(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2008 年1 月3 日 (03.01.2008)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2008/001916 A1

(51) 国際特許分類:
B32B 27/32 (2006.01) *B65D 65/40* (2006.01)
B29C 61/06 (2006.01) *G09F 3/04* (2006.01)
B32B 27/36 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2007/063180

(22) 国際出願日: 2007 年6 月29 日 (29.06.2007)

(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2006-182450 2006 年6 月30 日 (30.06.2006) JP
特願2006-197397 2006 年7 月19 日 (19.07.2006) JP
特願2006-197398 2006 年7 月19 日 (19.07.2006) 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): 比留間 隆 (HIRUMA, Takashi) [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). 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). 戸崎 博行 (TOZAKI, Hiroyuki) [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 和久 (MIYASHITA, Kazuhisa) [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). 高木 潤 (TAKAGI, Jun) [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).

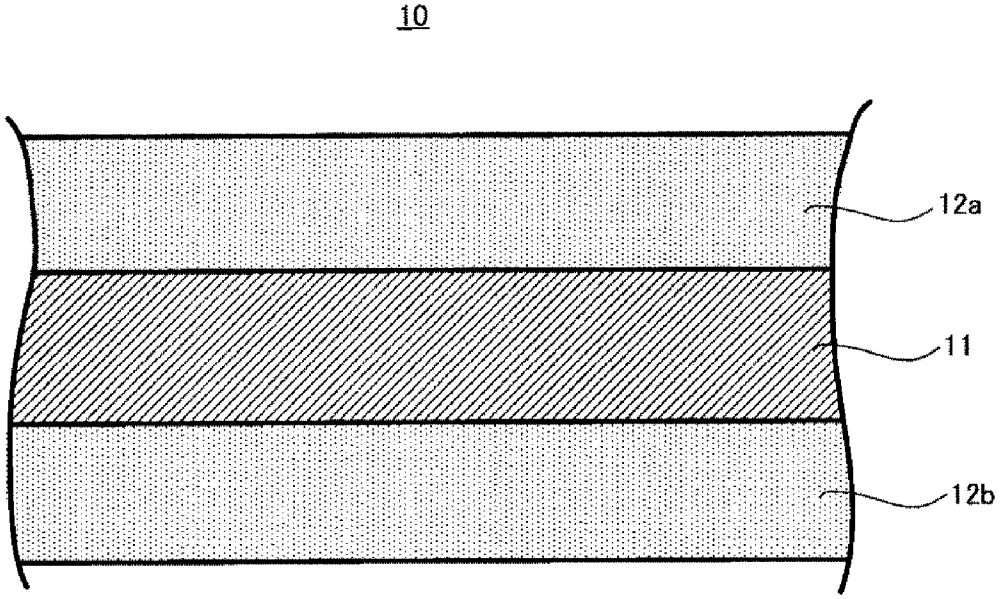
(74) 代理人: 星野 哲郎, 外(HOSHINO, Tetsuro et al.); 〒1040031 東京都中央区京橋一丁目１６番１０号 オークビル京橋３階 東京セントラル特許事務所内 Tokyo (JP).

(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, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,

/続葉有/

(54) Title: HEAT-SHRINKABLE LAMINATED FILM, AND MOLDINGS, HEAT SHRINKABLE LABELS AND CONTAINERS, MADE BY USING THE FILM

(54) 発明の名称: 熱収縮性積層フィルム、ならびに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: An at least three-layer heat-shrinkable laminated film comprising a layer (I) and layers (II) lying on both sides of the layer (I) in which the layer (I) is one made mainly of at least one polyolefin resin while the layers (II) are each one made mainly of at least one polylactic acid resin and the storage modulus (E') at 80°C is 10 to 1,000MPa as determined by measuring the dynamic viscoelasticity in the direction perpendicular to the direction of main shrinkage of the film under the conditions of dynamic frequency of 10Hz and 0.1% strain. The film exhibits excellent shrinkage finish and low-temperature shrink characteristics and less natural shrinkage and is suitable for shrink packaging, shrink bundling or shrink labels.

/続葉有/

WO 2008/001916 A1

DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, 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, MT, 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

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。

(57) 要約: （Ｉ）層の両側に（ＩＩ）層を有する少なくとも３層からなる熱収縮性積層フィルムにおいて、（Ｉ）層を少なくとも１種のポリオレフィン系樹脂を主成分とする層で構成し、（ＩＩ）層を少なくとも１種のポリ乳酸系樹脂を主成分とする層で構成し、フィルムの主収縮方向と直交する方向について、動周波数１０Ｈｚ、歪み０．１％の条件下で動的粘弾性を測定したときの８０℃の貯蔵弾性率（Ｅ’）を１０ＭＰａ以上１，０００ＭＰａ以下として、優れた収縮仕上がり性、低温収縮特性を有し、かつ自然収縮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提供する。

明 細 書

熱収縮性積層フィルム、ならびに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、ポリオレフィン系樹脂とポリ乳酸系樹脂を用いた熱収縮性積層フィルム、ならびに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。より詳しくは、本発明は、優れた収縮仕上がり性、低温収縮特性を有し、かつ自然収縮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、さらには、優れた熱収縮特性、透明性、収縮仕上がり性を有し、かつフィルムの耳などのトリミングロス等から発生するリサイクル可能な樹脂を添加(以下、「再生添加」という。)可能な収縮包装、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、ならびに該フィルムを用いた成形品、熱収縮性ラベル、および前記成形品または熱収縮性ラベルを装着した容器に関する。

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、他商品との差別化や商品の視認性を向上させるために、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。

この熱収縮性ラベルの素材としては、通常、ポリ塩化ビニル、ポリエステル、ポリスチレン、ポリオレフィン等が用いられている。

[0003] ポリオレフィン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環境負荷の少ない、好ましい素材である。しかしながら、このポリオレフィン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。)が起こりやすいなどという問題がある。

[0004] 一方、ポリエステル系熱収縮性フィルムは、室温において腰(常温での剛性)があり、低温収縮性を有し、かつ自然収縮性が非常に良好であるため、熱収縮性ラベルの用途に対して好適に使用されている。しかしながら、ポリエステル系熱収縮フィルムは、ポリ塩化ビニル系熱収縮性フィルムと比較すると加熱収縮時に収縮斑やしわが発生しやすいという問題がある。ポリエステル系熱収縮フィルムの一つとしてポリ乳酸系樹脂を使用した熱収縮フィルムがあり、前記問題を改良する手段として、ポリ乳酸系樹脂のL-乳酸とD-乳酸の共重合比を調整した例が報告されている(例えば、特許文献1参照)。しかしながら、このフィルムは加熱時の結晶化の問題はある程度改善されたが、急激な収縮により斑、皺、アバタが発生する場合があり、この問題は未解決のままであった。

[0005] また、同様にポリ乳酸系樹脂の結晶化度を調整し、さらに脂肪族ポリエステル系樹脂をブレンドすること等により収縮仕上がり特性の改良が試みられている(特許文献1参照)。しかしながら、ポリ塩化ビニル系熱収縮性フィルムと比べると、未だ十分な収縮仕上がり性とは言い難いものであった。

[0006] ところで、ポリオレフィン系樹脂を主成分とする層とポリ乳酸を主成分とする層とを有する収縮シートについては報告がある(特許文献2参照)。しかしながら、このシートはコンビニエンスストアなどで販売される弁当、惣菜などの収縮包装用フィルムを作製することを目的とし、インフレーション法による収縮シート成形を試みたものであり、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かった。また、ポリオレフィン層を外層とするシートが提示されているが、筒状シール製袋を行うことが困難であった。

[0007] また、ポリ乳酸系樹脂とポリオレフィン樹脂やエチレン-酢酸ビニル共重合体(EVA)との積層フィルムも報告されている(特許文献3、4参照)。しかしながら、この発明は、ヒートシール性を与える目的でエチレン-酢酸ビニル共重合体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、溶剤シール性など)は得られない。

[0008] また、上記問題に対して、ポリオレフィン樹脂を芯層とし、その両面に接着樹脂層を介してポリエステル系樹脂を積層した熱収縮性フィルムが報告されている(特許文献

5参照)。しかしながら、この熱収縮性フィルムは両面層のポリエステル系樹脂と芯層のポリオレフィン樹脂との相溶性が劣るため、再生添加した際にフィルム全体の透明性が極端に低下してしまうという問題があった。

特許文献1:特開2003－119367号公報

特許文献2:特開2002－019053号公報

特許文献3:特開2000－108202号公報

特許文献4:特開2004－262029号公報

特許文献5:特開2002－347184号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0009] 本発明は、前記課題に鑑みてなされたものであり、本発明の目的は、優れた収縮仕上がり性、低温収縮特性を有し、かつ自然収縮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、ならびに、優れた熱収縮特性、透明性および収縮仕上がり性を有し、かつ再生添加が可能な収縮包装、収縮結束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提供することにある。

[0010] 本発明のもう一つの目的は、収縮包装、収縮結束包装、収縮ラベル等の用途に適した前記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熱収縮性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

[0011] 本発明者は、積層フィルムを形成する(II)層(表裏層)と(I)層(中間層)、さらには(III)層(接着層)の各組成を鋭意検討した結果、前記従来技術の課題を解決し得る積層フィルムを得ることに成功し、本発明を完成するに至った。

[0012] 第1の本発明は、(I)層の両側に(II)層を有する少なくとも3層からなる積層フィルムであって、フィルムの主収縮方向と直交する方向について、振動周波数10Hz、歪み0．1%の条件下で動的粘弾性を測定したときの80℃の貯蔵弾性率(E')が10MPa以上1，000MPa以下であることを特徴とする熱収縮性積層フィルムである。

(I)層: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層

(II)層:少なくとも1種のポリ乳酸系樹脂を主成分とする層

[0013] 第1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における熱収縮率は20%以上であることが好ましい。

[0014] 第1の本発明において、ポリ乳酸系樹脂は、D－乳酸およびL－乳酸の共重合体からなるポリ乳酸系樹脂であることが好ましい。また、ポリ乳酸系樹脂のD－乳酸とL－乳酸の構成は、D－乳酸／L－乳酸＝3／97～15／85、または85／15～97／3であることが好ましい。

[0015] 第1の本発明において、ポリオレフィン系樹脂を示差走査熱量計(DSC)で測定したときに、結晶融解ピークが80℃以上160℃以下の範囲に少なくとも1つ以上存在することが好ましい。

[0016] 第1の本発明において、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、エチレン－酢酸ビニル共重合体、またはこれらの混合物であることが好ましい(第1形態のポリオレフィン系樹脂)。

[0017] 第1の本発明において、ポリオレフィン系樹脂は、融点が90℃以上130℃以下でプロピレン単量体単位の含有率が80質量%以上99質量%以下のポリプロピレン系樹脂であることが好ましい(第2形態のポリオレフィン系樹脂)。

[0018] 第1の本発明において、ポリオレフィン系樹脂は、エチレン－酢酸ビニル共重合体を主成分とし、ポリプロピレン系樹脂を含有するポリオレフィン系樹脂であることが好ましい(第3形態のポリオレフィン系樹脂)。

[0019] 第3形態のポリオレフィン系樹脂において、エチレン－酢酸ビニル共重合体における酢酸ビニル単量体単位の含有率は5質量%以上30質量%以下であることが好ましい。

[0020] 第3形態のポリオレフィン系樹脂において、エチレン－酢酸ビニル共重合体とポリプロピレン系樹脂との質量比は、エチレン－酢酸ビニル共重合体／ポリプロピレン系樹脂＝40～95／60～5であることが好ましい。

[0021] 第3形態のポリオレフィン系樹脂において、エチレン－酢酸ビニル共重合体とポリプロピレン系樹脂との質量比は、エチレン－酢酸ビニル共重合体／ポリプロピレン系樹脂＝60～85／40～15であることが好ましい。

[0022] 第3形態のポリオレフィン系樹脂を用いた第1の本発明において、60℃および90℃の温水中に10秒間浸漬したときの主収縮方向と直交する方向の熱収縮率の平均値は±5%以内であることが好ましい。

[0023] 第1の本発明において、(I)層には、少なくとも1種のポリ乳酸系樹脂をさらに含有させることができる。また、その含有量は、ポリオレフィン系樹脂100質量部に対し、ポリ乳酸系樹脂100質量部以下とすることが好ましい。

[0024] 第1の本発明において、(I)層の主成分を構成する樹脂が第2形態のポリオレフィン系であり、(I)層が少なくとも1種のポリ乳酸系樹脂をさらに含有している形態において、その含有量は(I)層のポリプロピレン100質量部に対して3質量部以上30質量部以下とすることが好ましい。

[0025] 第1の本発明において、(I)層と(II)層との間に少なくとも1層の接着性樹脂を主成分とする(III)層を有していてもよい。

[0026] 第1の本発明において、ポリオレフィン系樹脂として、第2形態および第3形態のポリオレフィン系樹脂を用いた場合、JIS K7105に準拠したヘーズ値を10%以下とすることができる。

