in dem die Polyesterharzzusammensetzung zu einer Folie mit einer vorbestimmten Dicke (zum Beispiel 30 μm) gemäß Beispiel 1 und dergleichen hergestellt wird, die Beziehung zwischen der Mischungsmenge des PCR und b^* in den Chromatizitätskoordinaten von CIE1976 $L^*a^*b^*$ (im Folgenden einfach als CIE-Chromatizitätskoordinaten bezeichnet), gemessen gemäß JIS Z 8781-4:2013, beschrieben.

[0061] Das heißt, die Abszissenachse in **Fig. 1** stellt die Mischungsmenge (Gew.-%) des PCR dar, und die Ordinatenachse stellt den Wert von b^* (-) in den CIE-Chromatizitätskoordinaten dar.

[0062] Ferner ist in dem Schema Beispiel 1 als Bsp. 1 beschrieben, während Vergleichsbeispiel 1 als VglBsp 1 beschrieben ist, und dasselbe gilt im Folgenden.

[0063] Aus der charakteristischen Kurve in **Fig. 1** versteht sich, dass unter bestimmten Bedingungen eine ausgezeichnete Korrelation (Korrelationskoeffizient (R) ist 0,99) in der Beziehung zwischen der Mischungsmenge des PCR und dem Wert von b^* in den Chromatizitätskoordinaten besteht.

[0064] Daher kann gesagt werden, dass durch Begrenzen der Mischungsmenge des PCR der Wert von b^* in den Chromatizitätskoordinaten leicht so eingestellt wird, dass er in einem vorbestimmten Bereich liegt.

[0065] Umgekehrt kann gesagt werden, dass durch Begrenzen von b^* in den Chromatizitätskoordinaten auf einen Wert in einem vorbestimmten Bereich (0,15 bis 0,3) unter bestimmten Bedingungen die Mischungsmenge des PCR genauer, wenn auch indirekt, eingestellt werden kann.

4. Konfiguration (2)

[0066] Konfiguration (2) ist eine wesentliche Konfigurationsanforderung dahingehend, dass, wenn die Polyesterharzzusammensetzung zu einer Folie mit einer vorbestimmten Dicke (zum Beispiel 30 μm) hergestellt wird, ein gemäß JIS K 7136:2000 gemessener Trübungswert weniger als 20 % beträgt.

[0067] Das heißt, wenn eine Polyesterharzzusammensetzung, die eine vorbestimmte Menge eines recycelten PET-Harzes enthält, zu einer wärmeschrumpfbaren Polyesterfolie oder dergleichen mit einer vorbestimmten Dicke gemäß Beispiel 1 und dergleichen, die nachstehend beschrieben werden, hergestellt wird, können die wärmeschrumpfbare Polyesterfolie und dergleichen die Vielseitigkeit in verschiedenen Verwendungsanwendungen selbst dann beibehalten, wenn sie recycelt wird, indem der Trübungswert relativ klein gehalten wird.

[0068] Wenn ein solcher Trübungswert jedoch zu klein ist, können die Arten des Polyesterharzes, die zur Verwendung verfügbar sind, oder die Produktausbeute deutlich verringert werden.

[0069] Obwohl es eine wesentliche Konfigurationsanforderung ist, den gemäß JIS K 7136:2000 gemessenen Trübungswert auf weniger als 20 % einzustellen, ist es daher bevorzugter, dass der Trübungswert einen Wert innerhalb eines Bereichs von 1,5 % bis 10 % und noch bevorzugter einen Wert innerhalb eines Bereichs von 1,6 % bis 5 % aufweist.

[0070] Hier wird unter Bezugnahme auf **Fig. 2** in Bezug auf einen Fall, in dem die Polyesterharzzusammensetzung zu einer Folie mit einer vorbestimmten Dicke (zum Beispiel 30 μm) gemäß Beispiel 1 und dergleichen hergestellt wird, die Beziehung zwischen der Mischungsmenge des PCR und dem gemäß JIS K 7136:2000 gemessenen Trübungswert beschrieben.

[0071] Das heißt, die Abszissenachse in **Fig. 2** stellt die Mischungsmenge (Gew.-%) des PCR dar, und die Ordinatenachse stellt den Trübungswert (%) dar.

[0072] Aus der charakteristischen Kurve in **Fig. 2** ergibt sich, dass in der Beziehung zwischen der Mischungsmenge (Gew.-%) des PCR und dem Trübungswert (%) unter bestimmten Bedingungen ein nahezu konstanter Trübungswert unabhängig von der Mischungsmenge des PCR erhalten wird.

5. Konfiguration (3)

[0073] Konfiguration (3) ist eine wesentliche Konfigurationsanforderung dahingehend, dass, wenn die Polyesterharzzusammensetzung zu einer Folie mit einer vorbestimmten Dicke (zum Beispiel 30 μm) hergestellt

wird, b^* in den Chromatizitätskoordinaten von CIE1976 $L^*a^*b^*$, gemessen gemäß JIS Z 8781-4:2013, einen Wert in einem Bereich von 0,15 bis 0,3 aufweist.

[0074] Das heißt, in einem Fall, in dem eine Polyesterharzzusammensetzung, die eine vorbestimmte Menge eines recycelten PET-Harzes enthält, zu einer vorbestimmten wärmeschrumpfbaren Polyesterfolie oder dergleichen gemäß Beispiel 1 und dergleichen, die nachstehend beschrieben werden, hergestellt wird, kann ein Polyesterharz erhalten werden, das die Transparenz und Nichtfärbbeeigenschaft bei gelblicher Farbe selbst dann genauer beibehält, wenn es wiederholt recycelt wird, indem b^* in den Chromatizitätskoordinaten auf einen Wert in einem vorbestimmten Bereich eingestellt wird.

[0075] Daher ist es bevorzugter, dass b^* einen Wert in einem Bereich von 0,17 bis 0,28 und noch bevorzugter einen Wert in einem Bereich von 0,19 bis 0,26 aufweist.

[0076] Wie vorstehend beschrieben, wurde aus der charakteristischen Kurve in **Fig. 1** deutlich gemacht, dass eine ausgezeichnete Korrelation (Korrelationskoeffizient (R) ist 0,99) in der Beziehung zwischen der Mischungsmenge des PCR und dem Wert von b^* in den Chromatizitätskoordinaten besteht.

6. Konfiguration (4)

[0077] Konfiguration (4) ist eine optionale Konfigurationsanforderung dahingehend, dass eine vorbestimmte Menge eines recycelten PET-Harzes nicht beigemischt wird, und als eine Folie mit einer vorbestimmten Dicke (zum Beispiel 30 μm), wenn b^* in den Chromatizitätskoordinaten von CIE1976 $L^*a^*b^*$, gemessen gemäß JIS Z 8781-4:2013, als b^*_0 bezeichnet wird, ein durch $b^* - b^*_0$ dargestellter numerischer Wert einen Wert von 0,01 oder mehr hat.

[0078] Das heißt, in einem Fall, in dem eine vorbestimmte wärmeschrumpfbare Polyesterfolie oder dergleichen gemäß Beispiel 1 und dergleichen, die nachstehend beschrieben werden, hergestellt wird, kann ein Polyesterharz erhalten werden, das die Transparenz und Nichtfärbbeeigenschaft selbst dann genauer beibehält, wenn es wiederholt recycelt wird, indem der durch $b^* - b^*_0$ dargestellte numerische Wert in den CIE-Chromatizitätskoordinaten auf diese Weise auf einen vorbestimmten Bereich gesteuert wird.

[0079] Wenn jedoch ein solcher durch $b^* - b^*_0$ dargestellter numerischer Wert übermäßig groß ist, kann es schwierig sein, ein Polyesterharz zu erhalten, das die Transparenz und Nichtfärbbeeigenschaft durch wiederholtes Recyclen des Polyesterharzes genau beibehält.

[0080] Daher ist es bevorzugter, dass der durch $b^* - b^*_0$ dargestellte numerische Wert einen Wert in einem Bereich von 0,03 bis 0,2 und noch bevorzugter einen Wert in einem Bereich von 0,1 bis 0,18 aufweist.

[0081] Hier wird unter Bezugnahme auf **Fig. 3** die Beziehung zwischen der Mischungsmenge des PCR und dem durch $b^* - b^*_0$ dargestellten numerischen Wert in den CIE-Chromatizitätskoordinaten beschrieben.

[0082] Das heißt, die Abszissenachse in **Fig. 3** stellt die Mischungsmenge (Gew.-%) des PCR dar, und die Ordinatenachse stellt den durch $b^* - b^*_0$ dargestellten numerischen Wert (-) in den CIE-Chromatizitätskoordinaten dar, der erhalten wird, wenn die Polyesterharzzusammensetzung zu einer vorbestimmten wärmeschrumpfbaren Polyesterfolie hergestellt wird.

[0083] Aus der charakteristischen Kurve in **Fig. 3** ergibt sich, dass unter bestimmten Bedingungen eine ausgezeichnete Korrelation (Korrelationskoeffizient (R) ist 0,99) in der Beziehung zwischen der Mischungsmenge des PCR und dem durch $b^* - b^*_0$ dargestellten numerischen Wert in den CIE-Chromatizitätskoordinaten besteht.

[0084] Daher kann gesagt werden, dass durch Begrenzen der Mischungsmenge des PCR der durch $b^* - b^*_0$ dargestellte numerische Wert in den CIE-Chromatizitätskoordinaten extrem genau auf einen vorbestimmten Bereich (0,01 oder mehr) eingestellt werden kann.

[0085] Umgekehrt kann gesagt werden, dass durch Begrenzen des durch $b^* - b^*_0$ dargestellten numerischen Werts in den CIE-Chromatizitätskoordinaten auf einen vorbestimmten Bereich (0,01 oder mehr) die Mischungsmenge des PCR genauer, wenn auch indirekt, eingestellt werden kann.

7. Konfiguration (5)

[0086] Konfiguration (5) ist eine optionale Konfigurationsanforderung dahingehend, dass, wenn die Polyesterharzzusammensetzung zu einer Folie mit einer vorbestimmten Dicke (zum Beispiel 30 μm) hergestellt wird, a^* in den Chromatizitätskoordinaten von CIE1976 $L^*a^*b^*$, gemessen gemäß JIS Z 8781-4:2013, einen Wert in einem Bereich von -0,15 bis -0,05 hat.

[0087] Das heißt, durch Begrenzen von a^* in den CIE-Chromatizitätskoordinaten in einem Fall, in dem die Polyesterharzzusammensetzung zu einer vorbestimmten wärmeschrumpfbaren Polyesterfolie oder dergleichen gemäß Beispiel 1 und dergleichen, die nachstehend beschrieben werden, hergestellt wird, kann ein Polyesterharz erhalten werden, das die Transparenz und Nichtfärbeeigenschaft auf grünliche Farbe selbst dann beibehält, wenn es wiederholt recycelt wird.

[0088] Daher ist es bevorzugter, dass a^* in den CIE-Chromatizitätskoordinaten einen Wert in einem Bereich von -0,14 bis -0,06 und noch bevorzugter einen Wert in einem Bereich von -0,13 bis -0,07 hat.

[0089] Hier wird unter Bezugnahme auf **Fig. 4** die Beziehung zwischen der Mischungsmenge des PCR, das ein recyceltes PET-Harz ist, und a^* in den CIE-Chromatizitätskoordinaten beschrieben.

[0090] Das heißt, die Abszissenachse in **Fig. 4** stellt die Mischungsmenge (Gew.-%) des PCR dar, und die Ordinatenachse stellt a^* in den CIE-Chromatizitätskoordinaten in einem Fall dar, in dem die Polyesterharzzusammensetzung zu einer vorbestimmten wärmeschrumpfbaren Polyesterfolie hergestellt wird.

