

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7601994号
(P7601994)

(45)発行日 令和6年12月17日(2024.12.17)

(24)登録日 令和6年12月9日(2024.12.9)

(51)国際特許分類		F I			
B 3 2 B	7/028(2019.01)	B 3 2 B	7/028		
B 3 2 B	7/023(2019.01)	B 3 2 B	7/023		
B 3 2 B	27/36 (2006.01)	B 3 2 B	27/36		
B 3 2 B	27/30 (2006.01)	B 3 2 B	27/30	B	
請求項の数 4 (全18頁)					
(21)出願番号	特願2023-199789(P2023-199789)	(73)特許権者	000001339		
(22)出願日	令和5年11月27日(2023.11.27)		グンゼ株式会社		
(62)分割の表示	特願2022-185625(P2022-185625)の分割		京都府綾部市青野町膳所 1 番地		
原出願日	平成30年9月28日(2018.9.28)	(74)代理人	100150072		
(65)公開番号	特開2024-23402(P2024-23402A)		弁理士 藤原 賢司		
(43)公開日	令和6年2月21日(2024.2.21)	(74)代理人	100185719		
審査請求日	令和5年11月27日(2023.11.27)		弁理士 北原 悠樹		
		(72)発明者	下野園 未沙		
			滋賀県守山市森川原町 1 6 3 番地		
			グンゼ株式会社内		
		審査官	清水 晋治		
最終頁に続く					

(54)【発明の名称】 熱収縮性多層フィルム

(57)【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ポリエステル系樹脂を含有する表裏層と、ポリスチレン系樹脂を含有する中間層とを有する熱収縮性多層フィルムであって、
前記熱収縮性多層フィルムの面に垂直な方向における波長 5 9 0 n m のレタデーション (R e) が 7 8 2 n m 以上 2 9 0 0 n m 以下であり、
7 0 ° C の温水中に 1 0 秒間浸漬させた場合の主収縮方向における熱収縮率が 3 3 % 以上 5 0 % 以下である
ことを特徴とする熱収縮性多層フィルム。

【請求項 2】

前記熱収縮性多層フィルムの面に垂直な方向における波長 5 9 0 n m のレタデーション (R e) が 7 8 2 n m 以上 1 1 0 0 n m 未満である
ことを特徴とする請求項 1 に記載の熱収縮性多層フィルム。

【請求項 3】

前記中間層を構成するポリスチレン系樹脂は、少なくとも、ピカット軟化温度の差が 2 ° C 以上 2 0 ° C 以下である 2 種のポリスチレン系樹脂を含有する
ことを特徴とする請求項 1 又は請求項 2 に記載の熱収縮性多層フィルム。

【請求項 4】

前記表裏層と前記中間層とが、接着層を介して積層されており、
前記接着層がポリエステル系エラストマーを含有することを特徴とする請求項 1 から請求

項3のいずれか1項に記載の熱収縮性多層フィルム。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、フィルム表面に存在するキズや異物等の欠点の検出が容易であり、印刷後のインキ抜け等の不良を防止することが可能な熱収縮性多層フィルムに関する。

【背景技術】

【0002】

プラスチックボトルや金属罐等の容器の多くには、熱収縮性樹脂フィルムをベースとした熱収縮性ラベルが装着されている。

熱収縮性ラベルには、商品名、ロゴマークや製造者名等他社商品と区別するための文字や図柄を施すための印刷層が設けられている。他社との差別化や消費者へのアピールを高めるため、精細なデザインが増えている。そのため熱収縮性樹脂フィルムには、適度の表面形状が求められている。

【0003】

スチレン-ブタジエンブロック共重合体（ＳＢＳ）を主たる材料とするポリスチレン系熱収縮性フィルムでは加熱熔融加工時にてブタジエンブロック共重合体中のブタジエンが熱架橋を発現して架橋ゲル（フィッシュアイ）を発生させてしまい、フィルムに印刷する際、その部分のインキが架橋ゲルの、特に延伸時に表面に移行することによって生じる凹凸に起因して抜けてしまう等の問題が生じていた。

これに対して、特許文献1には、収縮包装、収縮結束包装や収縮ラベル等の用途に使用でき、架橋ゲル（フィッシュアイ）の少ない熱収縮性フィルムが開示されている。

【0004】

また、ますます多様化する印刷デザインに対応するため、熱収縮性フィルムにはさらなる表面形状の向上が望まれており、熱収縮性フィルムは、製造時に生じる欠点（フィッシュアイ等の異物）を欠点検出器等を用いて監視し、生じたゲル等は取り除いたうえで出荷されている。

【0005】

熱収縮性フィルムにおける欠点の検査手段は、光源として白色蛍光灯を用い、これを熱収縮性フィルムの背後から偏光フィルターを通して照明し、反対側に置いた偏光フィルター付きのＣＣＤカメラで撮像し、画像処理により欠点からの光の漏れ（透過）を検出して良否を判断する方法や、光源に赤外光を用い、可視光カットフィルター付きＣＣＤカメラで同様に撮像し画像処理して欠点を検出する方法が用いられている。

【0006】

しかしながら、従来の熱収縮性フィルムは、偏光フィルター付きのＣＣＤカメラで撮像した際に、干渉縞が現れてしまい、欠点の見落としが生じ、結果として、印刷時にインキ抜け等が発生するという問題があった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【文献】特開2005-28736号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明は、上記現状に鑑み、フィルム表面に存在するキズや異物等の欠点の検出が容易であり、印刷後のインキ抜け等の不良を防止することが可能な熱収縮性多層フィルムを提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明は、ポリエステル系樹脂を含有する表裏層と、ポリスチレン系樹脂を含有する中間

10

20

30

40

50

層とを有する熱収縮性多層フィルムであって、レタデーション（Re）が0.1～2900nmである熱収縮性多層フィルムである。

以下に本発明を詳述する。

【0010】

本発明者らは、熱収縮性多層フィルムにおいて、上記表裏層を構成する樹脂としてポリエステル系樹脂を用い、上記中間層を構成する樹脂としてポリスチレン系樹脂を用い、更に、レタデーションを所定の範囲とすることで、欠点検出の精度を向上させ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。

【0011】

本発明の熱収縮性多層フィルムは、表裏層及び中間層が積層された構造を有する。

なお、本明細書中、表裏層とは、表面層と裏面層との両方を意味する。従って、本発明の熱収縮性多層フィルムは、中間層が表面層と裏面層とに挟まれた構造を有する。

【0012】

（表裏層）

上記表裏層は、ポリエステル系樹脂を含有する。

上記表裏層を構成するポリエステル系樹脂は、ジカルボン酸とジオールとを縮重合させることにより得ることができるものである。

上記ジカルボン酸としては特に限定されず、例えば、*o*-フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、オクチルコハク酸、シクロヘキサンジカルボン酸、ナフタレンジカルボン酸、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸、デカメチレンカルボン酸、これらの無水物及び低級アルキルエステル等が挙げられる。

上記ジオールとしては特に限定されず、例えば、エチレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、ジエチレングリコール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-ブタンジオール、2,3-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール（2,2-ジメチルプロパン-1,3-ジオール）、1,2-ヘキサジオール、2,5-ヘキサジオール、2-メチル-2,4-ペンタンジオール、3-メチル-1,3-ペンタンジオール、2-エチル-1,3-ヘキサジオール等の脂肪族ジオール類；2,2-ビス（4-ヒドロキシシクロヘキシル）プロパン、2,2-ビス（4-ヒドロキシシクロヘキシル）プロパンのアルキレンオキサイド付加物、1,4-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環族ジオール類等が挙げられる。

