

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2006年7月20日 (20.07.2006)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2006/075634 A1

- (51) 国際特許分類:  
B32B 27/32 (2006.01) B65D 25/36 (2006.01)  
B29C 61/06 (2006.01) G09F 3/04 (2006.01)  
B65D 25/20 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2006/300234
- (22) 国際出願日: 2006年1月11日 (11.01.2006)
- (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2005-003289 2005年1月11日 (11.01.2005) JP  
特願2005-151831 2005年5月25日 (25.05.2005) JP  
特願2005-251792 2005年8月31日 (31.08.2005) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 三菱樹脂株式会社 (MITSUBISHI PLASTICS, INC.) [JP/JP]; 〒1000005 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 山田 剛幹 (YAMADA, Takeyoshi) [JP/JP]; 〒5268660 滋賀県長浜市三ツ矢町5番8号 三菱樹脂株式会社 長浜工場内 Shiga (JP). 宮下 陽 (MIYASHITA, You) [JP/JP]; 〒5268660 滋賀県長浜市三ツ矢町5番8号 三菱樹脂株式会社 長浜工場内 Shiga (JP).
- (74) 代理人: 星野 哲郎, 外(HOSHINO, Tetsuro et al.); 〒1040031 東京都中央区京橋一丁目16番10号 オークビル京橋4階 東京セントラル特許事務所内 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告書  
— 補正書・説明書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: HEAT-SHRINKABLE LAYERED FILM, MOLDED ARTICLE COMPRISING THE FILM, AND HEAT-SHRINKABLE LABEL AND CONTAINER

(54) 発明の名称: 熱収縮性積層フィルム、該フィルムを用いた成形品、熱収縮性ラベルおよび容器

(57) Abstract: A layered film which comprises at least two layers, i.e., a first layer comprising at least one polylactic acid resin as a main component and a second layer comprising at least one polyolefin resin as a main component, and has a degree of heat shrinkage in the main shrinkage direction of 30% or higher through 10-second immersion in 80°C water. Because of the use of the plant-derived resin, the layered film can promote biomass utilization. The film is excellent in low-temperature shrinkability, rigidity, and finish after shrinkage and is reduced in spontaneous shrinkage. The heat-shrinkable layered film is hence suitable for use as a molded article required to have heat shrinkability, in particular, a shrink label, etc.

(57) 要約: 少なくとも1種のポリ乳酸系樹脂を主成分とする第1層、および、少なくとも1種のポリオレフィン系樹脂を主成分とする第2層の少なくとも2層を有し、80°Cの温水中に10秒間浸漬したときの主収縮方向の熱収縮率が30%以上である積層フィルムであって、植物由来の樹脂を用いているためバイオマス利用を促進でき、優れた低温収縮性、剛性、収縮仕上がり性を有し、かつ自然収縮率が小さいことから、熱収縮性を必要とする成形品、特にシュリンクラベル等に好適に利用できる熱収縮性積層フィルムを提供する。

WO 2006/075634 A1

## 明 細 書

熱収縮性積層フィルム、該フィルムを用いた成形品、熱収縮性ラベルおよび容器

### 技術分野

[0001] 本発明は、熱収縮性積層フィルム、該フィルムを用いた成形品、熱収縮性ラベルおよび容器に関する。特に、植物由来の樹脂を用いて構成され、収縮包装、収縮結束包装や収縮ラベル等の用途に適した熱収縮性積層フィルム、該フィルムを用いた成形品、熱収縮性ラベルおよび容器に関する。

### 背景技術

[0002] 現在、ジュース等の清涼飲料、ビール等のアルコール飲料等は、瓶、ペットボトル等の容器に充填された状態で販売されている。その際、他商品との差異化や商品の視認性を向上させ商品価値を高める目的で、容器の外側に印刷を施した熱収縮性ラベルを装着していることが多い。

[0003] 上記熱収縮性ラベルの中でも、需要の増大が見込まれるペットボトルのラベル用途等では、比較的短時間かつ低温において高度な収縮仕上がり外観が得られ、小さな自然収縮率を有する熱収縮性フィルムが要求されている。その理由としては、最近のペットボトルに装着される熱収縮性フィルムのラベリング工程における低温化のニーズが挙げられる。すなわち、現在、蒸気シュリンカーを用いて熱収縮性フィルムをシュリンクさせてラベリングする方法が主流となっているが、内容物の温度上昇による品質低下を回避するためには、シュリンク工程はできるだけ低温で行うことが望ましい。このような理由から、現在の熱収縮性フィルム業界では、ラベリング時に蒸気シュリンカー内でできるだけ低温で収縮を開始し、かつ蒸気シュリンカー通過後に優れた収縮仕上がり特性が得られる熱収縮性フィルムの開発が行われている。

[0004] この熱収縮性フィルムの素材としては、例えば、ポリエチレンテレフタレート系樹脂やポリスチレン系樹脂が用いられている。これらの樹脂で形成された延伸フィルムは、高い透明性や光沢性、剛性を有し、かつ優れた低温収縮特性を有することから、熱収縮性フィルムとして好適に使用することができる。これに対し、ポリオレフィン(以下

、「PO」と略することがある。)系樹脂は、燃焼生成ガスやいわゆる環境ホルモンである内分泌攪乱化学物質に関する問題が比較的少なく、また比重が小さいためゴミ重量の削減につながるという望ましい特徴を有する素材である。しかしながら、このPO系樹脂からなる熱収縮性フィルムは、フィルムの剛性、低温収縮性が十分ではなく、熱収縮時における収縮が不足し、さらには自然収縮(常温よりやや高い温度、例えば夏場においてフィルムが本来の使用前に少し収縮してしまうこと)が起りやすい等といった問題があった。

- [0005] また、上記のポリエチレンテレフタレート系樹脂、ポリスチレン系樹脂、およびPO系樹脂は、石油由来であるため、石油の枯渇等に関わる問題が存在していた。よって、石油由来樹脂の代替樹脂が求められているという現状もある。
- [0006] 石油由来樹脂の代替樹脂の一例として、ポリ乳酸(以下、「PLA」と略することがある。)系樹脂が知られている。PLA系樹脂は、澱粉の発酵により得られる乳酸を原料とする植物由来樹脂であり、化学工学的に量産でき、かつ透明性、剛性等に優れるという特徴を有する。そのため、PLA系樹脂は、ポリエチレンテレフタレート系樹脂、ポリスチレン系樹脂等より優れた低温収縮性と優れた剛性とを兼ね備えた代替材料として、フィルム包装材料分野や射出成形分野において注目されている。
- [0007] しかしながら、PLA系樹脂からなる熱収縮性フィルムは、収縮温度に対し鋭敏な収縮率変化を示すため、均一な収縮が得られにくく、収縮ムラ等の収縮仕上がりの面で問題があった。
- [0008] 一方、PO系樹脂とPLA系樹脂とを組み合わせた積層フィルムも報告されている(特許文献1および特許文献2参照)。しかしながら、特許文献1に記載されたフィルムは、表面層で使用されるPO系樹脂の粘度平均分子量が1000~7000と低いため、機械強度や耐熱性等の物性を十分に発現することができず、熱収縮性フィルムの用途としては不適切なものであった。また、特許文献2に記載されたフィルムは、充填材を35~80質量%含有した外側層を有するため、延伸後のフィルムは透明性を有さず、機械強度に劣っていた。さらに、特許文献2に記載のフィルムは表面に微細孔が多数あるため、印刷性、すべり性等に劣り、ラベル用途として用いることは困難であった。

[0009] また、PO系樹脂を主成分とする層とPLA系樹脂を主成分とする層とを有する収縮シートが例示されている(特許文献3参照)。しかしながら、この特許文献3に示されるシートは、PO層を外層とするシートであるため、筒状シール製袋を行う場合、シールが困難であった。また、このシートはインフレーション法により成形された収縮シートであり、低温高収縮が必要とされるボトル用ラベルとして使用した場合には、十分な低温収縮特性が得られないという欠点があった。

[0010] また、PLA系樹脂とPO系樹脂やエチレン-酢酸ビニル共重合体(EVA)との積層フィルムも例示されている(特許文献4および5参照)。しかしながら、これらの発明は、ヒートシール性を与える目的でEVA層をフィルムの表裏層として導入するものであり、本発明の目的とする効果(すなわち収縮仕上がり性、透明性、溶剤シール性等)は得られなかった。

特許文献1:特開2003-276144号公報

特許文献2:特開2002-347184号公報

特許文献3:特開2002-019053号公報

特許文献4:特開2000-108202号公報

特許文献5:特開2004-262029号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0011] 本発明は、上記課題に鑑みてなされたものであり、本発明の目的は、植物由来の樹脂を用いて、優れた低温収縮性、腰強さ(常温での剛性)、および収縮仕上がり性を有し、かつ自然収縮率が小さい、収縮包装、収縮結束包装や収縮ラベル等の用途に適した熱収縮性積層フィルム、該フィルムを用いた成形品、熱収縮性ラベル、および、該成形品またはラベルを装着した容器を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0012] 本発明者は、第1層および第2層からなる積層フィルムの各層を、所定の樹脂により構成することによって、上記の課題を解決することができることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0013] 第1の本発明は、第1層と第2層の少なくとも2層を有する熱収縮性積層フィルムで

あって、各層が下記樹脂を主成分としてなり、かつ80°Cの温水中に10秒間浸漬したときの主収縮方向の熱収縮率が30%以上であることを特徴とする熱収縮性積層フィルムである。

第1層: 少なくとも1種のポリ乳酸系樹脂

第2層: 少なくとも1種のポリオレフィン系樹脂

[0014] また、第2の本発明は、上記第1の形態の本発明の熱収縮性積層フィルムにおける、第1層と第2層との間に、下記樹脂を主成分としてなる第3層を有している、熱収縮性積層フィルムである。

第3層: 接着性樹脂

[0015] また、第1の本発明および2の本発明において、第1層を表層と裏層、第2層を中間層として有することが好ましい。

[0016] 上記第2の本発明において、接着性樹脂は、下記(a)、(b)及び(c)からなる群より選ばれる少なくとも1種の共重合体または樹脂であることが好ましい。

(a) 酢酸ビニル、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸エチル、メタクリル酸エチル、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、無水マレイン酸、およびメタクリル酸グリンジルからなる群から選ばれる少なくとも1種と、エチレンとの共重合体またはこれら共重合体の混合物

(b) 軟質の芳香族系炭化水素と共役ジエン系炭化水素との共重合体またはこれら共重合体の水素添加誘導体

(c) 変性ポリオレフィン系樹脂

[0017] 第1の本発明および第2の本発明において、第2層は、ポリ乳酸系樹脂を含んでもよく、その混合比は、ポリオレフィン系樹脂100質量部に対してポリ乳酸系樹脂3質量部以上50質量部以下(好ましくは20質量部以下)であることが好ましい。

[0018] 第2の本発明において、第2層は、接着性樹脂を含んでもよく、その混合比は、ポリオレフィン系樹脂100質量部に対して接着性樹脂2質量部以上10質量部以下であることが好ましい。

[0019] 第1の本発明および第2の本発明において、ポリ乳酸系樹脂は、D-乳酸およびL-乳酸の共重合体、またはこれら共重合体の混合物からなる樹脂であることが好まし

い。また、ポリオレフィン系樹脂は、ポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂、またはこれらの混合物であることが好ましい。

[0020] 第2の本発明において、80℃の温水中に10秒間浸漬したときの主収縮方向の熱収縮率は20%以上であることが好ましい。

[0021] 第1の本発明および第2の本発明において、30℃、50%RH雰囲気下で30日間保管したときの自然収縮率は、3.0%未満であることが好ましい。

[0022] 第1の本発明および第2の本発明において、フィルム全体の厚みに対する第1層の厚み比は、10%以上70%以下であることが好ましい。

[0023] 第3の本発明は、上記の熱収縮性積層フィルムを基材として用いた成形品である。

[0024] 第4の本発明は、上記の熱収縮性積層フィルムを基材として用いた熱収縮性ラベルである。

[0025] 第5の本発明は、上記の成形品または上記の熱収縮性ラベルを装着した容器である。

### 発明の効果

[0026] 本発明の熱収縮性積層フィルムは、第1層がPLA系樹脂により構成され、第2層がPO系樹脂により構成されているため、PLA系樹脂単独またはPO系樹脂単独で構成される熱収縮性フィルムでは得られなかった、優れた低温収縮性、腰強さ(常温での剛性)、収縮仕上がり性を兼ね備え、かつ自然収縮率が小さい、収縮包装、収縮結束包装や収縮ラベル等の用途に適した熱収縮性積層フィルムが得られる。また、本発明に使用するPLA系樹脂は植物由来の樹脂であるため、本発明の熱収縮性積層フィルムによれば、バイオマスの利用を促進し、循環型社会を目指す上で好適である。

[0027] また、本発明の成形品、および、熱収縮性ラベルは、本発明の熱収縮性積層フィルムが用いられているため、本発明によれば、腰強さ、収縮仕上がり性の良好な成形品、熱収縮性ラベルを提供することができる。さらに、本発明の容器は、上記成形品または熱収縮性ラベルを装着しているため、本発明によれば、外観の見栄えの良好な容器を提供することができる。