[0091] Aus der charakteristischen Kurve in **Fig. 4** ergibt sich, dass unter bestimmten Bedingungen eine zufriedenstellende Korrelation (Korrelationskoeffizient (R) ist 0,86) in der Beziehung zwischen der Mischungsmenge des PCR und a^* in den CIE-Chromatizitätskoordinaten besteht.

[0092] Daher kann gesagt werden, dass durch Begrenzen der Mischungsmenge des PCR a^* in den CIE-Chromatizitätskoordinaten leicht so eingestellt wird, dass er in einem vorbestimmten Bereich liegt.

[0093] Umgekehrt kann gesagt werden, dass durch Begrenzen des durch a^* in den CIE-Chromatizitätskoordinaten dargestellten numerischen Werts auf einen Wert in einem vorbestimmten Bereich unter bestimmten Bedingungen die Mischungsmenge des PCR genauer, wenn auch indirekt, eingestellt werden kann.

8. Konfiguration (6)

[0094] Konfiguration (6) ist eine optionale Konfigurationsanforderung dahingehend, dass, wenn die Polyesterharzzusammensetzung zu einer Folie mit einer vorbestimmten Dicke (30 μm) hergestellt wird, L^* in den Chromatizitätskoordinaten von CIE1976 $L^*a^*b^*$, gemessen gemäß JIS Z 8781-4:2013, einen Wert von 90 oder mehr hat.

[0095] Das heißt, durch Begrenzen von L^* in den CIE-Chromatizitätskoordinaten in einem Fall, in dem die Polyesterharzzusammensetzung zu einer vorbestimmten wärmeschrumpfbaren Polyesterfolie gemäß Beispiel 1 und dergleichen, die nachstehend beschrieben werden, hergestellt wird, kann ein Polyesterharz erhalten werden, das die Transparenz und Nichtfärbeeigenschaft unter Berücksichtigung des Weißgrades selbst dann beibehält, wenn es wiederholt recycelt wird.

[0096] Daher ist es bevorzugter, dass L^* in den CIE-Chromatizitätskoordinaten einen Wert in einem Bereich von 92 bis 99 und noch bevorzugter einen Wert in einem Bereich von 93 bis 98 hat.

[0097] Hier wird unter Bezugnahme auf **Fig. 5** die Beziehung zwischen der Mischungsmenge des PCR, das ein recyceltes PET-Harz ist, und a^* in den CIE-Chromatizitätskoordinaten beschrieben.

[0098] Das heißt, die Abszissenachse in **Fig. 5** stellt die Mischungsmenge (Gew.-%) des PCR dar, und die Ordinatenachse stellt L^* in den CIE-Chromatizitätskoordinaten in einem Fall dar, in dem die Polyesterharzzusammensetzung zu einer vorbestimmten wärmeschrumpfbaren Polyesterfolie hergestellt wird.

[0099] Aus der charakteristischen Kurve in **Fig. 5** ergibt sich, dass in Bezug auf die Beziehung zwischen der Mischungsmenge des PCR und L^* in den CIE-Chromatizitätskoordinaten unter bestimmten Bedingungen ein nahezu konstanter L^* unabhängig von der Mischungsmenge des PCR erhalten wird.

[Zweite Ausführungsform]

[0100] Eine zweite Ausführungsform ist, wie in **Fig. 6A** bis **Fig. 6C** dargestellt, eine wärmeschrumpfbare Polyesterfolie 10, erhalten aus der Polyesterharzzusammensetzung der ersten Ausführungsform, wobei, wenn eine Hauptschrumpfrichtung der wärmeschrumpfbaren Polyesterfolie als TD-Richtung bezeichnet wird, ein Wärmeschrumpfverhältnis, das in einem Fall erhalten wird, in dem die wärmeschrumpfbare Polyesterfolie in der TD-Richtung unter den Bedingungen von 10 Sekunden in heißem Wasser bei 80°C geschrumpft wird, einen Wert von 20% oder mehr hat.

[0101] Im Folgenden wird die wärmeschrumpfbare Polyesterfolie der zweiten Ausführungsform unter geeigneter Bezugnahme auf die Zeichnungen näher beschrieben.

1. Polyesterharzzusammensetzung

[0102] Da die Polyesterharzzusammensetzung der ersten Ausführungsform, die bereits beschrieben wurde, als die Polyesterharzzusammensetzung verwendet werden kann, wird die weitere Beschreibung nicht wiederholt.

2. Wärmeschrumpfbare Polyesterfolie

(1) Dicke

[0103] Es handelt sich um eine Konfigurationsanforderung, die sich auf die Dicke (durchschnittliche Dicke) vor der thermischen Schrumpfung der wärmeschrumpfbaren Polyesterfolie der ersten Ausführungsform bezieht und ist eine optionale Konfigurationsanforderung dahingehend, dass die Dicke einen Wert in der Regel in einem Bereich von 15 bis 70 μm hat.

[0104] Das heißt, durch spezifisches Begrenzen der Dicke vor der thermischen Schrumpfung der wärmeschrumpfbaren Polyesterfolie auf einen Wert in einem vorbestimmten Bereich, dadurch wird jedes der thermischen Schrumpfungsverhältnisse A1, A2 und A3, der Trübungswert und dergleichen wahrscheinlich leichter auf einen Wert in einem vorbestimmten Bereich eingestellt.

[0105] Daher kann die ungleichmäßige Schrumpfung, die durch eine schnelle thermische Reaktion in der wärmeschrumpfbaren Polyesterfolie zum Zeitpunkt der thermischen Schrumpfung verursacht wird, durch Reduzieren des Einflusses vorbestimmter Faktoren unterdrückt werden, und als Ergebnis kann die Recyclbarkeit ebenfalls gesteuert werden.

[0106] Insbesondere kann, wenn die Dicke vor der thermischen Schrumpfung der wärmeschrumpfbaren Polyesterfolie weniger als 15 μm oder mehr als 70 μm beträgt, die ungleichmäßige Schrumpfung, die durch eine schnelle thermische Reaktion in der wärmeschrumpfbaren Polyesterfolie zum Zeitpunkt der thermischen Schrumpfung verursacht wird, nicht unterdrückt werden, und die wärmeschrumpfbare Polyesterfolie kann gefärbt sein, oder die Transparenz und dergleichen kann verringert werden.

[0107] Daher ist es als Konfiguration (e) bevorzugter, dass die Dicke vor der thermischen Schrumpfung der wärmeschrumpfbaren Polyesterfolie einen Wert in einem Bereich von 20 bis 50 μm und noch bevorzugter einen Wert in einem Bereich von 25 bis 40 μm hat.

(2) CIE-Chromatizitätskoordinaten

[0108] In Bezug auf jedes von b^* , dem durch $b^* - b^*_0$ dargestellten numerischen Wert und a^* in den CIE-Chromatizitätskoordinaten für die Polyesterharzzusammensetzung (gemessen als eine Schrumpffolie mit einer vorbestimmten Dicke) wird eine zufriedenstellende Korrelation mit der Mischungsmenge des PCR erhalten, wie in **Fig. 1** und dergleichen gezeigt.

[0109] Darüber hinaus kann auch in Bezug auf L^* in den CIE-Chromatizitätskoordinaten ein nahezu konstanter Wert unter konstanten Bedingungen unabhängig von der Mischungsmenge des PCR erhalten werden, wie in **Fig. 5** und dergleichen gezeigt.

[0110] Daher wird auch im Hinblick auf b^* , den numerischen Wert, der durch $b^* - b^*_0$, a^* und L^* in den CIE-Farbkoordinaten für die wärmeschrumpfbare Polyesterfolie dargestellt wird, auf eine weitere Beschreibung

verzichtet, da die Gehalte im Wesentlichen den Gehalten für die Polyesterharzzusammensetzung der ersten Ausführungsform, wie zuvor beschrieben, ähnlich sind.

(3) Trübungs (Haze)-Wert

[0111] In Bezug auf den Trübungswert der Polyesterharzzusammensetzung (gemessen als eine Schrumpffolie mit einer vorbestimmten Dicke) kann ein nahezu konstanter Trübungswert unter bestimmten Bedingungen unabhängig von der Mischungsmenge des PCR erhalten werden, wie in **Fig. 2** und dergleichen gezeigt.

[0112] Daher wird auch in Bezug auf den Trübungswert der wärmeschrumpfenden Polyesterfolie auf eine weitere Beschreibung verzichtet, da die Gehalte im Wesentlichen den Gehalten für die Polyesterharzzusammensetzung der ersten Ausführungsform, wie zuvor beschrieben, ähnlich sind.

(4) Wärmeschrumpfungsverhältnis 1

[0113] Als ein Wärmeschrumpfungsverhältnis 1, wenn eine Hauptschrumpfrichtung der wärmeschrumpfba- ren Polyesterfolie als TD-Richtung bezeichnet wird und ein Wärmeschrumpfungsverhältnis, das in einem Fall erhalten wird, in dem die wärmeschrumpfba- re Polyesterfolie in der TD-Richtung unter den Bedingungen von 10 Sekunden in heißem Wasser bei 80°C geschrumpft wird, als A1 bezeichnet wird, hat A1 vorzugsweise einen Wert von 20% oder mehr.

[0114] Der Grund dafür ist, dass durch spezifisches Begrenzen eines solchen Wärmeschrumpfungsverhält- nisses A1, so dass es gleich oder größer als ein vorbestimmter Wert ist, die wärmeschrumpfba- re Polyesterfolie die grundlegende Wärmeschrumpfbarkeit in der TD-Richtung (in heißem Wasser bei 80°C für 10 Sekun- den) beibehalten kann, die in verschiedenen Verwendungsanwendungen als eine wärmeschrumpfba- re Polyesterfolie unter Verwendung eines recycelten PET-Harzes gezeigt wird.

[0115] Genauer gesagt, wenn das Wärmeschrumpfungsverhältnis A1 einen Wert von weniger als 20% hat, kann die Wärmeschrumpfbarkeit verringert werden, und die wärmeschrumpfba- re Polyesterfolie kann nicht für verschiedene Anwendungen eingesetzt werden.

[0116] Daher ist es bevorzugter, dass das Wärmeschrumpfungsverhältnis A1 einen Wert in einem Bereich von 25% bis 55% und noch bevorzugter einen Wert in einem Bereich von 30% bis 50% aufweist.

[0117] Die Wärmeschrumpfungsverhältnisse (A1 bis A3 und dergleichen) für eine wärmeschrumpfba- re Polyesterfolie sind durch die folgende Formel definiert.

$$\text{Wärmeschrumpfungsverhältnis (\%)} = (L_0 - L_1) / L_0 \times 100$$

$$\text{Wärmeschrumpfungsverhältnis (\%)} = (L_0 - L_1) / L_0 \times 100$$

L_0 : Abmessung (Längsrichtung oder Breitenrichtung) einer Probe, bevor sie einer Wärmebehandlung bei einer vorbestimmten Temperatur für eine vorbestimmte Zeit unterzogen wird

L_1 : Abmessung (gleiche Richtung wie L_0) der Probe, nachdem sie einer Wärmebehandlung bei einer vorbe- stimmten Temperatur für eine vorbestimmte Zeit unterzogen wurde

[0118] Hier wird unter Bezugnahme auf **Fig. 7A** und **Fig. 7B** die Beziehung zwischen der Mischungsmenge des PCR als ein recyceltes PET-Harz und dem Wärmeschrumpfverhältnis (A1), das in einem Fall erhalten wird, in dem die wärmeschrumpfba- re Polyesterfolie in der TD-Richtung unter den Bedingungen von 10 Sekunden in heißem Wasser bei 80°C geschrumpft wird, und der Beziehung zwischen der Mischungsmenge des PCR und dem Wärmeschrumpfverhältnis (A2), das in einem Fall erhalten wird, in dem die wärme- schrumpfba- re Polyesterfolie unter den Bedingungen von 10 Sekunden in heißem Wasser bei 98°C geschrumpft wird, beschrieben.