【0013】

上記ポリエステル系樹脂としては、なかでも、ジカルボン酸成分としてテレフタル酸に由来する成分を含有し、かつ、ジオール成分としてエチレングリコール及び1,4-シクロヘキサジメタノールに由来する成分を含有するものが好適である。このようなポリエステル系樹脂を用いることにより、得られる本発明の熱収縮性多層フィルムに特に高い耐熱性と耐溶剤性を付与することができる。

【0014】

上記ポリエステル系樹脂は、ジカルボン酸成分100モル%中、テレフタル酸に由来する成分の含有量の好ましい下限が60モル%、より好ましい下限が65モル%、好ましい上限が100モル%、より好ましい上限が95モル%である。

上記ポリエステル系樹脂は、ジカルボン酸成分100モル%中、イソフタル酸に由来する成分の含有量の好ましい下限が0モル%、より好ましい下限が5モル%、好ましい上限が45モル%、より好ましい上限が40モル%である。

【0015】

上記ポリエステル系樹脂は、ジオール成分100モル%中、エチレングリコールに由来する成分の含有量の好ましい下限が0モル%、より好ましい下限が60モル%、好ましい上限が100モル%、より好ましい上限が95モル%である。

上記ポリエステル系樹脂は、ジオール成分100モル%中、1,4-シクロヘキサジメ

10

20

30

40

50

タノールに由来する成分の含有量の好ましい下限が 0 モル%、より好ましい下限が 10 モル%、好ましい上限が 40 モル%、より好ましい上限が 35 モル%である。

上記ポリエステル系樹脂は、ジオール成分 100 モル%中、ジエチレングリコールに由来する成分の含有量の好ましい下限が 0 モル%、より好ましい下限が 2 モル%、好ましい上限が 30 モル%、より好ましい上限が 25 モル%である。

上記ポリエステル系樹脂は、ジオール成分 100 モル%中、ブタンジオールに由来する成分の含有量の好ましい下限が 0 モル%、より好ましい下限が 5 モル%、好ましい上限が 100 モル%、より好ましい上限が 95 モル%である。

上記表裏層を構成するポリエステル系樹脂としては、上述した組成を有するポリエステル系樹脂を単独で用いてもよく、上述した組成を有する 2 種以上のポリエステル系樹脂を併用してもよい。

10

【0016】

上記ポリエステル系樹脂としては、結晶融解温度の比較的低い又は結晶融解温度を持たないものを用いることが好ましい。熱収縮性多層フィルムの製造においては、延伸時のトリミング片やリサイクルフィルムをリターン材として再度使用することがある。通常、このようなリターン材は中間層の原料としてポリスチレン系樹脂と混合されるが、ポリスチレン系樹脂とポリエステル系樹脂とは、融点等の性質が異なるため、ポリスチレン系樹脂の成形に適した温度でフィルム成形を行った場合、ポリエステル系樹脂が未熔融の状態で押し出されることがあった。ところが、結晶融解温度の比較的低い又は結晶融解温度を持たないポリエステル系樹脂を用いることで、成形後のフィルムにポリエステル系樹脂の未熔融物が異物となって生じることを防止することができる。

20

【0017】

上記表裏層は、必要に応じて、酸化防止剤、熱安定剤、紫外線吸収剤、光安定剤、滑剤、帯電防止剤、アンチブロッキング剤、難燃剤、抗菌剤、蛍光増白剤、着色剤等の添加剤を含有してもよい。

【0018】

(中間層)

本発明の熱収縮性多層フィルムは、上記中間層を含有する。

上記中間層は、ポリスチレン系樹脂を含有する。

上記ポリスチレン系樹脂としては、例えば、芳香族ビニル炭化水素-共役ジエン共重合体、芳香族ビニル炭化水素-共役ジエン共重合体と芳香族ビニル炭化水素-脂肪族不飽和カルボン酸エステル共重合体との混合樹脂、ゴム変性耐衝撃性ポリスチレン等が挙げられる。上記ポリスチレン系樹脂を用いることで、本発明の熱収縮性多層フィルムは低温から収縮を開始することができ、また、高収縮性を有する。

30

【0019】

本明細書中、芳香族ビニル炭化水素-共役ジエン共重合体とは、芳香族ビニル炭化水素に由来する成分と、共役ジエンに由来する成分とを含有する共重合体をいう。

上記芳香族ビニル炭化水素は特に限定されず、例えば、スチレン、*o*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン等が挙げられる。これらは単独で用いられてもよく、2 種以上が併用されてもよい。上記共役ジエンは特に限定されず、例えば、1,3-ブタジエン、2-メチル-1,3-ブタジエン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、1,3-ヘキサジエン等が挙げられる。これらは単独で用いられてもよく、2 種以上が併用されてもよい。

40

【0020】

上記芳香族ビニル炭化水素-共役ジエン共重合体は、特に熱収縮性に優れることから、スチレン-ブタジエン共重合体(SBS樹脂)を含有することが好ましい。また、上記芳香族ビニル炭化水素-共役ジエン共重合体は、よりフィッシュアイの少ない熱収縮性多層フィルムを作製するためには、上記共役ジエンとして2-メチル-1,3-ブタジエン(イソプレン)を用いたスチレン-イソプレン共重合体(SIS樹脂)、スチレン-イソプレン-ブタジエン共重合体(SIBS)等を含有することが好ましい。

50

なお、上記芳香族ビニル炭化水素－共役ジエン共重合体は、ＳＢＳ樹脂、ＳＩＳ樹脂及びＳＩＢＳ樹脂のうちのいずれか１つを単独で含有してもよく、複数を組み合わせて含有してもよい。また、ＳＢＳ樹脂、ＳＩＳ樹脂及びＳＩＢＳ樹脂のうちの複数をを用いる場合には、各樹脂をドライブレンドしてもよく、各樹脂を特定の組成にて押出機を用いて練り上げペレタイズしたコンパウンド樹脂を用いてもよい。

【００２１】

上記芳香族ビニル炭化水素－共役ジエン共重合体がＳＢＳ樹脂、ＳＩＳ樹脂及びＳＩＢＳ樹脂を単独又は複数以含有する場合には、特に熱収縮性に優れた熱収縮性多層フィルムが得られることから、上記芳香族ビニル炭化水素－共役ジエン共重合体１００重量％に占めるスチレン含有量が６５～９０重量％、共役ジエン含有量が１０～３５重量％であることが好ましい。上記スチレン含有量が９０重量％を超えるか、上記共役ジエン含有量が１０重量％未満であると、熱収縮性多層フィルムにテンションをかけたときに切れ易くなったり、印刷等の加工時に思いもよらず破断したりすることがある。上記スチレン含有量が６５重量％未満であるか、上記共役ジエン含有量が３５重量％を超えると、成形加工時にゲル等の異物が発生しやすくなったり、熱収縮性多層フィルムの腰が弱くなったりして、取り扱い性が悪化することがある。

【００２２】

上記ポリスチレン系樹脂のビカット軟化温度の好ましい下限は６０℃、好ましい上限は８５℃である。上記ビカット軟化温度が６０℃以上であると、熱収縮性多層フィルムの低温収縮性を良好なものとして、容器に装着する際のシワの発生を防止することができる。上記ビカット軟化温度が８５℃以下であると、熱収縮性多層フィルムの低温収縮性を十分に高めて、容器に装着するときに未収縮部分が発生することを防止することができる。上記ビカット軟化温度のより好ましい下限は６５℃、より好ましい上限は８０℃である。

なお、上記ビカット軟化温度は、ＩＳＯ ３０６に準拠した方法で測定することができる。

【００２３】

上記ポリスチレン系樹脂の２００℃でのＭＦＲ（*melt flow rate*）の好ましい下限は２ｇ／１０分、好ましい上限は１５ｇ／１０分である。２００℃でのＭＦＲが２ｇ／１０分未満であると、フィルムの製膜が難しくなる。２００℃でのＭＦＲが１５ｇ／１０分を超えると、フィルムの機械的強度が低くなり、実用に耐えられなくなる。２００℃でのＭＦＲのより好ましい下限は４ｇ／１０分、より好ましい上限は１２ｇ／１０分である。なお、ＭＦＲは、ＩＳＯ １１３３に準拠した方法で測定することができる。