[0027] 第1の本発明において、ポリオレフィン系樹脂として、第2形態および第3形態のポリオレフィン系樹脂を用いた場合、雰囲気温度0℃、引張速度100mm／分の条件下で測定される主収縮方向に直交する方向の引張破断伸度は、100%以上500%以下とすることができる。

[0028] 第2の本発明は、第1の本発明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。

[0029] 第3の本発明は、第1の本発明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。

[0030] 第4の本発明は、第2の本発明の成形品、または、第3の本発明の熱収縮性ラベルを装着した容器である。

発明の効果

[0031] 第1の本発明の熱収縮性積層フィルムは、表裏層である(II)層がポリ乳酸系樹脂層、中間層である(I)層がポリオレフィン系樹脂層でそれぞれ構成されるため、本発

明によれば、ポリ乳酸系樹脂単独またはポリオレフィン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、優れた収縮仕上がり性、低温収縮性を有し、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が得られる。

[0032] また、ポリオレフィン系樹脂として、第2形態および第3形態のポリオレフィン系樹脂を用いた場合は、優れた熱収縮特性および収縮仕上がり性を有し、かつ再生添加しても良好な透明性が維持される収縮包装、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。

[0033] また、本発明の成形品、熱収縮ラベルは、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、収縮仕上がり性、低温収縮性の良好な成形品、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、前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。

図面の簡単な説明

[0034] [図1]本発明の熱収縮性積層フィルムの層構成の一態様を概略的に示す断面図である。

[図2]本発明の熱収縮性積層フィルムの層構成の他の一態様を概略的に示す断面図である。

符号の説明

[0035] 10、20 熱収縮性積層フィルム

11 (I)層

12a、12b (II)層

23a、23b (III)層

発明を実施するための最良の形態

[0036] 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、ならびに該成形品および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」という。)について詳細に説明する。

[0037] 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。

[0038] また、本明細書において「フィルム」とは、長さ及び幅に比べて厚さが極めて小さく、最大厚さが任意に限定されている薄い平らな製品で、通常、ロールの形で提供されるものを称し(日本工業規格JISK6900)、「シート」とは、日本工業規格(JIS)における定義上、薄く、通常はその厚さが長さと幅のわりには小さく平らな製品を称する。しかし、シートとフィルムの境界は定かではなく、本発明においても文言上両者を区別する必要がないので、本発明においては、「フィルム」と称する場合、「シート」も含まれるものとする。

[0039] また、本明細書において「主収縮方向」とは、フィルムの縦方向(長手方向)とフィルムの横方向(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。

[0040] [熱収縮性積層フィルム]

本発明のフィルムの第一態様は、図1に示すように、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(I)層11と、該(I)層の両面に形成された少なくとも1種のポリ乳酸系樹脂を主成分とする(II)層12a、12bにより構成される少なくとも3層を有する積層フィルム10である。

[0041] <(II)層(表裏層)>

本発明のフィルム10において、(II)層12a、12bは表裏層として機能する層であり、少なくとも1種のポリ乳酸系樹脂(以下、「PLA」と省略する場合がある。)を主成分とする組成物で構成される。本発明のフィルム10は、(II)層12a、12bが少なくとも1種のポリ乳酸系樹脂を主成分とする組成物からなる層で構成されているため、以下の利点を有する。第一に、表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、表裏層がポリオレフィン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など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。

[0042] (II)層で使用可能なポリ乳酸系樹脂は、D－乳酸若しくはL－乳酸の単独重合体、またはそれらの共重合体であり、これらの混合物も含まれる。より具体的には、構造単位がD－乳酸であるポリ(D－乳酸)、構造単位がL－乳酸であるポリ(L－乳酸)、L－乳酸とD－乳酸との共重合体であるポリ(DL－乳酸)、またはこれらの混合物である。

[0043] 本発明で用いられるPLAがD－乳酸およびL－乳酸の共重合体またはD－乳酸およびL－乳酸の単独重合体の混合物である場合、D－乳酸とL－乳酸の構成は、D－乳酸／L－乳酸＝99．8／0．2～75／25であるか、またはD－乳酸／L－乳酸＝0．2／99．8～25／75であることが好ましく、D－乳酸／L－乳酸＝99．5／0．5～80／20またはD－乳酸／L－乳酸＝0．5／99．5～20／80であることがより好ましい。

[0044] D－乳酸またはL－乳酸の単独からなるPLAは、非常に高い結晶性を示し、融点が高く、耐熱性および機械的物性に優れる傾向がある。しかしながら、熱収縮性フィルムとして使用する場合は、通常、印刷および溶剤を用いた製袋工程が伴うため、印刷適性および溶剤シール性を向上させるために構成材料自体の結晶性を適度に下げることが必要となる。また、結晶性が過度に高い場合、延伸時に配向結晶化が進行し、収縮特性が低下する傾向がある。これらのことより、本発明に用いられるPLAのD－乳酸とL－乳酸の構成は、D－乳酸／L－乳酸＝99／1～85／15、またはD－乳酸／L－乳酸＝1／99～15／85であることがさらに好ましく、D－乳酸／L－乳酸＝97／3～85／15、またはD－乳酸／L－乳酸＝3／97～15／85であることが最も好ましい。

[0045] 本発明において、PLAとして異なる共重合比を有するD－乳酸とL－乳酸との共重合体をブレンドして使用することもできる。その場合には、複数の乳酸系重合体のD－乳酸とL－乳酸の共重合比を平均した値が上記範囲内に入るように調整すればよ

い。使用用途に合わせて、D－乳酸とL－乳酸との共重合体比の異なるPLAを2種以上混合し、結晶性を調整することにより、耐熱性と熱収縮特性のバランスをとることができる。

[0046] また、(II)層で用いられるPLAは、乳酸(D－乳酸、L－乳酸)と、α－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であってもよい。ここで、PLAに共重合される「α－ヒドロキシカルボン酸」としては、乳酸の光学異性体(L－乳酸に対してはD－乳酸、D－乳酸に対してはL－乳酸をそれぞれ指す)、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－ヒロドキシ－3－メチル酪酸、2－メチル酪酸、2－ヒドロキシカプロラクトン酸などの2官能脂肪族ヒドロキシカルボン酸、およびカプロラクトン、ブチルラクトン、バレロラクトンなどのラクトン類が挙げられる。また、PLAに共重合される「脂肪族ジオール」としては、エチレングリコール、1，4－ブタンジオール、1，4－シクロヘキサンジメタノールなどが挙げられる。また共重合される「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などが挙げられる。

[0047] 乳酸と、α－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：α－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が好ましく、より好ましくは80：20～20：80、さらに好ましくは30：70～70：30である。共重合比が上記範囲内であれば、剛性、透明性、耐衝撃性などの物性バランスの良好なフィルムを得ることができる。

[0048] 上記PLAは、縮合重合法、開環重合法などの公知の重合法により作製することができる。例えば、縮合重合法であれば、D－乳酸、L－乳酸、またはこれらの混合物を直接脱水縮合重合して任意の組成を有するPLAを得ることができる。また、開環重合法では、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などを用いながら、所定の触媒の存在下で開環重合することにより任意の組成を有するPLAを得ることができる。上記ラクチドには、L－乳酸の二量体である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を得ることができる。さらには、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、ジエポキシ化合物、酸無水物、酸クロライドなどを使用しても構わない。

[0049] 上記(II)層で用いられるPLAの重量(質量)平均分子量は、20，000以上、好ましくは40，000以上、さらに好ましくは60，000以上であり、上限が400，000以下、好ましくは350，000以下、さらに好ましくは300，000以下である。重量(質量)平均分子量が20，000以上であれば、適度な樹脂凝集力が得られ、フィルムの強伸度が不足したり、脆化したりすることを抑えることができる。一方、重量(質量)平均分子量が400，000以下であれば、溶融粘度を下げることができ、製造、生産性向上の観点からは好ましい。

[0050] 上記PLAの市販品としては、例えば、「NatureWorks」(NatureWorksLLC製)、「LACEA」(三井化学社製)などが挙げられる。

[0051] また上記(II)層にはフィルムの耐衝撃性を向上させるために、収縮特性およびフィルムの剛性(腰強さ)を損なわない範囲内で、PLA以外の他のゴム成分を添加することが好ましい。このゴム成分は特に限定されるものではないが、PLA以外の脂肪族ポリエステル、芳香族－脂肪族ポリエステル、ジオールとジカルボン酸とPLAとの共重合体やコアシェル構造ゴム、およびエチレン－酢酸ビニル共重合体(EVA)、エチレン－アクリル酸共重合体(EAA)、エチレン－アクリル酸エチル共重合体(EEA)、エチレン－(メタ)アクリル酸共重合体(EMAA)、エチレン－メチル(メタ)アクリル酸共重合体(EMMA)などを好適に使用できる。

[0052] ゴム成分としてPLA以外の脂肪族ポリエステルを使用する場合、この脂肪族ポリエステルとしては、ポリヒロドキシカルボン酸、脂肪族ジオールと脂肪族ジカルボン酸と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て得られる脂肪族ポリエステル、合成系脂肪族ポリエステルなどが挙げられる。前記ポリヒドロキシカルボン酸の構成単位であるヒドロキシカルボン酸としては、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－ヒドロキシカプロラクロン酸などのヒドロキシカルボン酸の単独重合体や共重合体が挙げられる。

[0053] 脂肪族ジオールと脂肪族ジカルボン酸とを縮合して得られる脂肪族ポリエステルと

しては、次に説明する脂肪族ジオールおよび脂肪族ジカルボン酸の中からそれぞれ1種類または2種類以上を選んで縮合するか、あるいは必要に応じてイソシアネート化合物などで分子量をジャンプアップして所望の高分子として得ることができる重合体を挙げることができる。ここで、脂肪族ジオールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1，4－ブタンジオール、1，4－シクロヘキサンジメタノールなどを挙げることができ、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、ドデカン二酸などを挙げることができる。

[0054] また、環状ラクトン類を開環縮合した脂肪族ポリエステルとしては、環状モノマーであるε－カプロラクトン、σ－バレロラクトン、β－メチル－σ－バレロラクトンなどの開環重合体を挙げることができる。これらの環状モノマーは一種だけでなく、複数種を選択して共重合することもできる。

[0055] また、合成系脂肪族ポリエステルとしては、環状酸無水物とオキシラン類との共重合体、例えば、無水コハク酸とエチレンオキサイドとの共重合体、プロピオンオキサイドなどとの共重合体などを挙げることができる。

[0056] 上記PLA以外の脂肪族ポリエステルの代表的なものとしては、コハク酸と1，4－ブタンジオールとアジピン酸とを重合して得られる「ビオノーレ」（昭和高分子社製）を商業的に入手することができる。また、ε－カプロラクトンを開環縮合して得られるものとしては、「セルグリーン」（ダイセル化学工業社製）が挙げられる。

[0057] 次に、ゴム成分として芳香族－脂肪族ポリエステルを使用する場合、この芳香族－脂肪族ポリエステルとしては、脂肪族鎖の間に芳香環を導入することによって結晶性を低下させたものを挙げることができる。芳香族－脂肪族ポリエステルは、例えば、芳香族ジカルボン酸と、脂肪族ジカルボン酸と、脂肪族ジオールとを縮合して得られる。

[0058] ここで、上記芳香族ジカルボン酸としては、例えばイソフタル酸、テレフタル酸、2，6－ナフタレンジカルボン酸などが挙げられ、テレフタル酸が最も好適に用いられる。また、脂肪族ジカルボン酸としては、例えば、コハク酸、アジピン酸、スベリン酸、セバシン酸、ドデカン二酸などが挙げられ、アジピン酸が最も好適に用いられる。なお、芳香族ジカルボン酸、脂肪族ジカルボン酸あるいは脂肪族ジオールは、それぞれ二種類

以上を用いてもよい。

[0059] 芳香族－脂肪族ポリエステルの代表的なものとしては、テトラメチレンアジペートとテレフタレートの共重合体、ポリブチレンアジペートとテレフタレートの共重合体等が挙げられる。テトラメチレンアジペートとテレフタレートの共重合体としてEasterBio（Eastman Chemicals社製）、またポリブチレンアジペートとテレフタレートの共重合体として、Ecoflex（BASF社製）を商業的に入手することができる。

[0060] 次に、ゴム成分としてPLAとジオールとジカルボン酸との共重合体を用いる場合、そ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。ランダム共重合体の具体例としては「GS－Pla」（三菱化学社製）が挙げられ、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「プラメート」（大日本インキ化学工業社製）が挙げられる。

[0061] PLAとジオールとジカルボン酸との共重合体の製造方法は、特に限定されないがジオールとジカルボン酸とを脱水縮合した構造を持つポリエステルまたはポリエーテルポリオールを、ラクチドと開環重合あるいはエステル交換反応させて得る方法が挙げられる。また、ジオールとジカルボン酸とを脱水縮合した構造を持つポリエステルまたはポリエーテルポリオールを、ポリ乳酸系樹脂と脱水・脱グリコール縮合あるいはエステル交換反応させて得る方法がある。