[0119] Das heißt, die Abszissenachse in **Fig. 7A** und **Fig. 7B** stellt die Mischungsmenge (Gew.-%) des PCR dar, und die Ordinatenachse stellt A1 (%) dar, das Wärmeschrumpfverhältnis, das in einem Fall erhalten wird, in dem die wärmeschrumpfba- re Polyesterfolie in der TD-Richtung unter den Bedingungen von 10 Sekunden in heißem Wasser bei 80°C geschrumpft wird, und A2 (%), das Wärmeschrumpfverhältnis ist, das in einem Fall erhalten wird, in dem die wärmeschrumpfba- re Polyesterfolie unter den Bedingungen von 10 Sekunden in heißem Wasser bei 98°C geschrumpft wird.

[0120] Aus den charakteristischen Kurven in **Fig. 7A** und **Fig. 7B** ergibt sich, dass unter bestimmten Bedingungen eine zufriedenstellende Korrelation (Korrelationskoeffizienten (R) sind 0,99 bzw. 0,98) in jeder der Beziehung zwischen der Mischungsmenge des PCR und dem Wärmeschrumpfverhältnis A1 und der Beziehung zwischen der Mischungsmenge des PCR und dem Wärmeschrumpfverhältnis A2 besteht.

[0121] Daher kann gesagt werden, dass durch Begrenzen der Mischungsmenge des PCR unter bestimmten Bedingungen jedes von dem Wärmeschrumpfverhältnis A1 und dem Wärmeschrumpfverhältnis A2 leicht so eingestellt werden kann, dass es in einem vorbestimmten Bereich liegt.

(5) Wärmeschrumpfverhältnis 2

[0122] Als ein Wärmeschrumpfverhältnis 2, wenn eine Hauptschrumpfrichtung der wärmeschrumpfbaren Polyesterfolie als TD-Richtung bezeichnet wird und ein Wärmeschrumpfverhältnis, als A2 bezeichnet wird, das in einem Fall erhalten wird, in dem die wärmeschrumpfbare Polyesterfolie in der TD-Richtung unter den Bedingungen von 10 Sekunden in heißem Wasser bei 98°C geschrumpft wird, hat A2 vorzugsweise einen Wert von 30% oder mehr.

[0123] Der Grund dafür ist, dass durch Begrenzen eines solchen Wärmeschrumpfverhältnisses A2, so dass es gleich oder größer als ein vorbestimmter Wert ist, die wärmeschrumpfbare Polyesterfolie die grundlegende Wärmeschrumpfbarekeit in der TD-Richtung (in heißem Wasser bei 98°C für 10 Sekunden) beibehalten kann, die in verschiedenen Verwendungen als eine wärmeschrumpfbare Polyesterfolie unter Verwendung eines recycelten PET-Harzes gezeigt wird.

[0124] Genauer gesagt, wenn das Wärmeschrumpfverhältnis A2 einen Wert von weniger als 30% hat, kann die Wärmeschrumpfbarekeit verringert werden, und die Anwendungen, die zur Verwendung verfügbar sind, können übermäßig begrenzt werden.

[0125] Daher ist es bevorzugter, dass das Wärmeschrumpfverhältnis A2 einen Wert in einem Bereich von 35% bis 75% und noch bevorzugter einen Wert in einem Bereich von 40% bis 70% aufweist.

(6) Wärmeschrumpfverhältnis 3

[0126] Als ein Wärmeschrumpfverhältnis 3, wenn eine Hauptschrumpfrichtung der wärmeschrumpfbaren Polyesterfolie als TD-Richtung bezeichnet wird und ein Wärmeschrumpfverhältnis als A3 bezeichnet wird, das in einem Fall erhalten wird, in dem die wärmeschrumpfbare Polyesterfolie in der TD-Richtung unter den Bedingungen von 10 Sekunden in heißem Wasser bei 70°C geschrumpft wird, hat A3 vorzugsweise einen Wert von 5% oder mehr.

[0127] Der Grund dafür ist, dass durch Begrenzen eines solchen Wärmeschrumpfverhältnisses A3, so dass es gleich oder größer als ein vorbestimmter Wert ist, die wärmeschrumpfbare Polyesterfolie die grundlegende Wärmeschrumpfbarekeit in der TD-Richtung (in heißem Wasser bei 70°C für 10 Sekunden) beibehalten kann, die in verschiedenen Anwendungen als eine wärmeschrumpfbare Polyesterfolie unter Verwendung eines recycelten PET-Harzes gezeigt wird.

[0128] Genauer gesagt, wenn das Wärmeschrumpfverhältnis A3 einen Wert von weniger als 5% hat, kann die Wärmeschrumpfbarekeit verringert werden, und die Anwendungen, die zur Verwendung verfügbar sind, können übermäßig begrenzt werden.

[0129] Daher ist es bevorzugter, dass das Wärmeschrumpfverhältnis A3 einen Wert in einem Bereich von 6% bis 18% und noch bevorzugter einen Wert in einem Bereich von 7% bis 16% aufweist.

[0130] Hier wird unter Bezugnahme auf **Fig. 8** die Beziehung zwischen der Mischungsmenge des PCR als ein recyceltes PET-Harz und dem Wärmeschrumpfverhältnis (A3), das in einem Fall erhalten wird, in dem die wärmeschrumpfbare Polyesterfolie in der TD-Richtung unter den Bedingungen von 10 Sekunden in heißem Wasser bei 70°C geschrumpft wird, beschrieben.

[0131] Das heißt, die Abszissenachse in **Fig. 8** stellt die Mischungsmenge (Gew.-%) des PCR dar, und die Ordinatenachse stellt A3 (%) dar, das Wärmeschrumpfverhältnis, das in einem Fall erhalten wird, in dem die wärmeschrumpfbare Polyesterfolie in der TD-Richtung unter den Bedingungen von 10 Sekunden in heißem Wasser bei 70°C geschrumpft wird.

[0132] Aus der charakteristischen Kurve in **Fig. 8** ergibt sich, dass unter bestimmten Bedingungen eine zufriedenstellende Korrelation in der Beziehung zwischen der Mischungsmenge des PCR und dem Wärmeschumpfverhältnis A3 besteht.

[0133] Daher kann gesagt werden, dass durch Begrenzen der Mischungsmenge des PCR unter bestimmten Bedingungen das Wärmeschumpfverhältnis A3 auch leicht so eingestellt wird, dass es in einem vorbestimmten Bereich liegt.

(7) Weiteres 1

[0134] Die wärmeschumpfbare Polyesterfolie der zweiten Ausführungsform kann eine einzelne Schicht sein, wie in **Fig. 6A** gezeigt, oder es ist bevorzugt, dass verschiedene Additive in eine Oberfläche oder beide Oberflächen der wärmeschumpfbaren Polyesterfolie gemischt oder an diese angebracht werden.

[0135] Insbesondere ist es bevorzugt, dass mindestens eines von einem Hydrolyseinhibitor, einem Antistatikmittel, einem Ultraviolettabsorber, einem Infrarotabsorber, einem Farbstoff, einem organischen Füllstoff, einem anorganischen Füllstoff, organischen Fasern, anorganischen Fasern und dergleichen üblicherweise in einer Menge in einem Bereich von 0,01 bis 10 Gew.-% und bevorzugter in einer Menge in einem Bereich von 0,1 bis 1 Gew.-% in Bezug auf die Gesamtmenge der wärmeschumpfbaren Polyesterfolie eingemischt wird.

[0136] Wie in **Fig. 6B** gezeigt, ist es auch bevorzugt, dass andere Harzschichten 10a und 10b, die mindestens eines dieser verschiedenen Additive enthalten, auf eine Oberfläche oder beide Oberflächen der wärmeschumpfbaren Polyesterfolie 10 laminiert werden.

[0137] In diesem Fall, wenn die Dicke der wärmeschumpfbaren Polyesterfolie als 100 % angenommen wird, ist es bevorzugt, dass die Dicke der einzelnen Schicht oder die Gesamtdicke der anderen Harzschichten, die zusätzlich laminiert werden, einen Wert üblicherweise in einem Bereich von 0,1 % bis 10 % aufweist.

[0138] Das Harz als eine Hauptkomponente, aus der die anderen Harzschichten bestehen, kann dasselbe Polyesterharz wie das der wärmeschumpfbaren Polyesterfolie sein, oder es ist bevorzugt, dass das Harz mindestens eines von einem Acrylharz, einem Olefinharz, einem Urethanharz, einem Kautschukharz und dergleichen ist, die sich von dem Polyesterharz unterscheiden.

(8) Weiteres 2

[0139] Zusätzlich ist es auch bevorzugt, dass die wärmeschumpfbare Polyesterfolie eine Mehrschichtstruktur aufweist, um einen Hydrolyseverhinderungseffekt oder mechanischen Schutz weiter zu fördern, oder wie in **Fig. 6C** gezeigt, ist eine Schrumpfungseinstellschicht 10c auf der Oberfläche der wärmeschumpfbaren Polyesterfolie 10 bereitgestellt, sodass das Schrumpfungseinstellschicht der wärmeschumpfbaren Polyesterfolie in der Ebene gleichmäßig ist.

[0140] Eine solche Schrumpfungseinstellschicht kann unter Verwendung eines Klebstoffs, eines Beschichtungsverfahrens, einer Wärmebehandlung oder dergleichen in Abhängigkeit von den Schrumpfungseigenschaften der wärmeschumpfbaren Polyesterfolie laminiert werden.

[0141] Insbesondere liegt die Dicke der Schrumpfungseinstellschicht in einem Bereich von 0,1 bis 3 μm , und wenn das Schrumpfungseinstellschicht der wärmeschumpfbaren Polyesterfolie bei einer vorbestimmten Temperatur zu groß ist, ist es bevorzugt, eine Schrumpfungseinstellschicht einer Art zu laminieren, die ein großes Schrumpfungseinstellschicht unterdrückt.

[0142] Wenn darüber hinaus das Schrumpfungseinstellschicht der wärmeschumpfbaren Polyesterfolie bei einer vorbestimmten Temperatur zu klein ist, ist es bevorzugt, eine Schrumpfungseinstellschicht einer Art zu laminieren, die das kleine Schrumpfungseinstellschicht erhöht.

[0143] Daher ist es beabsichtigt, ein gewünschtes Schrumpfungseinstellschicht durch Verwendung einer Schrumpfungseinstellschicht zu erhalten, ohne verschiedene Schrumpffolien mit unterschiedlichen Schrumpfungseinstellschichten als wärmeschumpfbare Polyesterfolie herzustellen.

[Dritte Ausführungsform]

[0144] Eine dritte Ausführungsform ist eine Ausführungsform, die sich auf ein Verfahren zur Herstellung der wärmeschrumpfbaren Polyesterfolie der zweiten Ausführungsform bezieht.

1. Rohmaterialbereitstellungs- und Mischschritt

[0145] Zuerst ist es bevorzugt, Hauptkomponenten und Additive, wie kristallines Polyesterharz, nichtkristallines Polyesterharz, Kautschukharz, Antistatizmittel und Hydrolyseinhibitor, als Rohmaterialien bereitzustellen.

[0146] Als Nächstes ist es bevorzugt, dass das bereitgestellte kristalline Polyesterharz, nichtkristalline Polyesterharz und dergleichen in einen Rührbehälter eingebracht werden, während sie gewogen werden, und die Rohmaterialien unter Verwendung einer Rührvorrichtung gemischt und gerührt werden, bis die Mischung gleichmäßig wird.

2. Produktionsschritt Originalfolie

[0147] Als Nächstes ist es bevorzugt, dass die gleichmäßig gemischten Rohmaterialien in einen absolut trockenen Zustand getrocknet werden.