【００２４】

上記中間層を構成するポリスチレン系樹脂の市販品としては、例えば、「クリアレン」（電気化学工業社製）、「アサフレックス」（旭化成ケミカルズ社製）、「*Styrolux*」（ＢＡＳＦ社製）、「ＰＳＪーポリスチレン」（ＰＳジャパン社製）等が挙げられる。

【００２５】

上記中間層を構成するポリスチレン系樹脂中のスチレン成分含有量の好ましい下限は６０重量％、より好ましい下限は７０重量％、好ましい上限は９０重量％、より好ましい上限は８５重量％である。

なお上記中間層を構成するポリスチレン系樹脂が複数のポリスチレン系樹脂を組み合わせた混合樹脂である場合、上記中間層を構成するポリスチレン系樹脂中のスチレン成分含有量は、上記混合樹脂中の各ポリスチレン系樹脂の含有量に各ポリスチレン系樹脂のスチレン成分の含有量を乗じたものの合計を１００で割って算出する。

【００２６】

上記中間層を構成するポリスチレン系樹脂中の共役ジエン成分含有量の好ましい下限は１０重量％、より好ましい下限は１５重量％、好ましい上限は４０重量％、より好ましい上限は３０重量％である。

なお、上記中間層を構成するポリスチレン系樹脂が複数のポリスチレン系樹脂を組み合わせた混合樹脂である場合、上記中間層を構成するポリスチレン系樹脂中の共役ジエン成分含有量は、上記混合樹脂中の各ポリスチレン系樹脂の含有量に各ポリスチレン系樹脂中の

共役ジエン成分の含有量を乗じたものの合計を100で割って算出する。

【0027】

上記中間層における上記ポリスチレン系樹脂の含有量は、好ましい下限が70重量%、好ましい上限が100重量%である。

上記ポリスチレン系樹脂の含有量がこの範囲であると、偏光フィルターを用いた欠点確認が可能となる。

上記中間層における上記ポリスチレン系樹脂の含有量は、より好ましい下限が80重量%、より好ましい上限が95重量%である。

【0028】

上記中間層を構成するポリスチレン系樹脂は、上記ポリスチレン系樹脂を単独で用いてもよく、2種以上の混合樹脂であってもよい。

【0029】

上記ポリスチレン系樹脂を2種以上用いて混合樹脂とする場合、それぞれのポリスチレン系樹脂のピカット軟化温度の差は2℃以上であることが好ましく、5℃以上であることがより好ましく、30℃以下であることが好ましく、20℃以下であることがより好ましい。

【0030】

上記中間層は、更に、ポリエステル系樹脂を含有していてもよい。

上記ポリエステル系樹脂としては、上記表裏層を構成するものと同様のものが挙げられる。

上記ポリエステル系樹脂としては、上記表裏層を構成するものと同様のものを用いてもよい。

【0031】

上記中間層における上記ポリエステル系樹脂の含有量は、好ましい下限が1重量%、より好ましい下限が5重量%、好ましい上限が30重量%、より好ましい上限が20重量%である。

上記ポリエステル系樹脂の含有量がこの範囲にあると、レタデーシヨンの値を下げることで好ましい。

【0032】

上記中間層は、必要に応じて、酸化防止剤、熱安定剤、紫外線吸収剤、光安定剤、滑剤、帯電防止剤、難燃剤、抗菌剤、蛍光増白剤、着色剤等の添加剤を含有してもよい。

【0033】

(接着層)

本発明の熱収縮性多層フィルムは、上記表裏層と上記中間層とが、接着層を介して積層された構造であってもよい。

【0034】

上記接着層を構成する樹脂としては、ポリエステル系エラストマー、又は、これらの変性物、或いは、ポリエステル系樹脂とポリスチレン系樹脂との混合樹脂（本明細書中、混合樹脂（a）ともいう）、ポリスチレン系樹脂とポリエステル系エラストマーとの混合樹脂（本明細書中、混合樹脂（b）ともいう）が好ましい。このような接着層は、上記表裏層を構成するポリエステル系樹脂、上記中間層を構成するポリスチレン系樹脂のいずれもと親和性が高く、両者を高い強度で接着することができる。また、上記表裏層を構成するポリエステル系樹脂を溶解する溶剤に溶解又は膨潤することから、センターシール時には、溶剤が熱収縮性多層フィルムの内部にまで浸透することができ、その後の熱収縮時に層間剥離が生じるのを防止することができる。更に、上記中間層と上記表裏層とともに共押出法により成形可能であることから、生産性にも優れる。

【0035】

上記ポリエステル系エラストマーは、飽和ポリエステル系エラストマーであることが好ましく、特に、ポリアルキレンエーテルグリコールセグメントを含有する飽和ポリエステル系エラストマーであることが好ましい。

上記ポリアルキレンエーテルグリコールセグメントを含有する飽和ポリエステル系エラストマーとしては、例えば、ハードセグメントとしての芳香族ポリエステルと、ソフトセグ

10

20

30

40

50

メントとしてのポリアルキレンエーテルグリコール又は脂肪族ポリエステルとからなるブロック共重合体が好ましい。更に、ソフトセグメントとしてポリアルキレンエーテルグリコールを有するポリエステルポリエーテルブロック共重合体がより好ましい。

【0036】

上記ポリエステルポリエーテルブロック共重合体としては、(i)炭素原子数2～12の脂肪族及び／又は脂環族ジオールと、(ii)芳香族ジカルボン酸及び／又は脂肪族ジカルボン酸又はそのアルキルエステルと、(iii)ポリアルキレンエーテルグリコールとを原料とし、エステル化反応又はエステル交換反応により得られたオリゴマーを重縮合させたものが好ましい。

【0037】

上記炭素原子数2～12の脂肪族及び／又は脂環族ジオール、並びに、上記芳香族ジカルボン酸及び／又は脂肪族ジカルボン酸又はそのアルキルエステルとしては、ポリエステルの原料、特にポリエステル系エラストマーの原料として一般的に用いられるものを用いることができる。

上記ポリアルキレンエーテルグリコールとしては、例えば、ポリエチレングリコール、ポリ(1,2-及び／又は1,3-プロピレンエーテル)グリコール、ポリ(テトラメチレンエーテル)グリコール、ポリ(ヘキサメチレンエーテル)グリコール等が挙げられる。

【0038】

上記ポリアルキレンエーテルグリコールの数平均分子量の好ましい下限は400、好ましい上限は6000である。数平均分子量を400以上とすることで、共重合体のブロック性が高くなる。数平均分子量を6000以下とすることで、系内での相分離が起こり難く、ポリマー物性が発現しやすくなる。数平均分子量のより好ましい下限は500、より好ましい上限は3000、更に好ましい下限は600である。

なお、上記数平均分子量とは、ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)で測定されたものをいう。また、上記GPCのキャリブレーションは、例えば、POLYTETRAHYDROFURANキャリブレーションキット(英国POLYMER LABORATORIES社製)を使用することにより行うことができる。

【0039】

上記ポリエステルポリエーテルブロック共重合体における上記ポリアルキレンエーテルグリコール成分の含有量は、好ましい下限が5重量%、好ましい上限が90重量%である。上記ポリアルキレンエーテルグリコール成分の含有量が5重量%以上であると、ブロック共重合体が柔軟性及び耐衝撃性に優れるものとなる。上記ポリアルキレンエーテルグリコール成分の含有量が90重量%以下であると、ブロック共重合体が硬度及び機械強度に優れるものとなる。上記ポリアルキレンエーテルグリコール成分の含有量のより好ましい下限は30重量%、より好ましい上限は80重量%であり、更に好ましい下限は55重量%である。