[0062] PLAとジオールとジカルボン酸との共重合体は、イソシアネート化合物やカルボン酸無水物を用い手所定の分子量に調整することが可能である。但し、加工性、機械的特性の観点から、重量（質量）平均分子量は50，000以上、好ましくは100，000以上であり、かつ300，000以下、好ましくは250，000以下のものが望ましい。

[0063] 次に、ゴム成分としてコアシェル構造ゴムを使用する場合、コアシェル構造ゴムとしては、例えば、（メタ）アクリル酸－ブタジエン共重合体、アクリロニトリル－ブタジエン－スチレン共重合体などのジエン系コアシェル型重合体、（メタ）アクリル酸－スチレン－アクリロニトリル共重合体などのアクリル系コアシェル型重合体、シリコーン－（メタ）アクリル酸－メチル（メタ）アクリル酸共重合体、シリコーン－（メタ）アクリル酸－アクリロニトリル－スチレン共重合体などのシリコーン系コアシェル型共重合体が挙げら

れる。この中でもポリ乳酸系樹脂との相溶性が良好であり、フィルムの耐衝撃性、透明性のバランスのとれるシリコーン－(メタ)アクリル酸－メチル(メタ)アクリル酸共重合体がより好適に用いられる。

[0064] 具体的には、「メタブレン」(三菱レイヨン社製)、「カネエース」(カネカ社製)などが商業的に入手できる。

[0065] (II)層が上記ゴム成分を含有する場合、その添加量は(II)層の主成分として含まれるPLA系樹脂100質量部に対し、100質量部以下、好ましくは80質量部以下、さらに好ましくは70質量部以下であることが好ましい。ゴム成分の添加量が100質量部以下であれば、フィルムの剛性、透明性を損なわず、熱収縮ラベルとして好適に使用することができ、また下限は特に限定されないが、好ましくは10質量部以上、さらに好ましくは15質量部以上とすることが、フィルムに良好な耐衝撃性を付与する観点から望ましい。

[0066] ＜(I)層(中間層)＞

本発明のフィルム10において、(I)層11は中間層として機能する層であり、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組成物からなる層である。

[0067] (第1形態のポリオレフィン系樹脂)

本発明のフィルム10の(I)層11で用いられるポリオレフィン系樹脂としては特に限定されるものではないが、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などが挙げられる(第1形態のポリオレフィン系樹脂)。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やエチレン-酢酸ビニル共重合体は、重合方法や共重合成分など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が、特に好ましい種類を以下に示す。

[0068] また、本発明のフィルム10の(I)層11で用いられるポリオレフィン系樹脂は、示差走査熱量計(DSC)にて測定した際、結晶融解ピークが80℃以上160℃以下、好ましくは85℃以上150℃以下、さらに好ましくは90℃以上140℃以下の範囲に少なくとも1つ以上存在することが望ましい。

[0069] 結晶融解ピークが80℃以上に少なくとも1つ以上存在することで、ラベル装着時の

実用温度域(70℃以上90℃以下程度)でのフィルム剛性を維持することができ、収縮時にフィルムの「へたり」により生じ易いシワや縦引け(主収縮方向と垂直方向に収縮する現象で、収縮不良となるため好ましくない。)を抑制することができるため、好ましい。

一方、オレフィン系樹脂の結晶融解ピークを160℃以下とすれば、低温での延伸性が維持され、実用温度域の熱収縮率が充分得ることができる点で好ましい。

[0070] 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0.94g/cm^3以上0.97g/cm^3以下の高密度ポリエチレン樹脂(HDPE)、密度が0.92g/cm^3以上0.94g/cm^3以下の中密度ポリエチレン樹脂(MDPE)、密度が0.92g/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。

[0071] 前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α-オレフィンとの共重合体が挙げられる。α-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α-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。

[0072] また、前記ポリエチレン系樹脂の密度は、0.890g/cm^3以上が好ましく、0.895g/cm^3以上がより好ましく、0.900g/cm^3以上がさらに好ましく、また上限は0.950g/cm^3以下が好ましく、0.940g/cm^3以下がより好ましく、0.930g/cm^3以下がさらに好ましい。密度が0.890g/cm^3以上であれば実用温度域でのフィルム剛性を維持することができるため、収縮時に生じるシワや縦引けを抑制することができ、またフィルム全体の腰(常温での剛性)を著しく低下させないため、好ましい。一方、密度が0.950g/cm^3以下であれば、低温での延伸性が維持され、実用温度域の熱収縮率が充分得ることができる点で好ましい。

[0073] 前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:21．18N)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分以下であればフィルムの厚み斑や力学強度の低下を起こしにくく、好ましい。

[0074] 次に、ポリプロピレン系樹脂としては、ホモプロピレン樹脂、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－エチレンゴムなどが挙げられる。これら中でも延伸性、透明性、剛性などの観点から、ランダムポリプロピレン樹脂が特に好適に使用される。

[0075] 前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α-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－デセンなどを例示できる。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、α－オレフィンの含有率が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。α－オレフィンの含有率が2質量%以上であれば低温延伸性が良好であり、熱収縮率が確保できるため好ましい。またα－オレフィンの含有率が10質量%以下であれば熱収縮時のフィルム剛性を維持することができるため、シワや縦引けを抑制することができるため、好ましい。また、共重合するα－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。

[0076] 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、通常、MFR(JIS K7210、温度:230℃、荷重:21．18N)が、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。

[0077] 次にエチレン-酢酸ビニル共重合体としては、エチレン単位の含有率が、好ましくは50モル%以上95モル%以下、より好ましくは60モル%以上85モル%以下である。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、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。

[0078] 前記エチレン-酢酸ビニル共重合体のMFRは、特に制限されるものではないが、通常、MFR(JIS K7210、温度:190℃、荷重:21．18N)が、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。

[0079] 本発明で使用されるポリオレフィン系樹脂は、質量(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700，000、より好ましくは600，000、さらに好ましくは500，000である。ポリオレフィン系樹脂の質量(重量)平均分子量が前記範囲内であれば、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。

[0080] また、前記ポリオレフィン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、例えばチーグラー・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。

[0081] ポリオレフィン系樹脂としては、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」(日本ポリエチレン社製)、「クリオレックス」(旭化成ケミカルズ社製)、「エスプレンSPO」「エクセレンVL」(住友化学社製)、「エンゲージ」(ダウ・ケミカル社製)などが市販されている商品を使用できる。

またポリプロピレン系樹脂としては、例えば、商品名「ノバテックPP」「WINTEC」(日本ポリプロ社製)、「バーシファイ」「ノティオ」「タフマーXR」(三井化学社製)、「ゼラス」「サーモラン」(三菱化学社製)、「住友ノーブレン」「タフセレン」(住友化学社製)、「IDEMITSU TPO」(出光興産社製)、「Adflex」「Adsyl」(サンアロマー社製)など市販されている商品を使用できる。また、エチレン酢酸ビニル共重合体としては、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」(日本ポリエチ社製)など市販されている商品を使用できる。

[0082] さらに、本発明においては、ポリオレフィン系樹脂に収縮率を調整するなどの用途

のため、必要に応じて石油樹脂などを適当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。

[0083] 前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_9成分からの芳香族石油樹脂が挙げられる。石油樹脂は、ポリオレフィン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。

[0084] 具体的には、三井化学株式会社の商品名「ハイレッツ」、「ペトロジン」、荒川化学工業(株)の商品名「アルコン」、出光石油化学(株)の商品名「アイマーブ」、トーネックス(株)の商品名「エスコレッツ」等の市販品を用いることができる。

[0085] 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。石油樹脂の軟化温度が100℃以上であれば、ポリオレフィン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、軟化温度が150℃以下であれば、ポリオレフィン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。

[0086] (I)層11に添加する石油樹脂の混合量は、(I)層11を構成するポリオレフィン系樹脂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。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得られる。一方、石油樹脂の混合量が80質量部以下であれば、経時的に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などの問題の発生を抑えることができる。これらのことから(I)層11に添加する石油樹脂の混合量は、(I)層11を構成する樹脂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。

[0087] また、(I)層11には上述した成分のほか、本発明の効果を著しく阻害しない範囲内で、(II)層12a、12bで用いられる樹脂を含ませることができる。(I)層11に(II)層12

a、12bで用いられる樹脂を含ませることができれば、例えばフィルムの耳などのトリミングロス等から発生するリサイクルフィルムを再利用することができ、製造コストを削減することができる。(I)層11が(II)層12a、12bを構成する樹脂を含む場合、(I)層11を構成するポリオレフィン系樹脂100質量部に対し、(II)層12a、12bを構成する樹脂を50質量部以下、好ましくは40質量部以下、さらに好ましくは30質量部以下とすることが望ましい。(II)層12a、12bを構成する樹脂が50質量部以下であれば、フィルムの機械的強度を低下させることなく、再生添加時の透明性を維持することができる。

[0088] また、(I)層11は接着層23a、23bで用いられる接着性樹脂を含むことができる。(I)層11が接着層23a、23bを構成する樹脂を含む場合、(I)層11を構成するポリオレフィン系樹脂100質量部に対し、接着層23a、23bを構成する樹脂を1質量部以上30質量部以下、好ましくは25質量部以下、さらに好ましくは20質量部以下とすることが望ましい。

[0089] さらに本発明の第一態様にかかるフィルム10、または第二態様にかかるフィルム20では、(II)層12a、12b、(I)層11、(III)層23a、23bには、上述した成分のほか、本発明の効果を著しく阻害しない範囲内で、成形加工性、生産性および熱収縮性フィルムの諸物性を改良・調整する目的で、シリカ、タルク、カオリン等の無機粒子、難燃剤、耐候性安定剤、耐熱安定剤、帯電防止剤、溶融粘度改良剤、架橋剤、滑剤、核剤、可塑剤、老化防止剤などの添加剤を適宜添加できる。

[0090] (第2形態のポリオレフィン系樹脂)

本発明のフィルムの(I)層を構成するポリオレフィン系樹脂は、融点が90℃以上130℃以下でプロピレン単量体単位の含有率が80質量%以上99質量%以下のポリプロピレン系樹脂であることが好ましい。

[0091] 一般のポリプロピレン樹脂を用いて熱収縮性フィルムを作製した場合、ポリプロピレン樹脂の結晶性が高いため、熱成形する際に比較的高温領域で処理する必要があった。また、一般のポリプロピレン樹脂は、低温での熱収縮性に劣るため、熱収縮性フィルムを作製した場合には比較的低温での熱収縮特性や柔軟性を得ることは困難であった。さらに、一般のポリプロピレン樹脂にPLAを含有させた場合、一般のポリプ

ロピレン樹脂は屈折率が高く、PLAとの界面で光散乱が起こるため、フィルム全体の透明性が低下してしまうという問題があった。

[0092] 本発明のフィルムでは、上記課題を解決するために、ポリプロピレン樹脂の中から、比較的低温域で熱成形可能であり、かつPLAを含有させた場合であって、透明性が維持できるようにするために、融点90℃以上130℃以下であり、かつプロピレン単量体単位の含有率が80質量%以上99質量%以下のポリプロピレン系樹脂を用いることが好ましい。

[0093] 上記ポリプロピレン系樹脂の融点は90℃以上であり、好ましくは95℃以上であり、さらに好ましくは100℃以上であり、かつ130℃以下、好ましくは125℃以下である。融点が上記範囲内であるポリプロピレン系樹脂を用いた熱収縮性フィルムであれば、低温での熱収縮特性が得られ、かつ高温収縮時に直交方向の収縮率が抑えられるため、いわゆる縦引きの発生を抑制できる。

[0094] また、上記ポリプロピレン系樹脂のプロピレン単量体単位の含有率は80質量%以上、好ましくは85質量%以上、さらに好ましくは90質量%以上であり、かつ99質量%以下、好ましくは97質量%以下、さらに好ましくは95質量%以下である。プロピレン単量体単位の含有率が上記範囲のポリプロピレン系樹脂から得られるフィルムであれば、結晶性が低いため屈折率を下げることができ、(I)層にPLAが添加された場合においても界面での乱反射を抑えて透明性を維持でき、また、適度な結晶性が得られフィルムに腰を付与できるほか、比較的低温領域での熱処理が可能となり、低温での収縮特性を付与できる。

[0095] 上記ポリプロピレン系樹脂は、さらに低温特性や常温での柔軟性を付与させる目的で、α－オレフィン、例えば、エチレン、ブテン、またはヘキセンをプロピレンと共重合させることができる。中でもエチレン－プロピレン共重合体を用いた場合、PLAを含有させた際にフィルムの透明性を維持できるため特に好ましい。

[0096] 上記ポリプロピレン系樹脂は、ホモ、ランダム、ブロックなどの構造をとり得るが、延伸性、透明性、剛性などの観点からランダム構造を有するポリプロピレン系樹脂や、メタロセン触媒を用いて得られるランダム構造を有するポリプロピレン系樹脂が好ましい。