[0148] Als Nächstes ist es typischerweise bevorzugt, Extrusionsformen durchzuführen und eine Originalfolie vor dem Strecken (manchmal einfach als Originalfolie bezeichnet) mit einer vorbestimmten Dicke herzustellen.

[0149] Insbesondere wird zum Beispiel das Extrusionsformen unter Verwendung eines Extruders (hergestellt von TANABE PLASTICS MACHINERY CO., LTD.) mit L/D 24 und einem Extrusionsschneckendurchmesser von 50 mm unter den Bedingungen einer Extrusionstemperatur von 245 °C durchgeführt, und eine Originalfolie mit einer vorbestimmten Dicke (in der Regel 30 bis 1000 µm) kann erhalten werden.

3. Herstellung einer wärmeschrumpfbaren Polyesterfolie

[0150] Als Nächstes wird die erhaltene Originalfolie erwärmt und gepresst, während sie auf Rollen und zwischen Rollen bewegt wird, indem eine Schrumpffolienproduktionsvorrichtung verwendet wird, um eine wärmeschrumpfbare Polyesterfolie herzustellen.

[0151] Das heißt, es ist bevorzugt, dass Polyestermoleküle, aus denen die wärmeschrumpfbare Polyesterfolie besteht, in einer vorbestimmten Form kristallisiert werden, indem die Originalfolie in einer vorbestimmten Richtung gestreckt wird, während die Folie erwärmt und gepresst wird, während im Wesentlichen die Folienbreite bei einer vorbestimmten vorläufigen Erwärmungstemperatur, Strecktemperatur, Wärmefixierungstemperatur und dem Streckverhältnis, das nachstehend beschrieben wird, verlängert wird.

[0152] Durch Verfestigen des daraus erhaltenen in diesem Zustand kann dann eine wärmeschrumpfbare Polyesterschrumpffolie hergestellt werden, die als Dekorationen, Etiketten und dergleichen verwendet wird.

(1) Streckverhältnis in MD-Richtung

[0153] Es ist bevorzugt, dass das Streckverhältnis in der MD-Richtung (durchschnittliches Streckverhältnis in MD-Richtung, das einfach als Streckverhältnis in MD-Richtung bezeichnet werden kann) der wärmeschrumpfbaren Polyesterfolie vor der thermischen Schrumpfung einen Wert in einem Bereich von 100% bis 200% hat.

[0154] Der Grund dafür ist, dass durch spezifisches Begrenzen des Streckverhältnisses in MD-Richtung auf einen Wert in einem vorbestimmten Bereich und spezifisches Begrenzen jedes der durch die thermischen Schrumpfungsverhältnisse A1, A2 und A3, den Wert der CIE-Chromatizitätskoordinaten, den Trübungswert und dergleichen dargestellten numerischen Werte auf einen Wert in einem vorbestimmten Bereich eine wärmeschrumpfbare Polyesterfolie erhalten werden kann, die eine zufriedenstellende Recyclbarkeit aufweist.

[0155] Genauer gesagt, wenn das Streckverhältnis in MD-Richtung einen Wert von weniger als 100% hat, kann die Produktausbeute bei der Produktion deutlich verringert werden.

[0156] Andererseits, wenn das Streckverhältnis in MD-Richtung mehr als 200% beträgt, wird das Schrumpfungsverhältnis in der TD-Richtung beeinflusst, und die Einstellung des Schrumpfungsverhältnisses selbst kann schwierig sein.

[0157] Daher ist es bevorzugter, dass das Streckverhältnis in MD-Richtung einen Wert in einem Bereich von 100% bis 150% und noch bevorzugter einen Wert in einem Bereich von 100% bis 120% aufweist.

(2) Streckverhältnis in TD-Richtung

[0158] Ferner ist es eine geeignete Ausführungsform, dass das Streckverhältnis in der TD-Richtung (durchschnittliches Streckverhältnis in TD-Richtung, das einfach als Streckverhältnis in TD-Richtung bezeichnet werden kann) der wärmeschrumppbaren Polyesterfolie vor der thermischen Schrumpfung einen Wert in einem Bereich von 300% bis 600% hat.

[0159] Der Grund dafür ist, dass durch spezifisches Begrenzen nicht nur des oben erwähnten Streckverhältnisses in MD-Richtung, sondern auch des Streckverhältnisses in TD-Richtung auf Werte in vorbestimmten Bereichen und spezifisches Begrenzen jedes der durch die thermischen Schrumpfungsverhältnisse A1, A2 und A3, den Wert der CIE-Chromatizitätskoordinaten, den Trübungswert und dergleichen dargestellten numerischen Werte auf einen Wert in einem vorbestimmten Bereich eine wärmeschrumppbare Polyesterfolie erhalten werden kann, die eine verbesserte Recycelbarkeit aufweist.

[0160] Genauer gesagt, wenn das Streckverhältnis in TD-Richtung einen Wert von weniger als 300% hat, kann das Schrumpfungsverhältnis in der TD-Richtung deutlich verringert werden, und die Anwendungen der wärmeschrumppbaren Polyesterfolie, die zur Verwendung verfügbar sind, können übermäßig begrenzt werden.

[0161] Andererseits, wenn das Streckverhältnis in TD-Richtung einen Wert von mehr als 600% hat, kann das Wärmeschrumppverhältnis deutlich erhöht werden, und die Anwendungen der wärmeschrumppbaren Polyesterfolie, die zur Verwendung verfügbar sind, können übermäßig begrenzt werden, oder es kann schwierig sein, das Streckverhältnis selbst konstant zu steuern.

[0162] Daher ist es bevorzugter, dass das Streckverhältnis in TD-Richtung einen Wert in einem Bereich von 350% bis 550% und noch bevorzugter einen Wert in einem Bereich von 400% bis 500% aufweist.

4. Prüfschritt für wärmeschrumppbare Polyesterfolie

[0163] Es ist bevorzugt, dass die folgenden Eigenschaften und dergleichen kontinuierlich oder intermittierend für die hergestellte wärmeschrumppbare Polyesterfolie gemessen werden und ein vorbestimmter Prüfschritt vorgesehen ist.

[0164] Das heißt, durch Messen der folgenden Eigenschaften und dergleichen durch einen vorbestimmten Prüfschritt und Prüfen, ob die Werte in vorbestimmte Bereiche fallen, kann eine wärmeschrumppbare Polyesterfolie mit gleichmäßigeren Schrumpfungseigenschaften und dergleichen erhalten werden.

- (1) Visuelle Prüfung des Aussehens der wärmeschrumppbaren Polyesterfolie
- (2) Messung der Dickenvariation
- (3) Messung des Zugelastizitätsmoduls
- (4) Messung der Reißfestigkeit
- (5) Messung der Viskoelastizitätseigenschaften unter Verwendung einer Spannungs-Dehnungs-Kurve.

[Vierte Ausführungsform]

[0165] Eine vierte Ausführungsform ist eine Ausführungsform, die sich auf ein Verfahren zur Verwendung der wärmeschrumppbaren Polyesterfolie der zweiten Ausführungsform bezieht.

[0166] Daher können bekannte Verfahren zur Verwendung von Schrumpffolien in geeigneter Weise angewendet werden.

[0167] Beispielsweise wird bei der Durchführung eines Verfahrens zur Verwendung einer wärmeschrumpfba- ren Polyesterfolie zuerst die wärmeschrumpfba- re Polyesterfolie in eine geeignete Länge oder Breite geschnitten, und gleichzeitig wird ein langes röhrenförmiges Objekt gebildet.

[0168] Als Nächstes wird dieses lange röhrenförmige Objekt einer automatischen Etiketteneinwickelvorrich- tung (Schrumpfetikettierer) zugeführt und weiter in eine erforderliche Länge geschnitten.

[0169] Als Nächstes wird das lange röhrenförmige Objekt auf eine PET-Flasche, die mit Inhalt gefüllt ist, gepasst.

[0170] Als Nächstes wird als eine Wärmebehandlung für die wärmeschrumpfba- re Polyesterfolie, die auf eine PET-Flasche oder dergleichen gepasst ist, die PET-Flasche oder dergleichen durch das Innere eines Heiß- lufttunnels oder eines Dampftunnels bei einer vorbestimmten Temperatur geführt.

[0171] Dann wird durch Einblasen von Strahlungswärme, wie Infrarotstrahlung oder erwärmtem Dampf bei etwa 90 °C, die in diesen Tunneln aus der Umgebung bereitgestellt wird, die wärmeschrumpfba- re Polyester- folie gleichmäßig erwärmt und thermisch geschrumpft.

[0172] Daher kann ein etikettierter Behälter schnell erhalten werden, indem die wärmeschrumpfba- re Polyester- folie eng an der Außenfläche der PET-Flasche oder dergleichen angebracht wird.

[0173] Hier wird gemäß der wärmeschrumpfba- ren Polyesterfolie der vorliegenden Erfindung, wie oben in der ersten Ausführungsform beschrieben, eine wärmeschrumpfba- re Polyesterfolie, erhalten aus einer Polyester- harzzusammensetzung, die mindestens die Konfigurationen (1) bis (3) erfüllt, bereitgestellt.

[0174] Auf diese Weise können selbst dann, wenn die wärmeschrumpfba- re Polyesterfolie für einen langen Zeitraum unter Bedingungen mit hoher Luftfeuchtigkeit stehen gelassen wird, Änderungen der physikalischen Eigenschaften, die mit Feuchtigkeitsabsorption verbunden sind, verhindert werden, Transparenz- und Färb- eigenschaften bleiben erhalten und vorbestimmte Wärmeschrumpfungsverhältnisse können mit zufrieden- stellender Reproduzierbarkeit bei jeder Wärmebehandlungstemperatur erhalten werden.

[0175] Daher wird gemäß einer wärmeschrumpfba- ren Polyesterfolie, erhalten aus einer vorbestimmten Poly- esterharzzusammensetzung, das Recyclen leicht gemacht, indem die folgenden Konfigurationen (1) bis (3) erfüllt werden.

(1) Die Polyesterharzzusammensetzung enthält ein recyceltes PET-Harz als einen Teil oder die Gesamt- heit eines kristallinen Polyesterharzes in einer Menge von 10 Gew.-% oder mehr in Bezug auf die Gesamtmenge der Polyesterharzzusammensetzung.

(2) Wenn die Polyesterharzzusammensetzung zu einer Folie mit einer vorbestimmten Dicke (zum Bei- spiel 30 µm) hergestellt wird, beträgt der gemäß JIS K 7136:2000 gemessene Trübungswert weniger als 20 %.

(3) Wenn die Polyesterharzzusammensetzung zu einer Folie mit einer vorbestimmten Dicke (zum Bei- spiel 30 µm) hergestellt wird, hat b^* in den Chromatizitätskoordinaten von CIE1976 $L^*a^*b^*$, gemessen gemäß JIS Z 8781-4:2013, einen Wert in einem Bereich von 0,15 bis 0,3.

BEISPIELE

[0176] Im Folgenden wird die vorliegende Erfindung anhand von Beispielen ausführlich beschrieben. Der Schutzzumfang der vorliegenden Erfindung soll jedoch nicht durch die Beschreibung von Beispielen und der- gleichen ohne besonderen Grund eingeschränkt werden.

[0177] Die in den Beispielen und dergleichen verwendeten Polyesterharze und dergleichen sind wie folgt.