なお、上記ポリアルキレンエーテルグリコール成分の含有量は、核磁気共鳴スペクトル法(NMR)を用い、水素原子の化学シフトとその含有量に基づいて算出することができる。

【0040】

上記ポリエステル系エラストマーのデュロメーター硬さの好ましい下限は10、好ましい上限は80である。デュロメーター硬さを10以上とすることで、上記接着層の機械的強度が向上する。デュロメーター硬さを80以下とすることで、上記接着層の柔軟性及び耐衝撃性が向上する。デュロメーター硬さのより好ましい下限は15、より好ましい上限は70、更に好ましい下限は20、更に好ましい上限は60である。

なお、上記デュロメーター硬さは、ISO18517に準拠した方法でデュロメータータイプDを用いることにより測定することができる。

【0041】

上記ポリエステル系エラストマーの市販品としては、「プリマロイ」(三菱化学社製)、「ペルブレン」(東洋紡績社製)、「ハイトレル」(東レ・デュポン社製)等が挙げられる。

10

20

30

40

50

【0042】

上記ポリエステル系エラストマーの変性物（以下、変性ポリエステル系エラストマーともいう）とは、上記ポリエステル系エラストマーを、変性剤を用いて変性させたものである。上記変性ポリエステル系エラストマーを得るための変性反応は、例えば、上記ポリエステル系エラストマーに変性剤としての α ， β -エチレン性不飽和カルボン酸を反応させることによって行われる。上記変性反応に際しては、ラジカル発生剤を使用するのが好ましい。

【0043】

上記変性反応においては、上記ポリエステル系エラストマーに上記 α ， β -エチレン性不飽和カルボン酸又はその誘導体が付加するグラフト反応が主として起こるが、分解反応も起こる。その結果、上記変性ポリエステル系エラストマーは、分子量が低下して溶融粘度が低くなる。

10

また、上記変性反応においては、通常、他の反応として、エステル交換反応等も起こるものと考えられ、得られる反応物は、一般的には、未反応原料等を含む組成物となる。この場合、得られる反応物中の上記変性ポリエステル系エラストマーの含有量の好ましい下限は10重量%、より好ましい下限は30重量%である。また、上記変性ポリエステル系エラストマーの含有量は、100重量%に近いほど好ましい。

【0044】

上記変性ポリエステル系エラストマーの変性率（グラフト量）の好ましい下限は0.01重量%、好ましい上限は10.0重量%である。変性率が0.01重量%以上であることで、上記変性ポリエステル系エラストマーと、ポリエステルとの親和性が高くなる。変性率が10.0重量%以下であることで、変性時の分子劣化による強度低下を小さくすることができる。変性率のより好ましい下限は0.03重量%、より好ましい上限は7.0重量%であり、更に好ましい下限は0.05重量%、更に好ましい上限は5.0重量%である。

20

【0045】

上記変性ポリエステル系エラストマーの変性率（グラフト量）は、 $^1\text{H-NMR}$ 測定により得られるスペクトルから、下記式（2）に従って求めることができる。なお、上記 $^1\text{H-NMR}$ 測定に使用する機器としては、例えば、「GSX-400」（日本電子社製）等を用いることができる。

$$\text{グラフト量（重量\%）} = 100 \times \left[(C \div 3 \times 98) \div \{ (A \times 148 \div 4) + (B \times 72 \div 4) + (C \div 3 \times 98) \} \right] \quad (2)$$

30

式（2）中、Aは7.8～8.4 ppmにおける積分値、Bは1.2～2.2 ppmにおける積分値、Cは2.4～2.9 ppmにおける積分値を表す。

【0046】

上記ポリエステル系樹脂とポリスチレン系樹脂との混合樹脂（本明細書中、混合樹脂（a）ともいう）を構成するポリエステル系樹脂としては、上述した表裏層を構成するポリエステル系樹脂と同様のものを使用してもよく、別のものを使用してもよい。特に、ジカルボン酸成分としてテレフタル酸に由来する成分を含有し、かつ、ジオール成分としてエチレングリコール及び1，4-シクロヘキサジメタノールに由来する成分を含有するものが好ましい。このようなポリエステル系樹脂は、更に、ジエチレングリコールに由来する成分を0～30モル%、好ましくは1～25モル%、より好ましくは2～20モル%含有していてもよい。

40

【0047】

上記ポリエステル系樹脂として、ポリブチレンテレフタレート系樹脂を使用する場合、テレフタル酸に由来する成分と1，4-ブタンジオールに由来する成分のみからなるポリブチレンテレフタレート系樹脂のほか、テレフタル酸に由来する成分以外のジカルボン酸成分及び／又は1，4-ブタンジオールに由来する成分以外のジオール成分を含有するポリブチレンテレフタレート系樹脂であってもよい。

なお、上記テレフタル酸に由来する成分以外のジカルボン酸成分の含有量は、ジカルボン酸成分100モル%のうち、50モル%以下であることが好ましい。50モル%以下であ

50

ると、上記ポリブチレンテレフタレート系樹脂の耐熱性を維持することができる。また、上記 1, 4-ブタンジオールに由来する成分以外のジオール成分の含有量は、ジオール成分 100 モル%のうち、50 モル%以下であることが好ましい。

【0048】

上記混合樹脂 (a) において、上記ポリエステル系樹脂の含有量の好ましい下限は 5 重量%、好ましい上限は 90 重量%である。上記ポリエステル系樹脂の含有量が 5 重量%未満であると、容器装着後に重ね合わせ部分を引掻いたとき、又は、ミシン目を裂いたときには、熱収縮性多層フィルムの層間剥離が生じることがある。上記ポリエステル系樹脂の含有量が 90 重量%を超えると、熱収縮性多層フィルムの層間強度が低下することがあり、また、容器装着後に重ね合わせ部分を引掻いたとき、又は、ミシン目を裂いたときには、熱収縮性多層フィルムの層間剥離が生じることがある。上記ポリエステル系樹脂の含有量のより好ましい下限は 10 重量%、更に好ましい下限は 25 重量%、より好ましい上限は 80 重量%、更に好ましい上限は 75 重量%である。

10

【0049】

上記混合樹脂 (a) を構成するポリスチレン系樹脂としては、上述した中間層を構成するポリスチレン系樹脂と同様のものを使用してもよく、別のものを使用してもよい。

上記混合樹脂 (a) を構成するポリスチレン系樹脂がスチレン-共役ジエン共重合体である場合、上記スチレン-共役ジエン共重合体 100 重量%に占める共役ジエン含有量が 50 重量%未満であることが好ましい。上記共役ジエン含有量が 50 重量%以上であると、容器装着後に重ね合わせ部分を引掻いたとき、又は、ミシン目を裂いたときには、熱収縮性多層フィルムの層間剥離が生じることがある。

20

【0050】

上記混合樹脂 (a) において、上記ポリスチレン系樹脂の含有量の好ましい下限は 10 重量%、好ましい上限は 95 重量%である。上記ポリスチレン系樹脂の含有量が 10 重量%未満であると、熱収縮性多層フィルムの層間強度が低下することがあり、また、容器装着後に重ね合わせ部分を引掻いたとき、又は、ミシン目を裂いたときには、熱収縮性多層フィルムの層間剥離が生じることがある。上記ポリスチレン系樹脂の含有量が 95 重量%を超えると、容器装着後に重ね合わせ部分を引掻いたとき、又は、ミシン目を裂いたときには、熱収縮性多層フィルムの層間剥離が生じることがある。上記ポリスチレン系樹脂の含有量のより好ましい下限は 20 重量%、更に好ましい下限が 25 重量%、より好ましい上限は 90 重量%、更に好ましい上限は 80 重量%である。