[0097] また、上記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、通常、MFR(JIS K7210、温度:230℃、荷重:2.16kg)が、0.5g／10分以上、好ましくは1.0g／10分以上であり、15g／10分以下、好ましくは10g／10分以下であることが望ましい。ポリプロピレン系樹脂のMFRは、均一な厚みのフィルムを得るためにポリ乳酸系樹脂の溶融時の粘度に類似したものを選択することができる。

[0098] 上記ポリプロピレン系樹脂の製造方法は特に限定されず、公知のオレフィン重合用触媒を用いた公知の重合方法、例えばチーグラー・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、気相重合法等やラジカル開始剤を用いた塊状重合法等で製造することができる。

[0099] 市販されている上記ポリプロピレン系樹脂を例示すれば、例えば、メタロセンポリプロピレンとして「ウィンテック」(日本ポリプロ社製)や、エチレン－プロピレン共重合体として「バーシファイ」(ダウ・ケミカル社製)など挙げられる。

[0100] (I)層を構成するポリオレフィン系樹脂として、第2形態のポリプロピレン系樹脂を用いた場合、(I)層は(II)層で使用可能なPLA、さらには後述する(III)層で使用可能な接着性樹脂を含有することができる。これにより、本発明のフィルムは、(I)層へ再生添加可能であり、フィルムのリサイクル性を向上させることができる。(I)層がPLAを含有する場合、その含有量は上記(I)層の主成分として含まれる上記ポリプロピレン系樹脂100質量部に対し、PLAを、好ましくは100質量部以下、より好ましくは80質量部以下、さらに好ましくは60質量部以下、最も好ましくは30質量部以下、含有させることができる。下限は特に限定されないが、好ましくは3質量部以上、より好ましくは10質量部以上である。本発明で用いられるポリプロピレン系樹脂は、一般のポリプロピレン系樹脂より屈折率が低いため、上記ポリプロピレン系樹脂100質量部に対してPLAの含有量が100質量部以下とすることにより、得られるフィルムの透明性、剛性、耐破断性、収縮仕上がり性(低温収縮性)等を維持できる。

[0101] 一方、(I)層が(III)層で使用可能な接着性樹脂を含有する場合、その含有量は接着性樹脂の種類により上限は異なるが、目安として上記(I)層の主成分として含まれ

る上記ポリプロピレン系樹脂100質量部に対し、接着性樹脂8質量部以下、好ましくは6質量部以下、さらに好ましくは5質量部以下を含有させることができる。下限は特に限定されないが1質量部以上であることが好ましい。上記ポリプロピレン系樹脂100質量部に対し、接着性樹脂の含有量が8質量部以下であれば、得られるフィルムの透明性、耐破断性、収縮仕上がり性等を維持できる。

[0102] また、(I)層にPLAを含有させる場合、PLAの分散径を小さくし、ヘーズ値を改善することを目的として相溶化剤を添加してもよい。

[0103] (第3形態のポリオレフィン系樹脂)

本発明のフィルムの(I)層を構成するポリオレフィン系樹脂は、エチレン－酢酸ビニル共重合体を主成分とし、プロピレン系樹脂を含有するポリオレフィン系樹脂であることが好ましい。

[0104] 本発明者は、(I)層に再生添加した際のフィルムの透明性低下と、良好な収縮特性を両立し得るポリプロピレン系樹脂につき鋭意検討した結果、エチレン－酢酸ビニル共重合体にポリプロピレン系樹脂をブレンドした場合、フィルムの主収縮方向に直交する方向の収縮率の低下(いわゆる縦引け)を抑えることができ、さらにエチレン－共重合体に高融点成分が添加されるため、収縮挙動時の弾性率が保持され、しかも透明性を維持したまま収縮仕上がりの優れたフィルムを得ることができることを見出した。さらに熱収縮性フィルムの機械特性の一つである弾性率も上げることができることも見出した。

[0105] 本発明者は、これまでエチレン－酢酸ビニル共重合体を主成分とする層とポリ乳酸を主成分とする層を有する熱収縮性積層フィルムで試行錯誤の実験を繰り返してきたが、エチレン－酢酸ビニル共重合体における酢酸ビニル単量体単位の含有率を上げていくと、高温付近の収縮特性が悪く、収縮時の仕上がり不良が問題となることが判明した。そこで、(I)層で使用するエチレン－酢酸ビニル共重合体は、酢酸ビニル単量体単位の含有率が、好ましくは5質量%以上、より好ましくは8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30質量%以下、より好ましくは20質量%以下、さらに好ましくは15質量%以下とされる。酢酸ビニル単量体単位の含有率が5質量以下であれば、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、酢酸ビニル単量体単位の含有率が30質量%以下であれば、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。

[0106] 前記エチレン－酢酸ビニル共重合体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、通常、MFR(JIS 7210、温度:190℃、荷重:2.16kg)が、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、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。エチレン－酢酸ビニル共重合体のMFRは均一な厚みのフィルムを得るためにポリ乳酸系樹脂の溶融時の粘度に類似したものを選択することができる。

[0107] (I)層におけるエチレン－酢酸ビニル共重合体とポリプロピレン系樹脂との質量比は、エチレン－酢酸ビニル共重合体／プロピレン系樹脂＝40～95／60～5であることが好ましく、60～85／40～15であることがより好ましい。エチレン－酢酸ビニル共重合体とポリプロピレン系樹脂の全質量に対するポリプロピレン系樹脂の含有率を5質量%以上とすることで、ポリプロピレン系樹脂の高融点に起因した収縮挙動時の弾性率が保持され、しかも良好な透明性を維持したまま、優れた収縮仕上がり性を有する熱収縮性積層フィルムを得ることができる。一方、ポリプロピレン系樹脂の含有率を60質量%以下とすることで、高温領域において良好な熱収縮性を維持できる。

[0108] 第3形態のポリオレフィン系樹脂において、使用可能なポリプロピレン系樹脂としては、ホモプロピレン樹脂、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、エチレン－プロピレンゴム、エチレン－ブテンゴム、エチレンジエンゴムなどが挙げられる。中でも延伸性、透明性、剛性など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。

[0109] 第3形態のポリオレフィン系樹脂においては、ポリプロピレン樹脂としてプロピレンとα－オレフィンとの共重合体を用いることができる。プロピレンと共重合させるα－オレフィンとしては、好ましくは炭素数2～20、より好ましくは炭素数4～12のα－オレフィンが挙げられ、例えば、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－デセンなどを例示できる。共重合させるα－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。

[0110] 本発明のフィルムは、延伸性、熱収縮特性、フィルムの耐衝撃性や透明性、剛性等

の観点を考慮すると、第3形態のポリオレフィン系樹脂におけるポリプロピレンは、ポリプロピレンとα－オレフィンとの共重合体であることが好ましい。この共重合体におけるプロピレン単量体単位の含有率は90質量%以上、好ましくは92質量%以上であり、98質量%以下、好ましくは96質量%以下であることが望ましく、α－オレフィンがエチレン単量体単位であるランダムポリプロピレン共重合体が特に好適に用いられる。

[0111] 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、通常、MFR(JIS K7210、温度:230℃、荷重:2.16kg)が、好ましくは0.5g／10分以上、より好ましくは1.0g／10分以上、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。ポリプロピレン系樹脂のMFRは、均一な厚みのフィルムを得るためにポリ乳酸系樹脂の溶融時の粘度に類似したものを選択することができる。

[0112] 上記エチレン－酢酸ビニル共重合体およびポリプロピレン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、例えばチーグラー・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、気相重合法等やラジカル開始剤を用いた塊状重合法等で製造することができる。

[0113] 上記エチレン－酢酸ビニル共重合体の市販品としては、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。またポリプロピレン系樹脂としては、例えば、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)、「IDEMITSUPP」「IDEMITSU TPO」(出光興産社製)、「Adflex」「Adsyl」(サンアロマー社製)など市販されている商品が挙げられる。

[0114] 第3形態において、(I)層は(II)層で使用可能なPLA、さらには後述する(III)層で使用可能な接着性樹脂を含有することができる。これにより、本発明のフィルムは、(I

)層へ再生添加可能であり、フィルムのリサイクル性を向上させることができる。(I)層がPLAを含有する場合、その含有量は上記(I)層のエチレン－酢酸ビニル共重合体およびプロピレン系樹脂の混合物からなるポリオレフィン系樹脂100質量部に対し、PLA100質量部以下、好ましくは80質量部以下、さらに好ましくは60質量部以下を含有させることができる。下限は特に限定されないが10質量部以上であることが好ましい。前記ポリオレフィン系樹脂100質量部に対し、PLAの含有量が100質量部以下であれば、得られるフィルムの透明性、耐破断性、収縮仕上がり性等を維持できる。

[0115] 一方、(I)層が(III)層で使用可能な接着性樹脂を含有する場合、その含有量は接着性樹脂の種類により上限は異なるが、目安として上記(I)層のエチレン－酢酸ビニル共重合体およびプロピレン系樹脂の混合物からなるポリオレフィン系樹脂100質量部に対し、接着性樹脂8質量部以下、好ましくは6質量部以下、さらに好ましくは5質量部以下を含有させることができる。下限は特に限定されないが1質量部以上であることが好ましい。前記ポリオレフィン系樹脂100質量部に対し、接着性樹脂の含有量が8質量部以下であれば、得られるフィルムの透明性、耐破断性、収縮仕上がり性等を維持できる。

[0116] ＜(III)層(接着層)＞

本発明のフィルムの第2の態様としては、図2に示すように、(I)層11と(II)層12a、12bとの間に接着性の向上を目的とした(III)層23a、23bを有する態様のフィルム20を例示することができる。

[0117] 本発明で用いられる接着層23a、23bは、接着性樹脂を主成分とする。(III)層の主成分として含まれる接着性樹脂は、(I)層と(II)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。

[0118] (a)エチレン単量体単位と、酢酸ビニル、アクリル酸、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸エチル、メチル(メタ)アクリル酸、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種の単位とからなる共重合体(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

[0119] 先ず(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(EVA)、エチレン－アクリル酸共重合体(EAA)、エチレン－(メタ)アクリル酸共重合体(EMA)、エチレン－(メタ)アクリル酸エチル共重合体(EEA)、エチレン－メチル(メタ)アクリル酸共重合体(EMMA)、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(EVA)、エチレン－アクリル酸共重合体(EAA)、エチレン－アクリル酸エチル共重合体(EEA)、エチレン－(メタ)アクリル酸共重合体(EMA)、エチレン－メチル(メタ)アクリル酸共重合体(EMMA)を好適に使用できる。

[0120] 上記エチレン系共重合体は、エチレン単量体単位の含有率が50モル%以上、好ましくは60モル%以上、さらに好ましくは65モル%以上であり、95モル%以下、好ましくは90モル%以下、さらに好ましくは85モル%以下であることが望ましい。エチレン単量体単位の含有率が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、エチレン単量体単位の含有率が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、(I)層と(II)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。

[0121] 上記エチレン系共重合体は、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分以下であればフィルムの厚み斑や力学強度の低下を起こしにくく、好ましい。

[0122] 上記エチレン系共重合体は、エチレン－酢酸ビニル共重合体として「EVAFLEX EV40LX」(三井－デュポンポリケミカル社製、エチレン含有率78モル%、MFR2.5g／10分)、エチレン－メチル(メタ)アクリル酸共重合体として「アクリフト」(住友化

学社製)、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)などが商業的に入手できる。

[0123] 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共役ジエン系炭化水素との共重合体を構成する芳香族系炭化水素としては、スチレンが好適に用いられ、α－メチルスチレン等のスチレン同族体など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－ペンタジエン等が挙げられ、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。

[0124] 上記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、芳香族系炭化水素の含有率が共重合体の全質量の5質量%以上、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50質量%以下、好ましくは40質量%以下、さらに好ましくは35質量%以下である軟質な共重合体であることが望ましい。芳香族系炭化水素の含有率が5質量%以上であれば、フィルムを(I)層、(II)層、および(III)層のいずれかの層(好ましくは(I)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て、透明性を維持できる。一方、芳香族系炭化水素の含有率が50質量%以下であれば、(I)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、(I)層と(II)層と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。

[0125] 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。

[0126] 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。

[0127] 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「タフプレン」(旭化成ケミカルズ社製)、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」(旭化成ケミカルズ社製)、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。

[0128] また、上記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、ポリ乳酸系樹脂を主成分とする(I)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、水酸基などが挙げられる。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など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。

[0129] 上記極性基を導入した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の商品名を例示すれば、例えば、「タフテックM」(旭化成ケミカルズ社製)、「エポフレンド」(ダイセル化学社製)などが挙げられる。

[0130] 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、(III)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などが挙げられる。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。

[0131] 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、メタクロイルオキシトリメトキシシラン、γ－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などを挙げることができる。