### 発明を実施するための最良の形態

- [0028] 以下、本発明の熱収縮性積層フィルム、成形品、熱収縮性ラベル、ならびに該成形品またはラベルを装着した容器(以下、「本発明のフィルム」、「本発明の成形品」、「本発明のラベル」および「本発明の容器」と省略する場合がある。)について詳細に説明する。
- [0029] なお、本明細書において、「主成分とする」とは、各層を構成する樹脂の作用・効果を妨げない範囲で、他の成分を含むことを許容する趣旨である。さらに、この用語は、具体的な含有率を制限するものではないが、各層の構成成分全体の50質量%以上、好ましくは70質量%以上、より好ましくは80質量%以上、さらに好ましくは90質量%以上かつ100質量%以下を占める成分である。
- [0030] <熱収縮性積層フィルム>
- 本発明のフィルムの第1の形態は、第1層と第2層の少なくとも2層を有しており、第1層が、少なくとも1種のポリ乳酸系樹脂(PLA系樹脂)を主成分としてなり、また、第2層が、少なくとも1種のポリオレフィン系樹脂(PO系樹脂)を主成分としてなる、熱収縮性積層フィルムである。
- [0031] (第1層)
- 本発明のフィルムにおいて、第1層は、PLA系樹脂を主成分とする層である。このように、本発明のフィルムは、PLA系樹脂を主成分とする第1層を有し、好ましい形態の層構成としては、PLA系樹脂を主成分とする第1層を表層および裏層として有しているため、以下の利点を有する。第一に、表層および裏層がポリエチレンテレフタレート系樹脂やポリスチレン系樹脂で構成される熱収縮性フィルムよりも優れた低温収縮性と剛性が得られる。第二に、表層および裏層がPO系樹脂で構成される熱収縮性フィルムよりも印刷時に良好なインキ密着性が得られるため、製膜後のコロナ処理等を省略でき、製造工程を簡略化できる。第三に、製袋時にTHF等の溶剤によるシールが良好であるため、シール時における接着剤の使用を省略することができ、製造コストの低廉化に資することができる。
- [0032] 本発明のフィルムで使用されるPLA系樹脂の種類は特に制限されないが、構造単位がL-乳酸およびD-乳酸である共重合体(ポリ(DL-乳酸))、およびこれら共重合体の混合物を好適に用いることができる。

- [0033] 構造単位がL-乳酸およびD-乳酸である共重合体における、D-乳酸とL-乳酸との共重合比は、D-乳酸/L-乳酸=99.5/0.5~85/15、または、D-乳酸/L-乳酸=0.5/99.5~15/85、好ましくは、D-乳酸/L-乳酸=99/1~87/13、または、D-乳酸/L-乳酸=1/99~13/87である。かかる共重合比のPLA系樹脂であれば、結晶性が低くなりすぎて耐熱性に劣り、フィルム同士の融着が起こるといような不具合が生じることがない。
- [0034] また、第1層におけるPLA系樹脂としては、L-乳酸(以下、L体と称すこともある)とD-乳酸(以下、D体と称すこともある)の共重合比が異なる複数のPLA系樹脂をブレンドしたものを用いてもよい。この場合、複数のPLA系樹脂のL体とD体の共重合比の平均値が上記範囲に入るようにブレンドすることが好ましい。
- [0035] 上記PLA系樹脂は、縮合重合法、開環重合法等の各種の公知の方法を採用して重合することができる。例えば、縮合重合法では、L-乳酸またはD-乳酸、あるいはこれらの混合物等を直接脱水縮合重合して、任意の組成を有するPLA系樹脂が得られる。また、開環重合法(ラクチド法)では、乳酸の環状2量体であるラクチドを必要に応じて重合調整剤等を用いながら、適当な触媒、例えばオクチル酸スズ等を使用することによりPLA系樹脂が得られる。ラクチドには、L-乳酸の2量体であるL-ラクチド、D-乳酸の2量体であるD-ラクチド、さらに、L-乳酸とD-乳酸からなるDL-ラクチドがあり、これらを必要に応じて混合して重合することにより任意の組成、結晶性を有するPLA系樹脂が得られる。
- [0036] 本発明において、耐熱性を向上させる等の目的で、上記PLA系樹脂の本質的な性質を損なわない範囲内であれば、少量の共重合成分として、乳酸以外の $\alpha$ -ヒドロキシカルボン酸、テレフタル酸等の非脂肪族ジカルボン酸、コハク酸等の脂肪族ジカルボン酸、ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物等の非脂肪族ジオール、エチレングリコール等の脂肪族ジオールからなる群から選ばれた少なくとも1種を用いることができる。また、分子量増大を目的として、少量の鎖延長剤、例えば、ジイソシアネート化合物、エポキシ化合物、酸無水物等を使用することもできる。
- [0037] 乳酸以外の $\alpha$ -ヒドロキシカルボン酸としては、例えば、グリコール酸、3-ヒドロキシ酪酸、4-ヒドロキシ酪酸、2-ヒドロキシ-n-酪酸、2-ヒドロキシ-3, 3-ジメチ



ル酪酸、2-ヒドロキシ-3-メチル酪酸、2-メチル乳酸、2-ヒドロキシカプロン酸等の2官能脂肪族ヒドロキシカルボン酸やカプロラクトン、ブチロラクトン、バレロラクトン等のラクトン類が挙げられる。

[0038] また、脂肪族ジオールとしては、例えば、エチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール等が挙げられる。また、脂肪族ジカルボン酸としては、コハク酸、アジピン酸、スベリン酸、セバシン酸、および、ドデカン二酸等が挙げられる。

[0039] 乳酸と、 $\alpha$ -ヒドロキシカルボン酸、脂肪族ジオール、または脂肪族ジカルボン酸との共重合体の共重合比は乳酸： $\alpha$ -ヒドロキシカルボン酸、脂肪族ジオール、または脂肪族ジカルボン酸=90:10~10:90の範囲であることが好ましく、80:20~20:80であることがより好ましく、30:70~70:30であることがさらに好ましい。共重合比が上記範囲内であれば、剛性、透明性、耐衝撃性等の物性バランスの良好なフィルムを得ることができる。これらの共重合体の構造としては、ランダム共重合体、ブロック共重合体、グラフト共重合体が挙げられ、いずれの構造でもよい。但し、フィルムの耐衝撃性および透明性の観点から、ブロック共重合体またはグラフト共重合体が好ましい。

[0040] 本発明において使用されるPLA系樹脂は、重量平均分子量の下限値が、好ましくは50,000、より好ましくは100,000であり、上限値が、好ましくは400,000、より好ましくは300,000、さらに好ましくは250,000である。PLA系樹脂の重量平均分子量が小さすぎると機械物性や耐熱性等の実用物性がほとんど発現されず、大きすぎると熔融粘度が高くなりすぎて成形加工性に劣ることがある。

[0041] 本発明に好ましく使用されるPLA系樹脂の代表的なものとしては、三井化学社製の「レイシア」、Nature Works LLC社製の「Nature Works」等が商業的に入手されるものとして挙げられる。また、PLA系樹脂とジオールとジカルボン酸とのランダム共重合体の具体例としては、例えば「GS-Pla」（三菱化学社製）が挙げられ、またブロック共重合体またはグラフト共重合体の具体例としては、例えば「プラメート」（大日本インキ化学工業社製）が挙げられる。

[0042] また、本発明においては、耐衝撃性や耐寒性を向上させる等のために、ガラス転移

温度(Tg)が0℃以下の脂肪族ポリエステル樹脂や、芳香族ポリエステル樹脂等を、PLA系樹脂100質量部に対して70質量部以下の範囲でブレンドしてもよい。このような脂肪族ポリエステル樹脂としては、例えば、脂肪族ジオールと脂肪族ジカルボン酸を縮合して得られる脂肪族ポリエステル、環状ラクトン類を開環重合した脂肪族ポリエステル、合成系脂肪族ポリエステル等のPLA系樹脂を除く脂肪族ポリエステル樹脂が挙げられる。

- [0043] 具体的には、脂肪族ジオールと脂肪族ジカルボン酸を縮合して得られる脂肪族ポリエステルは、エチレングリコール、1,4-ブタンジオール、ヘキサジオール、オクタジオール、シクロペンタンジオール、シクロヘキサジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール等の脂肪族ジオール、またはこれらの無水物や誘導体と、コハク酸、アジピン酸、スベリン酸、セバシン酸、ドデカン二酸等の脂肪族ジカルボン酸、またはこれらの無水物や誘導体の中からそれぞれ1種類以上選んで縮合重合することにより得られる。この際に、必要に応じてイソシアネート化合物等を添加することにより、所望のポリマーを得ることができる。
- [0044] また、耐熱性や機械強度を高めるために、ジカルボン酸成分として50モル%以下のテレフタル酸等の芳香族モノマー成分を共重合してもよい。このような成分を含むPLA系樹脂として、例えば、商品名「イースターバイオ」(イーストマンケミカルズ社製)や、商品名「エコフレックス」(BASF社製)が挙げられる。
- [0045] また、環状ラクトン類を開環重合した脂肪族ポリエステルとしては、環状モノマーとして、 $\epsilon$ -カプロラクトン、 $\delta$ -バレロラクトン、 $\beta$ -メチル- $\delta$ -バレロラクトン等から1種類以上を選択して、重合することにより得られる脂肪族ポリエステルが挙げられる。このように、 $\epsilon$ -カプロラクトンを開環縮合して得られるものとしては、例えば「セルグリーン」(ダイセル化学工業社製)などが商業的に入手できる。
- [0046] また、合成系脂肪族ポリエステルとしては、無水コハク酸等の環状酸無水物と、エチレンオキシドやプロピレンオキシド等のオキシラン類との共重合体等が挙げられる。
- [0047] (第2層)
- 本発明の熱収縮性積層フィルムにおいて、第2層は、PO系樹脂を主成分とする層

である。

- [0048] 本発明で用いられるPO系樹脂は特に限定されない。使用可能なPO系樹脂としては、ポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂や、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-エチルアクリレート共重合体、エチレン-メチルアクリレート共重合体等のエチレン系共重合体が挙げられる。中でも、熱収縮率と成形性との観点から、ポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂、またはこれらの混合物を用いることが好ましい。ポリエチレン系樹脂やポリプロピレン系樹脂は、重合方法や共重合成分等により多様な種類が存在するため、その範囲に特に限定されるものではない。好ましい種類を以下に示す。
- [0049] 本発明で用いられるポリエチレン系樹脂としては、通常、密度が $0.940\text{g}/\text{cm}^3$ 以上 $0.970\text{g}/\text{cm}^3$ 以下の高密度ポリエチレン樹脂(HDPE)、密度が $0.920\text{g}/\text{cm}^3$ 以上 $0.940\text{g}/\text{cm}^3$ 以下の中密度ポリエチレン樹脂(MDPE)、密度が $0.920\text{g}/\text{cm}^3$ 未満の低密度ポリエチレン樹脂(LDPE)、および直鎖状低密度ポリエチレン樹脂(LLDPE)が挙げられる。この中でも延伸性、フィルムの耐衝撃性、透明性等の観点からは、直鎖状低密度ポリエチレン樹脂(LLDPE)が特に好適に用いられる。
- [0050] 上記直鎖状低密度ポリエチレン樹脂(LLDPE)としては、エチレンと炭素数3以上20以下、好ましくは炭素数4以上12以下の $\alpha$ -オレフィンとの共重合体が挙げられる。 $\alpha$ -オレフィンとしては、例えば、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、3-メチル-1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン等が例示される。この中でも1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテンが好適に用いられる。また、共重合する $\alpha$ -オレフィンは1種のみを単独で、または2種以上を組み合わせて用いても構わない。
- [0051] また、上記ポリエチレン系樹脂の好ましい密度としては、下限が、 $0.800\text{g}/\text{cm}^3$ 以上が好ましく、 $0.850\text{g}/\text{cm}^3$ 以上がより好ましく、 $0.900\text{g}/\text{cm}^3$ 以上がさらに好ましく、また上限が、 $0.950\text{g}/\text{cm}^3$ 以下が好ましく、 $0.940\text{g}/\text{cm}^3$ 以下がより好ましく、 $0.930\text{g}/\text{cm}^3$ 以下がさらに好ましい。密度が $0.800\text{g}/\text{cm}^3$ 以上であればフィルム全体の腰(常温での剛性)や耐熱性を著しく低下させないため、実用上好ましい。一方、密度が $0.950\text{g}/\text{cm}^3$ 以下であれば、低温での延伸性が維持され、実用温度

域(70℃以上90℃以下程度)の熱収縮率が充分得ることができる点で好ましい。

[0052] 上記ポリエチレン系樹脂は、メルトフローレート(MFR:JIS K7210、温度:190℃、荷重:2.16kg)が0.1g/10分以上10g/10分以下のものが好適に用いられる。MFRが0.1g/10分以上であれば、押出加工性を良好に維持でき、一方、MFRが10g/10分以下であれば積層フィルムの厚み斑や力学強度の低下を起しにくく、好ましい。

[0053] 次に、本発明で用いられるポリプロピレン系樹脂としては、ホモポリプロピレン樹脂、ランダムポリプロピレン樹脂、ブロックポリプロピレン樹脂、プロピレン-エチレンゴム等が挙げられる。これら中でも延伸性、透明性、剛性等の観点から、ランダムポリプロピレン樹脂が特に好適に使用される。