30

【0051】

上記ポリスチレン系樹脂とポリエステル系エラストマーとの混合樹脂（本明細書中、混合樹脂 (b) ともいう）を構成するポリスチレン系樹脂としては、上述した中間層を構成するポリスチレン系樹脂と同様のものを使用してもよく、別のものを使用してもよいが、中間層を構成するポリスチレン系樹脂よりも柔らかいものが好ましい。

【0052】

上記混合樹脂 (b) を構成するポリスチレン系樹脂がスチレン-共役ジエン共重合体である場合、上記スチレン-共役ジエン共重合体 100 重量%に占める共役ジエン含有量が 50 重量%未満であることが好ましい。上記共役ジエン含有量が 50 重量%以上であると、容器装着時に溶剤シール部分から剥離が発生することがあり、また、容器装着後に重ね合わせ部分を引掻いたとき、又は、ミシン目を裂いたときには、熱収縮性多層フィルムの層間剥離が生じることがある。

40

【0053】

上記混合樹脂 (b) において、上記ポリスチレン系樹脂の含有量の好ましい下限は 10 重量%、好ましい上限は 95 重量%である。上記ポリスチレン系樹脂の含有量が 10 重量%未満であると、熱収縮性多層フィルムが強く折られた際に、折り目部分に白色化（白化現象）が生じ、外観が損なわれることがある。上記ポリスチレン系樹脂の含有量が 95 重量%を超えると、熱収縮性多層フィルムの層間強度が低下することがあり、また、容器装着後に重ね合わせ部分を引掻いたとき、又は、ミシン目を裂いたときには、熱収縮性多層フ

50

ィルムの層間剥離が生じることがある。上記ポリスチレン系樹脂の含有量のより好ましい下限は20重量%、更に好ましい下限は25重量%であり、より好ましい上限は90重量%、更に好ましい上限は85重量%である。

【0054】

上記混合樹脂(b)を構成するポリエステル系エラストマーとしては、上述した接着層を構成するポリエステル系エラストマーと同様のものを使用することが好ましい。

【0055】

上記混合樹脂(b)を構成するポリエステル系エラストマーの融点は、120~200℃が好ましい。融点が120℃未満であると、熱収縮性多層フィルムの耐熱性が低下し、容器装着時に溶剤シール部分から剥離が発生することがある。融点が200℃を超えると、充分な接着強度が得られないことがある。融点のより好ましい下限は130℃、より好ましい上限は190℃である。

なお、上記混合樹脂(b)を構成するポリエステル系エラストマーの融点は、例えば、ハードセグメントである芳香族ポリエステルと、ソフトセグメントであるポリアルキレンエーテルグリコールとの共重合比率、構造等に起因する。なかでも、上記ポリエステル系エラストマーの融点は、ポリアルキレンエーテルグリコールの共重合量に依存しやすく、ポリアルキレンエーテルグリコールの共重合量が多いと融点が低く、少ないと融点が高くなる。

【0056】

上記混合樹脂(b)において、上記ポリエステル系エラストマーの含有量の好ましい下限は5重量%、好ましい上限は80重量%である。上記ポリエステル系エラストマーの含有量が5重量%未満であると、熱収縮性多層フィルムの層間強度が低下することがあり、また容器装着後に重ね合わせ部分を引掻いたとき、又は、ミシン目を裂いたときには、熱収縮性多層フィルムの層間剥離が生じることがある。上記ポリエステル系エラストマーの含有量が80重量%を超えると、熱収縮性多層フィルムが強く折られた際に、折り目部分に白色化(白化現象)が生じ、外観が損なわれることがある。上記ポリエステル系エラストマーの含有量のより好ましい下限は10重量%、更に好ましい下限は15重量%であり、より好ましい上限は75重量%、更に好ましい上限は70重量%である。

【0057】

上記接着層は、必要に応じて、酸化防止剤、熱安定剤、滑剤、帯電防止剤等を添加してもよい。

【0058】

(熱収縮性多層フィルムの特性)

本発明の熱収縮性多層フィルムは、レタレーションの下限が0.1nm、上限が2900nmである。

上記レタレーションが上記範囲内であると、フィルムの欠点検出の精度を向上させて、欠点の見落としを防止することができる。

上記レタレーションは、好ましい下限が90nm、より好ましい下限が100nm、好ましい上限が2800nm、より好ましい上限が2700nmである。

上記レタレーションは、フィルムの面内における、主収縮方向とそれに直交する方向の屈折率の差とフィルム厚みの積から算出されるものであり、具体的には、光学的な手法でレタレーションを測定する位相差測定装置(例えば、王子計測機器株式会社製KOBRAシリーズ)にて、計測される値である。

【0059】

本発明の熱収縮性多層フィルムは、70℃の温水中に10秒間浸漬させた場合の主収縮方向(TD方向)における熱収縮率(以下、「TD熱収縮率(70℃×10秒)」ともいう)の好ましい下限が15%、好ましい上限が50%である。

上記TD熱収縮率(70℃×10秒)が15%以上であると、収縮仕上り性を良好なものとすることができる。上記TD熱収縮率(70℃×10秒)が50%以下であると、自然収縮を抑えることができる。

10

20

30

40

50

上記ＴＤ熱収縮率（７０℃×１０秒）は、より好ましい下限が２０％、更に好ましい下限が２５％、特に好ましい下限が３０％、より好ましい上限が４７％、更に好ましい上限が４５％である。

なお、上記熱収縮率は、所定温度・時間で熱収縮させた後の長さを測定し、熱収縮前の長さとの比率から算出することができる。

【００６０】

本発明に熱収縮性多層フィルムは、１００℃の温水中に１０秒間浸漬させた場合の主収縮方向（ＴＤ方向）における熱収縮率（以下、「ＴＤ熱収縮率（１００℃×１０秒）」ともいう）の好ましい下限が６０％、好ましい上限が８５％である。

上記ＴＤ熱収縮率（１００℃×１０秒）が６０％以上であると、収縮させた際のシワ等の発生を防止することができる。上記ＴＤ熱収縮率（１００℃×１０秒）が８５％以下であると、収縮させた際のラベルのズレ上がり等の外観不良を防止することができる。

上記ＴＤ熱収縮率（１００℃×１０秒）は、より好ましい下限が６５％、更に好ましい下限が７０％、より好ましい上限が８３％、更に好ましい上限が８２％である。

【００６１】

本発明の熱収縮性多層フィルムは、８０℃の温水中に３０秒間浸漬させた場合の最大収縮応力の好ましい下限が２．０ＭＰａ、好ましい上限が１１ＭＰａである。上記最大収縮応力が２．０ＭＰａ以上であると、容器に装着した際の収縮仕上り性を充分に向上させることができる。上記最大収縮応力が１１ＭＰａ以下であると、ラベルのセンターシール部での層間のずれを抑制することができる。また、容器に装着する際の容器の変形を抑制することができる。上記最大収縮応力のより好ましい下限は２．５ＭＰａ、より好ましい上限は１０ＭＰａである。

なお、上記最大収縮応力は、熱収縮性多層フィルムを８０℃の温水に３０秒間浸漬させ、収縮応力を測定する場合における収縮応力の最大値のことをいう。

【００６２】

上記最大収縮応力は、例えば、延伸条件（延伸倍率、延伸温度等）や中間層に使用するポリスチレン系樹脂のビカット軟化温度等により調整することができる。

延伸温度を高くすると収縮応力は低くなり、延伸温度を低くすると収縮応力は高くなる傾向にある。延伸温度は中間層で使用するポリスチレン系樹脂のビカット軟化温度により調整する必要がある。