(PETG1)

[0178] Nichtkristallines Polyesterharz, zusammengesetzt aus Dicarbonsäure: 100 Mol-% Terephthalsäure, Diol: 63 Mol-% Ethylenglykol, 13 Mol-% Diethylenglykol und 24 Mol-% 1,4-Cyclohexandimethanol

(PCR)

[0179] Recyceltes kristallines Polyesterharz, zusammengesetzt aus Dicarbonsäure: 98,6 Mol-% Terephthalsäure, 1,4 Mol-% Isophthalsäure, Diol: 97,3 Mol-% Ethylenglykol und 2,7 Mol-% Diethylenglykol

(Additiv (Antiblockmittel))

[0180] Siliciumdioxid-Masterbatch, zusammengesetzt aus Matrixharz: PET, Siliciumdioxidgehalt: 5 Massen-%, durchschnittliche Partikelgröße von Siliciumdioxid: 2,7 µm

[Beispiel 1]

1. Beurteilung der Polyesterharzzusammensetzung (1) Herstellung einer wärmeschrumpfbaren Polyesterfolie

[0181] Bei der Beurteilung der Polyesterharzzusammensetzung wurde die Harzzusammensetzung im Wesentlichen in Form einer wärmeschrumpfbaren Polyesterfolie beurteilt.

[0182] Das heißt, 90 Gewichtsteile (pbw) des nichtkristallinen Polyesterharzes (PETG1), 10 Gewichtsteile des recycelten kristallinen Polyesterharzes (PCR) und 1 Gewichtsteil des vorbestimmten Additivs (Antiblockmittels) wurden in einen Rührbehälter gegeben.

[0183] Als Nächstes wurden diese Rohmaterialien in einen absolut trockenen Zustand gebracht, anschließend wurde das Extrusionsformen unter Verwendung eines Extruders (hergestellt von TANABE PLASTICS MACHINERY CO., LTD.) mit L/D 24 und einem Extrusionsschneckendurchmesser von 50 mm unter den Bedingungen einer Extrusionstemperatur von 245 °C durchgeführt, und eine Originalfolie mit einer Dicke von 150 µm wurde erhalten.

[0184] Als Nächstes wurde eine wärmeschrumpfbare Polyesterfolie mit einer Dicke von 30 µm aus der Originalfolie hergestellt, indem eine Schrumpffolienproduktionsvorrichtung bei einer vorläufigen Erwärmungstemperatur von 80 °C, einer Strecktemperatur von 80 °C, einer Wärmefixierungstemperatur von 75 °C und Streckverhältnissen (MD-Richtung: 100%, TD-Richtung: 500%) verwendet wurde.

2. Beurteilung der wärmeschrumpfbaren Polyesterfolie (1) Beurteilung 1: Dickenvariation

[0185] Die Dicke (unter Verwendung des gewünschten Werts von 30 µm als Referenzwert) der erhaltenen wärmeschrumpfbaren Polyesterfolie wurde unter Verwendung eines Mikrometers gemessen und gemäß den folgenden Kriterien beurteilt. Die erhaltenen Beurteilungsergebnisse sind in Tabelle 1 als EVA 1 gezeigt.

- ⊙ (Sehr gut): Die Dickenabweichung liegt in einem Bereich von (Referenzwert ± 0,1 µm).
- (Gut): Die Dickenabweichung liegt in einem Bereich von (Referenzwert ± 0,5 µm).
- △ (Angemessen): Die Dickenabweichung liegt in einem Bereich von (Referenzwert ± 1,0 µm).
- × (Schlecht): Die Dickenabweichung liegt in einem Bereich von (Referenzwert ± 3,0 µm).

(2) Beurteilungen 2 bis 4: Wärmeschrumpferhältnisse 1 bis 3 (A1 bis A3)

[0186] Die Wärmeschrumpferhältnisse, die erhalten wurden, wenn die erhaltene wärmeschrumpfbare Polyesterfolie für 24 Stunden unter Bedingungen mit hoher Luftfeuchtigkeit von 20°C und 90% RH stehen gelassen wurde und dann unter den Bedingungen von 10 Sekunden in heißem Wasser bei 70°C, 80°C bzw. 98°C thermisch geschrumpft wurde, wurden als Wärmeschrumpferhältnisse (A3, A1 und A2) in der TD-Richtung gemessen. Die erhaltenen Beurteilungsergebnisse sind in Tabelle 1 als Eva 2 bis Eva 4 gezeigt.

(3) Beurteilung 5: Trübungs-Wert

[0187] Für die erhaltene wärmeschrumpfbare Polyesterfolie wurde der Trübungswert gemäß JIS K 7136:2000 gemessen, indem eine Trübungsmessvorrichtung (hergestellt von Suga Test Instruments Co., Ltd., Handelsname: Haze Meter HZ-V3) verwendet wurde. Die erhaltenen Beurteilungsergebnisse sind in Tabelle 1 als Eva 5 gezeigt.

(4) Beurteilungen 6 bis 9: CIE-Chromatizitätskoordinaten

[0188] Für die erhaltene wärmeschrumpfbare Polyesterfolie wurden a^* , b^* , ein durch $b^* - b^*_0$ dargestellter numerischer Wert und L^* in den Chromatizitätskoordinaten in CIE1976 $L^*a^*b^*$, gemessen gemäß JIS Z 8781-4:2013, jeweils unter Verwendung eines Spektralphotometers (hergestellt von SHIMADZU CORPORATION, Produktname „UV-3600“) gemessen. Die erhaltenen Beurteilungsergebnisse sind in Tabelle 1 als Eva 6 bis Eva 9 gezeigt.

[0189] Für eine Originalfolie (Dicke 150 μm) vor dem Strecken der erhaltenen wärmeschrumpfbaren Polyesterfolie wurden L^* , a^* und b^* in den CIE-Chromatizitätskoordinaten gemäß JIS Z 8781-4:2013 gemessen und es wurde verifiziert, dass Werte erhalten werden, die fast gleich denen der erhaltenen wärmeschrumpfbaren Polyesterfolie sind.

[0190] Als Referenz wurden für das nichtkristalline Polyesterharz (PETG1) in einem Pelletzustand, welches ein Rohmaterial der wärmeschrumpfbaren Polyesterfolie war, L^* , a^* und b^* in den CIE-Chromatizitätskoordinaten gemessen und es ergaben sich die Werte 63,77, -1,76 bzw. 0,00.

[0191] Ähnlich wurden für das recycelte kristalline Polyesterharz (PCR) in einem Pelletzustand L^* , a^* und b^* in den CIE-Chromatizitätskoordinaten gemessen und die Werte waren 60,97, -1,10 und 4,19.

[Beispiel 2]

[0192] In Beispiel 2 wurden, wie in Tabelle 1 gezeigt, 70 Gewichtsteile des nichtkristallinen Polyesterharzes (PETG1), 30 Gewichtsteile des recycelten kristallinen Polyesterharzes (PCR) und 1 Gewichtsteil des vorbestimmten Additivs (Antiblockmittels) verwendet.

[0193] Gleichzeitig wurde eine wärmeschrumpfbare Polyesterfolie mit einer Dicke von 30 μm auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 aus einer Originalfolie bei einer vorläufigen Erwärmungstemperatur von 80 °C, einer Strecktemperatur von 80 °C, einer Wärmefixierungstemperatur von 75 °C und Streckverhältnissen (MD-Richtung: 100%, TD-Richtung: 500%) hergestellt.

[0194] Für die hergestellte wärmeschrumpfbare Polyesterfolie wurden die CIE-Chromatizitätskoordinaten und dergleichen auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 beurteilt. Die erhaltenen Beurteilungsergebnisse sind in Tabelle 1 gezeigt.

[Beispiel 3]

[0195] In Beispiel 3 wurden, wie in Tabelle 1 gezeigt, 50 Gewichtsteile des nichtkristallinen Polyesterharzes (PETG1), 50 Gewichtsteile des recycelten kristallinen Polyesterharzes (PCR) und 1 Gewichtsteil des vorbestimmten Additivs (Antiblockmittels) verwendet.

[0196] Gleichzeitig wurde eine wärmeschrumpfbare Polyesterfolie mit einer Dicke von 30 μm auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 aus einer Originalfolie bei einer vorläufigen Erwärmungstemperatur von 80 °C, einer Strecktemperatur von 80 °C, einer Wärmefixierungstemperatur von 75 °C und Streckverhältnissen (MD-Richtung: 100%, TD-Richtung: 500%) hergestellt.

[0197] Für die hergestellte wärmeschrumpfbare Polyesterfolie wurden die CIE-Chromatizitätskoordinaten und dergleichen auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 beurteilt. Die erhaltenen Beurteilungsergebnisse sind in Tabelle 1 gezeigt.

[Vergleichsbeispiel 1]

[0198] In Vergleichsbeispiel 1 wurde eine wärmeschrumpfbare Polyesterfolie in der in Tabelle 1 gezeigten Mischungszusammensetzung hergestellt und die wärmeschrumpfbare Polyesterfolie wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 beurteilt.

[0199] Das heißt, 100 Gewichtsteile des nichtkristallinen Polyesterharzes (PETG1) und 1 Gewichtsteil des vorbestimmten Additivs (Antiblockmittels) wurden verwendet.

[0200] Gleichzeitig wurde eine wärmeschrumpfbare Polyesterfolie mit einer Dicke von 30 µm aus einer Originalfolie bei einer vorläufigen Erwärmungstemperatur von 80 °C, einer Strecktemperatur von 80 °C, einer Wärmefixierungstemperatur von 75 °C und Streckverhältnissen (MD-Richtung: 100%, TD-Richtung: 500%) hergestellt.

[0201] Für die hergestellte wärmeschrumpfbare Polyesterfolie wurden die CIE-Chromatizitätskoordinaten und dergleichen auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 beurteilt. Die erhaltenen Beurteilungsergebnisse sind in Tabelle 1 gezeigt.

[Vergleichsbeispiel 2]

[0202] In Vergleichsbeispiel 2 wurde eine wärmeschrumpfbare Polyesterfolie in der in Tabelle 1 gezeigten Mischungszusammensetzung hergestellt und die wärmeschrumpfbare Polyesterfolie wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 beurteilt.

[0203] Das heißt, 30 Gewichtsteile des nichtkristallinen Polyesterharzes (PETG1), 70 Gewichtsteile des recycelten kristallinen Polyesterharzes (PCR) und 1 Gewichtsteil des vorbestimmten Additivs (Antiblockmittels) wurden verwendet.

[0204] Gleichzeitig wurde eine wärmeschrumpfbare Polyesterfolie mit einer Dicke von 30 µm aus einer Originalfolie bei einer vorläufigen Erwärmungstemperatur von 80 °C, einer Strecktemperatur von 80 °C, einer Wärmefixierungstemperatur von 75 °C und Streckverhältnissen (MD-Richtung: 100%, TD-Richtung: 500%) hergestellt.

[0205] Für die hergestellte wärmeschrumpfbare Polyesterfolie wurden die CIE-Chromatizitätskoordinaten und dergleichen auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 beurteilt. Die erhaltenen Beurteilungsergebnisse sind in Tabelle 1 gezeigt.

[Vergleichsbeispiel 3]

[0206] In Vergleichsbeispiel 3 wurde eine wärmeschrumpfbare Polyesterfolie in der in Tabelle 1 gezeigten Mischungszusammensetzung hergestellt und die wärmeschrumpfbare Polyesterfolie wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 beurteilt.

[0207] Das heißt, 100 Gewichtsteile des recycelten kristallinen Polyesterharzes (PCR) und 1 Gewichtsteil des vorbestimmten Additivs (Antiblockmittels) wurden verwendet.

[0208] Gleichzeitig wurde eine wärmeschrumpfbare Polyesterfolie mit einer Dicke von 30 µm aus einer Originalfolie bei einer vorläufigen Erwärmungstemperatur von 80 °C, einer Strecktemperatur von 80 °C, einer Wärmefixierungstemperatur von 75 °C und Streckverhältnissen (MD-Richtung: 100%, TD-Richtung: 500%) hergestellt.

[0209] Für die hergestellte wärmeschrumpfbare Polyesterfolie wurden die CIE-Chromatizitätskoordinaten und dergleichen auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 beurteilt. Die erhaltenen Beurteilungsergebnisse sind in Tabelle 1 gezeigt.