[0054] 上記ランダムポリプロピレン樹脂において、プロピレンと共重合させる $\alpha$ -オレフィンとしては、好ましくは炭素数2以上20以下、より好ましくは炭素数4以上12以下のものが挙げられ、エチレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン等を例示できる。本発明においては、延伸性、熱収縮特性、フィルムの耐衝撃性や透明性、剛性等の観点から、 $\alpha$ -オレフィンとしてエチレン単位の含有率が2質量%以上10質量%以下のランダムポリプロピレンが特に好適に用いられる。また、共重合する $\alpha$ -オレフィンは1種のみを単独で、または2種以上を組み合わせて用いても構わない。

[0055] また、ポリプロピレン系樹脂のメルトフローレート(MFR)は、特に制限されるものではないが、MFR(JIS K7210、温度:230℃、荷重:2.16kg)は、好ましくは0.5g/10分以上、より好ましくは1.0g/10分以上であり、かつ、好ましくは15g/10分以下、より好ましくは10g/10分以下である。

[0056] これらポリエチレン系樹脂やポリプロピレン系樹脂は、より具体的には、ポリエチレン系樹脂として、商品名「ノバテックHD、LD、LL」「カーネル」「タフマーA、P」(日本ポリエチ社製)、「サンテックHD、LD」(旭化成社製)、「HIZEX」「ULTZEX」「EVOLUE」(三井化学社製)、「モアテック」(出光興産社製)、「UBEポリエチレン」「UMERIT」(宇部興産社製)、「NUCポリエチレン」「ナックフレックス」(日本ユニカー社製)、「Engage」(ダウケミカル社製)等として市販されている。また、ポリプロピレン系樹脂と

して、商品名「ノバテックPP」「WINTEC」「タフマーXR」(日本ポリプロ社製)、「三井ポリプロ」(三井化学社製)、「住友ノーブレン」「タフセレン」「エクセレンEPX」(住友化学社製)、「IDEMITSU PP」「IDEMITSU TPO」(出光興産社製)、「Adflex」「Adsyl」(サンアロマー社製)等として市販されている。これらの共重合体は、各々単独に、または2種以上を混合して使用することができる。

- [0057] また、第2層におけるPO系樹脂としては、エチレンと共重合可能なモノマーとの共重合体も好適に用いることができる。エチレンと共重合可能なモノマーとの共重合体を例示すれば、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸エチル共重合体、エチレン-アクリル酸メチル共重合体等が挙げられる。これらの中でも、透明性、経済性の観点からエチレン-酢酸ビニル共重合体が特に好適に使用される。
- [0058] 上記エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸エチル共重合体、エチレン-アクリル酸メチル共重合体のエチレン含有率は50質量%以上、好ましくは60質量%以上、さらに好ましくは70質量%以上であり、かつ95質量%以下、好ましくは90質量%以下、さらに好ましくは85質量%以下であるものが望ましい。エチレン含有率が50質量%以上であれば、フィルム全体の剛性と耐熱性とを良好に維持できる。またエチレン含有率が95質量%以下であれば、フィルムの耐破断性に対する効果が十分に得られるほか、透明性も維持できるため好ましい。
- [0059] エチレン-酢酸ビニル共重合体(EVA)の市販品としては、例えば、「エバフレックス」(三井デュポンポリケミカル社製)、「ノバテックEVA」(三菱化学社製)、「エバスレン」(大日本インキ化学工業社製)、「エバテート」(住友化学社製)が挙げられる。また、エチレン-アクリル酸エチル共重合体(EEA)の市販品としては、例えば「エバフレックスEEA」(三井デュポンポリケミカル社製)、エチレン-アクリル酸メチル共重合体としては「エルバロイAC」(三井デュポンポリケミカル社製)等がそれぞれ挙げられる。
- [0060] 上記エチレンと共重合可能なモノマーとの共重合体のMFRは、特に制限されるものではないが、MFR(JIS K7210、温度:190°C、荷重:2.16kg)は、好ましくは0.5g/10分以上、より好ましくは1.0g/10分以上であり、かつ、好ましくは15g/10分以下、より好ましくは10g/10分以下である。
- [0061] 第2層におけるPO系樹脂は、重量平均分子量の下限值が、好ましくは50,000、

より好ましくは100,000であり、上限値が、好ましくは700,000、より好ましくは600,000、さらに好ましくは500,000である。PO系樹脂の重量平均分子量が上記範囲内であれば、所望の機械物性や耐熱性等の実用物性を発現でき、また適度な溶融粘度が得られ、良好な成形加工性が得られる。

[0062] また、上記PO系樹脂の製造方法は、特に限定されるものではなく、公知のオレフィン重合用触媒を用いた公知の重合方法、例えばチーグラ・ナッタ型触媒に代表されるマルチサイト触媒やメタロセン系触媒に代表されるシングルサイト触媒を用いた、スラリー重合法、溶液重合法、塊状重合法、気相重合法等、また、ラジカル開始剤を用いた塊状重合法等が挙げられる。

[0063] さらに、本発明においては、PO系樹脂に収縮率を調整する等の用途のため、必要に応じて石油樹脂等を適量添加することができる。石油樹脂を添加することにより、低温での延伸性が維持でき、熱収縮特性の向上が期待できる。

[0064] 上記石油樹脂としては、シクロペンタジエンまたはその二量体からの脂環式石油樹脂やC<sub>9</sub>成分からの芳香族石油樹脂が挙げられる。石油樹脂は、PO系樹脂等に混合した場合に比較的良好な相溶性を示すことが知られているが、色調、熱安定性および、相溶性から水素添加誘導体を用いることが好ましい。

[0065] 具体的には、三井化学社製の商品名「ハイレツ」、ペトロジン、荒川化学工業社製の商品名「アルコン」、出光石油化学社製の商品名「アイマープ」、トーネックス社製の商品名「エスコレット」等の市販品を用いることができる。

[0066] 石油樹脂は、主に分子量に応じて種々の軟化温度を有するものがあるが、本発明においては、軟化温度が100℃以上150℃以下、好ましくは110℃以上140℃以下のものが好適に用いられる。ここで、軟化温度が100℃以上であれば、PO系樹脂に混合した際に、シート表面に石油樹脂がブリードし、ブロッキングを招いたり、シート全体の機械的強度が低下して破れやすくなったりすることがなく、実用的好ましい。一方、150℃以下であれば、PO系樹脂との相溶性が良好に維持され、経時的にフィルム表面に石油樹脂がブリードし、ブロッキングや透明性の低下を招いたりすることがなく、好ましい。

[0067] 第2層に添加する石油樹脂の混合量は、第2層を構成するPO系樹脂100質量部

に対し、5質量部以上80質量部以下であることが好ましい。ここで、石油樹脂の混合量が5質量部以上であれば、フィルム表面の光沢度や収縮特性の向上効果が顕著であり、好ましい。一方、80質量部以下であれば、経時的にフィルムの表面に石油樹脂がブリードし、フィルム同士がブロッキングしやすくなったり、耐衝撃性が低下したりする等の問題の発生を抑えることができる。これらのことから第2層に添加する石油樹脂の混合量は、第2層を構成するPO系樹脂100質量部に対し、10質量部以上60質量部以下であることがより好ましい。

[0068] 第2層は、PLA系樹脂を含んでいてもよい。PLA系樹脂はPO系樹脂と比較的近い屈折率を有するため、フィルムに成形した場合に透明性が阻害されることなく、良好な透明性を有する。PLA系樹脂の混合比は、PO系樹脂100質量部に対してPLA系樹脂を、好ましくは3質量部以上、より好ましくは5質量部以上、さらに好ましくは7質量部以上、かつ、好ましくは50質量部以下、より好ましくは40質量部以下、さらに好ましくは30質量部以下、最も好ましくは20質量部以下である。このように、PO系樹脂100質量部に対し、PLA系樹脂を3質量部以上混合すれば、低温収縮率を向上でき、かつ第1層との接着強度を高められる。一方、混合するPO系樹脂を50質量部以下とすることにより、得られる積層フィルムの透明性を維持できる。

[0069] また、第2層は、接着性樹脂を含んでいてもよい。接着性樹脂を第2層に混合した場合、第2層におけるPLA系樹脂の分散性を高めると共に、フィルムの透明性を向上させることができ、さらに第1層との層間接着強度を向上させたり、耐衝撃性を向上させたりする等の好ましい効果が得られる。接着性樹脂の混合比は、透明性や収縮特性等の効果を妨げない範囲であれば特に制限されないが、PO系樹脂100質量部に対して2質量部以上、好ましくは3質量部以上、さらに好ましくは4質量部以上であり、かつ10質量部以下、好ましくは8質量部以下であれば良好な透明性、収縮特性を維持できるため好ましい。なお、接着性樹脂としては、以下において説明する第3層を構成する接着性樹脂を用いることができる。

[0070] また、第2層は、その他、第1層を構成する樹脂を含むことができる。上記したように、第1層を構成するPLA系樹脂は、PO系樹脂と比較的近い屈折率を有している。よって、積層フィルムの耳等のトリミングロス等から発生するリサイクル樹脂を、第2層に

添加した場合においても、透明性が阻害されることなく、良好な透明性を維持できる。

[0071] 第2層に添加できる第1層を構成する樹脂の含有量は、第2層を構成する樹脂100質量部に対して、好ましくは30質量部以下、より好ましくは25質量部以下、さらに好ましくは23質量部以下である。第2層を構成する樹脂100質量部に対し、第1層を構成する樹脂を30質量部以下とすることにより、得られる積層フィルムの透明性を維持できる。

[0072] (第3層)

本発明のフィルムの第2の形態は、上記した第1の形態の積層フィルムにおける第1層と第2層との間に、接着性樹脂を主成分としてなる第3層を有する、熱収縮性積層フィルムである。第3層は、上記第1層と第2層とを接着させる接着性樹脂を主成分としてなる。第3層の主成分として含まれる接着性樹脂は、第1層と第2層とを接着させ得る樹脂であれば特に限定されないが、下記(a)、(b)及び(c)からなる群より選ばれる少なくとも1種の共重合体または樹脂を用いることが好ましい。

(a) 酢酸ビニル、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸エチル、メタクリル酸エチル、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、無水マレイン酸、およびメタクリル酸グリシジルからなる群から選ばれる1種と、エチレンとの共重合体(以下「エチレン系共重合体」ともいう。)

(b) 軟質の芳香族系炭化水素と共役ジエン系炭化水素との共重合体またはこれらの水素添加誘導体

(c) 変性ポリオレフィン系樹脂

[0073] まず、(a)のエチレン系共重合体について説明する。上記エチレン系共重合体としては、例えばエチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-メタクリル酸共重合体、エチレン-アクリル酸エチル共重合体、エチレン-メタクリル酸エチル共重合体、エチレン-アクリル酸メチル共重合体、エチレン-メタクリル酸メチル共重合体、エチレン-酢酸ビニル-無水マレイン酸三元共重合体、エチレン-アクリル酸エチル-無水マレイン酸三元共重合体、エチレン-メタクリル酸グリシジル共重合体、エチレン-酢酸ビニル-メタクリル酸グリシジル三元共重合体、エ



チレン-アクリル酸エチル-メタクリル酸グリシジル三元共重合体が挙げられる。中でも、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-アクリル酸エチル共重合体、エチレン-メタクリル酸共重合体、エチレン-アクリル酸エチル共重合体、エチレン-メタクリル酸エチル共重合体を好適に使用できる。

[0074] 上記エチレン系共重合体は、エチレン単位の含有率を50モル%以上95モル%以下、好ましくは60モル%以上85モル%以下とすることが望ましい。エチレン単位の含有率が50モル%以上であれば、フィルム全体の剛性を良好に維持できるため、好ましい。一方、エチレン単位の含有率が95モル%以下であれば、柔軟性を十分に維持でき、フィルムに応力が加わった場合に、第1層と第2層の間に生じる応力への緩衝作用が働くため、層間剥離を抑えることができる。

[0075] 上記エチレン系共重合体は、MFR(JIS K7210、温度:190°C、荷重:2.16kg)が、0.1g/10分以上10g/10分以下であることが好ましい。MFRが0.1g/10分以上であれば、押出加工性を良好に維持でき、一方、MFRが10g/10分以下であれば積層フィルムの厚み斑や力学強度の低下を起しにくく、好ましい。

[0076] 上記エチレン系共重合体は、エチレン-酢酸ビニル-無水マレイン酸三元共重合体として「ボンダイン」(住友化学社製)、エチレン-メタクリル酸グリシジル共重合体、エチレン-酢酸ビニル-メタクリル酸グリシジル三元共重合体、エチレン-アクリル酸エチル-メタクリル酸グリシジル三元共重合体として「ボンドファースト」(住友化学社製)等が商業的に入手できる。

[0077] 次に、上記(b)の軟質の芳香族系炭化水素と共役ジエン系炭化水素との共重合体およびその水素添加誘導体について説明する。軟質の芳香族系炭化水素としては、スチレンが好適に用いられ、 $\alpha$ -メチルスチレン等のスチレン同族体等も用いることができる。また、共役ジエン系炭化水素としては、1,3-ブタジエン、1,2-イソプレン、1,4-イソプレン、1,3-ペンタジエン等が用いられ、これらは水素添加誘導体であってもよい。これらは単独で、または2種以上を混合して用いてもよい。

[0078] 上記軟質の芳香族系炭化水素と共役ジエン系炭化水素との共重合体またはその水素添加誘導体において、軟質の芳香族系炭化水素の含有率は、共重合体全体の質量を基準(100質量%)として、好ましくは5質量%以上、より好ましくは7質量%以

