

(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
2014年9月18日(18.09.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/141820 A1

- (51) 国際特許分類:
B32B 27/32 (2006.01) *G09F 3/04* (2006.01)
B32B 27/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/053653
- (22) 国際出願日: 2014年2月17日(17.02.2014)
- (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 2013-049202 2013年3月12日(12.03.2013) JP
- (71) 出願人: ポリプラスチック株式会社 (POLY-PLASTICS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1088280 東京都港区港南二丁目18番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 別所 穰(BESSHO, Minoru); 〒4168533 静岡県富士市宮島973番地 ポリプラスチック株式会社内 Shizuoka (JP).
- (74) 代理人: 正林 真之, 外(SHOBAYASHI, Masayuki et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内1-7-12 サピアタワー 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, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, 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, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

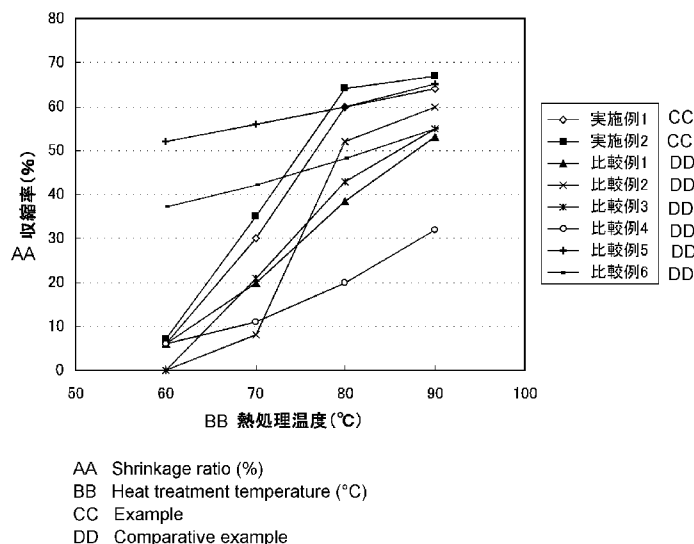
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: MULTILAYERED SHRINK FILM

(54) 発明の名称: 多層シュリンクフィルム



(57) Abstract: Provided is a multilayered shrink film excellent in both low-temperature shrinking properties and heat resistance. A multilayered shrink film comprising at least three layers including a surface layer, a middle layer, and a back layer, the surface layer and the back layer comprising a cyclic-olefin-based resin (A1) only, or a resin composition including the cyclic-olefin-based resin (A1) and a polyethylene-based resin (B1), the middle layer comprising a cyclic-olefin-based resin (A2) only, or a resin composition including the cyclic-olefin-based resin (A2) and a polyethylene-based resin (B2), and the difference (Tg1-Tg2) of the glass transition temperature (Tg1) of the cyclic-olefin-based resin (A1) and the glass transition temperature (Tg2) of the cyclic-olefin-based resin (A2) being greater than 0°C.

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2014/141820 A1



低温収縮性及び耐熱性のいずれにも優れた多層シュリンクフィルムを提供する。表面層／中間層／裏面層の少なくとも３層からなる多層シュリンクフィルムであって、前記表面層及び前記裏面層が、環状オレフィン系樹脂（Ａ１）単独、又は環状オレフィン系樹脂（Ａ１）とポリエチレン系樹脂（Ｂ１）とを含む樹脂組成物からなり、前記中間層が、環状オレフィン系樹脂（Ａ２）単独、又は環状オレフィン系樹脂（Ａ２）とポリエチレン系樹脂（Ｂ２）とを含む樹脂組成物からなり、環状オレフィン系樹脂（Ａ１）のガラス転移点 $T_g 1$ と環状オレフィン系樹脂（Ａ２）のガラス転移点 $T_g 2$ との差 $T_g 1 - T_g 2$ が 0°C 超である多層シュリンクフィルム。

明 細 書

発明の名称：多層シュリンクフィルム

技術分野

[0001] 本発明は、環状オレフィン系樹脂を用いたシュリンクフィルムに関する。

背景技術

[0002] 近年、シュリンクフィルムは、内容物の汚損防止、改ざん防止、陳列性の向上のための外装として、あるいは、輸送効率の向上や販売促進のための製品の集積包装向けや、包装物品の内容物の直接衝撃を避けるための包装、タイト包装、更にガラス瓶又はプラスチックボトルの保護と商品の表示を兼ねたラベル包装等に広く用いられる。