[Tabelle 1]

	Konfiguration			Eva 1	Eva 2	Eva 3	Eva 4	Eva 5	Eva 6	Eva 7	Eva 8	Eva 9
	PETG1 (pbw)	PCR (pbw)	Additiv (pbw)									
Beispiel 1	90	10	1	⊙	16	49	70	1,64	-0,10	0,15	0,03	97,79
Beispiel 2	70	30	1	⊙	9	37	52	1,82	-0,07	0,22	0,10	97,77
Beispiel 3	50	50	1	⊙	6	29	36	1,59	-0,13	0,26	0,14	97,80
Vergleichsbeispiel 1	100	0	1	⊙	30	58,5	77	1,87	-0,09	0,12	0,00	97,75
Vergleichsbeispiel 2	30	70	1	⊙	2	18	24	1,70	-0,14	0,33	0,21	97,70
Vergleichsbeispiel 3	0	100	1	⊙	1	8	14	1,77	-0,16	0,39	0,27	97,71

* Eva 1: Dickenvariation
* Eva 2 bis 4: Wärmeschrumpfverhältnisse 1 bis 3 (A1 bis A3)
* Eva 5: Trübungs (Haze)-Wert
* Eva 6: a*-Wert
* Eva 7: b*-Wert
* Eva 8: b* - b*₀-Wert
* Eva 9: L*-Wert

Gewerbliche Anwendbarkeit

[0210] Gemäß der vorliegenden Erfindung können eine vorbestimmte Polyesterharzzusammensetzung, die eine ausgezeichnete Transparenz und Nichtfärbbeeigenschaft selbst dann beibehält, wenn sie wiederholt recycelt wird, und eine wärmeschrumpfbare Polyesterfolie, erhalten aus der Polyesterharzzusammensetzung, erhalten werden, indem mindestens die Konfigurationen (1) bis (3) erfüllt werden.

[0211] Insbesondere kann eine vorbestimmte Polyesterharzzusammensetzung, die eine ausgezeichnete Transparenz und Nichtfärbbeeigenschaft selbst dann beibehält, wenn sie wiederholt mindestens 10-mal oder mehrmals recycelt wird, und eine wärmeschrumpfbare Polyesterfolie, erhalten aus der Polyesterharzzusammensetzung, erhalten werden.

[0212] Gemäß der Polyesterharzzusammensetzung der vorliegenden Erfindung können verschiedene Formkörper, die eine wärmeschrumpfbaren Polyesterfolie enthalten, erhalten werden.

[0213] Beispielsweise kann eine PET-Flasche mit ausgezeichneter Transparenz und Nichtfärbbeeigenschaft unter Verwendung der Polyesterharzzusammensetzung der vorliegenden Erfindung geformt werden.

[0214] Daher kann selbst in einem Fall, in dem eine geformte PET-Flasche recycelt wird, eine zufriedenstellende Transparenz und Nichtfärbbeeigenschaft beibehalten werden.

[0215] In Bezug auf solche PET-Flaschen besteht in einem Fall, in dem die wärmeschrumpfbare Polyesterfolie der vorliegenden Erfindung verwendet wird, ein Vorteil darin, dass, wenn die PET-Flaschen recycelt werden, die PET-Flaschen recycelt werden können, ohne die wärmeschrumpfbare Polyesterfolie im Voraus zu trennen und zu entfernen.

[0216] Da die Vielseitigkeit und die Umwelteigenschaften der Polyesterharzzusammensetzung durch geeignetes Aufbringen der Polyesterharzzusammensetzung und der wärmeschrumpfbaren Polyesterfolie auf verschiedene PET-Flaschen, wärmeschrumpfbare Etiketten für verschiedene PET-Flaschen, äußere Abdeckmaterialien für Brotdosen und dergleichen bemerkenswert verbessert werden können, kann gemäß der vorbestimmten Polyesterharzzusammensetzung der vorliegenden Erfindung und einer wärmeschrumpfbaren Polyesterfolie, die aus der Polyesterharzzusammensetzung erhalten wird, gesagt werden, dass die industrielle Anwendbarkeit davon sehr hoch ist.

ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

Zitierte Patentliteratur

- WO 2021210488 [0009]

Zitierte Nicht-Patentliteratur

- JIS Z 8781-4:2013 [0018, 0020, 0022, 0060, 0073, 0077, 0086, 0094, 0188, 0189]
- JIS K 7136:2000 [0066, 0069, 0187]

Patentansprüche

1. Polyesterharzzusammensetzung, umfassend mindestens ein recyceltes PET-Harz, wobei die Polyesterharzzusammensetzung die folgenden Konfigurationen (1) bis (3) erfüllt:

(1) Die Menge des recycelten PET-Harzes als ein Teil oder der Gesamtheit eines kristallinen Polyesterharzes hat einen Wert von 10 Gew.-% oder mehr in Bezug auf die Gesamtmenge der Polyesterharzzusammensetzung;

(2) wenn die Polyesterharzzusammensetzung zu einer Folie mit einer vorbestimmten Dicke hergestellt wird, beträgt der gemäß JIS K 7136:2000 gemessene Trübungswert weniger als 20 %; und

(3) wenn die Polyesterharzzusammensetzung zu einer Folie mit einer vorbestimmten Dicke hergestellt wird, hat b^* in den Chromatizitätskoordinaten von CIE1976 $L^*a^*b^*$, gemessen gemäß JIS Z 8781-4:2013, einen Wert in einem Bereich von 0,15 bis 0,3.

2. Polyesterharzzusammensetzung nach Anspruch 1, wobei als Konfiguration (4), wenn ein recyceltes PET-Harz nicht beigemischt wird und die Polyesterharzzusammensetzung zu einer Folie mit einer vorbestimmten Dicke hergestellt wird, in einem Fall, in dem b^* in den Chromatizitätskoordinaten von CIE1976 $L^*a^*b^*$, gemessen gemäß JIS Z 8781-4:2013, als b^*_0 bezeichnet wird, ein durch $b^* - b^*_0$ dargestellter numerischer Wert einen Wert von 0,01 oder mehr hat.

3. Polyesterharzzusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, wobei als Konfiguration (5), wenn die Polyesterharzzusammensetzung zu einer Folie mit einer vorbestimmten Dicke hergestellt wird, a^* in den Chromatizitätskoordinaten von CIE1976 $L^*a^*b^*$, gemessen gemäß JIS Z 8781-4:2013, einen Wert in einem Bereich von -0,15 bis -0,05 hat.

4. Polyesterharzzusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, wobei als Konfiguration (6), wenn die Polyesterharzzusammensetzung zu einer Folie mit einer vorbestimmten Dicke hergestellt wird, L^* in den Chromatizitätskoordinaten von CIE1976 $L^*a^*b^*$, gemessen gemäß JIS Z 8781-4:2013, einen Wert von 90 oder mehr hat.

5. Polyesterharzzusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, wobei als Konfiguration (7) die Polyesterharzzusammensetzung ein nichtkristallines Polyesterharz enthält und die Menge des nichtkristallinen Polyesterharzes einen Wert in einem Bereich von 50 bis 90 Gew.-% in Bezug auf die Gesamtmenge der Polyesterharzzusammensetzung aufweist.

6. Wärmeschrumpfbare Polyesterfolie, erhalten aus der Polyesterharzzusammensetzung nach Anspruch 1, wobei, wenn eine Hauptschrumpfrichtung der wärmeschrumpfbaren Polyesterfolie als TD-Richtung bezeichnet wird und ein Wärmeschrumpferhältnis, das in einem Fall erhalten wird, in dem die wärmeschrumpfbare Polyesterfolie in der TD-Richtung unter den Bedingungen von 10 Sekunden in heißem Wasser bei 80°C geschrumpft wird, als A1 bezeichnet wird, A1 einen Wert von 20% oder mehr hat.

7. Wärmeschrumpfbare Polyesterfolie nach Anspruch 6, wobei, wenn ein Wärmeschrumpferhältnis, das in einem Fall erhalten wird, in dem die wärmeschrumpfbare Polyesterfolie in der TD-Richtung unter den Bedingungen von 10 Sekunden in heißem Wasser bei 98°C geschrumpft wird, als A2 bezeichnet wird, A2 einen Wert von 35% oder mehr hat.

8. Wärmeschrumpfbare Polyesterfolie nach Anspruch 6 oder 7, wobei, wenn ein Wärmeschrumpferhältnis, das in einem Fall erhalten wird, in dem die wärmeschrumpfbare Polyesterfolie in der TD-Richtung unter den Bedingungen von 10 Sekunden in heißem Wasser bei 70°C geschrumpft wird, als A3 bezeichnet wird, A3 einen Wert von 5% oder mehr hat.