上、さらに好ましくは10質量%以上であり、かつ、好ましくは50質量%以下、より好ましくは40質量%以下、さらに好ましくは35質量%以下である。軟質の芳香族系炭化水素の含有率が5質量%以上であれば、再生フィルムを第1層、第2層、および第3層のいずれかの層(好ましくは第2層)に再生添加した場合に、良好な相溶性が得られ、フィルムの白濁化を抑えることができる。一方、芳香族系炭化水素の含有率が50質量%以下であれば、第3層の柔軟性を低下させることなく、フィルムに応力が加わった場合に、第1層と第2層の間に生じる応力への緩衝作用が働くため、層間剥離を抑えることができる。

- [0079] 軟質の芳香族系炭化水素と共役ジエン系炭化水素との共重合体の水素添加誘導体としては、スチレン-共役ジエン系ランダム共重合体の水素添加誘導体を好ましく用いることができる。スチレン-共役ジエン系ランダム共重合体の水素添加誘導体の詳細な内容およびその製造方法については、特開平2-158643号、特開平2-305814号および特開平3-72512号の各公報に開示されている。
- [0080] 軟質の芳香族系炭化水素-共役ジエン系炭化水素共重合体は、上記例示した各々の共重合体を単独に、または2種以上を混合して使用することができる。
- [0081] 軟質の芳香族系炭化水素-共役ジエン系炭化水素共重合体の市販品としては、スチレン-ブタジエンブロック共重合体エラストマーとして商品名「タフブレン」(旭化成社製)、スチレン-ブタジエンブロック共重合体の水素添加誘導体として商品名「タフテックH」(旭化成社製)、商品名「クレイトンG」(クレイトンジャパン社製)、スチレン-ブタジエンランダム共重合体の水素添加誘導体として商品名「ダイナロン」(JSR社製)、スチレン-イソプレンブロック共重合体の水素添加誘導体として商品名「セプトン」(クラレ)、スチレン-ビニルイソプレンブロック共重合体エラストマーとして商品名「ハイブラー」(クラレ社製)等が挙げられる。
- [0082] また、上記軟質の芳香族系炭化水素と共役ジエン系炭化水素との共重合体またはその水素添加誘導体は、極性基を導入することで、PLA系樹脂を主成分とする第1層との層間接着性を一層向上させることができる。導入する極性基としては、酸無水物基、カルボン酸基、カルボン酸エステル基、カルボン酸塩化物基、カルボン酸アミド基、カルボン酸塩基、スルホン酸基、スルホン酸エステル基、スルホン酸塩化物基、

スルホン酸アミド基、スルホン酸塩基、エポキシ基、アミノ基、イミド基、オキサゾリン基、水酸基等が挙げられる。極性基を導入したスチレン系化合物と共役ジエンの共重合体またはその水素添加誘導体としては、無水マレイン酸変性SEBS、無水マレイン酸変性SEPS、エポキシ変性SEBS、エポキシ変性SEPS等が代表的に挙げられる。これらの共重合体は、各々単独にまたは2種以上を混合して使用することができる。

- [0083] 具体的には、商品名「タフテックM」(旭化成社製)、「エポフレンド」(ダイセル化学社製)等が市販されている。
- [0084] 次に、上記(c)の変性ポリオレフィン樹脂について説明する。本発明において、第3層を構成し得る変性ポリオレフィン樹脂とは、不飽和カルボン酸またはその無水物、あるいはシラン系カップリング剤で変性されたポリオレフィンを主成分とする樹脂をいう。不飽和カルボン酸またはその無水物としては、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、シトラコン酸、無水シトラコン酸、イタコン酸、無水イタコン酸あるいはこれらの誘導体のモノエポキシ化合物と上記酸とのエステル化合物、分子内にこれらの酸と反応し得る基を有する重合体と酸との反応生成物等が挙げられる。また、これらの金属塩も使用することができる。これらの中でも、無水マレイン酸がより好ましく用いられる。また、これらの共重合体は、各々単独に、または2種以上を混合して使用することができる。
- [0085] また、シラン系カップリング剤としては、ビニルトリエトキシシラン、メタクリロイルオキシトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロイルオキシプロピルトリアセチルオキシシラン等を挙げることができる。
- [0086] 変性ポリオレフィン樹脂を製造するには、例えば、予めポリマーを重合する段階でこれらの変性モノマーを共重合させることもできるし、一旦重合したポリマーにこれらの変性モノマーをグラフト共重合させることもできる。また変性は、これらの変性モノマーを単独でまたは複数を併用し、その含有率が0.1質量%以上5質量%以下の範囲のものが好適に使用される。この中でもグラフト変性したものが好適に用いられる。
- [0087] 具体的には、商品名「アドマー」(三井化学社製)、「モディック」(三菱化学社製)等が市販されている。
- [0088] 上記第3層は、上記(a)乃至(c)の共重合体または樹脂を単独で、または2種以上

を混合して使用することもできる。その場合、上記(a)乃至(c)の共重合体または樹脂の含有率は、第1層および第2層を構成する樹脂に応じて適宜決定することができる。

[0089] (層構成)

本発明の第1形態の熱収縮性積層フィルムは、上記した少なくとも1種のPLA系樹脂を主成分とする第1層、および、少なくとも1種のPO系樹脂を主成分とする第2層の少なくとも2層により構成されている。また、第2形態の熱収縮性積層フィルムは、この第1形態の熱収縮性積層フィルムにおいて第1層および第2層の間に、接着性樹脂を主成分としてなる第3層を有している。本発明の熱収縮性積層フィルムは、屈折率が比較的近いPO系樹脂とPLA樹脂とからなる熱収縮性フィルムであるため、フィルムの耳等のトリミングロス等から発生するリサイクル樹脂を添加した際にも、フィルムの透明性を確保することができる。

[0090] 本発明において、好ましいフィルムの積層構成は、第1層／第2層／第1層の3層構成であり、より好ましい層構成は、第1層／第3層／第2層／第3層／第1層の5層構成である。この層構成を採用することにより、本発明の目的である低温収縮性、フィルムの腰(常温での剛性)、収縮仕上がり性に優れ、かつ自然収縮が小さく、フィルムの層間剥離が抑制された、収縮包装、収縮結束包装や収縮ラベル等の用途に適した熱収縮性積層フィルムを生産性、経済性よく得ることができる。

[0091] 次に、本発明の好適な実施形態の例である、第1層／第2層／第1層の3層構成のフィルム、および、第1層／第3層／第2層／第3層／第1層の5層構成のフィルムについて説明する。

[0092] 各層の厚み比は、上述した作用効果を考慮して設定すればよく、特に限定されるものではないが、第1層の厚み比は、積層フィルム全体の厚みを基準(100%)として、好ましくは10%以上、さらに好ましくは20%以上、かつ、好ましくは80%以下、さらに好ましくは70%以下である。また、第2層の厚み比は、積層フィルム全体の厚みを基準(100%)として、好ましくは20%以上、さらに好ましくは30%以上、かつ、好ましくは90%以下、さらに好ましくは80%以下である。

[0093] 第1層と第2層との間に第3層を有する場合、第3層はその機能から、好ましくは0。

5  $\mu$  m以上、より好ましくは0.75  $\mu$  m以上、さらに好ましくは1  $\mu$  m以上であり、かつ、好ましくは6  $\mu$  m以下、より好ましくは5  $\mu$  m以下である。

[0094] 各層の厚み比が上記範囲内であれば、フィルムの低温収縮性、腰強さ(常温での剛性)、収縮仕上がり性に優れ、かつ自然収縮が小さく、フィルムの層間剥離が抑制された、収縮包装、収縮結束包装や収縮ラベル等の用途に適した熱収縮性積層フィルムが得ることができる。

[0095] 本発明のフィルムの総厚みは特に限定されるものではないが、透明性、収縮加工性、原料コスト等の観点からは薄いほうが好ましい。具体的には延伸後のフィルムの総厚みは、好ましくは80  $\mu$  m以下、より好ましくは70  $\mu$  m以下、さらに好ましくは50  $\mu$  m以下、最も好ましくは40  $\mu$  m以下である。また、フィルムの総厚みの下限は特に限定されないが、フィルムのハンドリング性を考慮すると、10  $\mu$  m以上であることが好ましい。

[0096] (物理的性質)

(1) 熱収縮率

本発明のフィルムは、80°C温水中で10秒間加熱したときの熱収縮率が少なくとも一方向において30%以上であることが重要である。この熱収縮率は、ペットボトルの収縮ラベル用途等の比較的短時間(数秒~十数秒程度)での収縮加工工程への適応性を判断する指標となる。例えばペットボトルの収縮ラベル用途に適用される熱収縮性フィルムに要求される必要収縮率はその形状によって様々であるが一般に20%以上70%以下程度である。

[0097] また、現在ペットボトルのラベル装着用途に工業的に最も多く用いられている収縮加工機としては、収縮加工を行う加熱媒体として水蒸気を用いる蒸気シュリンカーと一般に呼ばれているものである。さらに熱収縮性フィルムは被覆対象物への熱の影響等の点からできるだけ低い温度で十分熱収縮することが必要である。

[0098] このような工業生産性も考慮して、上記条件における熱収縮率が30%以上のフィルムであれば、収縮加工時間内に十分に被覆対象物に密着することができるため好ましい。これらのことから、80°C温水中で10秒間加熱したときの熱収縮率は、少なくとも一方向、通常は主収縮方向に30%以上、好ましくは35%以上、さらに好ましくは4

0%以上であり、70%以下、好ましくは65%以下、さらに好ましくは60%以下である。

- [0099] なお、本明細書において「主収縮方向」とは、縦方向(長手方向)と横方向(幅方向)のうち熱収縮率の大きい方向を意味し、例えば、ボトルに装着する場合にはその外周方向に相当する方向を意味し、「直交方向」とは主収縮方向と直交する方向を意味する。また本明細書の実施例では、積層フィルムの引き取り(流れ)方向およびその直角方向は、それぞれ「直交方向」および「主収縮方向」と一致するものとする。
- [0100] また、本発明のフィルムが熱収縮性ラベルとして用いられる場合、直交方向の熱収縮率は、80℃温水中で10秒間加熱したときは10%以下であることが好ましく、5%以下であることがより好ましく、3%以下であることがさらに好ましい。直交方向の熱収縮率が10%以下のフィルムであれば、収縮後のフィルム主収縮方向と直交する方向の寸法自体が短くなったり、収縮後の印刷柄や文字の歪み等が生じやすかったり、角型ボトルの場合においては縦ひけ等のトラブルが発生し難く、好ましい。
- [0101] 本発明のフィルムは、70℃温水中で10秒間加熱したときのフィルム主収縮方向の熱収縮率が5%以上、好ましくは7%以上、さらに好ましくは10%以上であり、かつ50%未満、好ましくは45%以下、さらに好ましくは40%以下である。70℃におけるフィルム主収縮方向の熱収縮率の下限を5%とすることにより、蒸気シュリンカーでボトル装着を行う際に、局部的に発生し得る収縮ムラを抑え、結果的にシワ、アバタ等の形成を抑えることができる。また、熱収縮率の上限を50%未満とすることにより、低温における極端な収縮を抑えることができ、例えば、夏場等の高温環境下においても自然収縮を小さく維持することができる。
- [0102] また、70℃温水中で10秒間加熱したときのフィルム直交方向の熱収縮率は10%以下であることが好ましく、5%以下であることがより好ましく、3%以下であることがさらに好ましい。主収縮方向と直交する方向の熱収縮率が10%以下のフィルムであれば、収縮後の主収縮方向と直交する方向の寸法自体が短くなったり、収縮後の印刷柄や文字の歪み等が生じやすかったり、角型ボトルの場合においては縦ひけ等のトラブルが発生し難く、好ましい。
- [0103] 本発明のフィルムにおいて、70℃および80℃の温水中に10秒浸漬したときの熱

収縮率を上記範囲に調整するためには、樹脂組成を本発明で記載するように調整すると共に、延伸温度を後述する範囲に調整することが好ましい。例えば、主収縮方向の熱収縮率をより増加させたい場合には、第1層の厚み比率を高くする、延伸倍率を高くする、延伸温度を低くする等の手段を用いるとよい。

[0104] (2) 自然収縮率

本発明のフィルムの自然収縮率はできるだけ小さいほうが望ましいが、一般的に熱収縮性フィルムの自然収縮率は、例えば、30℃、50%RH雰囲気下で30日保存後の自然収縮率が、3.0%未満、好ましくは2.0%以下、さらに好ましくは1.5%以下であることが望ましい。上記条件下における自然収縮率が3.0%未満であれば作製したフィルムを長期保存する場合であっても容器等に安定して装着することができ、実用上問題を生じにくい。

[0105] 本発明のフィルムにおいて、フィルムの自然収縮率を調整する手段としては、各層の樹脂組成を本発明で規定する範囲とすることが重要であるが、特に第1層のフィルム全体の厚みに対する厚み比率を増減させることで調整可能である。

[0106] (3) ヘーズ値

本発明のフィルムの透明性は、再生フィルムを添加した場合を含め、透明性が要求される用途、例えば、フィルムの裏面に印刷された印刷面を表面から視認させるような用途においては、厚み50 $\mu$ mのフィルムをJIS K7105に準拠して測定した場合、ヘーズ値は10%以下であることが好ましく、7%以下であることがより好ましく、5%以下であることがさらに好ましい。ヘーズ値が10%以下であれば、フィルムの透明性が得られ、ディスプレイ効果を奏することができる。

[0107] (4) 貯蔵弾性率(E')