[0003] これらのうち、PETボトル用ラベルは、ボトルの保護、意匠性の向上、商品に関する各種表示等を目的に利用され、その利用が拡大している。この用途においては、PETボトルの多くは耐熱性が低いため、低温で収縮することが必要であり、また、各種のボトル形状に対応し、胴だけでなく首の部分まで密着した美しい仕上がりを得るために高い収縮率が好まれ、商品の外観を向上させるために透明、光沢に優れることが要求される。

[0004] 現在最も広く用いられているのは、好適な熱収縮特性を持ち外観に優れるポリスチレンやポリエチレンテレフタレート製のラベルである。

[0005] しかし、近年のリサイクルの促進により、これらのラベルにおける問題が顕在化してきた。即ち、PETボトルは分別回収され各種製品へのリサイクルが行われているが、ラベルは印刷等がされているため、ボトルとの分別が必要である。ラベルが混入すると再生時の品質低下を招くため、ラベルをボトルから剥がしてリサイクルすることが必要である。しかし、実際にはラベルをはがさぬまま回収されるケースは多数あり、現在はこれらを回収者がいちいちはがす必要がある。これは、ポリスチレンやポリエチレンテレフタレートはPETボトルとの比重差が小さいため浮遊分離が困難であることに起因する。比重分離は工業的に極めて容易であり、特にPETボトルは比重が

1. 3程度以上あるのに対し、1. 0以下の比重であれば水による比重分離が可能である。したがって、多層シュリンクフィルムに用いる材料の比重が1. 0以下であれば、たとえ混入しても極めて効率的に分別が可能であることから、回収時の負担を大幅に低減させることが可能である。

[0006] 上記のような課題を解決する手段として、環状オレフィン系樹脂を含むシュリンクフィルムが開示されている（特許文献1、特許文献2参照）。

[0007] しかし、上記特許文献1、2に記載のシュリンクフィルムでは、ラベル用熱収縮性フィルムに求められる種々の特性、特に重要視される特性である熱収縮率、ミシン目適性（縦方向の引裂伝播強度）、指紋付着部の熱収縮時の白化の防止、ヘイズ、光沢、腰、耐衝撃強度、収縮応力等を全て満足させるものではない。

[0008] そこで、これらの特性を改善した多層シュリンクフィルムが開示されている（特許文献3参照）。

先行技術文献

特許文献

[0009] 特許文献1：特開2001-162725号公報

特許文献2：特開2002-234115号公報

特許文献3：国際公開第2004/110750号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] ところで、多層シュリンクフィルムを低温（例えば、50℃以上80℃以下）で収縮させる場合であっても、多層シュリンクフィルムが耐熱性を有しないと、収縮のための熱処理温度にて多層シュリンクフィルム同士が接触したときに互いに付着しやすく、作業性、歩留まり等に悪影響を及ぼす恐れがある。よって、多層シュリンクフィルムには、低温収縮性だけでなく、耐熱性が求められている。

[0011] 本発明は上記のような課題を解決するためになされたものであり、その目

的は、低温収縮性及び耐熱性のいずれにも優れた多層シュリンクフィルムを提供することにある。

課題を解決するための手段

[0012] 本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究を重ねた。その結果、表面層／中間層／裏面層の少なくとも3層からなり、表面層及び裏面層に含まれる環状オレフィン系樹脂のガラス転移点が、中間層に含まれる環状オレフィン系樹脂のガラス転移点よりも高い多層シュリンクフィルムにより、上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。より具体的には本発明は以下のものを提供する。

[0013] (1) 表面層／中間層／裏面層の少なくとも3層からなる多層シュリンクフィルムであって、前記表面層及び前記裏面層が、環状オレフィン系樹脂(A1)単独、又は環状オレフィン系樹脂(A1)とポリエチレン系樹脂(B1)とを含む樹脂組成物からなり、前記中間層が、環状オレフィン系樹脂(A2)単独、又は環状オレフィン系樹脂(A2)とポリエチレン系樹脂(B2)とを含む樹脂組成物からなり、環状オレフィン系樹脂(A1)のガラス転移点 T_g1 と環状オレフィン系樹脂(A2)のガラス転移点 T_g2 との差 $T_g1 - T_g2$ が 0°C 超である多層シュリンクフィルム。