また、横（ＴＤ）方向の延伸倍率を低くすると収縮応力は低くなり、延伸倍率を高くすると収縮応力は高くなる。

【００６３】

本発明の熱収縮性多層フィルム全体の厚さの好ましい下限は２０μm、好ましい上限は８０μmである。熱収縮性多層フィルム全体の厚さを上記範囲内とすることで、経済性に優れるとともに、取り扱いやすいものとなる。

本発明の熱収縮性多層フィルムにおいて、上記表裏層と上記中間層との厚さの比（表裏層の厚さ／中間層の厚さ）は、好ましい下限が１／１２、より好ましい下限が１／１０、好ましい上限が１／３、より好ましい上限が１／４である。

なお、上記表裏層の厚さは、表層及び裏層のそれぞれの厚さを意味する。

【００６４】

本発明の熱収縮性多層フィルム全体の厚さに対する上記表裏層の厚さの割合は、好ましい下限が７％、より好ましい下限が８％、好ましい上限が１８％、より好ましい上限が１６％である。上記割合が７％以上であると、熱収縮性多層フィルムの耐溶剤性や耐熱性を充分に向上させることができる。上記割合が１８％以下であると、ラベルを容器から剥がしやすくなる。

例えば、本発明の熱収縮性多層フィルム全体の厚さが４０μmである場合、上記表裏層の厚さの好ましい下限は２．８μm、より好ましい下限は３．２μm、好ましい上限は７．２μm、より好ましい上限は６．４μmである。

【００６５】

本発明の熱収縮性多層フィルム全体の厚さに対する上記中間層の厚さの割合は、好ましい下限が60%、より好ましい下限が65%、好ましい上限が84%、より好ましい上限が82%である。上記割合が60%以上であると、ラベルを容器から剥がしやすくなる。上記割合が84%以下であると、熱収縮性多層フィルムの耐熱性を充分に向上させることができる。

例えば、本発明の熱収縮性多層フィルム全体の厚さが40 μ mである場合、上記中間層の厚さの好ましい下限は24 μ m、好ましい下限は26 μ m、好ましい上限は33.6 μ m、より好ましい上限は32.8 μ mである。

【0066】

本発明の熱収縮性多層フィルム全体の厚さに対する上記接着層の厚さの割合は、好ましい下限が0.5%、より好ましい下限が1%、好ましい上限が5%、より好ましい上限が4%である。

例えば、本発明の熱収縮性多層フィルム全体の厚さが40 μ mである場合、上記接着層の厚さの好ましい下限は0.2 μ m、より好ましい下限は0.4 μ m、好ましい上限は2 μ m、より好ましい上限は1.6 μ mである。

【0067】

上記熱収縮性多層樹脂フィルムは、特に、共押出—延伸法により製造することができる。上記共押出—延伸法において、樹脂温度、冷却温度等の押出条件や延伸温度、延伸倍率等の延伸条件を変更することにより（特に延伸倍率と総厚みを調整することにより）、積層された上記表裏層を構成する樹脂と上記中間層を構成する樹脂の配向度を調整することができるため、レタデーションの値を調整することができる。

【0068】

本発明の熱収縮性多層フィルムの用途は特に限定されないが、本発明の熱収縮性多層フィルムは、層間強度が高く、容器装着後に重ね合わせ部分を引掻いたとき及びミシン目を裂いたときの層間剥離を抑制するとともに、透明性にも優れることから、例えば、ペットボトル、金属罐等の容器に装着される熱収縮性ラベルのベースフィルムとして好適に用いられる。本発明の熱収縮性多層フィルムを用いてなる熱収縮性ラベルもまた本発明の1つである。

【発明の効果】

【0069】

本発明によれば、フィルム表面に存在するキズや異物等の欠点の検出が容易であり、印刷後のインキ抜け等の不良を防止することが可能な熱収縮性多層フィルムを提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【0070】

以下に実施例を掲げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

【0071】

実施例及び比較例においては、以下の原料を用いた。

（ポリエステル系樹脂）

・ポリエステル系樹脂A：ジカルボン酸成分（テレフタル酸に由来する成分：100モル%）及びジオール成分（エチレングリコールに由来する成分：65モル%、ジエチレングリコールに由来する成分：20モル%、1,4-シクロヘキサジメタノールに由来する成分：15モル%）からなるポリエステル系樹脂（ガラス転移温度：69℃）

・ポリエステル系樹脂B：ジカルボン酸成分（テレフタル酸に由来する成分：100モル%）及びジオール成分（1,4-ブタンジオールに由来する成分：100モル%）からなるポリエステル系樹脂（融点：223℃）

・ポリエステル系樹脂C：ジカルボン酸成分（テレフタル酸に由来する成分：70モル%、イソフタル酸に由来する成分：30モル%）及びジオール成分（1,4-ブタンジオールに由来する成分：100モル%）からなるポリエステル系樹脂（融点：170℃）

・ポリエステル系樹脂 D：ジカルボン酸成分（テレフタル酸に由来する成分：100モル%）及びジオール成分（エチレングリコールに由来する成分：64モル%、ジエチレングリコールに由来する成分：13モル%、1,4-シクロヘキサジメタノールに由来する成分：23モル%）からなるポリエステル系樹脂（ガラス転移温度：83℃）

・ポリエステル系樹脂 E：ジカルボン酸成分（テレフタル酸に由来する成分：83モル%、イソフタル酸に由来する成分：11モル%、アジピン酸に由来する成分：6モル%）及びジオール成分（エチレングリコールに由来する成分：100モル%）からなるポリエステル系樹脂（融点：205℃）

・ポリエステル系樹脂 F：ジカルボン酸成分（テレフタル酸に由来する成分：100モル%）及びジオール成分（エチレングリコールに由来する成分：68モル%、1,4-シクロヘキサジメタノールに由来する成分：32モル%）からなるポリエステル系樹脂（ガラス転移温度：82℃）

【0072】

（ポリスチレン系樹脂）

・ポリスチレン系樹脂 A：スチレン-ブタジエン共重合体（スチレン含有量：81.3重量%、ブタジエン含有量：18.7重量%、ビカット軟化温度：81℃）

・ポリスチレン系樹脂 B：スチレン-ブタジエン共重合体（スチレン含有量：79重量%、ブタジエン含有量：21重量%、ビカット軟化温度：59℃）

・ポリスチレン系樹脂 C：スチレン-ブタジエン共重合体（スチレン含有量：77.7重量%、ブタジエン含有量：22.3重量%、ビカット軟化温度：71℃）

・ポリスチレン系樹脂 D：スチレン-ブタジエン共重合体（スチレン含有量：72重量%、ブタジエン含有量：28重量%、ビカット軟化温度：76℃）

・ポリスチレン系樹脂 E：スチレン-ブタジエン共重合体（スチレン含有量：80重量%、ブタジエン含有量：20重量%、ビカット軟化温度：74℃）

・ポリスチレン系樹脂 F：スチレン-ブタジエン共重合体（スチレン含有量：82重量%、ブタジエン含有量：18重量%、ビカット軟化温度：75℃）

・ポリスチレン系樹脂 G：スチレン-ブタジエン共重合体（スチレン含有量：75.6重量%、ブタジエン含有量：24.4重量%、ビカット軟化温度：83℃）

【0073】

（ポリエステル系エラストマー）

・ポリエステル系エラストマー A：ハードセグメントとしてのポリエステルと、ソフトセグメントとしてのポリエーテルとから構成される無変性ポリエステル・ポリエーテルブロック共重合体（東レデュポン社製、ハイトレル 2521、デュロメーター硬さ：55）

・ポリエステル系エラストマー B：ハードセグメントとしてのポリエステルと、ソフトセグメントとしてのポリエーテルとから構成され、 α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸によってグラフト変性された変性ポリエステル・ポリエーテルブロック共重合体（三菱化学社製、プリマロイ AP、デュロメーター硬さ：40）