[0132] 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。

[0133] 市販されている変性ポリオレフィン系樹脂を例示すれば、例えば「アドマー」（三井化学社製）、「モディック」（三菱化学社製）などが挙げられる。

[0134] 上記（III）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、（I）層及び（II）層を構成する樹脂に応じて適宜決定することができる。

[0135] ＜フィルムの層構成＞

本発明のフィルムは、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（I）層11と、該（I）層11の両側に積層された少なくとも1種のポリ乳酸系樹脂を主成分とする（II）層12a、12bとから構成される。本発明のフィルム10、20は、屈折率が比較的近いポリオレフィン系樹脂とポリ乳酸樹脂とからなる熱収縮性フィルムであるため、フィルムの耳など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。

[0136] 本発明のフィルムは、少なくとも前記3層を有すれば、層構成は特に限定されるものではない。ここで、「（I）層の両側に積層された（II）層」とは、（I）層に隣接して（II）層が積層される場合（第一の態様）のみならず、（I）層と（II）層の間に第3の層（例えば

、第二の態様)を有する場合も含まれる。また、(I)層は(II)層と同様の層を含んでいても構わない。

[0137] 本発明において、フィルムの積層構成は、(II)層12a／(I)層11／(II)層12bからなる3層構成であり、より好ましい層構成は(II)層12a／接着層23a／(I)層11／接着層23b／(II)層12bからなる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10、20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。

[0138] 次に、本発明の好適な実施形態の例である(II)層12a／(I)層11／(II)層12bの3層構成のフィルム10、および(II)層12a／接着層23a／(I)層11／接着層23b／(II)層12bからなる5層構成のフィルム20について説明する。

[0139] 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。フィルム全体の厚みに対する(II)層12a、12bの厚み比は10%以上、好ましくは15%以上、さらに好ましくは20%以上であり、かつ80%以下、好ましくは70%以下、さらに好ましくは50%以下、最も好ましくは45%以下の範囲にすることができる。またフィルム全体の厚みに対する(I)層の厚み比は、10%以上、好ましくは20%以上、さらに好ましくは30% 以上であり、かつ90%以下、好ましくは85%以下、さらに好ましくは80%以下である。

[0140] (I)層11と(II)層12a、12bとの間に接着層23a、23bを有する場合、接着層23a、23bはその機能から、0．5μm以上、好ましくは0．75μm以上、さらに好ましくは1μm以上であり、6μm以下、好ましくは5μm以下である。

[0141] 各層の厚み比が前記範囲内であれば、フィルムの収縮仕上がり性、低温収縮性に優れ、かつ自然収縮が小さな収縮包装、収縮結束包装や収縮ラベル等の用途に適したフィルム10、20を得ることができる。

[0142] 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方が好ましい。具体的には延伸後のフィルムの総厚みが80μm以下であり、好ましくは70μm以下であり、さらに好ましくは50μm以

下であり、最も好ましくは40μm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、10μm以上であることが好ましい。

[0143] ＜物理的・機械的特性＞

(80℃の貯蔵弾性率(E'))

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、80℃における貯蔵弾性率(E')が10MPa以上であることが重要であり、より好ましくは30MPa以上、さらに好ましくは50MPa以上、一方上限は1，000MPa以下、より好ましくは800MPa以下、さらに好ましくは600MPa以下である。80℃における貯蔵弾性率(E')が10MPa以上であれば、ボトルへの装着工程でフィルムを加熱収縮した際にも、フィルムの剛性が十分にあるため、シワや縦引けを抑制することができる。一方、貯蔵弾性率(E')が1，000MPa以下であれば、低温での延伸性が良好であり、熱収縮率が確保できるため好ましい。

[0144] 本発明のフィルムにおいて、80℃における貯蔵弾性率(E')を前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ことで可能となるが、特に示差走査熱量計(DSC)にて測定した際、結晶融解ピークが80℃以上160℃以下に少なくとも1つ以上有するポリオレフィン系樹脂を使用することで達成し易く、そのほかにフィルム全体に対する(II)層12a、12bの比率を上げるなどの手段を用いることも有効である。

[0145] (引張弾性率)

本発明のフィルムの腰(常温での剛性)は、フィルムの主収縮方向と直交する方向の引張弾性率が800MPa以上であることが好ましく、1，000MPa以上であることがより好ましく、1，200MPa以上であることがさらに好ましい。また、通常使用される熱収縮性フィルムの引張弾性率の上限値は4，000MPa程度であり、好ましくは3，500MPa程度であり、さらに好ましは3，000MPa程度である。フィルムの主収縮方向と直交する方向の引張弾性率が800MPa以上あれば、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、特にフィルムの厚みを薄くした場合においても、ペットボトルなど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、フィルムの腰折れなどで歩留まりが低下したりしやすいなどの問題点が発生し難く、好ましい。引張弾性率は、JIS K7127に準じて、温度23℃の条件で測定することができる。

[0146] フィルムの主収縮方向と直交する方向の引張弾性率を800MPa以上とするためには、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(II)層のフィルム全体の厚みに対する厚み比を10%以上とすること、(III)層の厚みを5μm以下とするとよい。

[0147] (熱収縮率)

次に、本発明のフィルムは、80℃温水中に10秒浸漬したときの熱収縮率が主収縮方向において20%以上であることが好ましい。これは、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20～70%程度である。

[0148] 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。熱収縮性フィルムは被覆対象物への熱の影響など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。さらに、近年のラベリング工程の高速化に伴い、より低温で素早く収縮する要求が高くなってきた。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20%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℃の温水中に10秒浸漬したときの熱収縮率は、少なくとも一方向、通常主収縮方向に好ましくは20%以上、より好ましくは30%以上、さらに好ましくは40%以上であり、上限は好ましくは85%以下、より好ましくは80%以下、さらに好ましくは75%以下である。

[0149] 本発明のフィルムは、70℃の温水中で10秒間浸漬したときの主収縮方向の熱収

縮率が好ましくは10%以上、より好ましくは20%以上、さらに好ましくは25%以上であり、上限は好ましくは40%以下、より好ましくは35%以下である。70℃における主収縮方向の熱収縮率を10%以上とすることにより、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40%以下とすることにより、低温における極端な収縮を抑えることができ、例えば、夏場など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。

[0150] 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、主収縮方向と直交する方向の熱収縮率は、60℃と90℃の温水中にそれぞれ10秒間浸漬したときの平均値が±5%以内であることが好ましく、±4%以内であることがより好ましく、±3%以内であることがさらに好ましい。60℃と90℃の主収縮方向と直交する方向の熱収縮率の平均値が±5%以内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引け等のトラブルが発生し難く、好ましい。

[0151] 本発明のフィルムにおいて、80℃温水中に10秒間浸漬した後の主収縮方向の熱収縮率を20%以上、主収縮方向に直交する方向の60℃及び90℃の熱収縮率の平均値を±5%以内にするためには、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、さらに(II)層のフィルム全体の厚みに対する厚み比を10%以上とすること、(III)層の厚みを5μm以下とすること、及び延伸倍率を2倍以上10倍以下、延伸温度を60以上130℃以下の範囲で制御することが好ましい。

[0152] (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方が望ましいが、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で30日保存後の自然収縮率は、好ましくは3.0%未満、より好ましくは2.0%以下、さらに好ましくは1.5%以下である。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。上記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(II)層のフィルム全体の厚

みに対する厚み比を10%以上とすることが好ましい。

[0153] (透明性)

本発明のフィルムの透明性は、例えば、厚み40μmのフィルムをJIS K7105に準拠して測定した場合、フィルムのヘーズ値は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。フィルムのヘーズ値が10%以下であれば、フィルムの透明性が得られ、ディスプレー効果を奏することができる。

[0154] また、本発明のフィルムは、(I)層が(II)層で使用したPLA又は(II)層で使用したPLAおよび(III)層で使用した接着性樹脂を含有する場合においても、厚み40μmのフィルムをJIS K7105に準拠して測定した場合におけるフィルムのヘーズ値が好ましくは10%以下、より好ましくは7%以下、さらに好ましくは5%以下である。(I)層にPLAまたはPLAおよび接着性樹脂を含有した際のフィルムのヘーズ値が10%以下であれば、(I)層に再生添加した場合においても良好な透明性を維持することができる。これにより、本発明のフィルムは、フィルムの製造工程において発生したフィルム両端部(耳)等を原料として再利用でき、かつ得られたフィルムにおける透明性を良好に維持することができる。再生添加後のフィルムのヘーズ値は、再生添加時の添加量を増減させることによりヘーズ値を調整することができる。例えば、(I)層へのPLAの添加量を10質量部以上100質量部以下および接着性樹脂の添加量を1質量部以上5質量部以下の範囲に調整することによりフィルムのヘーズ値を10%以下にすることができる。

[0155] (耐衝撃性)

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℃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)で伸び率が好ましくは100%以上、より好ましくは150%以上、さらに好ましくは200%以上ある。0℃環境下での引張破断伸度が100%以上あれば印刷・製袋などの工程時にフィルムが破断するなどの不具合を生じにくくなり、好ましい。また、印刷・製袋などの工程のスピードアップに伴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100%以上あれば破断しづらく、好ましい。一方、直交方向の引張破

断伸度の上限は特に制限はないが500%程度であることが好ましい。

[0156] (溶剤シール強度)

また、本発明のフィルムの製袋時の溶剤シール強度は、後述する実施例で記載された測定方法を用いて、好ましくは2N／15mm幅以上、より好ましくは4N／15mm幅以上、さらに好ましくは6N／15mm幅以上である。ここでの溶剤シール強度とは、後述するセンターシールによりフィルムを筒状に製袋した際の、シール部の剥離強度値を指す。フィルム表面同士がシール溶剤に十分に膨潤しなかった場合や、(I)層と(II)層との層間接着力が乏しい場合、十分なシール強度が確保できない。本発明のフィルムは、表裏層として(II)層を積層することで有機溶剤によりフィルム表面が十分に膨潤し、製袋工程の際にフィルム表面同士がしっかりと接着されるため、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。

[0157] 本発明のフィルムの溶剤シール強度を前記範囲にするためには、樹脂組成を本発明で記載するように調整することが重要であり、より具体的な調整方法としては、(II)層を構成するPLAのD－乳酸とL－乳酸との共重合比を調整して結晶性を下げる、層間剥離によるシール強度低下を防ぐための接着層を設ける等の方法が挙げられる。

[0158] ＜本発明の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融し、Tダイから共押出し、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)、巻取機にて巻き取り、所定の長さ(通常は1000m以上、好ましくは2000mm以上、さらに好ましくは3000m以上の長さ。以下同じ。)を有する熱収縮性フィルムロールを作製す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したものを所定の長さを有するフィルムロール状に巻き取る方法も適用できる。

[0159] 延伸倍率は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、好ましくは2倍以上10倍以下、より好ましくは4倍以上8倍以下であり、それと直交する方向が好ましくは1倍以上2倍以下（1倍とは延伸していな場合を指す）、より好ましくは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が選定される。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、いわゆる縦引け現象を抑えることができるため好ましい。

[0160] 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℃以上、好ましくは60℃以上であり、上限が130℃以下、好ましくは110℃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。

[0161] 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などを施すことができる。

[0162] 本発明のフィルムは、各層のいずれか一層または二層以上に対して、上述した成分のほか、本発明の効果を著しく阻害しない範囲内で、成形加工性、生産性および熱収縮性フィルムの諸物性を改良・調整する目的で、フィルムの耳などのトリミングロス等から発生するリサイクル樹脂やシリカ、タルク、カオリン、炭酸カルシウム等の無機粒子、酸化チタン、カーボンブラック等の顔料、難燃剤、耐候性安定剤、耐熱安定剤、帯電防止剤、溶融粘度改良剤、架橋剤、滑剤、核剤、可塑剤、老化防止剤などの

添加剤を適宜添加できる。

[0163] 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。

[0164] [成形品、熱収縮性ラベルおよび容器]

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、六角柱など)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麗な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。

[0165] 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。

[0166] 本発明のフィルムが利用できるプラスチック包装体を構成する材質としては、上記の樹脂の他、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－ブチルアクリレート共重合体、スチレン－アクリロニトリル共重合体、スチレン－無水マレイン酸共重合体、アクリロニトリル－ブタジエン－スチレン共重合体(ABS)、(メタ)アクリル酸－ブタジエン－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

[0167] ＜実施例1～5、比較例1～5＞

[0168] 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。

[0169] (貯蔵弾性率(E'))

得られたフィルムから、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℃／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、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、80℃における貯蔵弾性率(E')を表2に記載した。

[0170] (横収縮率)

得られた熱収縮性フィルムロールより縦100mm、横10mmの大きさのフィルムを切り取り、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。

[0171] (縦収縮率)

得られた熱収縮性フィルムロールより縦100mm、横10mmの大きさのフィルムを切り取り、100℃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。

[0172] (自然収縮率)

得られた熱収縮性フィルムロールよりフィルムを縦50mm、横1，000mmの大きさに切り取り、30℃の雰囲気の恒温槽に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。