[0014] (2) 環状オレフィン系樹脂(A2)のガラス転移点 T_g2 が 5°C 以上 50°C 以下である(1)に記載の多層シュリンクフィルム。

[0015] (3) 前記中間層における環状オレフィン系樹脂(A2)の含有量が10質量%以上100質量%以下である(1)又は(2)に記載の多層シュリンクフィルム。

発明の効果

[0016] 本発明によれば、低温収縮性及び耐熱性のいずれにも優れた多層シュリンクフィルムを提供することができる。

図面の簡単な説明

[0017] [図1]多層シュリンクフィルムについて、熱処理温度と収縮率との関係を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0018] 以下、本発明の一実施形態について詳細に説明するが、本発明は、以下の実施形態に何ら限定されるものではなく、本発明の目的の範囲内において、適宜変更を加えて実施することができる。

[0019] 本発明に係る多層シュリンクフィルムは、表面層／中間層／裏面層の少なくとも3層からなり、表面層及び裏面層に含まれる環状オレフィン系樹脂（A1）のガラス転移点 T_g1 と中間層に含まれる環状オレフィン系樹脂（A2）のガラス転移点 T_g2 との差 $T_g1 - T_g2$ が 0°C 超であることを特徴とする。本発明に係る多層シュリンクフィルムは、このような構成をとることにより、中間層は低温でも非常に収縮しやすいのに加え、表面層及び裏面層は中間層と比較して耐熱性に優れる。その結果、本発明に係る多層シュリンクフィルムでは、低温収縮性と耐熱性とのバランスが良好となり、優れた低温収縮性と優れた耐熱性とを兼備する。

[0020] <表面層及び裏面層>

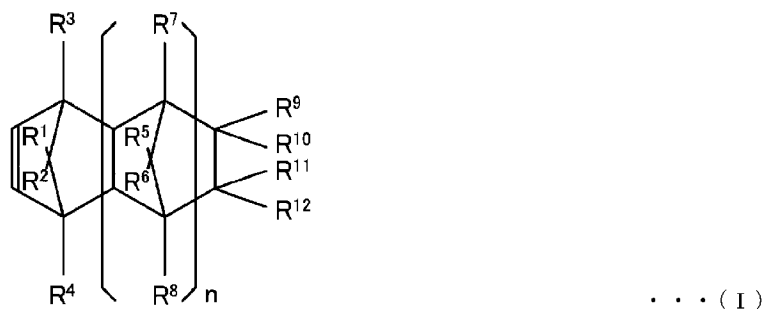
表面層及び裏面層は、環状オレフィン系樹脂（A1）単独、又は環状オレフィン系樹脂（A1）とポリエチレン系樹脂（B1）とを含む樹脂組成物からなる。

[0021] [環状オレフィン系樹脂（A1）]

表面層及び裏面層に用いられる環状オレフィン系樹脂（A1）は、環状オレフィンに由来する構造単位を主鎖に含む重合体又は共重合体であれば、特に限定されない。環状オレフィン系樹脂（A1）は、1種単独で使用しても2種以上を組み合わせ使用してもよい。環状オレフィン系樹脂（A1）としては、例えば、環状オレフィンの付加重合体又はその水素添加物、環状オレフィンと α -オレフィンとの付加共重合体又はその水素添加物等を挙げることができる。

[0022] 上記環状オレフィン、特に限定されず、例えば、下記一般式（I）で示される環状オレフィンが挙げられる。

[化1]



(式中、 $R^1 \sim R^{12}$ は、それぞれ同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、及び炭化水素基からなる群より選ばれるものであり、 R^9 と R^{10} 、 R^{11} と R^{12} は、一体化して2価の炭化水素基を形成してもよく、 R^9 又は R^{10} と、 R^{11} 又は R^{12} とは、互いに環を形成していてもよい。また、 n は、0又は正の整数を示し、 n が2以上の場合には、 $R^5 \sim R^8$ は、それぞれの繰り返し単位の中で、それぞれ同一でも異なってもよい。)