また、本発明においては、振動周波数10Hz、歪み0.1%、昇温速度2℃/分、チャック間2.5cmの条件の下、測定温度が-150℃から150℃の範囲で、フィルム延伸方向と直交する方向について動的粘弾性を測定した際の、20℃における貯蔵弾性率(E')が1,200MPa以上3,000MPa以下の範囲にあることが好ましく、さらには1,200MPa以上2,500MPa以下の範囲であることが好ましい。貯蔵弾性率E'が1,200MPa以上であれば、フィルム全体としての腰(常温での剛性)を高くするこ

とができ、フィルムが柔らかくなりすぎて変形しやすくなり、印刷、製袋等の2次加工時にロールテンションによってフィルムが伸びる等の不具合や、フィルムの厚みを薄くした場合において、ペットボトル等の容器に製袋したフィルムをラベリングマシン等で被せる際に、斜めに被ったり、フィルムの腰折れ等で歩留まりが低下したりしやすい等の問題点が発生し難いため、好ましい。一方、貯蔵弾性率 $E'$ が3,000MPa以内であれば、硬くて伸びにくいフィルムになり、2次加工時にシワが入りやすくなる、使用時にカサカサした感触を感じさせるといった不具合が起きないため、好ましい。

[0108] フィルム延伸方向と直交する方向について20°Cにおける貯蔵弾性率( $E'$ )を1,200MPa以上3,000MPa以下の範囲とするためには、各層の樹脂組成を本発明で規定する範囲とすることが重要であるが、特に第1層、第2層、第3層のフィルム全体の厚みに対する厚み比率を変更させることで調整可能である。例えば、貯蔵弾性率( $E'$ )を高くしたい場合は積層フィルム全体の厚みに対する第1層の比率を上げる、第2層の樹脂の剛性を上げることで調整できる。

[0109] (5)引張破断伸度

本発明のフィルムの耐衝撃性は、引張破断伸度により評価され、0°C環境下の引張試験において、特にラベル用途ではフィルムの引き取り(流れ)方向(MD)で伸び率が150%以上、好ましくは200%以上、さらに好ましくは250%以上ある。0°C環境下での引張破断伸度が100%以上あれば印刷・製袋等の工程時にフィルムが破断する等の不具合が生じにくくなり、好ましい。また、印刷・製袋等の工程のスピードアップにともなってフィルムに対してかかる張力が増加するような際にも、引張破断伸度が150%以上あれば破断しづらく、好ましい。

[0110] (6)層間剥離強度

本発明のフィルムの層間剥離強度(シール強度)は、後述する実施例で記載された測定方法(23°C、50%RH環境下で、T型剥離法にてTDに試験速度200mm/分で剥離する方法)を用いて2N/15mm幅以上、好ましくは4N/15mm幅以上、より好ましくは6N/15mm幅以上である。また、層間剥離強度の上限は特に制限されないが、フィルム表面の耐溶剤性の観点から15N/15mm幅以下であることが好ましい。本発明のフィルムは、層間剥離強度が少なくとも2N/15mm幅あるため、使用



時にシール部分が剥がれてしまう等のトラブルが生じることもない。上記フィルムの層間剥離強度を確保する手段としては、各層の樹脂組成を本発明で規定する範囲とすることが重要であるが、特に第3層の厚みを $0.5\mu\text{m}$ 以上とするほか、第3層を本発明で規定する樹脂で構成することが重要である。

[0111] (積層フィルムの製造方法)

本発明のフィルムは、公知の方法によって製造することができる。フィルムの形態としては平面状、チューブ状のいずれであってもよいが、生産性(原反フィルムの幅方向に製品として数丁取りが可能)や内面に印刷が可能という点から平面状が好ましい。平面状のフィルムの製造方法としては、例えば、複数の押出機を用いて樹脂を溶解し、Tダイから共押し出し、チルドロールで冷却固化し、縦方向にロール延伸をし、横方向にテンター延伸をし、アニールし、冷却し、(印刷が施される場合にはその面にコロナ放電処理をして、)巻取機にて巻き取ることによりフィルムを得る方法が例示できる。また、チューブラー法により製造したフィルムを切り開いて平面状とする方法も適用できる。

[0112] 延伸倍率はオーバーラップ用等、二方向に収縮させる用途では、縦方向が2倍以上10倍以下、横方向が2倍以上10倍以下、好ましくは縦方向が3倍以上6倍以下、横方向が3倍以上6倍以下程度である。一方、熱収縮性ラベル用等、主として一方向に収縮させる用途では、主収縮方向に相当する方向が2倍以上10倍以下、好ましくは4倍以上8倍以下、それと直交する方向が1倍以上2倍以下(1倍とは延伸していない場合を指す。)、好ましくは1.1倍以上1.5倍以下の、実質的には一軸延伸の範疇にある倍率比を選定することが望ましい。上記範囲内の延伸倍率で延伸した二軸延伸フィルムは、主収縮方向と直交する方向の熱収縮率が大きくなりすぎることはなく、例えば、収縮ラベルとして用いる場合、容器に装着するとき容器の高さ方向にもフィルムが熱収縮する、いわゆる縦ひけ現象を抑えることができるため好ましい。

[0113] 延伸温度は、用いる樹脂のガラス転移温度や熱収縮性フィルムに要求される特性によって変える必要があるが、概ね $50^{\circ}\text{C}$ 以上、好ましくは $60^{\circ}\text{C}$ 以上であり、上限が $130^{\circ}\text{C}$ 以下、好ましくは $110^{\circ}\text{C}$ 以下の範囲で制御される。また、延伸倍率は、用いる樹脂の特性、延伸手段、延伸温度、目的の製品形態等に応じて、主収縮方向には1.

5倍以上10倍以下、好ましくは3倍以上7倍以下、さらに好ましくは3倍以上5倍以下の範囲で1軸または2軸方向に適宜決定される。また、横方向に1軸延伸の場合でもフィルムの機械物性改良等の目的で縦方向に1.05倍以上1.8倍以下程度の弱延伸を付与することも効果的である。次いで、延伸したフィルムは、必要に応じて、自然収縮率の低減や熱収縮特性の改良等を目的として、50℃以上100℃以下程度の温度で熱処理や弛緩処理を行った後、分子配向が緩和しない時間内に速やかに冷却され、熱収縮性フィルムとなる。

[0114] また本発明のフィルムは、必要に応じてコロナ処理、印刷、コーティング、蒸着等の表面処理や表面加工、さらには、各種溶剤やヒートシールによる製袋加工やミシン目加工等を施すことができる。

[0115] 本発明のフィルムは、被包装物によってフラット状から円筒状等に加工して包装に供される。ペットボトル等の円筒状の容器で印刷を要するもの場合、まずロールに巻き取られた広幅のフラットフィルムの一面に必要な画像を印刷し、そしてこれを必要な幅にカットしつつ印刷面が内側になるように折り畳んでセンターシール(シール部の形状はいわゆる封筒貼り)して円筒状とすれば良い。センターシール方法としては、有機溶剤による接着方法、ヒートシールによる方法、接着剤による方法、インパルスシーラーによる方法が考えられる。この中でも、生産性、見栄えの観点から有機溶剤による接着方法が好適に使用される。

[0116] <成形品、熱収縮性ラベル、容器>

本発明のフィルムは、フィルムの低温収縮性、収縮仕上がり性、透明性、自然収縮等に優れているため、その用途が特に制限されるものではないが、必要に応じて印刷層、蒸着層その他機能層を形成することにより、ボトル(ブローボトル)、トレー、弁当箱、総菜容器、乳製品容器等の様々な成形品のための収縮包装、結束バンドなどとして用いることができる。特に本発明のフィルムを食品容器(例えば清涼飲料水用または食品用のPETボトル、ガラス瓶、好ましくはPETボトル)用熱収縮性ラベルとして用いる場合、複雑な形状(例えば、中心がくびれた円柱、角のある四角柱、五角柱、六角柱等)であっても該形状に密着可能であり、シワやアバタ等のない美しいラベルが装着された容器が得られる。本発明の成形品および容器は、通常の成形法を用

いることにより作製することができる。

[0117] 本発明のフィルムは、優れた低温収縮性、収縮仕上がり性を有するため、高温に加熱すると変形を生じるようなプラスチック成形品の熱収縮性ラベル素材のほか、熱膨張率や吸水性等が本発明の熱収縮性フィルムとは極めて異なる材質、例えば金属、磁器、ガラス、紙、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン等のポリオレフィン系樹脂、ポリメタクリル酸エステル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等のポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂から選ばれる少なくとも1種を構成素材として用いた包装体(容器)の熱収縮性ラベル素材として好適に利用できる。

[0118] 本発明のフィルムが利用できるプラスチック成形品を構成する材質としては、上記の樹脂のほか、ポリスチレン、ゴム変性耐衝撃性ポリスチレン(HIPS)、スチレンーブチルアクリレート共重合体、スチレンーアクリロニトリル共重合体、スチレンー無水マレイン酸共重合体、アクリロニトリルーブタジエンースチレン共重合体(ABS)、メタクリル酸エステルーブタジエンースチレン共重合体(MBS)、ポリ塩化ビニル系樹脂、フェノール樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、シリコーン樹脂等を挙げることができる。これらのプラスチック包装体は2種以上の樹脂類の混合物でも、積層体であってもよい。

### 実施例

[0119] 以下に本発明について実施例を用いて説明する。

なお、実施例に示す測定値および評価は次のように行った。実施例では、積層フィルムの引き取り(流れ)方向を「縦」方向、その直角方向を「横」方向と記載する。

[0120] <実施例1~7、比較例1、2、参考例1~3>

#### (1) 貯蔵弾性率(E')

得られたフィルムを横4mm×縦60mmの大きさに正確に切り出し、サンプルとした。粘弾性スペクトロメーターDVA-200(アイティー計測社製)を用い、振動周波数10Hz、歪み0.1%、昇温速度2°C/分、チャック間2.5cmの条件の下、測定温度が-150°Cから150°Cの範囲で、縦方向について動的粘弾性を測定した。なお、貯蔵弾性率(E')としては、20°Cにおける貯蔵弾性率を示した。

## [0121] (2) 熱収縮率

得られたフィルムを縦100mm、横100mmの大きさに切り取り、70℃および80℃の温水バスに10秒間それぞれ浸漬し、収縮量を測定した。熱収縮率は、縦方向および横方向について、収縮前の原寸に対する収縮量の比率を%値で表示した。

## [0122] (3) 自然収縮率

得られたフィルムを縦100mm、横1000mmの大きさに切り取り、30℃の雰囲気恒温槽に30日間放置し、主収縮方向について、収縮前の原寸に対する収縮量を測定し、その比率を%値で表示した。

## [0123] (4) ヘーズ値

JIS K7105に準拠してフィルム厚み50  $\mu$ mでフィルムのヘーズ値を測定し、10%以上を×、5%以上10%未満を○、5%未満を◎として評価した。

## [0124] (5) 層間接着強度

得られたフィルムを縦100mm×横298mmの大きさに切り取り、横方向のフィルムの両端を10mm重ねてテトロヒドロフラン (THF) 溶剤で接着し、円筒状フィルムを製作した。この円筒状フィルムを、容量1.5リットルの円筒型ペットボトルに装着し、蒸気加熱方式の長さ3.2m (3ゾーン) の収縮トンネル中を回転させずに、4~8秒で通過させた。各ゾーンでのトンネル内雰囲気温度は、蒸気量を蒸気バルブで調整し、70℃以上85℃以下の範囲とした。ボトル装着時のフィルムの様子を目視により確認し、以下の基準で評価した。

◎: ボトル装着時、層間剥離がなく、シール部分よりラベルを剥がした際にも、層間剥離を生じない。

○: ボトル装着時、層間剥離はないが、シール部分よりラベルを剥がした際に、層間剥離を生じる。

△: ボトル装着時、シール部分にわずかに層間剥離が生じる。

×: ボトル装着時、シール部分の全面に層間剥離が生じる。

## [0125] (6) 収縮仕上がり性

10mm間隔の格子目を印刷したフィルムを縦100mm×横298mmの大きさに切り取り、横方向のフィルム両端を10mm重ねてテトロヒドロフラン (THF) 溶剤で接着し、

円筒状フィルムを作製した。この円筒状フィルムを、容量1.5リットルの円筒型ペットボトルに装着し、蒸気加熱方式の長さ3.2m(3ゾーン)の収縮トンネル中を回転させずに、約4秒間で通過させた。各ゾーンでのトンネル内雰囲気温度は、蒸気量を蒸気バルブで調整し、70℃から85℃までの範囲とした。フィルム被覆後は下記基準で評価した。

◎:収縮が十分でシワ、アバタ、格子目の歪みが生じない。

○:収縮は十分であるが、所々シワ、アバタまたは格子目の歪みが生じている。

×:収縮は十分だがシワ、アバタ、格子目の歪みが顕著に生じる。または、収縮が十分でなく、ボトルへの被覆が不十分である。

[0126] (実施例1)