[0173] (ヘーズ値)

JIS K7105に準拠して厚み40μmのフィルムのヘーズ値を測定した。

[0174] (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、80℃から95℃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。

◎:シワ、アバタ、格子目の歪み、および縦引けも生じない。

○:シワ、アバタ、格子目の歪みは生じるが、縦引けは生じない。

×:シワ、アバタ、格子目の歪みが顕著に生じ、縦引けも生じる。

[0175] 実施例、比較例で使用した原材料は、以下の通りである。

(ポリ乳酸系樹脂)

S-1:NatureWorksLLC社製ポリ乳酸 NatureWorks 4060D

S-2:NatureWorksLLC社製ポリ乳酸 NatureWorks 4050D

S-3:三菱レイヨン社製アクリル-シリコン複合ゴム メタブレン S2001

[0176] (オレフィン系樹脂)

M-1:日本ポリプロ社製PP Wintec WFX6(MFR3．0、Tm132℃)

M-2:日本ポリエチ社製EVA ノバテックEVA LV430 (MFR1．0、Tm:89℃)

M-3:日本ポリエチ社製LLDPE カーネル KF271 (MFR1．0、Tm:102℃)

M-4:日本ポリエチ社製LLDPE カーネル KS240T (MFR1．0、Tm:60℃)

M-5:荒川化学社製水添石油樹脂 アルコンP140(軟化点 90℃)

[0177] (接着層樹脂)

AD-1:三井化学社製変性PO アドマーSE800

AD-2:三井・デュポンポリケミカル社製EVA エバフレックスEV45LX

[0178] (実施例1～5、比較例1～5)

表1に示すように、各材料を東芝機械株式会社製の2軸押出機に投入し、設定温度200℃で溶融混合後、単層、2種3層、3種5層のフィードブロックを通じてTダイより押出し、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200μmの未延伸シートを得た。次いで、京都機械株式会社製フィルムテンターにて、予熱温度80℃、延伸温度73℃で横一軸方向に5.0倍に延伸後、80℃にて熱処理を行い、熱収縮性フィルムを得た。次いで得られた熱収縮性フィルム端部をスリットし、除去した後、このフィルムを1000m巻き取った。得られた熱収縮性フィルムの厚さは40μmであった。

[0179] 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2に示す。

[0180] [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	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
(II)層	S−1 (質量%)	100	50	90	50	50	100	—	50	100	—
	S−2 (質量%)	—	50	—	40	40	—	—	50	—	—
	S−3 (質量%)	—	—	10	10	10	—	—	—	—	—
	M−2 (質量%)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	100
(I)層	M−1 (質量%)	50	30	35	—	90	—	50	—	—	—
	M−2 (質量%)	—	70	—	—	—	—	—	100	—	—
	M−3 (質量%)	50	—	50	90	—	—	50	—	—	—
	M−4 (質量%)	—	—	—	—	—	—	—	—	100	—
	M−5 (質量%)	—	—	15	—	10	—	—	—	—	—
	S−1 (質量%)	—	—	—	10	—	—	—	—	—	100
接着層	AD−1 (質量%)	—	—	100	—	—	—	—	—	—	—
	AD−2 (質量%)	—	—	—	100	100	—	—	—	—	—
未延伸シートの積層比率(μm)		(II)層/(I)層/(II)層 =30/140/30		(II)層/接着層/(I)層/接着層/(II)層=30/10/120/10/30			単層		(III)層/(I)層/(II)層 =30/140/30		

[0181] [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	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
貯蔵弾性率E' (MPa)	140	66	96	42	234	3	224	6	1	21
横収縮率(%)	39	65	67	53	22	80	24	71	80	50
縦収縮率(%)	4	5	2	3	4	-4	4	30	6	3
自然収縮率(%)	0.7	0.6	0.5	0.4	1.7	0.3	14	0.4	0.4	0.5
ヘーズ値(%)	2.8	3.1	3.5	6.3	23.6	1.9	2.3	2.1	2.3	3.1
収縮仕上がり性	◎	◎	◎	◎	◎	×	製袋不可	×	×	製袋不可
総合評価	◎	◎	◎	◎	◎	×	×	×	×	×

[0182] 表1より本発明で規定する範囲内で構成された実施例の積層フィルムは、収縮仕上がり性、低温収縮性、自然収縮性について比較例より優れていた。

[0183] これに対し、ポリ乳酸系樹脂の単層フィルムの場合(比較例1)には、横収縮率(80

℃）が著しく高い値を示し、収縮仕上がり性に劣る結果を示した。また、（II）層としてポリ乳酸系樹脂層を有しない場合（比較例2）には、収縮性および自然収縮性に劣る結果となった。また、（I）層が融点（Tm）80℃以下のポリオレフィン系樹脂で構成され、80℃の貯蔵弾性率（E'）が10MPaに到達していない場合（比較例3、4）には、収縮仕上がり性が悪く、縦引けを生じた。また、（II）層にポリオレフィン系樹脂を配した場合（比較例5）には、溶剤シール性が悪く、製袋できない結果となった。

[0184] これより、本発明のフィルムは、収縮仕上がり性、低温収縮性に優れ、かつ自然収縮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。

[0185] ＜実施例6～9、比較例6～10、参考例1＞

以下に本発明について、実施例を用いて詳細に説明する。実施例では、フィルムの引き

取り（流れ）方向をMD、その直角方向をTDと記載する。

（熱収縮率）

フィルムをMD100mm、TD100mmの大きさに切り取り、60℃、70℃、80℃および90℃の各温度の温水バスに10秒間それぞれ浸漬し、収縮量を測定した。熱収縮率は、TDについては70℃と80℃、MDについては60℃と90℃のそれぞれの温度で測定し、以下に従って収縮前の原寸に対する収縮量の比率を％値で表示した。熱収縮率（％）＝{（収縮前の寸法－収縮後の寸法）／収縮前の寸法}×100

[0186] （引張弾性率）

JIS K7127に準じて、1号形試験片（全長200mm、幅10mm乃至25mmの短冊、標線間距離100mm、掴み具間距離150mm）の温度23℃における主収縮方向と直交する方向（MD）について引張弾性率を測定した。

[0187] （低温引張破断伸度）

JIS K7127に準じて、1号形試験片、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（MD）について測定した。

[0188] （ヘーズ値）

JIS K7105に準拠してフィルム厚み40μmでフィルムのヘーズ値を測定した。

[0189] (収縮仕上がり性)

10mm間隔の格子目を印刷したフィルムをMD100mm×TD298mmの大きさに切り取り、TDの両端を10mm重ねてテトロヒドロフラン(THF)溶剤で接着し、円筒状フィルムを作製した。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、70～85℃の範囲とした。フィルム被覆後は下記基準で評価した。

[0190] ◎:収縮が十分でシワ、アバタ、格子目の歪みが全く生じない

[0191] ○:収縮が十分でシワ、アバタ、格子目の歪みがごく僅かに生じる

[0192] ×: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

[0193] (実施例6)

表3に示すように、(II)層を構成する樹脂として、NatureWorks LLC製ポリ乳酸樹脂商品名「NatureWorks NW4060D」(L体／D体＝88／12)(以下「PLA1」と略称する。)50質量%と、NatureWorks LLC社製ポリ乳酸系樹脂商品名「NatureWorks NW4050D」(L体／D体＝95／5)(以下「PLA2」と略称する。)40質量%と、三菱レイヨン社製シリコン－アクリルコアシェル構造ゴム商品名「メタブレン S2001」(以下「シリコンゴム」と略称する)10質量%との混合樹脂を用い、(I)層を構成する樹脂として、日本ポリエチレン社製、エチレン－酢酸ビニル樹脂、商品名「ノバテックEVALV342」(酢酸ビニル単量体単位の含有率10質量%、MFR2．0g／10分)(以下「EVA1」と略称する。)85質量%と、住友化学株式会社製、ポリプロピレン樹脂、商品名「ノーブレンFH3315」(以下「PP」と略称する)15質量%とからなる混合樹脂を用い、それぞれの樹脂を別個の三菱重工業株式会社製単軸押出機に投入し、設定温度200℃で溶融混合後、各層の厚みが(II)層／(I)層／(II)層＝40μm／170μm／40μmとなるよう2種3層ダイスより共押出し、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250μmの未延伸積層シートを得た。次いで、京都機械株式会社製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5．0倍に延伸後、80℃にて熱処理を行い、熱収縮性フィルムを得た。次いで得られた熱収縮性フィルム端部をスリットし、除去した後、このフィルムを1000

m巻き取った。得られた熱収縮性フィルムの厚さは40μmであった。評価項目の全てが優秀な結果を示したフィルムを(◎)、一部の評価に良が含まれているフィルムを(○)、1つでも基準を満たしていないフィルムを(×)として総合評価した。評価した結果を表4に示す。

[0194] (実施例7)

表3に示すように、(II)層を構成する樹脂としてPLA1を70質量%、PLA2を20質量%、シリコンゴムを10質量%含む混合樹脂を用い、(I)層を構成する樹脂として、日本ポリエチレン社製、エチレン－酢酸ビニル樹脂、商品名「ノバテックEVA LV430」(酢酸ビニル単量体単位の含有率15質量%、MFR1.0g／10分)(以下「EVA2」と略称する。)70質量%とPPの含有率を30質量%に変更した以外は、実施例6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。

[0195] (実施例8)

表3に示すように(II)層を構成する樹脂としてPLA1を50質量%、PLA2を30質量%、シリコンゴムを20質量%含む混合樹脂を用い、(I)層を構成する樹脂として、三井－デュポンポリケミカル社製、ポエチレン－酢酸ビニル樹脂、商品名「エバフレックス EV360」(酢酸ビニル単量体単位の含有率25質量%、MFR2.0g／10分)(以下「EVA3」と略称する。)を40質量%、PPを60質量%含む混合樹脂を用い、(III)層を構成する樹脂として、クラレ社製スチレン系熱可塑性樹脂、商品名「ハイブラー7125」(スチレン含有率20質量%)(以下「TPS」と略称する。)を導入し、それぞれの樹脂を別個の三菱重工業株式会社製単軸押出機に投入し、設定温度200℃で溶融混合後、各層の厚みが(II)層／(III)層／(I)層／(III)層／(II)層＝40μm／10μm／150μm／10μm／40μmとなるよう3種5層ダイスより共押出し、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250μmの未延伸積層シートを得た。次いで、京都機械株式会社製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5.0倍に延伸後、80℃にて熱処理を行い、熱収縮性フィルムを得た。次いで得られた熱収縮性フィルム端部をスリットし、除去した後、このフィルムを1000m巻き取った。得られた熱収縮性フィルムの厚さは40μmであった。

得られたフィルムを実施例6と同様に評価した結果を表4に示す。

[0196] （実施例9）

表3に示すように、(II)層を構成する樹脂としてPLA1を45質量%、PLA2を40質量%、シリコンゴムを15質量%含む混合樹脂を用い、(I)層を構成する樹脂として、EVA1を60質量%、PPを40質量%含有する混合樹脂100質量部に対し、PLA1を20質量部含む樹脂に変更した以外は、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。

[0197] （比較例6）

表3に示すように、(II)層を構成する樹脂として、PLA1を90質量%、シリコンゴムを10質量%含む混合樹脂に変更し、(I)層を構成する樹脂をPLA1に変更し、かつ各層の厚みが(II)層／(I)層／(II)層＝40μm／120μm／40μmとなるよう2種3層ダイより共押出した以外は、実施例6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。

[0198] （比較例7）

表3に示すように、(II)層を構成する樹脂として、エチレン－酢酸ビニル共重合体商品名「NUC－8420」(日本ユニカー社製、酢酸ビニル単量体単位の含有率15質量%)(以下「EVA5」と略称する。)100質量%と、(I)層を構成する樹脂としてPLA1：100質量%に変更した以外は実施例6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。

[0199] （比較例8）

表3に示すように、(II)層を構成する樹脂として、PLA1を70質量%、PLA2を20質量%、シリコンゴムを10質量%含む混合樹脂に変更し、(I)層を構成する樹脂として、日本ポリエチレン社製ポリエチレン樹脂、商品名「カーネルKS240T」(MFR2.2g／10分、融点60℃、密度0.880g／cm^3)(以下「PE」と省略する。)100質量%に変更した以外は実施例6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。

[0200] （参考例1）

表3に示すように、(II)層を構成する樹脂として、PLA1を50質量%、PLA2を40

質量%、シリコンゴムを10質量%含む混合樹脂に変更し、(I)層を構成する樹脂としてEVA2を100質量%に変更した以外は実施例6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。

[0201] (比較例9)

表3に示すように、(II)層を構成する樹脂として、PLA1を70質量%、PLA2を20質量%、シリコンゴムを10質量%含む混合樹脂に変更し、(I)層を構成する樹脂としてPEを100質量%、その樹脂100質量部に対し、PLA1を20質量部含む樹脂に変更した以外は、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。

[0202] (比較例10)