【0074】

（実施例 1）

表裏層を構成する樹脂として、ポリエステル系樹脂 A 85 重量%とポリエステル系樹脂 C 15 重量%とを含む混合樹脂を用いた。

中間層を構成する樹脂として、ポリスチレン系樹脂 A 50 重量%とポリスチレン系樹脂 B 50 重量%とを含む混合樹脂を用いた。

接着層を構成する樹脂として、ポリエステル系樹脂 A 59 重量%とポリエステル系樹脂 C 10 重量%とポリスチレン系樹脂 D 31 重量%とを含む混合樹脂を用いた。

これらの樹脂をバレル温度が 140～230℃の押出機に投入し、225～230℃の多層ダイスから 5 層構造のシート状に押出し、21℃の引き取りロールにて冷却固化した。次いで、予熱ゾーン 100℃、延伸ゾーン 84～89℃、熱固定ゾーン 84℃のテンター延伸機内で延伸倍率 6.3 倍にて延伸した後、巻き取り機で巻き取ることにより、主収縮方向と直交する方向が MD、主収縮方向が TD となる熱収縮性多層フィルムを得た。得ら

れた熱収縮性多層フィルムは、総厚みが50 μ mであり、表面層(7 μ m)／接着層(1 μ m)／中間層(34 μ m)／接着層(1 μ m)／裏面層(7 μ m)の5層構造であった。

【0075】

(実施例2)

表裏層を構成する樹脂として、ポリエステル系樹脂A100重量%を用いた。

中間層を構成する樹脂として、ポリスチレン系樹脂A30重量%とポリスチレン系樹脂C70重量%とを含む混合樹脂を用いた。

接着層を構成する樹脂として、ポリエステル系エラストマーA65重量%とポリスチレン系樹脂D35重量%とを含む混合樹脂を用いた。

これらの樹脂をバレル温度が140～225℃の押出機に投入し、240℃の多層ダイスから5層構造のシート状に押出し、25℃の引き取りロールにて冷却固化した。次いで、予熱ゾーン108℃、延伸ゾーン88.5～90.5℃、熱固定ゾーン82℃のテンター延伸機内で延伸倍率6.4倍にて延伸した後、巻き取り機で巻き取ることにより、主収縮方向と直交する方向がMD、主収縮方向がTDとなる熱収縮性多層フィルムを得た。得られた熱収縮性多層フィルムは、総厚みが50 μ mであり、表面層(7 μ m)／接着層(1 μ m)／中間層(34 μ m)／接着層(1 μ m)／裏面層(7 μ m)の5層構造であった。

【0076】

(実施例3)

表裏層を構成する樹脂として、ポリエステル系樹脂A80重量%とポリエステル系樹脂B20重量%とを含む混合樹脂を用いた。

中間層を構成する樹脂として、ポリスチレン系樹脂D32重量%とポリスチレン系樹脂E68重量%とを含む混合樹脂を用いた。

接着層を構成する樹脂として、ポリエステル系エラストマーB100重量%を用いた。

これらの樹脂をバレル温度が190～255℃の押出機に投入し、240℃の多層ダイスから5層構造のシート状に押出し、30℃の引き取りロールにて冷却固化した。次いで、予熱ゾーン99℃、延伸ゾーン80～85℃、熱固定ゾーン80℃のテンター延伸機内で延伸倍率5.9倍にて延伸した後、巻き取り機で巻き取ることにより、主収縮方向と直交する方向がMD、主収縮方向がTDとなる熱収縮性多層フィルムを得た。得られた熱収縮性多層フィルムは、総厚みが40 μ mであり、表面層(5.7 μ m)／接着層(0.7 μ m)／中間層(27.2 μ m)／接着層(0.7 μ m)／裏面層(5.7 μ m)の5層構造であった。

【0077】

(実施例4)

表裏層を構成する樹脂として、ポリエステル系樹脂A100重量%を用いた。

中間層を構成する樹脂として、ポリスチレン系樹脂A30重量%とポリスチレン系樹脂C70重量%とを含む混合樹脂を用いた。

接着層を構成する樹脂として、ポリエステル系エラストマーA30重量%とポリスチレン系樹脂D70重量%とを含む混合樹脂を用いた。

これらの樹脂をバレル温度が140～225℃の押出機に投入し、240℃の多層ダイスから5層構造のシート状に押出し、25℃の引き取りロールにて冷却固化した。次いで、予熱ゾーン106℃、延伸ゾーン87～90℃、熱固定ゾーン83℃のテンター延伸機内で延伸倍率6.2倍にて延伸した後、巻き取り機で巻き取ることにより、主収縮方向と直交する方向がMD、主収縮方向がTDとなる熱収縮性多層フィルムを得た。得られた熱収縮性多層フィルムは、総厚みが40 μ mであり、表面層(5.7 μ m)／接着層(0.7 μ m)／中間層(27.2 μ m)／接着層(0.7 μ m)／裏面層(5.7 μ m)の5層構造であった。

【0078】

(実施例5)

表裏層を構成する樹脂として、ポリエステル系樹脂A100重量%を用いた。

中間層を構成する樹脂として、ポリスチレン系樹脂A25.5重量%とポリスチレン系樹

10

20

30

40

50

脂 C 5 9 . 5 重量%とポリエステル系樹脂 A 1 5 重量%とを含む混合樹脂を用いた。
接着層を構成する樹脂として、ポリエステル系エラストマー A 3 0 重量%とポリスチレン系樹脂 D 7 0 重量%とを含む混合樹脂を用いた。
これらの樹脂をバレル温度が 1 4 0 ~ 2 2 5 °C の押出機に投入し、2 4 0 °C の多層ダイスから 5 層構造のシート状に押出し、2 5 °C の引き取りロールにて冷却固化した。次いで、予熱ゾーン 1 0 6 °C、延伸ゾーン 8 7 ~ 9 0 °C、熱固定ゾーン 8 3 °C のテンター延伸機内で延伸倍率 6 . 2 倍にて延伸した後、巻き取り機で巻き取ることにより、主収縮方向と直交する方向が M D、主収縮方向が T D となる熱収縮性多層フィルムを得た。得られた熱収縮性多層フィルムは、総厚みが 4 0 μm であり、表面層 (5 . 7 μm) / 接着層 (0 . 7 μm) / 中間層 (2 7 . 2 μm) / 接着層 (0 . 7 μm) / 裏面層 (5 . 7 μm) の 5 層構造であった。

10

【 0 0 7 9 】

(実施例 6)

表裏層を構成する樹脂として、ポリエステル系樹脂 A 1 0 0 重量%を用いた。
中間層を構成する樹脂として、ポリスチレン系樹脂 A 3 0 重量%とポリスチレン系樹脂 F 7 0 重量%とを含む混合樹脂を用いた。
接着層を構成する樹脂として、ポリエステル系エラストマー B 6 0 重量%とポリスチレン系樹脂 D 4 0 重量%とを含む混合樹脂を用いた。
これらの樹脂をバレル温度が 1 7 0 ~ 2 3 0 °C の押出機に投入し、2 3 0 °C の多層ダイスから 5 層構造のシート状に押出し、2 8 °C の引き取りロールにて冷却固化した。次いで、予熱ゾーン 1 0 9 °C、延伸ゾーン 8 1 ~ 1 0 0 . 5 °C、熱固定ゾーン 7 4 °C のテンター延伸機内で延伸倍率 5 . 8 倍にて延伸した後、巻き取り機で巻き取ることにより、主収縮方向と直交する方向が M D、主収縮方向が T D となる熱収縮性多層フィルムを得た。得られた熱収縮性多層フィルムは、総厚みが 4 0 μm であり、表面層 (5 . 7 μm) / 接着層 (0 . 7 μm) / 中間層 (2 7 . 2 μm) / 接着層 (0 . 7 μm) / 裏面層 (5 . 7 μm) の 5 層構造であった。