表1に示すように、第1層で使用するPLA系樹脂として、NatureWorks LLC社製商品名「Nature Works4060D(L体:D体比率=88:12)」(以下、「PLA1」と略称する。)を用い、第2層で使用するPO系樹脂として、日本ポリプロ社製 ランダムPP 商品名「ウインテックWFX4T」(以下、「PO1」と略称する。)50質量%と宇部興産社製 直鎖状低密度ポリエチレン 商品名「ユメリット0540F」(以下、「PO3」と略称する。)50質量%との混合樹脂組成物を用いた。各樹脂をそれぞれ別個の三菱重工業社製の単軸押出機に投入し、設定温度200℃で熔融混合後、未延伸積層シートでの各層の厚みが第1層/第2層/第1層=45 $\mu$ m/160 $\mu$ m/45 $\mu$ mとなるよう2種3層ダイスより共押出した後、40℃のキャストロールで引き取り、冷却固化させて幅300mm、厚さ250 $\mu$ mの未延伸積層シートを得た。次いで、京都機械社製フィルムテンターにて、延伸温度75℃で横一軸方向に5.0倍延伸した後、冷風で急冷して、厚さ50 $\mu$ mの熱収縮性積層フィルムを得た。得られたフィルムを評価した結果を表2に示す。

[0127] (実施例2)

表1に示すように、第1層で使用するPLA系樹脂として、PLA1を50質量%と、NatureWorks LLC社製 商品名「Nature Works4050D(L体:D体比率=95:5)」(以下、「PLA2」と略称する。)50質量%の混合樹脂を用い、第2層で使用するPO系樹脂として、PO1:80質量%、出光興産社製 ポリオレフィン「TPO310V」(以下「

PO2」と略称する):20質量%の混合樹脂組成物を用い、さらに第3層として三井化学社製 酸変性ポリオレフィン樹脂 商品名「アドマーSF731」(以下、「AD1」と略称する。)を用いた。各樹脂をそれぞれ別個の三菱重工業社製の単軸押出機に投入し、設定温度200°Cで熔融混合後、各層の厚みが第1層/第3層/第2層/第3層/第1層=40 $\mu$ m/10 $\mu$ m/150 $\mu$ m/10 $\mu$ m/40 $\mu$ mとなるよう3種5層ダイスより共押出した後、40°Cのキャストロールで引き取り、冷却固化させて幅300mm、厚さ250 $\mu$ mの未延伸積層シートを得た。次いで、延伸温度75°Cで横一軸方向に5.0倍延伸した後、冷風で急冷して、厚さ50 $\mu$ mの熱収縮性積層フィルムを得た。得られたフィルムを評価した結果を表2に示す。

[0128] (実施例3)

表1に示すように、実施例2の第1層をPLA1:90質量%、大日本インキ化学工業社製 ポリ乳酸系樹脂とジオールとジカルボン酸の共重合体 商品名「プラメートPD150」(以下、「ゴム成分」と略称する.):10質量%の混合樹脂、第2層をPO1:55質量%、PO2:30質量%、荒川化学社製 水添石油樹脂 商品名「アルコンP140」(以下、「石油樹脂」と略称する.):15質量%の混合樹脂とし、第3層として旭化成ケミカルズ社製 酸変性SEBS 商品名「タフテック M1913」(以下、「AD2」と略称する。)を用いた以外は、実施例2と同様に熱収縮性積層フィルムを得た。得られたフィルムを評価した結果を表2に示す。

[0129] (実施例4)

表1に示すように、実施例2の第1層をPLA1:50質量%、PLA2:40質量%、ゴム成分:10質量%の混合樹脂、第2層をPO1:35質量%、PO3:40質量%、石油樹脂:25質量%の混合樹脂とし、第3層として住友化学社製 エチレン-アクリル酸エチルメタクリル酸グリシジル共重合体 商品名「ボンドファースト 7M」(以下、「AD3」と略称する。)を用いた以外は、実施例2と同様に熱収縮性積層フィルムを得た。得られたフィルムを評価した結果を表2に示す。

[0130] (実施例5)

表1に示すように、実施例2の第3層を旭化成ケミカルズ社製 SEBS 商品名「タフテック H1221」(以下、「AD4」と略称する。)とした以外は、実施例2と同様に熱収

縮性積層フィルムを得た。得られたフィルムを評価した結果を表2に示す。

[0131] (実施例6)

表1に示すように、実施例1の第2層を日本ポリエチ社製 エチレン-酢酸ビニル共重合体 商品名「ノバテックEVA LV141」(以下、「PO4」と略称する。)とした以外は、実施例1と同様に熱収縮性積層フィルムを得た。得られたフィルムを評価した結果を表2に示す。

[0132] (実施例7)

表1に示すように、実施例3の第2層をPO1:45質量%、PO2:30質量%、石油樹脂:15質量%、PLA1:10質量%の混合樹脂とした以外は、実施例2と同様に熱収縮性積層フィルムを得た。得られたフィルムを評価した結果を表2に示す。

[0133] (比較例1)

表1に示すように、第2層を設けずにPLA1からなる第1層単層からなる未延伸単層シートを厚みが250  $\mu$  mとなるように作製した以外は実施例1と同様の方法で熱収縮性フィルムを得た。得られたフィルムを評価した結果を表2に示す。

[0134] (比較例2)

表1に示すように、第1層を設けずに、PO1:80質量%とPO3:20質量%とからなる厚み250  $\mu$  mの未延伸単層シートを作製した以外は実施例1と同様に熱収縮性フィルムを得た。得られたフィルムを評価した結果を表2に示す。なお、テトロヒドロフラン(THF)溶剤で接着し、円筒状フィルムを作製しようとしたところ、溶剤シール適性が悪く、円筒状に製袋できなかった。

[0135] (参考例1)

表1に示すように、実施例1において、第1層をPO1、第2層をPLA1に変更した、未延伸積層シートでの各層の厚みが第1層/第2層/第1層=80  $\mu$  m/90  $\mu$  m/80  $\mu$  mとなるように変更した以外は実施例1と同様に熱収縮性フィルムを得た。得られたフィルムを評価した結果を表2に示す。なお、テトロヒドロフラン(THF)溶剤で接着し、円筒状フィルムを作製しようとしたところ、溶剤シール適性が悪く、円筒状に製袋できなかった。

[0136] (参考例2)

表1に示すように、第2層のPO系樹脂としてPO1:50質量%とPO2:50質量%との混合樹脂組成物を用い、未延伸積層シートでの各層の厚みが第1層/第2層/第1層=105 $\mu$ m/40 $\mu$ m/105 $\mu$ mとなるように変更した以外は実施例1と同様に熱収縮性積層フィルムを得た。得られたフィルムを評価した結果を表2に示す。

[0137] (参考例3)

表1に示すように、第2層のPO系樹脂としてPO1:50質量%とPO2:50質量%との混合樹脂組成物を用い、未延伸積層シートでの各層の厚みが第1層/第2層/第1層=10 $\mu$ m/230 $\mu$ m/10 $\mu$ mとなるように変更した以外は実施例1と同様に熱収縮性積層フィルムを得た。得られたフィルムを評価した結果を表2に示す。

[0138] [表1]



(表1)

層構成	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	比較例1	比較例2	参考例1	参考例2	参考例3
第1層	PLA1 (質量%)	100	50	90	50	100	90	100	—	—	100	100
	PLA2 (質量%)	—	50	—	40	—	—	—	—	—	—	—
	ゴム (質量%)	—	—	10	10	—	10	—	—	—	—	—
	PO1 (質量%)	—	—	—	—	—	—	—	—	100	—	—
第2層	PO1 (質量%)	50	80	55	35	—	45	—	80	—	50	50
	PO2 (質量%)	—	20	30	—	—	30	—	—	—	50	50
	PO3 (質量%)	50	—	—	40	—	—	—	20	—	—	—
	PO4 (質量%)	—	—	—	—	100	—	—	—	—	—	—
	石油樹脂 (質量%)	—	—	15	25	—	15	—	—	—	—	—
第3層	PLA1 (質量%)	—	—	—	—	—	10	—	—	100	—	—
	AD1 (質量%)	—	100	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	AD2 (質量%)	—	—	100	—	—	100	—	—	—	—	—
	AD3 (質量%)	—	—	—	100	—	—	—	—	—	—	—
	AD4 (質量%)	—	—	—	—	100	—	—	—	—	—	—
表裏層の厚み比 (%)	32	28	28	28	28	32	28	—	—	—	84	8

[0139] [表2]

(表2)

評価項目	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	比較例1	比較例2	参考例1	参考例2	参考例3
貯蔵弾性率(MPa)	1540	1350	1382	1365	1302	1272	1401	3000	1050	1532	2525	1010
収縮率(70°C)(%)	28	25	28	32	24	30	27	72	12	25	48	18
収縮率(80°C)(%)	39	37	42	46	38	44	43	78	15	37	62	24
自然収縮率(%)	0.7	0.8	0.5	0.4	0.8	0.5	0.6	0.3	5.2	0.5	0.4	3
へらズ値(%)	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	○	◎	◎
層間接着強度	○	◎	◎	◎	◎	○	◎	—	製袋不可の為、未評価	製袋不可の為、未評価	△	△
収縮仕上がり性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	x	◎	◎	○	○

[0140] 表2より本発明で規定する範囲内で構成された実施例のフィルムは、腰強さ(積層フィルムの貯蔵弾性率)、低温収縮性、自然収縮率、層間接着性、および収縮仕上がり性が比較例1、2と同等以上であった。

- [0141] これに対し、第2層と第3層を有さない場合(比較例1)には70℃において著しく高い収縮率を示し、収縮仕上がり性に劣り、また、第1層としてPLA系樹脂を有さない場合(比較例2)には、腰強さ、熱収縮率、および自然収縮率がそれぞれ劣っていた。また、第2層をPLA系樹脂、第1層をPO系樹脂で構成した場合(参考例1)には、溶剤シール性が悪く、製袋できない結果となった。
- [0142] また、第1層の厚みが厚い場合(参考例2)には高い熱収縮率を示し、収縮仕上がり性が実施例のフィルムよりわずかに劣っていた。一方、第1層の厚みが薄い場合(参考例3)には、自然収縮率が大きくなると共に、腰強さと収縮仕上がり性が実施例のフィルムよりわずかに劣っていた。
- [0143] これより、本発明のフィルムは、低温収縮性、腰強さ(常温での剛性)、収縮仕上がり性に優れ、低い自然収縮率を有し、かつフィルムの層間剥離が抑制された、収縮包装、収縮結束包装や熱収縮性ラベル等の用途に適した熱収縮性積層フィルムであることが分かる。
- [0144] <実施例8~11、比較例3~5、参考例4>  
本実施例等における評価方法を以下に示す。なお、「自然収縮率」および「収縮仕上がり性」については、先に示した評価方法と同様である。
- (1)熱収縮率  
フィルムを縦100mm、横100mmの大きさに切り取り、70℃、80℃および90℃の温水バスに10秒間それぞれ浸漬し、収縮量を測定した。熱収縮率は、縦方向および横方向について、収縮前の原寸に対する収縮量の比率を%値で表示した。
- [0145] (2)引張弾性率  
JIS K7127に準じて、温度23℃の条件でフィルムの主収縮方向と直交する方向(縦方向)について測定した。
- [0146] (3)ヘーズ値  
JIS K7105に準拠してフィルム厚み40  $\mu$  mでフィルムのヘーズ値を測定した。(4)  
(4)低温引張破断伸度  
JIS K7127に準じて、温度0℃、試験速度100mm/分の条件でフィルムの主収縮方向と直交する方向(縦方向)について測定した。

## [0147] (5)層間剥離強度

フィルムの横方向の両端より10mmの位置で、THF90質量%、n-ヘキサン10質量%からなる混合溶剤を用いて接着し、筒状ラベルを製造した。シール部分を円周と直角方向に5mm幅に切り取り、それを恒温槽付引張試験機(インテスコ社製「201X」)を使用し、剥離試験を行った。層間剥離強度を以下の数値で評価した。

◎:層間剥離強度が6N/15mm幅以上

○:層間剥離強度が4N/15mm幅以上6N/15mm幅未満

×:層間剥離強度が2N/15mm幅未満

## [0148] (6)再生添加フィルムのヘーズ値

得られた熱収縮性積層フィルムを粉砕器を用いて粉砕し、再生ペレット化した後、第2層を構成する樹脂の総量に対して30質量部に相当する量を第2層にリターンして、各実施例と同様、再生添加フィルムを得た。得られた厚み40 $\mu$ mのフィルムを用いて、JIS K7105に準拠してヘーズ値を測定した。また、下記の基準で評価した結果も併記した。

◎:ヘーズ値が7%未満

○:ヘーズ値が7%以上10%未満

×:ヘーズ値が10%以上

## [0149] (実施例8)

表3に示すように、PLA1:70質量%、PLA2:20質量%、および三菱レイヨン社製 アクリルゴム 商品名「メタブレン S2001」(以下、「アクリルゴム」と略称する。):10質量%の混合樹脂を第1層とし、日本ポリプロ社製 ランダムポリプロピレン樹脂 商品名「WINTEC WFX6」(プロピレン/エチレン=97/3、MFR2.0g/10分、融点125°C、密度0.90g/cm<sup>3</sup>) (以下、「PP」と略称する。):50質量%、三菱化学社製 ポリエチレン樹脂 商品名「カーネルKF360」(MFR3.5g/10分、融点97°C、密度0.898g/cm<sup>3</sup>) (以下、「PE」と略称する。):20質量%、石油樹脂:20質量%、および出光興産社製 軟質オレフィン樹脂 商品名「IDEMITSU TPO T310E」(MFR1.5g/10分、ビカット軟化点97°C) (以下、「TPO」と略称する。):10質量%からなる混合樹脂を第2層とし、三井デュポンポリケミカル社製 エチレン-酢酸ビニ