Es folgen 8 Seiten Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

Fig. 1

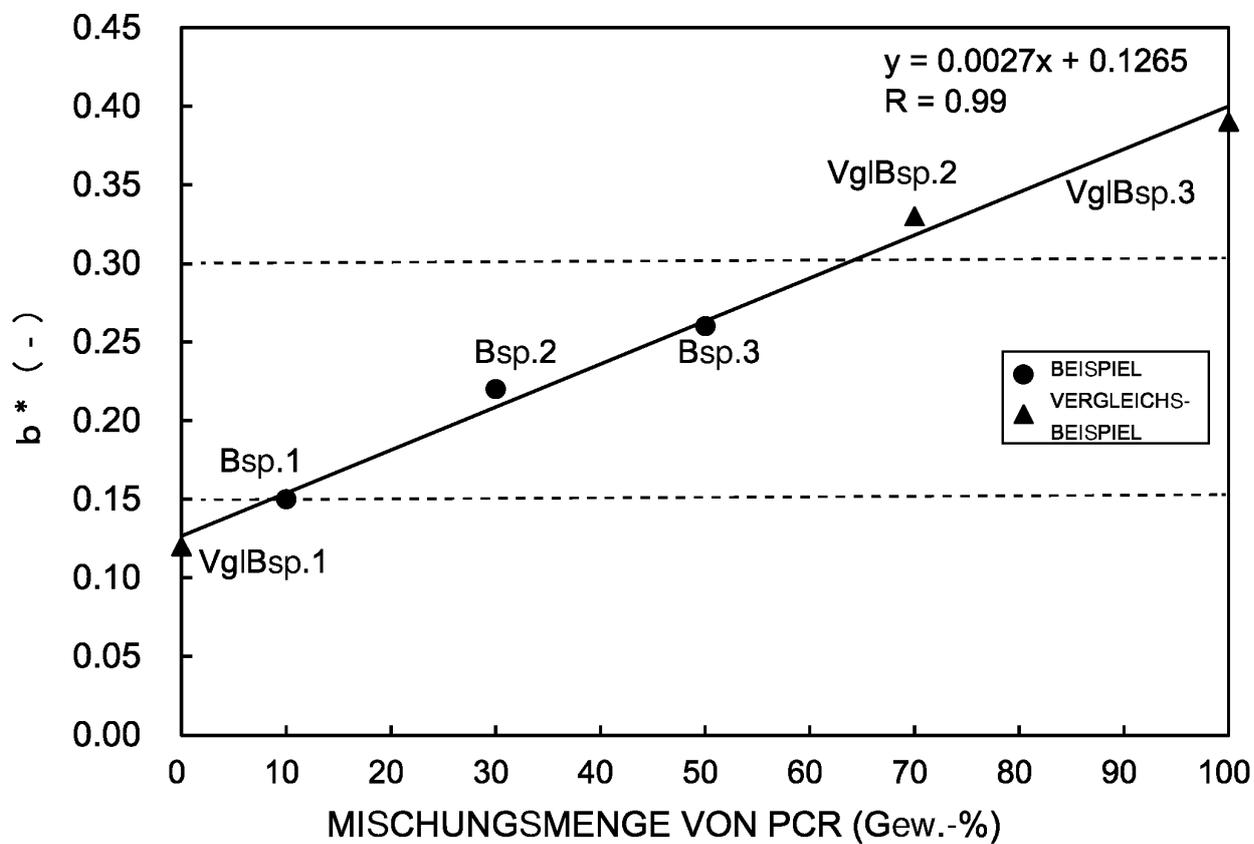


Fig. 2

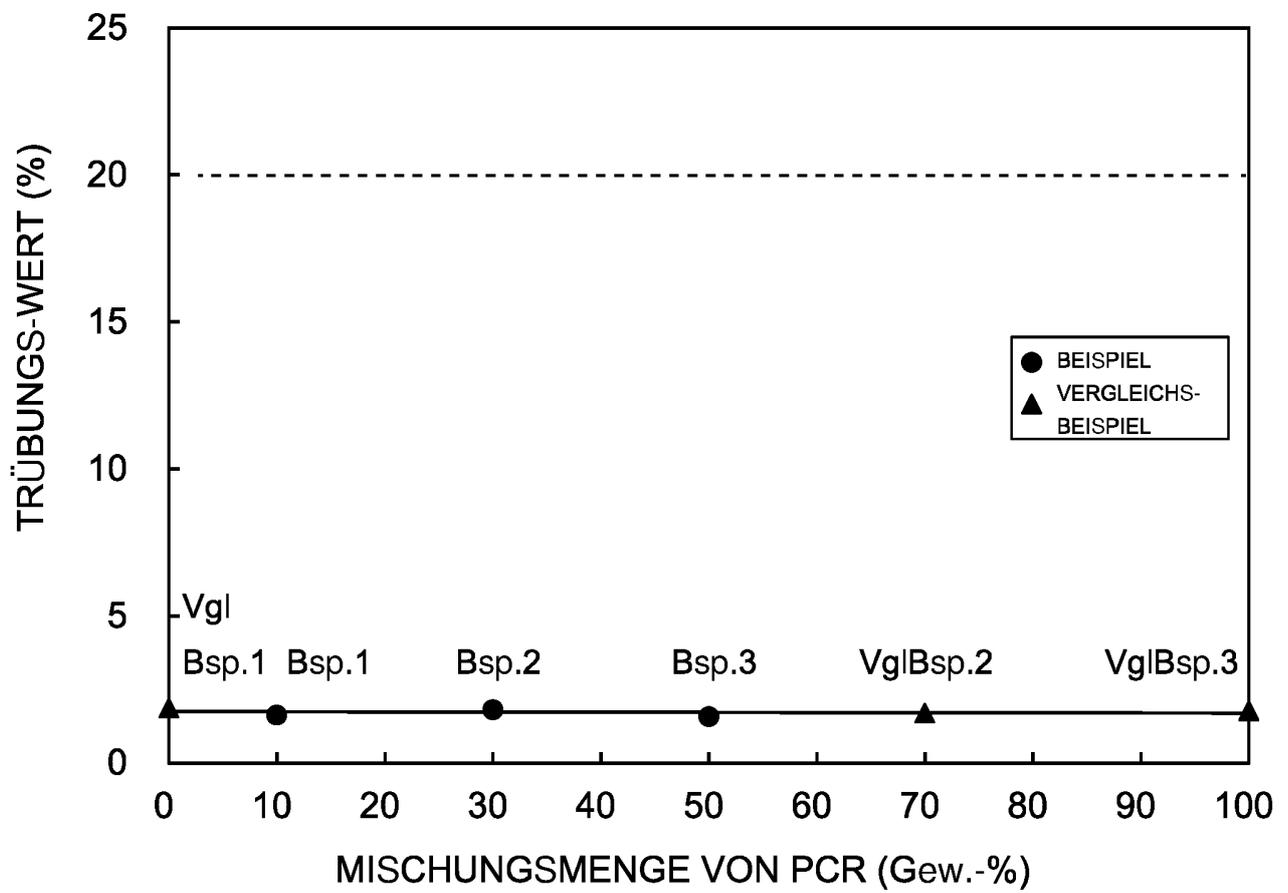


Fig. 3

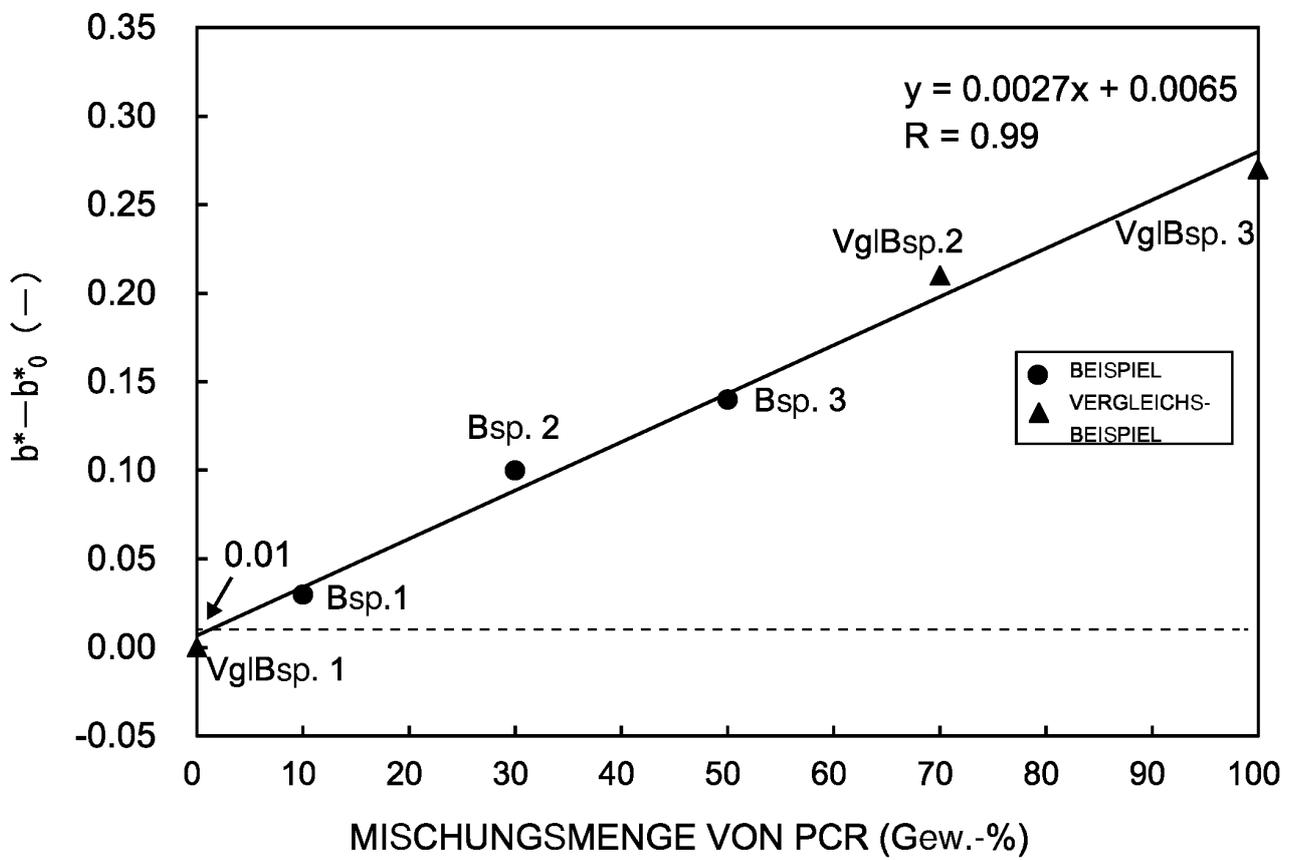


Fig. 4

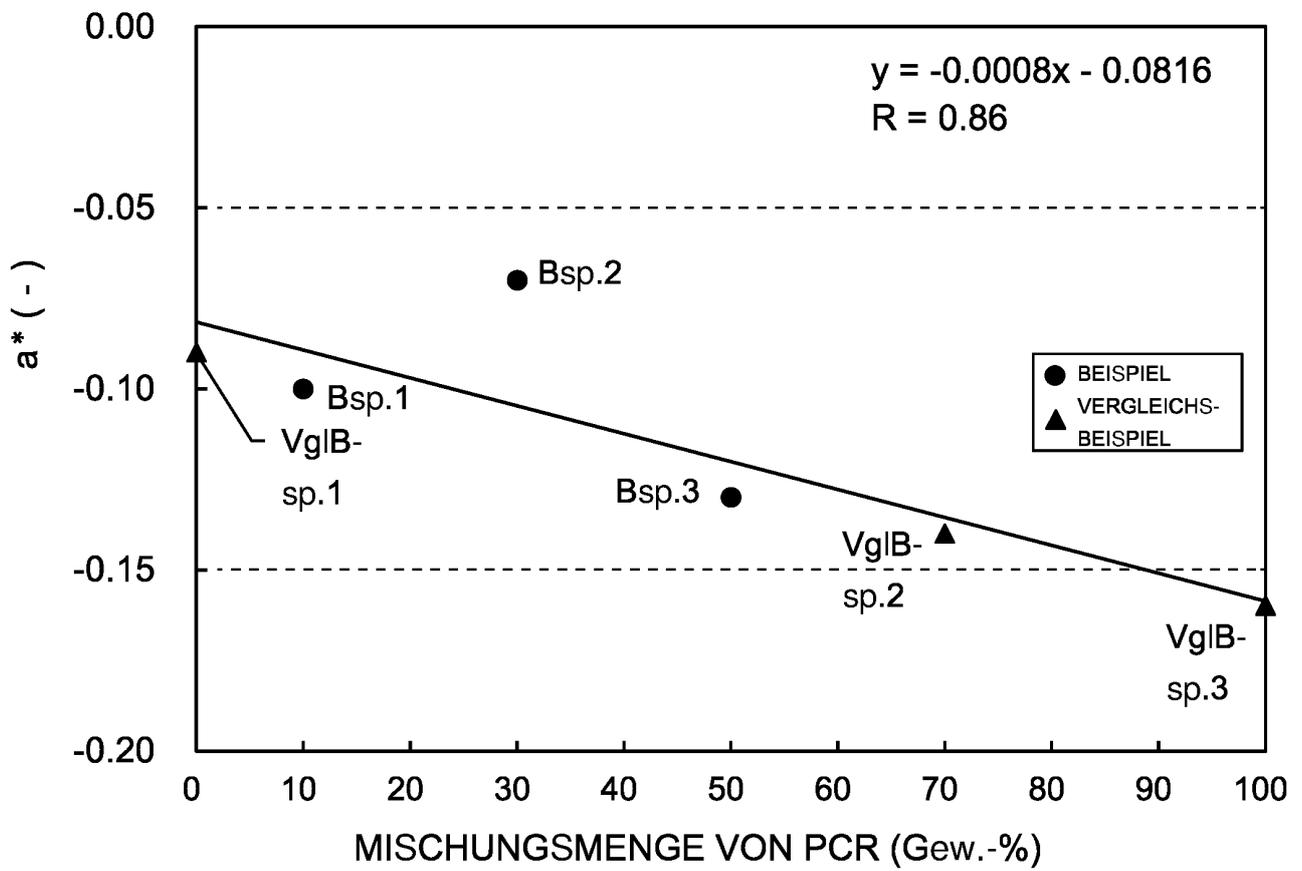
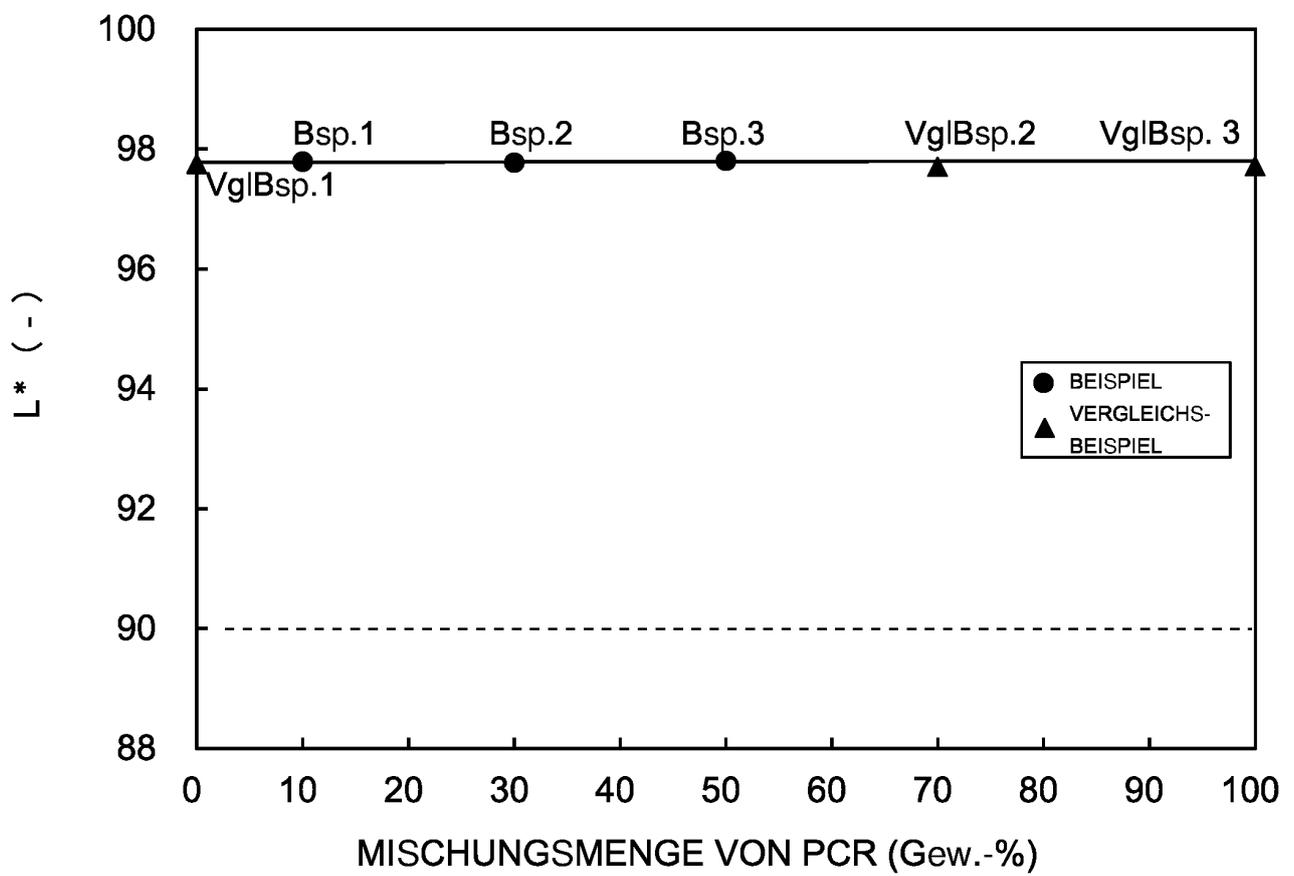