表3に示すように(II)層を構成する樹脂としてPLA1を50質量%、PLA2を40質量%、シリコンゴムを10質量%含む混合樹脂を用い、(I)層を構成する樹脂として、三井－デュポンポリケミカル社製、ポリエチレン－酢酸ビニル樹脂、商品名「エバフレックス EV45LX」(酢酸ビニル単量体単位の含有率46質量%、MFR2．5g／10分)(以下「EVA4」と略称する。)を80質量%、PPを20質量%含む混合樹脂に変更した以外は、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。

[0203] [表3]

（表3）

			実施例					比較例			参考例	比較例	
			6	7	8	9	6	7	8	1	9	10
(II) 質量%		PLA1	50	70	50	45	90		70	50	70	50
		PLA2	40	20	30	40			20	40	20	40
		シリコーム	10	10	20	15	10		10	10	10	10
		EVA5						100				
(III) 質量%		TPS			100	100					100	100
(I) 質量%		EVA1	85			60						
		EVA2		70						100		
		EVA3			40							
		EVA4										80
		PP	15	30	60	40						20
		PE							100		100	
	質量部	PLA1				20	100	100			20	

[0204] [表4]

(表4)

	実施例				比較例			参考例	比較例	
	6	7	8	9	6	7	8	1	9	10
貯蔵弾性率E'(MPa)	32	66	110	45	3	35	1	21	3	3
80℃TD熱収縮率(%)	53	46	29	49	69	36	76	55	72	74
60℃MD熱収縮率(%)	1.0	1.5	2.5	1.0	5.8	5.4	−11.3	1.3	−10.7	−13.3
70℃MD熱収縮率(%)	1.6	2.8	3.8	2.0	8.7	6.7	−6.3	2.3	−5.3	−7.3
80℃MD熱収縮率(%)	2.8	3.3	4.5	2.2	8.3	7.8	−4.5	3.0	−6.3	−6.4
90℃MD熱収縮率(%)	4.0	4.3	4.7	3.5	10.0	26.0	0.0	17.0	−1.0	0.0
MD熱収縮率 平均	2.4	2.9	3.9	2.2	8.2	11.5	−5.5	5.9	−5.8	−6.7
引張弾性率(MPa)	1130	1280	1320	1260	2510	937	890	960	930	945
低温引張破断伸度(%)	480	360	210	490	97	387	367	355	357	460
ヘーズ(%)	3.1	3.5	4.1	9.6	7.0	4.0	3.6	4.5	12.5	4.3
収縮仕上がり	○	◎	○	◎	×	×	×	×	×	×
総合	○	◎	○	○	×	×	×	×	×	×

[0205] 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6～9のフィルムは、熱収縮特性、透明性、収縮仕上がり性のいずれも優れていた。

これに対し、フィルムの(I)層に本発明で規定する以外の樹脂を用いた場合(比較例6及び7)には、収縮仕上がりや縦引けが発生し、収縮特性に問題があった。また(I)

層に本発明の好ましい形態以外の樹脂を用いた場合においても(比較例8および参考例1)、収縮仕上がりや縦引けが発生し、比較例6および7と同様、収縮特性に問題があった。また、(I)層に本発明の好ましい形態以外の樹脂において再生を添加した場合(比較例9)には、収縮特性および透明に問題があった。

これより、本発明のフィルムは、熱収縮特性に優れ、透明性、収縮仕上がり性に優れ、かつ再生添加可能な収縮包装、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フィルムであることが分かる。

[0206] ＜実施例10～14、参考例2～4＞

以下に本発明について、実施例を用いて詳細に説明する。実施例では、フィルムの引き取り(流れ)方向をMD、その直角方向をTDと記載する。

[0207] (融点)

使用したポリプロピレン系樹脂の融点を示差走査熱量測定(DSC)装置(Pyris1 DSC(パーキンエルマー社製))を用いて、－40℃から200℃までの温度範囲、昇温速度10℃／分で昇温して融解ピークを測定して融点を求めた。

[0208] (プロピレン単量体単位の含有率)

使用したポリプロピレン系樹脂に含まれるプロピレン単量体単位の含有率をNMRにより測定した。

[0209] (貯蔵弾性率)

得られた熱収縮性フィルムロールより縦4mm、横60mmの大きさのフィルムを切り出し、粘弾性スペクトロメーターDVA－200を用い、振動周波数10Hz、歪み0．1％、昇温速度3℃／分、チャック間2．5cmで、－150℃から150℃までの範囲で縦方向の動的粘弾性を測定した。貯蔵弾性率としては20℃における貯蔵弾性率を示した。

[0210] (熱収縮率)

得られた熱収縮性フィルムロールより縦100mm、横100mmの大きさのフィルムを切り出し、70℃および80℃の温水バスに10秒間浸漬し、その収縮量を測定した。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。

[0211] (ヘーズ)

JIS K7105に準拠して厚み50μmのフィルムのヘーズ値を測定した。

[0212] (低温引張破断伸度)

JIS K7127に準拠してフィルムの引張破断伸度を測定した。

[0213] (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1.5L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の雰囲気温度は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判断した。

[0214] ◎:収縮が十分でシワ、アバタ、格子目の歪みが生じない。

[0215] ○:収縮が十分であるが、所々シワ、アバタ、または格子目の歪みが生じている。

[0216] ×:収縮が十分であるが、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。

[0217] (実施例10)

表5に示すように、(II)層を構成するPLAとして、Nature Works4060(Nature WorksLLC社製、L-乳酸/D-乳酸=88/12、以下「PLA1」と略称する。)50質量部と、Nature Works4050(NatureWorksLLC社製、L-乳酸/D-乳酸=95/5、以下「PLA2」と略称する。)40質量部、ゴム状成分として、メタブレンS2001(三菱レイヨン社製、シリコーン-アクリルコアシェル構造ゴム、以下「ゴム成分1」と略称する。)10質量部からなる樹脂組成物を用い、(I)層を構成するポリプロピレン系樹脂として、ウィンテックWFX6(日本ポリプロ社製、融点125℃、PP含有率97.6質量%、以下「PP1」と略称する。)をそれぞれ用いた。

[0218] 各樹脂をそれぞれ別個の三菱重工業株式会社製単軸押出機に投入し、設定温度220℃で溶融混合後、各層の厚みが(II)層/(I)層/(II)層=30μm/190μm/30μmとなるように2種3層ダイスで共押出し、50℃のキャストロールで引き取り、冷却固化させて幅220mm、厚さ250μmの2種3層の未延伸積層シートを得た。次

いで、フィルムテンター（京都機械株式会社製）によって、予熱温度70℃、延伸温度65℃で5．0倍に横一軸延伸後、65℃で熱処理を行い、冷風で急冷して、熱収縮性フィルムを得た。次いで得られた熱収縮性フィルム端部をスリットし、除去した後、このフィルムを1000m巻き取った。得られた熱収縮性フィルムの厚さは50μmであった。得られたフィルムを評価した結果を表5に示す。

[0219] （実施例11）

表5に示すように、(II)層を構成するPLAとしてPLA1を45質量部、PLA2を45質量部、ゴム状成分としてゴム成分1を10質量部含む混合樹脂を用い、(I)層を構成するポリプロピレン系樹脂として、バーシファイ2300（ダウ・ケミカル社製、融点93℃、PP含有率：90質量%、以下「PP2」という。）を使用し、フィルムテンターの予熱温度を80℃、延伸温度を75℃で横一軸方向に5．0倍に延伸後、熱処理温度を80℃に変更した以外は実施例10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実施例10と同様に評価した結果を表5に示す。

[0220] （実施例12）

表5に示すように、(II)層を構成する樹脂としてPLA1を54質量部、PLA2を36質量部、ゴム状成分としてゴム成分1を10質量部含む混合樹脂を用い、(I)層を構成する樹脂としてPP1を80質量部、PLA1を20質量部に変更した以外は実施例10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実施例10と同様に評価した結果を表5に示す。

[0221] （実施例13）

表5に示すように(II)層を構成する樹脂としてPLA1を50質量部、PLA2を40質量部、ゴム状成分としてゴム成分1を10質量部含む混合樹脂を用い、(I)層を構成する樹脂としてPP1を80質量部およびPLA1を20質量部含む樹脂を用い、(III)層を構成する樹脂として、クラレ社製スチレン系熱可塑性樹脂、商品名「ハイブラー 7125」（スチレン含有率20質量%）、以下「TPS」と略称する。）を導入し、それぞれの樹脂を別個の三菱重工業株式会社製単軸押出機に投入し、設定温度200℃で溶融混合後、各層の厚みが(II)層／(III)層／(I)層／(III)層／(II)層＝30μm／5μm／180 μm／5μm／30μmとなるよう3種5層ダイスより共押出し、50℃のキャスト

ロールで引き取り、冷却固化させて幅220mm、厚さ250μmの未延伸積層シートを得た。次いで、京都機械株式会社製フィルムテンターにて、予熱温度70℃、延伸温度65℃で横一軸方向に5．0倍に延伸後、65℃にて熱処理を行い、熱収縮性フィルムを得た。次いで得られた熱収縮性フィルム端部をスリットし、除去した後、このフィルムを1000m巻き取った。得られた熱収縮性フィルムの厚さは50μmであった。得られたフィルムを実施例10と同様に評価した結果を表5に示す。

[0222] （実施例14）

表5に示すように、(I)層を構成する樹脂としてPP1を40質量部、PP2を40質量部およびPLA1を20質量部含む樹脂を用いた以外は、実施例13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実施例10と同様に評価した結果を表5に示す。

[0223] （参考例2）

表5に示すように、(II)層を構成する樹脂として、PLA1を50質量部、PLA2を40質量部、ゴム状成分として、ゴム成分1を10質量部混合した樹脂組成物を用い、(I)層を構成するポリプロピレン系樹脂として、ノーブレンFH3315（住友化学社製、融点：144℃、PP含有率：96%、以下「PP3」という。）を用いた。各層の厚みが(II)層／(I)層／(II)層＝30μm／190μm／30μmとなるように2種3層ダイスで共押出し、50℃のキャストロールで引き取り、冷却固化させて幅220mm、厚さ250μmの2種3層の未延伸積層シートを得た。それ以外は実施例10と同様に実施して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は表5に示す。

[0224] （参考例3）

(I)層を構成するPP系樹脂について、PP3を80質量部、PLA1を20質量部からなる樹脂組成物を用いた以外は実施例10と同様に実施して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は表5に示す。

[0225] （参考例4）

表1に示すように(II)層を構成する樹脂としてPLA1を50質量部、PLA2を40質量部、ゴム状成分としてゴム成分1を10質量部含む混合樹脂を用い、(I)層を構成する樹脂としてPP3を80質量部、PLA1を20質量部含むPP系樹脂を用い、(III)層を構

成する樹脂として、「TPS」を導入し、それぞれの樹脂を別個の三菱重工業社製単軸押出機に投入し、設定温度200℃で溶融混合後、各層の厚みが(II)層／(III)層／(I)層／(III)層／(II)層＝30μm／5μm／180μm／5μm／30μmとなるよう3種5層ダイスより共押出し、50℃のキャストロールで引き取り、冷却固化させて幅220mm、厚さ200μmの未延伸積層シートを得た。得られたフィルムは実施例10と同様に実施して熱収縮性フィルムを得た。評価した結果は表5に示す。

[0226] [表5]

(表5)

		実施例						参考例			
		10	11	12	13	14	2	3	4		
(II)層(質量部)	PLA1	50	45	54	50	50	50	50	50		
	PLA2	40	45	36	40	40	40	40	40		
	ゴム成分1	10	10	10	10	10	10	10	10		
(I)層(質量部)	PP1	100		80	80	40					
	PP2		100			40					
	PP3						100	80	80		
	PLA1			20	20	20		20	20		
(III)層(質量部)	AD				100	100			100		
貯蔵弾性率(MPa)		33	21	35	34	29	22	23	22		
70℃熱収縮率(%)		28	37	32	32	32	10	12	10		
80℃熱収縮率(%)		47	51	50	47	50	12	15	12		
ヘーズ(%)		4.1	3.8	7.0	7.2	4.0	3.2	11.2	11.5		
低温引張破断伸度(%)		238	360	250	268	282	350	384	391		
収縮仕上がり		◎	◎	◎	◎	◎	×	×	×		

[0227] 表5より本発明で規定される範囲の熱収縮性フィルムは、低温収縮性、透明性およ

び収縮仕上がりがいずれも良好であった。これに対し、(I)層に融点が高いPOを使用した場合(参考例2)には良好な収縮仕上がり性が得られなかった。また融点が高いPOと共にPLAが含まれる場合(参考例3及び4)には透明性が劣っていた。これより本発明のフィルムは、低温収縮性、透明性および収縮仕上がり性に優れ、かつ(I)層へ再生添加した場合にも良好な透明性を維持できることが分かる。