ル共重合体 商品名「エバフレックス EV40LX」(エチレン含有率78モル%、MFR 2.5g/10分)(以下、「EVA」と略称する。)を第3層として、それぞれ別個の三菱重工工業株式会社製の単軸押出機に投入し、設定温度230℃で熔融混合後、各層の厚みが第1層/第3層/第2層/第3層/第1層=30 $\mu$ m/10 $\mu$ m/120 $\mu$ m/10 $\mu$ m/30 $\mu$ mとなるよう3種5層ダイスより共押し出し、50℃のキャストロールで引き取り、冷却固化させて幅300mm、厚さ200 $\mu$ mの未延伸積層シートを得た。次いで、京都機械株式会社製のフィルムテンターにて、予熱温度80℃、延伸温度75℃で横一軸方向に5.3倍に延伸した後、83℃で熱弛緩処理を行い、厚さ40 $\mu$ mの熱収縮性積層フィルムを得た。評価項目の全てが◎であったフィルムを(◎)、○が含まれるフィルムを(○)、1つでも×があったフィルムを(×)として総合評価した。評価した結果を表4に示す。

[0150] (実施例9)

表3に示すように、実施例8において、第1層の組成比をPLA1:50質量%、PLA2:35質量%、アクリルゴム:15質量%とし、第3層に用いたEVAを旭化成社製 酸変性SEBS 商品名「タフテック M1913」(以下、「SEBS」と略称する。)に変更し、第2層の組成比をPP:45質量%、PE:30質量%、石油樹脂:15質量%、TPO:10質量%と変更した以外は、実施例8と同様に熱収縮性積層フィルムを得た。得られたフィルムを評価した結果を表4に示す。

[0151] (実施例10)

表3に示すように、実施例8において、第1層の組成比をPLA1:50質量%、PLA2:40質量%、EVA:10質量%とし、第3層に用いたEVAを三井化学社製 変性ポリオレフィン樹脂 商品名「アドマーSE800」(以下、「変性PO」と略称する。)に変更し、第2層の組成比をPP:45質量%、PE:20質量%、石油樹脂:25質量%、TPO:10質量%と変更した以外は、実施例8と同様に熱収縮性積層フィルムを得た。得られたフィルムを評価した結果を表4に示す。

[0152] (実施例11)

表3に示すように、実施例8において、第3層に用いたEVAを三井・デュポンポリケミカル社製 エチレン-アクリル酸エチル共重合体 商品名「エバフレックスEEA A7

03) (エチレン含有率91モル%、MFR5g/10分) (以下、「EEA」と略称する。)に変更し、第2層の組成比をPP:50質量%、石油樹脂:30質量%、TPO:20質量%と変更した以外は、実施例8と同様に熱収縮性積層フィルムを得た。得られたフィルムを評価した結果を表4に示す。

[0153] (比較例3)

表3に示すように、実施例8において、第1層および第3層を有さず、第2層のみの未延伸単層シートを200  $\mu$  mで採取した以外は、実施例8と同様に熱収縮性積層フィルムを得た。

[0154] (比較例4)

表3に示すように、実施例8において、第1層を構成する混合樹脂を三井化学社製環状オレフィン樹脂 商品名「アペル8008T」(以下「COC」と略称する)単体に変更した以外は、実施例8と同様に熱収縮性積層フィルムを得た。得られたフィルムを評価した結果を表4に示す。

[0155] (比較例5)

表3に示すように、実施例8において、第1層を構成する混合樹脂をイーストマンケミカル社製 共重合ポリエステル樹脂 商品名「copolyester6763」(以下「PETG」と略称する。)単体に変更した以外は、実施例8と同様に熱収縮性積層フィルムを得た。得られたフィルムを評価した結果を表4に示す。

[0156] (参考例4)

表3に示すように、実施例8において、第1層の組成比をPLA1:90質量%、アクリルゴム:10質量%とし、第3層を有さず、未延伸積層シートでの各層の厚み第1層/第2層/第1層=30  $\mu$  m/140  $\mu$  m/30  $\mu$  mとした以外は、実施例8と同様に熱収縮性積層フィルムを得た。得られたフィルムを評価した結果を表4に示す。低温引張破断伸度測定にて層間で剥離が生じる不具合が生じた。

[0157] [表3]

(表3)

		実施例				比較例			参考例
		8	9	10	11	3	4	5	4
第1層 (質量%)	PLA1	70	50	50	70	-			90
	PLA2	20	35	40	20				
	COC							100	
	PETG								100
	アクリルゴム	10	15		10				
	EVA			10					
第3層 (質量%)	EVA	100				-	100	100	-
	SEBS		100						
	変性PO			100					
	E EA				100				
第2層 (質量%)	PP	50	45	45	50	50	50	50	50
	PE	20	30	20		20	20	20	20
	石油樹脂	20	15	25	30	20	20	20	20
	TPO	10	10	10	20	10	10	10	10

[0158] [表4]

(表4)

		実施例				比較例			参考例
		8	9	10	11	3	4	5	4
熱収縮率 (%)	70℃	9	9	8	9	8	12	10	8
	80℃	36	39	35	35	22	29	37	38
	90℃	54	56	53	54	36	48	54	53
自然収縮率 (%)		1.2	1.1	1.3	1.3	6.2	3.3	1.2	1.4
引張弾性率 (MPa)		1432	1364	1435	1632	1143	1432	1542	1467
ヘーズ (%)		4.6	4.3	4.8	4.4	2.0	3.3	3.0	4.0
低温引張破断伸度 (%)		246	253	224	201	423	263	343	層間剥離
層間剥離強度		◎	◎	○	○	◎	◎	◎	×
収縮仕上がり性		◎	○	◎	○	◎	×	×	◎
再生添加後のフィルムの ヘーズ値		6.4 ◎	6.9 ◎	7.6 ○	7.2 ○	-	5.8 ◎	14.3 ×	6.7 ◎
総合評価		◎	◎	○	○	×	×	×	×

表3および4より、本発明で規定する範囲内の層により構成された実施例8~11のフィルムは、腰強さ(積層フィルムの引張弾性率)、熱収縮率、自然収縮率、層間剥離強度、再生添加後のフィルムの透明性が比較例3~5よりも優れ、また収縮仕上がり性も比較例3~5と同等以上であった。これに対し、第1層を有さない場合(比較例3)は、熱収縮特性や自然収縮性に劣り、また第1層を本発明で規定する樹脂以外で構成した場合は(比較例4および5)、自然収縮性が劣るか、再生添加時の透明性が

劣る結果となった。さらに第3層を有しない場合(参考例4)には、十分な層間剥離強度が得られず、試験の途中で層間剥離が起こった。これより、本発明のフィルムは、熱収縮特性に優れ、自然収縮が小さく、再生添加時の透明性に優れた、収縮包装、収縮結束包装や熱収縮性ラベル等の用途に適した熱収縮性積層フィルムであることが分かる。

[0159] <実施例12~15、比較例6~8>

本実施例等における評価方法を以下に示す。なお、「熱収縮率」、「自然収縮率」、「ヘーズ値」および「収縮仕上がり性」については、実施例1において示した評価方法と同様である。また「貯蔵弾性率(E')」については、昇温速度を「2℃/分」から、「3℃/分」に変更した以外は、実施例1において示した評価方法と同様である。

(1)層間接着強度

得られたフィルムを縦100mm×横298mmの大きさに切り取り、横方向のフィルムの両端を10mm重ねてテトロヒドロフラン(THF)溶剤で接着し、円筒状フィルムを製作した。この円筒状フィルムを、容量1.5Lの円筒型ペットボトルに装着し、蒸気加熱方式の長さ3.2m(3ゾーン)の収縮トンネル中を回転させずに、約4秒間で通過させた。各ゾーンでのトンネル内雰囲気温度は、蒸気量を蒸気バルブで調整し、70℃以上85℃以下の範囲とした。ボトル装着時のフィルムの様子を目視により確認し、以下の基準で評価した。

◎:ボトル装着後も層間剥離がない。

○:ボトル装着時、シール部分にわずかに層間剥離が生じる。

×:ボトル装着時、シール部分の全面に層間剥離が生じる。

[0160] (実施例12)

表5に示すように、第1層を構成するPLA系樹脂として、PLA1を用い、また第2層を構成するPO系樹脂として、住友化学社製のランダムPP「ノーブレンFH3315(以下「PO5」と略称する。)」50質量部と、宇部興産社製の線状低密度ポリエチレン「ユメリット0540F(以下「PO6」と略称する。)」35質量部と、荒川化学社製 水素添加石油樹脂「アルコンP125(以下「PO7」と略称する)」15質量部とを用い、またPLA系樹脂として第1層と同じ「PLA1」10質量部をそれぞれ用いた。各樹脂をそれぞれ別



個の三菱重工業株式会社製の単軸押出機に投入し、設定温度200℃で熔融混合後、2種3層ダイスより共押し出し、40℃のキャストロールで引き取り、冷却固化させて幅300mm、厚さ250 $\mu$ mの未延伸積層シート(層構成:第1層/第2層/第1層)を得た。次いで、京都機械株式会社製のフィルムテンターにて、予熱温度105℃、延伸温度75℃で横一軸方向に5.0倍延伸した後、冷風で急冷して、厚さ50 $\mu$ mの熱収縮性積層フィルムを得た。得られたフィルムを評価した結果を表6に示す。

[0161] (実施例13)

表5に示すように、第2層を構成する樹脂組成物を「PO5」50質量部、「PO6」35質量部、「PO7」15質量部、および「PLA1」5質量部に変更した以外は実施例12と同様の方法で熱収縮性積層フィルムを得た。得られたフィルムを評価した結果を表6に示す。

[0162] (実施例14)

表5に示すように、第1層を構成するPLA系樹脂として、「PLA1」50質量部と、「PLA2」50質量部との混合樹脂組成物を用い、第2層を構成するPO系樹脂として、「PO5」50質量部、「PO6」50質量部、PLA系樹脂として「PLA1」10質量部、接着樹脂としてJSR社製の変性スチレン系樹脂「ダイナロン8630P(以下、「AD5」と略称する。)」5質量部の混合樹脂組成物を用い、第3層を構成する接着性樹脂として「AD5」100質量部を用いた。各樹脂をそれぞれ別個の三菱重工業株式会社製の単軸押出機に投入し、設定温度200℃で熔融混合後、3種5層ダイスより共押し出して、未延伸積層シート(層構成:第1層/第3層/第2層/第3層/第1層)を得た。次いで、京都機械株式会社製のフィルムテンターにて、予熱温度105℃、延伸温度75℃で横一軸方向に5.0倍延伸した後、冷風で急冷して、厚さ50 $\mu$ mの熱収縮性積層フィルムを得た。得られたフィルムを評価した結果を表6に示す。

[0163] (実施例15)

表5に示すように、第1層を構成する樹脂組成物を「PLA1」80質量部と「PLA2」20質量部、第2層を構成する樹脂組成物を「PO5」50質量部、「PO6」35質量部、「PO7」15質量部、「PLA1」10質量部、「PLA2」10質量部、「AD5」5質量部に変更し、各層の厚み比を変更した以外は実施例14と同様の方法で熱収縮性積層フィルム(

層構成:第1層/第3層/第2層/第3層/第1層)を得た。得られたフィルムを評価した結果を表6に示す。

[0164] (比較例6)

表5に示すように、第1層を構成する樹脂組成物を「PETG」100質量部に変更し、第2層を構成する樹脂組成物を「PO5」50質量部、「PO6」35質量部、「PO7」15質量部、「PETG」20質量部に変更した以外は実施例14と同様の方法で熱収縮性積層フィルムを得た。得られたフィルムを評価した結果を表6に示す。

[0165] (比較例7)

表5に示すように、第2層を設けずに、「PLA1」50質量部と「PLA2」50質量部とからなる幅300mm、厚さ250 $\mu$ mの未延伸単層シートを採取し、京都機械株式会社製のフィルムテンターにて、予熱温度105 $^{\circ}$ C、延伸温度75 $^{\circ}$ Cで横一軸方向に5.0倍延伸した後、冷風で急冷して、厚さ50 $\mu$ mの単層フィルムを得た。得られたフィルムを評価した結果を表6に示す。

[0166] (比較例8)

表5に示すように、第1層を設けずに、「PO5」50質量部、「PO6」35質量部、および「PO7」15質量部からなる、幅300mm、厚み250 $\mu$ mの未延伸単層シートを採取し、京都機械株式会社製のフィルムテンターにて、予熱温度105 $^{\circ}$ C、延伸温度75 $^{\circ}$ Cで横一軸方向に5.0倍延伸した後、冷風で急冷して、厚さ50 $\mu$ mの単層フィルムを得た。得られたフィルムを評価した結果を表6に示す。

[0167] [表5]

(表5)

層構成(質量部)	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	比較例6	比較例7	比較例8
第2層	PO5	50	50	50	50		50
	PO6	35	35	50	35		35
	PO7	15	15		15		15
	PLA1	10	5	10	10		
	PLA2				10		
	PETG					20	
	AD5			5	5		
第1層	厚み(μm)	32	32	28	25		50
	PLA1	100	100	50		50	
	PLA2			50		50	
	PETG				100		
第3層	厚み(μm)	18	18	18	20	50	
	AD5			100	100		
	厚み(μm)			4	5		
表裏層の厚み比(%)	36	36	36	24	40		

[0168] [表6]

(表6)