20

【 0 0 8 0 】

(実施例 7)

表裏層を構成する樹脂として、ポリエステル系樹脂 D 1 0 0 重量%を用いた。
中間層を構成する樹脂として、ポリスチレン系樹脂 G 8 0 重量%とポリエステル系樹脂 D 2 0 重量%とを含む混合樹脂を用いた。
これらの樹脂をバレル温度が 1 4 0 ~ 2 2 5 °C の押出機に投入し、2 4 0 °C の多層ダイスから 5 層構造のシート状に押出し、2 5 °C の引き取りロールにて冷却固化した。次いで、予熱ゾーン 1 0 6 °C、延伸ゾーン 8 7 ~ 9 0 °C、熱固定ゾーン 8 3 °C のテンター延伸機内で延伸倍率 6 . 1 倍にて延伸した後、巻き取り機で巻き取ることにより、主収縮方向と直交する方向が M D、主収縮方向が T D となる熱収縮性多層フィルムを得た。得られた熱収縮性多層フィルムは、総厚みが 4 0 μm であり、表面層 (4 . 4 μm) / 中間層 (3 1 . 2 μm) / 裏面層 (4 . 4 μm) の 3 層構造であった。

30

【 0 0 8 1 】

(比較例 1)

表裏層を構成する樹脂として、ポリエステル系樹脂 E 5 0 重量%とポリエステル系樹脂 F 5 0 重量%とを含む混合樹脂を用いた。
中間層を構成する樹脂として、ポリエステル系樹脂 E 5 0 重量%とポリエステル系樹脂 F 5 0 重量%とを含む混合樹脂を用いた。
これらの樹脂をバレル温度が 2 0 0 ~ 2 1 0 °C の押出機に投入し、2 4 0 °C の多層ダイスから 5 層構造のシート状に押出し、3 5 °C の引き取りロールにて冷却固化した。次いで、予熱ゾーン 8 8 °C、延伸ゾーン 8 5 ~ 8 6 °C、熱固定ゾーン 8 6 °C のテンター延伸機内で延伸倍率 6 . 5 倍にて延伸した後、巻き取り機で巻き取ることにより、主収縮方向と直交する方向が M D、主収縮方向が T D となる熱収縮性多層フィルムを得た。得られた熱収縮性多層フィルムは、総厚みが 4 0 μm であり、表面層 (6 . 6 μm) / 中間層 (2 6 . 8

40

50

μm)／裏面層(6.6 μm)の3層構造であった。

【0082】

(評価)

実施例及び比較例で得られた熱収縮性フィルムについて、以下の方法により評価を行った。結果を表1に示した。

【0083】

(1) 位相差(レタデーション)

実施例及び比較例で得られた熱収縮性フィルムを、主収縮方向(TD方向)35mm×主収縮方向と直交する方向(MD方向)35mmの大きさに切り出し、測定用サンプルとした。

測定用サンプルを、位相差測定装置(王子計測機器社製、KOBRA-WR)に、本測定装置にて定義されている角度0°となるように装置にセットし、入射角0°(フィルム面に垂直な方向)における波長590nmのリタデーションを測定した。

【0084】

(2) 熱収縮率

熱収縮性多層フィルムを主収縮方向(TD)100mm×主収縮方向と直行する方向(MD)100mmの大きさにカットし、70℃の温水に10秒間浸漬させた後、熱収縮性多層フィルムを取り出し、すぐに水道水に10秒間浸漬させた。この熱収縮性多層フィルムのTDの1辺の長さ(L)をそれぞれ測定して、下記式(1)に従いTD方向の熱収縮率を求めた。また、80℃の温水に10秒間浸漬させた後の熱収縮率を同様にして測定した。

熱収縮率(%) = { (100 - L) / 100 } × 100 (1)

【0085】

なお、熱収縮率は、サンプル数(n) = 3としてその平均値を用いた。100℃の温水についても同様に熱収縮率を測定した。

【0086】

(3) 欠点確認

幅20cm×長さ100mの熱収縮性多層フィルムを20cm×20cmの偏光フィルム2枚の間に挟み、白色LED光源上に設置し、下方から光源を当てた。

熱収縮フィルムの上側にある偏光フィルムを2枚の偏光フィルムの吸収軸が直交するように(クロスニコル条件)回転させる間に欠点が目視可能かを熱収縮性フィルム100m分に対して確認し、以下の基準で評価した。

○：欠点が目視可能であった。

×：干渉縞(虹色)が強く、偏光方向を変えても、欠点が目視できなかった。

【0087】

10

20

30

40

50

【表 1】

		実施例							比較例	
		1	2	3	4	5	6	7		
熱収縮性 多層フィルム	表裏層 (重量%)	ポリエステル系樹脂A	85	100	80	100	100	100	—	—
		ポリエステル系樹脂B	—	—	20	—	—	—	—	—
		ポリエステル系樹脂C	15	—	—	—	—	—	—	—
		ポリエステル系樹脂D	—	—	—	—	—	—	100	—
		ポリエステル系樹脂E	—	—	—	—	—	—	—	50
		ポリエステル系樹脂F	—	—	—	—	—	—	—	50
	中間層 (重量%)	厚さ(μm)	7	7	5.7	5.7	5.7	5.7	4.4	6.6
		ポリスチレン系樹脂A	50	30	—	30	25.5	30	—	—
		ポリスチレン系樹脂B	50	—	—	—	—	—	—	—
		ポリスチレン系樹脂C	—	70	—	70	59.5	—	—	—
		ポリスチレン系樹脂D	—	—	32	—	—	—	—	—
		ポリスチレン系樹脂E	—	—	68	—	—	—	—	—
		ポリスチレン系樹脂F	—	—	—	—	—	70	—	—
		ポリスチレン系樹脂G	—	—	—	—	—	—	80	—
		ポリエステル系樹脂A	—	—	—	—	15	—	—	—
		ポリエステル系樹脂D	—	—	—	—	—	—	20	—
		ポリエステル系樹脂E	—	—	—	—	—	—	—	50
	ポリエステル系樹脂F	—	—	—	—	—	—	—	50	
	接着層 (重量%)	厚さ(μm)	34	34	27.2	27.2	27.2	27.2	31.2	26.8
		ポリスチレン系樹脂D	31	35	—	70	70	40	—	—
		ポリエステル系樹脂A	59	—	—	—	—	—	—	—
		ポリエステル系樹脂C	10	—	—	—	—	—	—	—
		ポリエステル系エラストマーA	—	65	—	30	30	—	—	—
		ポリエステル系エラストマーB	—	—	100	—	—	60	—	—
	評価	厚さ(μm)	1	1	0.7	0.7	0.7	0.7	—	—
総厚さ(μm)		50	50	40	40	40	40	40	40	
熱収縮率 (%)		46	37	20	40	40	33	37	16	
80℃(10秒)		81	78	66	79	80	78	74	68	
位相差(レタデーション)		956	1100	846	982	879	782	854	3087	
欠点確認		○	○	○	○	○	○	○	×	

【産業上の利用可能性】

【0088】

本発明によれば、フィルム表面に存在するキズや異物等の欠点の検出が容易であり、印刷後のインキ抜け等の不良を防止することが可能な熱収縮性多層フィルムを提供することができる。

10

20

30

40

50

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開 2023-022133 (JP, A)
特開 2011-201133 (JP, A)
特開 2015-063023 (JP, A)
米国特許出願公開第 2009/0202851 (US, A1)
特開 2008-037093 (JP, A)
米国特許出願公開第 2008/0090036 (US, A1)
特開 2006-159906 (JP, A)
特開平 09-330029 (JP, A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
B32B 1/00-43/00
B29C 55/00-55/30
61/00-61/10
B65D 23/00-25/56
65/00-65/46
G09F 3/02-3/04