産業上の利用可能性

[0228] 本発明の熱収縮性積層フィルムは、優れた収縮仕上がり性、低温収縮性を有し、自然収縮が抑制されてい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、本発明の熱収縮性積層フィルムは、優れた熱収縮特性、透明性、及び収縮仕上がり性を有し、かつ再生添加が可能な成形品、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。

請求の範囲

[1] (I)層の両側に(II)層を有する少なくとも3層からなる積層フィルムであって、フィルムの主収縮方向と直交する方向について、振動周波数10Hz、歪み0．1%の条件下で動的粘弾性を測定したときの80℃の貯蔵弾性率(E')が10MPa以上1，000MPa以下であることを特徴とする熱収縮性積層フィルム。

(I)層: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層

(II)層:少なくとも1種のポリ乳酸系樹脂を主成分とする層

[2] 80℃の温水中に10秒間浸漬したときの主収縮方向における熱収縮率が20%以上である請求の範囲第1項に記載の熱収縮性積層フィルム。

[3] 前記ポリ乳酸系樹脂がD－乳酸およびL－乳酸の共重合体からなるポリ乳酸系樹脂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。

[4] 前記ポリ乳酸系樹脂のD－乳酸とL－乳酸の構成が、D－乳酸／L－乳酸＝3／97～15／85、または85／15～97／3である請求の範囲第3項に記載の熱収縮性積層フィルム。

[5] 前記ポリオレフィン系樹脂を示差走査熱量計(DSC)で測定したときに、結晶融解ピークが80℃以上160℃以下の範囲に少なくとも1つ以上存在する請求の範囲第1項～第4項のいずれかに記載の熱収縮性積層フィルム。

[6] 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、エチレン－酢酸ビニル共重合体、またはこれらの混合物である請求の範囲第1項～第5項のいずれかに記載の熱収縮性積層フィルム。

[7] 前記ポリオレフィン系樹脂が、融点が90℃以上130℃以下でプロピレン単量体単位の含有率が80質量%以上99質量%以下のポリプロピレン系樹脂である請求の範囲第1項～第5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、エチレン－酢酸ビニル共重合体を主成分とし、ポリプロピレン系樹脂を含有するポリオレフィン系樹脂である請求の範囲第1項～第5項のいずれかに記載の熱収縮性積層フィルム。

[9] 前記エチレン－酢酸ビニル共重合体における酢酸ビニル単量体単位の含有率が5質量%以上30質量%以下である請求の範囲第8項に記載の熱収縮性積層フィルム

。

[10] 前記エチレン－酢酸ビニル共重合体とポリプロピレン系樹脂との質量比がエチレン－酢酸ビニル共重合体／ポリプロピレン系樹脂＝40～95／60～5である請求の範囲第8項または第9項に記載の熱収縮性積層フィルム。

[11] 前記エチレン－酢酸ビニル共重合体とポリプロピレン系樹脂との質量比がエチレン－酢酸ビニル共重合体／ポリプロピレン系樹脂＝60～85／40～15である請求の範囲第8項または第9項に記載の熱収縮性積層フィルム。

[12] 60℃および90℃の温水中に10秒間浸漬したときの主収縮方向と直交する方向の熱収縮率の平均値が±5%以内である請求の範囲第8項～第11項のいずれかに記載の熱収縮性積層フィルム。

[13] (I)層が少なくとも1種のポリ乳酸系樹脂をさらに含有する請求の範囲第1項～第12項のいずれかに記載の熱収縮性積層フィルム。

[14] (I)層が、ポリオレフィン系樹脂100質量部に対し、ポリ乳酸系樹脂100質量部以下を含有する請求の範囲第13項に記載の熱収縮性積層フィルム。

[15] (I)層の主成分を構成する樹脂が請求項7に記載のポリプロピレン系樹脂であり、かつ(I)層が前記ポリプロピレン100質量部に対して3質量部以上30質量部以下のポリ乳酸系樹脂を含有する請求の範囲第13項に記載の熱収縮性積層フィルム。

[16] (I)層と(II)層との間に少なくとも1層の接着性樹脂を主成分とする(III)層を有する請求の範囲第1項～第15項のいずれかに記載の熱収縮性積層フィルム。

[17] JIS K7105に準拠したヘーズ値が10%以下である請求の範囲第7項～第16項のいずれかに記載の熱収縮性積層フィルム。

[18] 雰囲気温度0℃、引張速度100mm／分の条件下で測定される主収縮方向に直交する方向の引張破断伸度が100%以上500%以下である請求の範囲第7項～第17項のいずれかに記載の熱収縮性積層フィルム。

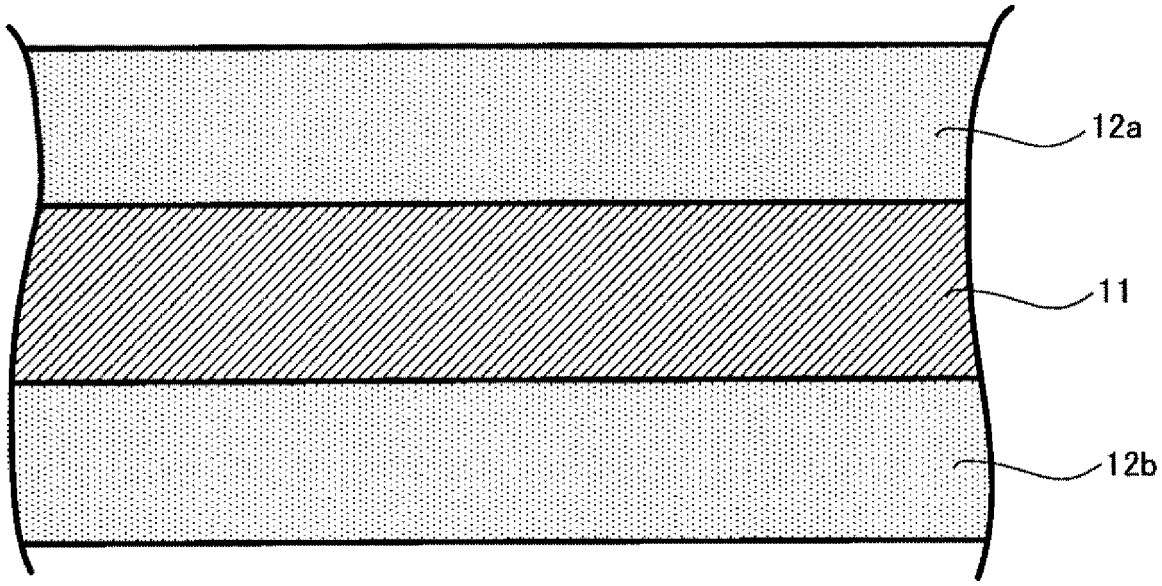
[19] 請求の範囲第1項～第18項のいずれかに記載の熱収縮性積層フィルムを基材として用いた成形品。

[20] 請求の範囲第1項～第18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。

[21] 請求の範囲第19項に記載の成形品、または請求の範囲第20項に記載の熱収縮性ラベルを装着した容器。

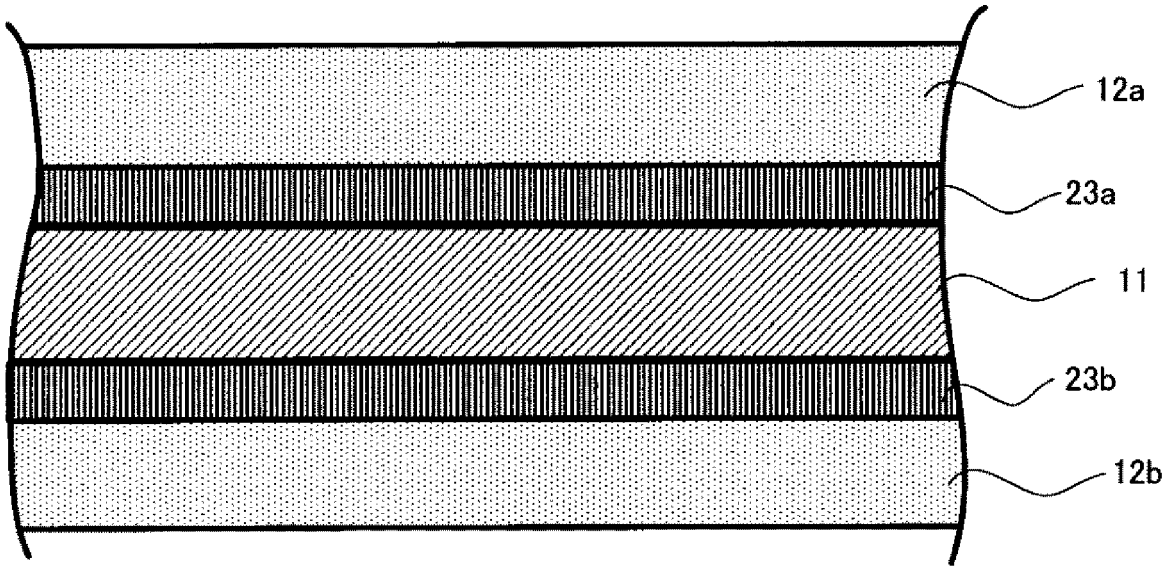
[図1]

10



[図2]

20



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2007/063180

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
B32B27/32(2006.01)i, *B29C61/06*(2006.01)i, *B32B27/36*(2006.01)i, *B65D65/40*(2006.01)i, *G09F3/04*(2006.01)i

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)
B32B27/32, B29C61/06, B32B27/36, B65D65/40, G09F3/04

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	1996-2007
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2007	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2007

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2002-19053 A (Mitsubishi Plastics, Inc.), 22 January, 2002 (22.01.02), Claims 1, 6; Par. Nos. [0005], [0008], [0013], [0014] (Family: none)	1,3,5,6,16, 17,19-21
Y	JP 2004-345244 A (Mitsubishi Plastics, Inc.), 09 December, 2004 (09.12.04), Claim 3; Par. Nos. [0010], [0023], [0024], [0025] (Family: none)	1,3,5,6,16, 17,19-21

☒ 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 04 October, 2007 (04.10.07)	Date of mailing of the international search report 16 October, 2007 (16.10.07)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2007/063180

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,A	JP 2006-218857 A (Mitsubishi Plastics, Inc.), 24 August, 2006 (24.08.06), Claims; Par. Nos. [0003], [0022], [0048], [0058], [0059], [0076], [0080], [0081], [0082], [0087], [0104], [0105], [0109] & WO 2006/075634 A1	2,4,7-12,14, 15,18
P,A	JP 2006-326952 A (Mitsubishi Plastics, Inc.), 07 December, 2006 (07.12.06), Claims; Par. No. [0091] (Family: none)	18
A	JP 2000-26623 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 25 January, 2000 (25.01.00), Claim 11; Par. No. [0058]; example 14 (Family: none)	1-21
A	JP 2005-14428 A (Mitsubishi Plastics, Inc.), 20 January, 2005 (20.01.05), Claims (Family: none)	1-21
A	JP 2002-194112 A (Mitsubishi Plastics, Inc.), 10 July, 2002 (10.07.02), Claims (Family: none)	1-21

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２００７／０６３１８０

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)i, B29C61/06(2006.01)i, B32B27/36(2006.01)i, B65D65/40(2006.01)i, G09F3/04(2006.01)i

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.　B32B27/32, B29C61/06, B32B27/36, B65D65/40, G09F3/04

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	１９７１－２００７年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２００７年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２００７年

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

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求の範囲の番号
Y	JP 2002-19053 A（三菱樹脂株式会社）2002.01.22, 【請求項１】【請求項６】【０００５】【０００８】【００１３】【００１４】（ファミリーなし）	1, 3, 5, 6, 16, 17, 19-21
Y	JP 2004-345244 A（三菱樹脂株式会社）2004.12.09, 【請求項３】【００１０】【００２３】【００２４】【００２５】（ファミリーなし）	1, 3, 5, 6, 16, 17, 19-21

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

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 ０４．１０．２００７	国際調査報告の発送日 １６．１０．２００７
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 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）　４Ｓ　３９７４ 加藤　浩 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４７４

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
P, A	JP 2006-218857 A（三菱樹脂株式会社）2006.08.24, 【特許請求の範囲】【０００３】【００２２】【００４８】【００５８】 【００５９】【００７６】【００８０】【００８１】【００８２】 【００８７】【０１０４】【０１０５】【０１０９】 & WO 2006/075634 A1	2, 4, 7-12, 14, 15, 18
P, A	JP 2006-326952 A（三菱樹脂株式会社）2006.12.07, 【特許請求の範囲】【００９１】　（ファミリーなし）	18
A	JP 2000-26623 A（旭化成工業株式会社）2000.01.25, 【請求項１１】【００５８】【実施例１４】　（ファミリーなし）	1-21
A	JP 2005-14428 A（三菱樹脂株式会社）2005.01.20, 【特許請求の範囲】　（ファミリーなし）	1-21
A	JP 2002-194112 A（三菱樹脂株式会社）2002.07.10, 【特許請求の範囲】　（ファミリーなし）	1-21