評価項目	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	比較例6	比較例7	比較例8
貯蔵弾性率(GPa)	1.4	1.4	1.3	1.4	1.2	3	1.1
70°C熱収縮率(%)	10	9	8.4	9.1	5	32	5.1
80°C熱収縮率(%)	37	34	42	44	36	63	19
自然収縮率(%)	1.2	1.3	1.1	1.6	1.3	0.2	6.2
ヘーズ(%)	7.1	6.8	6.2	6.4	14.2	0.7	2
層間接着強度	○	○	○	○	x	◎	◎
収縮仕上がり	○	○	○	○	○	—	—
	○	○	○	○	○	x	x

[0169] 表5および6より、本発明のフィルムは、低温収縮性を有し、収縮仕上がり性が良好であり、自然収縮が小さく、かつ層間剥離が抑制されたフィルムであることが分かる。これに対し、第1層を構成するPLA系樹脂の代わりにポリエステル系樹脂を用いた場合には、得られたフィルムは、ヘーズ値が高く、透明性に劣るものだった(比較例6)。また、第2層を有しない場合、得られたフィルムをボトルに被覆させたところ、シワが顕著に発生し収縮仕上がり性に劣っていた(比較例7)。また、第1層を有しない場合には得られたフィルムは、収縮率が不足し、また、自然収縮率も大きかった(比較例8)。これにより、本発明のフィルムは、低温収縮性、腰強さ(常温での剛性)、収縮仕上がり性、自然収縮性に優れ、かつフィルムの層間剥離が抑制された、収縮包装、収縮結

東包装や熱収縮性ラベル等の用途に適した熱収縮性積層フィルムであることが分かる。

#### 産業上の利用可能性

[0170] 本発明のフィルムは、優れた低温収縮性、剛性、収縮仕上がり性、および低い自然収縮性を有するため、熱収縮性を必要とする成形品、特にシュリンクラベル等に好適に利用することができる。また、本発明に使用するPLA系樹脂は植物由来樹脂であるため、バイオマスの利用を促進し、循環型社会を目指す上で好適である。

なお、2005年1月11日に出願された日本特許出願2005-3289号、2005年5月25日に出願された日本特許出願2005-151831号、および2005年8月31日に出願された日本特許出願2005-251792号の明細書、特許請求の範囲、図面および要約書の各全内容をここに引用し、本発明の明細書の開示として、取り入れるものである。

## 請求の範囲

- [1] 第1層と第2層の少なくとも2層を有する熱収縮性積層フィルムであって、各層が下記樹脂を主成分としてなり、かつ80℃の温水中に10秒間浸漬したときの主収縮方向の熱収縮率が30%以上であることを特徴とする熱収縮性積層フィルム。  
第1層：少なくとも1種のポリ乳酸系樹脂  
第2層：少なくとも1種のポリオレフィン系樹脂
- [2] 前記第1層と前記第2層との間に、下記樹脂を主成分としてなる第3層を有する請求の範囲第1項に記載の熱収縮性積層フィルム。  
第3層：接着性樹脂
- [3] 前記第1層を表層と裏層、前記第2層を中間層として有する請求の範囲第1項または第2項に記載の熱収縮性フィルム。
- [4] 前記第2層がポリ乳酸系樹脂を含み、その混合比がポリオレフィン系樹脂100質量部に対してポリ乳酸系樹脂3質量部以上20質量部以下である請求の範囲第1項～第3項のいずれかに記載の熱収縮性積層フィルム。
- [5] 前記第2層がポリ乳酸系樹脂を含み、その混合比がポリオレフィン系樹脂100質量部に対してポリ乳酸系樹脂3質量部以上50質量部以下である請求の範囲第1項～第3項のいずれかに記載の熱収縮性積層フィルム。
- [6] 前記第2層が接着性樹脂を含み、その混合比がポリオレフィン系樹脂100質量部に対して接着性樹脂2質量部以上10質量部以下である請求の範囲第2項～第5項のいずれかに記載の熱収縮性積層フィルム。
- [7] 前記ポリ乳酸系樹脂が、D-乳酸およびL-乳酸の共重合体、またはこれら共重合体の混合物からなる樹脂である請求の範囲第1項～第6項のいずれかに記載の熱収縮性積層フィルム。
- [8] 前記ポリオレフィン系樹脂が、ポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂、またはこれらの混合物である請求の範囲第1項～第7項のいずれかに記載の熱収縮性積層フィルム。
- [9] 前記接着性樹脂が下記(a)、(b)及び(c)からなる群より選ばれる少なくとも1種の共重合体または樹脂である請求の範囲第2項～第8項のいずれかに記載の熱収縮

性積層フィルム。

(a) 酢酸ビニル、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸エチル、メタクリル酸エチル、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、無水マレイン酸、およびメタクリル酸グリシジルからなる群から選ばれる少なくとも1種と、エチレンとの共重合体またはこれら共重合体の混合物

(b) 軟質の芳香族系炭化水素と共役ジエン系炭化水素との共重合体またはこれら共重合体の水素添加誘導体

(c) 変性ポリオレフィン系樹脂

- [10] 80℃の温水中に10秒間浸漬したときの主収縮方向の熱収縮率が20%以上である請求の範囲第2項～第9項のいずれかに記載の熱収縮性積層フィルム。
- [11] 30℃、50%RH雰囲気下で30日間保管したときの自然収縮率が3.0%未満である請求の範囲第1項～第10項のいずれかに記載の熱収縮性積層フィルム。
- [12] フィルム全体の厚みに対する前記第1層の厚み比が、10%以上70%以下である請求の範囲第1項～第11項のいずれかに記載の熱収縮性積層フィルム。
- [13] 請求の範囲第1項～第12項のいずれかに記載の熱収縮性積層フィルムを基材として用いた成形品。
- [14] 請求の範囲第1項～第12項のいずれかに記載の熱収縮性積層フィルムを基材として用いた熱収縮性ラベル。
- [15] 請求の範囲第13項に記載の成形品または請求の範囲第14項に記載の熱収縮性ラベルを装着した容器。

## 補正書の請求の範囲

[2006年6月2日 (02. 06. 2006) 国際事務局受理]

- [1] (補正後) 第1層を表層と裏層、第2層を中間層として有する熱収縮性積層フィルムであって、各層が下記樹脂を主成分としてなり、かつ80℃の温水中に10秒間浸漬したときの主収縮方向の熱収縮率が30%以上であることを特徴とする熱収縮性積層フィルム。  
第1層：少なくとも1種のポリ乳酸系樹脂  
第2層：少なくとも1種のポリオレフィン系樹脂
- [2] 前記第1層と前記第2層との間に、下記樹脂を主成分としてなる第3層を有する請求の範囲第1項に記載の熱収縮性積層フィルム。  
第3層：接着性樹脂
- [3] (削除)
- [4] (補正後) 前記第2層がポリ乳酸系樹脂を含み、その混合比がポリオレフィン系樹脂100質量部に対してポリ乳酸系樹脂3質量部以上20質量部以下である請求の範囲第1項または第2項に記載の熱収縮性積層フィルム。
- [5] (補正後) 前記第2層がポリ乳酸系樹脂を含み、その混合比がポリオレフィン系樹脂100質量部に対してポリ乳酸系樹脂3質量部以上50質量部以下である請求の範囲第1項または第2項に記載の熱収縮性積層フィルム。
- [6] (補正後) 前記第2層が接着性樹脂を含み、その混合比がポリオレフィン系樹脂100質量部に対して接着性樹脂2質量部以上10質量部以下である請求の範囲第2項、第4項、第5項のいずれかに記載の熱収縮性積層フィルム。
- [7] (補正後) 前記ポリ乳酸系樹脂が、D-乳酸およびL-乳酸の共重合体、またはこれら共重合体の混合物からなる樹脂である請求の範囲第1項、第2項、第4項～第6項のいずれかに記載の熱収縮性積層フィルム。
- [8] (補正後) 前記ポリオレフィン系樹脂が、ポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂、またはこれらの混合物である請求の範囲第1項、第2項、第4項～第7項のいずれかに記載の熱収縮性積層フィルム。
- [9] (補正後) 前記接着性樹脂が下記(a)、(b)及び(c)からなる群より選ばれる少なくとも1種の共重合体または樹脂である請求の範囲第2項、第4項～第8項のいずれかに記載の熱収縮性積層フィルム。  
(a) 酢酸ビニル、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸エチル、メタクリル



酸エチル、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、無水マレイン酸、およびメタクリル酸グリシジルからなる群から選ばれる少なくとも1種と、エチレンとの共重合体またはこれら共重合体の混合物

(b) 軟質の芳香族系炭化水素と共役ジエン系炭化水素との共重合体またはこれら共重合体の水素添加誘導体

(c) 変性ポリオレフィン系樹脂

- [10] (補正後) 80℃の温水中に10秒間浸漬したときの主収縮方向の熱収縮率が20%以上である請求の範囲第2項、第4項～第9項のいずれかに記載の熱収縮性積層フィルム。
- [11] (補正後) 30℃、50%RH雰囲気下で30日間保管したときの自然収縮率が3.0%未満である請求の範囲第1項、第2項、第4項～第10項のいずれかに記載の熱収縮性積層フィルム。
- [12] (補正後) フィルム全体の厚みに対する前記第1層の厚み比が、10%以上70%以下である請求の範囲第1項、第2項、第4項～第11項のいずれかに記載の熱収縮性積層フィルム。
- [13] (補正後) 請求の範囲第1項、第2項、第4項～第12項のいずれかに記載の熱収縮性積層フィルムを基材として用いた成形品。
- [14] (補正後) 請求の範囲第1項、第2項、第4項～第12項のいずれかに記載の熱収縮性積層フィルムを基材として用いた熱収縮性ラベル。
- [15] 請求の範囲第13項に記載の成形品または請求の範囲第14項に記載の熱収縮性ラベルを装着した容器。

## 条約第 19 条 (1) に基づく説明書

## &lt;補正の概要&gt;

旧請求の範囲第 1 項において、層構成を限定する補正を行い、新請求の範囲第 1 項としました。この補正は、旧請求の範囲第 3 項の記載に基づいております。

また、旧請求の範囲の範囲第 3 項を削除しました。

旧請求の範囲第 3 項の削除に伴って、請求の範囲第 4 項～第 14 項の従属先から、請求の範囲第 3 項を除くように、調整いたしました。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/300234

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

**B32B27/32** (2006.01), **B29C61/06** (2006.01), **B65D25/20** (2006.01),  
**B65D25/36** (2006.01), **G09F3/04** (2006.01)

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)

**B32B1/00-43/00** (2006.01), **B29C61/06** (2006.01), **B65D25/20** (2006.01),  
**B65D25/36** (2006.01), **G09F3/04** (2006.01)

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

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2006  
 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2006 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2006

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

WPI

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2002-019053 A (Mitsubishi Plastics, Inc.), 22 January, 2002 (22.11.02), Claims; Par. Nos. [0007], [0008], [0012], [0013], [0015], [0016] (Family: none)	1, 2, 4-12 3, 13-15
Y	JP 2004-002776 A (Mitsubishi Plastics, Inc.), 08 January, 2004 (08.01.04), Par. No. [0002]; examples & WO 2003/082981 A1 & EP 1491585 A1 & US 2005/0227099 A1	3, 13-15
A	JP 2004-268372 A (Mitsubishi Plastics, Inc.), 30 September, 2004 (30.09.04), Full text (Family: none)	1-15

Further documents are listed in the continuation of Box C.  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  
 “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  
22 March, 2006 (22.03.06)

Date of mailing of the international search report  
04 April, 2006 (04.04.06)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2006/300234

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-234117 A (Mitsubishi Plastics, Inc.), 20 August, 2002 (20.08.02), Full text (Family: none)	1-15
A	JP 2003-226855 A (Alteco Inc.), 15 August, 2003 (15.08.03) Par. Nos. [0006], [0009] (Family: none),	1-15

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
 Int.Cl. B32B27/32 (2006. 01), B29C61/06 (2006. 01), B65D25/20 (2006. 01), B65D25/36 (2006. 01), G09F3/04 (2006. 01)

B. 調査を行った分野  
 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))  
 Int.Cl. B32B1/00-43/00 (2006. 01), B29C61/06 (2006. 01), B65D25/20 (2006. 01), B65D25/36 (2006. 01), G09F3/04 (2006. 01)

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 1971-2006年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2006年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2006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)  
 WPI

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 請求の範囲の番号
X Y	JP 2002-019053 A (三菱樹脂株式会社) 2002. 01. 22, 特許請求の範囲、【0007】、【0008】、【0012】、【0013】、 【0015】、【0016】 (ファミリーなし)	1, 2, 4-12 3, 13-15
Y	JP 2004-002776 A (三菱樹脂株式会社) 2004. 01. 08, 【0002】、実施例 & WO 2003/082981 A1 & EP 1491585 A1 & US 2005/0227099 A1	3, 13-15

C欄の続きにも文献が列挙されている。  パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー	の日の後に公表された文献
「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「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	「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
「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)	「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
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日 22. 03. 2006	国際調査報告の発送日 04. 04. 2006
----------------------------	----------------------------

国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 佐藤 健史 電話番号 03-3581-1101 内線 3474	4 S 3340
---	--	----------

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2004-268372 A (三菱樹脂株式会社) 2004. 09. 30, 全文 (ファミリーなし)	1-15
A	JP 2002-234117 A (三菱樹脂株式会社) 2002. 08. 20, 全文 (ファミリーなし)	1-15
A	JP 2003-226855 A (株式会社アルテコ) 2003. 08. 15, 【0006】、【0009】 (ファミリーなし)	1-15