Fig. 5



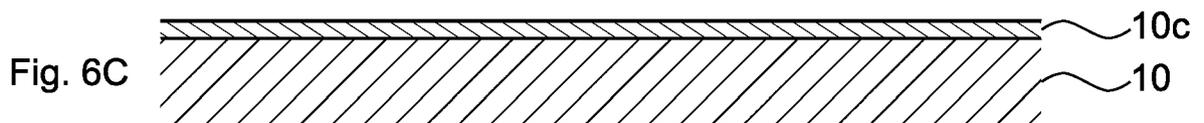
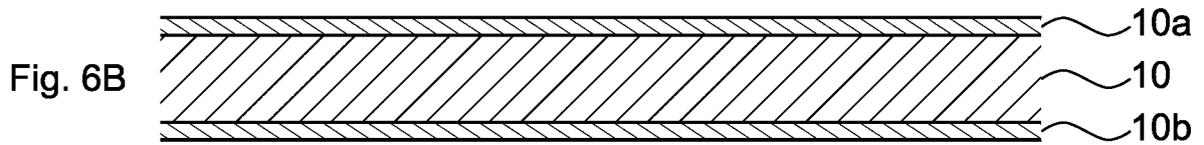
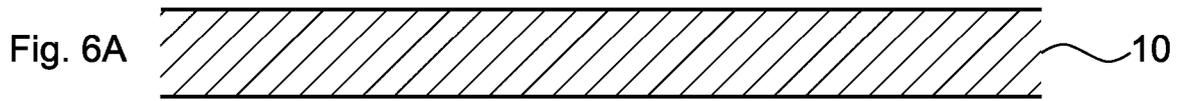


Fig. 7A

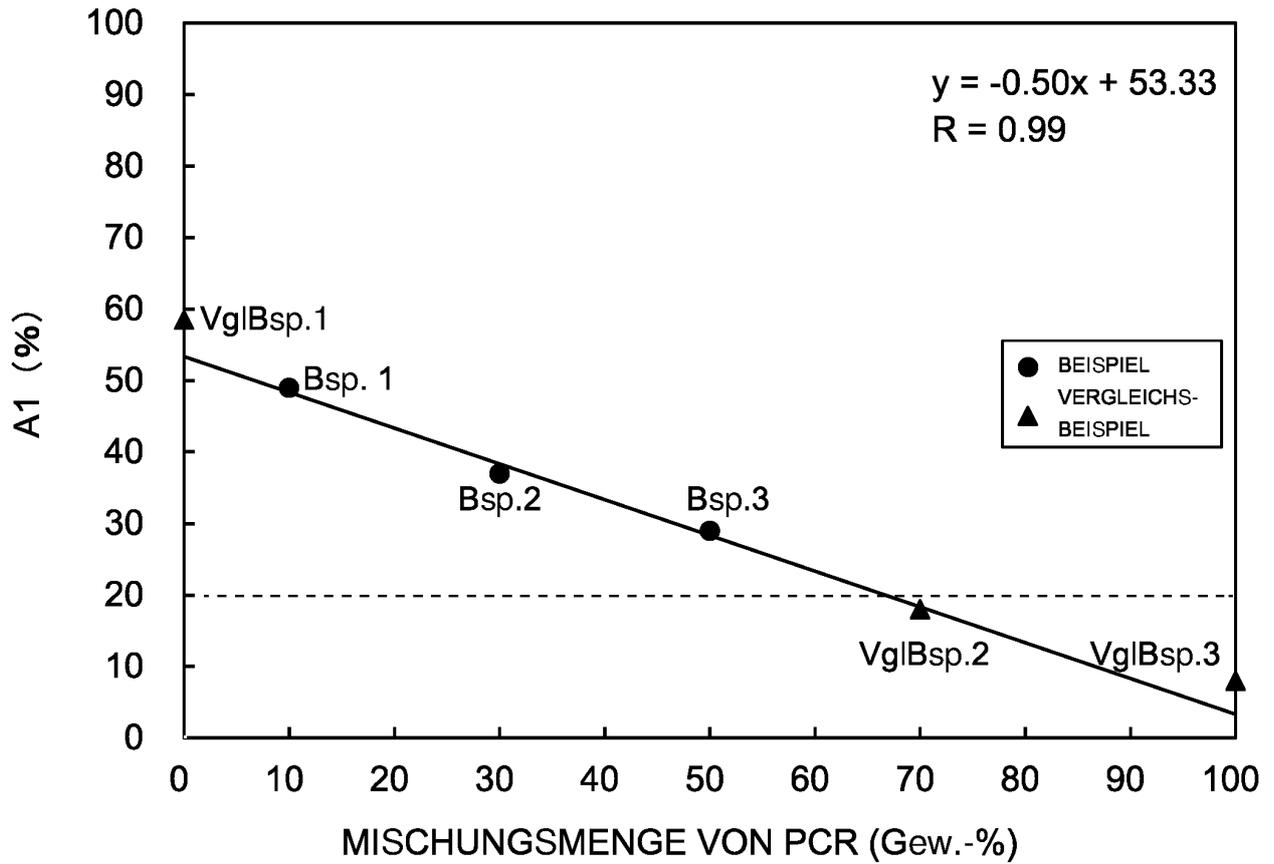


Fig. 7B

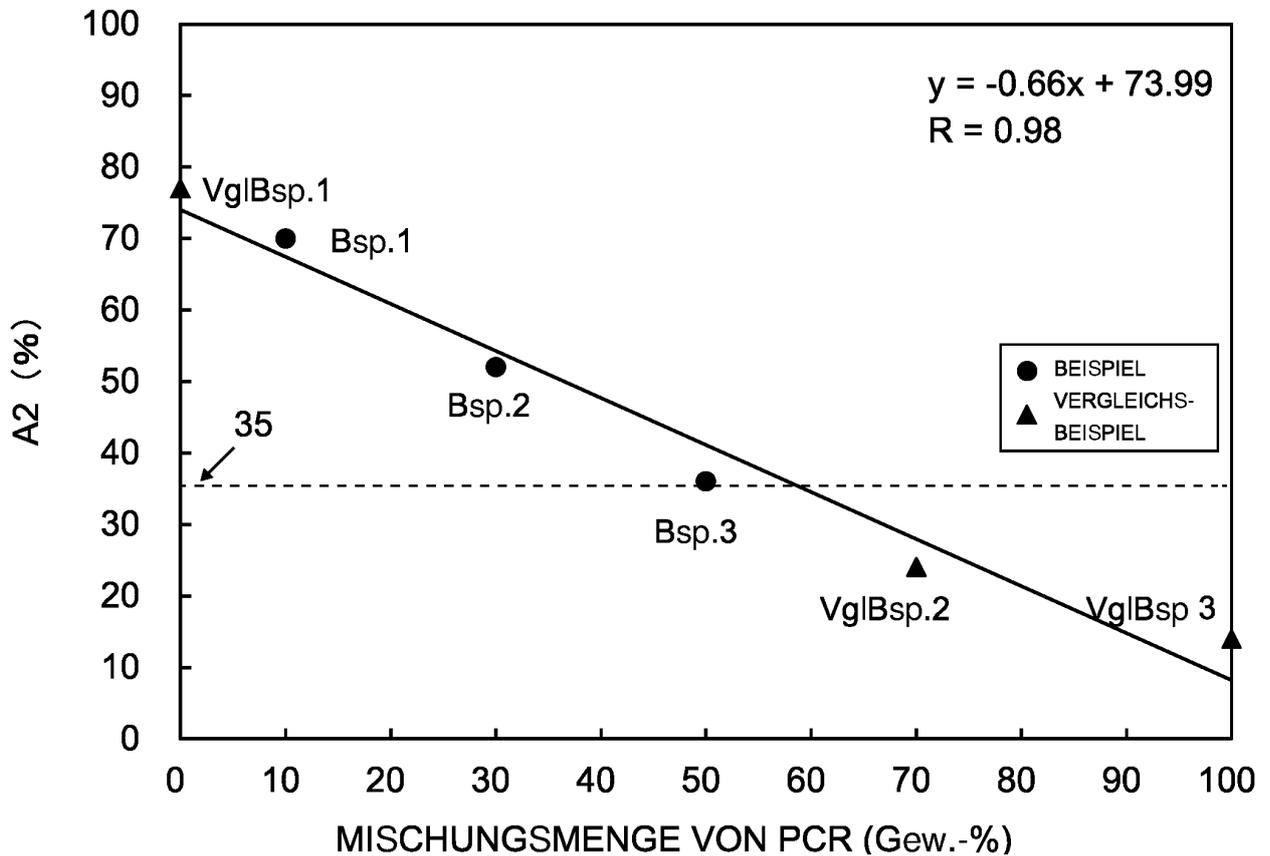


Fig. 8