[0023] 一般式 (I) における $R^1 \sim R^{12}$ は、それぞれ同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、及び、炭化水素基からなる群より選ばれるものである。

[0024] $R^1 \sim R^8$ の具体例としては、水素原子；フッ素原子、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子；メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等のアルキル基等を挙げることができ、これらはそれぞれ異なってもよく、部分的に異なってもよく、また、全部が同一であってもよい。

[0025] また、 $R^9 \sim R^{12}$ の具体例としては、例えば、水素原子；フッ素原子、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子；メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、ヘキシル基、ステアリル基等のアルキル基；シクロヘキシル基等のシクロアルキル基；フェニル基、トリル基、エチルフェニル基、イソプロピルフェニル基、ナフチル基、アントリル基等の置換又は無置換の芳香族炭化水素基；ベンジル基、フェネチル基、その他アルキル基にアリール基が置換したアラルキル基等を挙げることができ、これらはそれぞれ異なってもよく、部分的に異なってもよく、また、全部が同一であってもよい。

[0026] R^9 と R^{10} 、又は R^{11} と R^{12} とが一体化して2価の炭化水素基を形成する場合の具体例としては、例えば、エチリデン基、プロピリデン基、イソプロピリデン基等のアルキリデン基等を挙げることができる。

[0027] R^9 又は R^{10} と、 R^{11} 又は R^{12} とが、互いに環を形成する場合には、形成される環は単環でも多環であってもよく、架橋を有する多環であってもよく、二重結合を有する環であってもよく、またこれらの環の組み合わせからなる環であってもよい。また、これらの環はメチル基等の置換基を有していてもよい。

[0028] 一般式(1)で示される環状オレフィンの具体例としては、特開2007-302722号公報に開示されたものを挙げることができる。

環状オレフィン、1種単独で使用しても2種以上を組み合わせで使用してもよい。

[0029] 上記 α -オレフィンは、特に限定されず、例えば、炭素数2以上20以下の α -オレフィンが挙げられ、具体的には、特開2007-302722号公報に開示されたものを挙げることができる。

α -オレフィンは、1種単独で使用しても2種以上を組み合わせで使用してもよい。

[0030] 環状オレフィン系樹脂(A1)は、本発明の目的を損なわない範囲で、必要に応じて、上記環状オレフィン及び上記 α -オレフィン以外の不飽和単量体に由来する構造単位を含有していてもよい。このような不飽和単量体は、特に限定されず、例えば、炭素-炭素二重結合を1分子内に2個以上含む炭化水素系単量体等を挙げることができる。このような炭化水素系単量体の具体例としては、特開2007-302722号公報に開示されたものを挙げることができる。

[0031] また、上記不飽和単量体としては、極性基を有する不飽和化合物も挙げられる。即ち、環状オレフィン系樹脂(A1)は、環状オレフィンに由来する構造単位を主鎖に含む上記重合体又は上記共重合体において、更に、極性基を有する不飽和化合物がグラフト及び／又は共重合したものであってもよい。

。極性基としては、例えば、カルボキシル基、酸無水物基、エポキシ基、アミド基、エステル基、ヒドロキシル基等を挙げることができ、極性基を有する不飽和化合物としては、（メタ）アクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸、グリシジル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリル酸アルキル（炭素数1以上10以下）エステル、マレイン酸アルキル（炭素数1以上10以下）エステル、（メタ）アクリルアミド、（メタ）アクリル酸-2-ヒドロキシエチル等を挙げることができる。

[0032] 環状オレフィン系樹脂（A1）のガラス転移点 T_g1 は、後述する環状オレフィン系樹脂（A2）のガラス転移点 T_g2 より高い限り、特に限定されないが、40℃以上であることが好ましく、50℃以上160℃以下であることがより好ましい。 T_g1 が40℃以上であると、多層シュリンクフィルムの耐熱性が良好となりやすい。また、 T_g1 が160℃以下であると、環状オレフィン系樹脂（A1）とポリエチレン系樹脂（B1）との間で加工温度が近くなるため好ましい。なお、本明細書において、ガラス転移点（ T_g ）としては、DSC法（JIS K 7121記載の方法）によって昇温速度10℃/分の条件で測定した値を採用する。環状オレフィン系樹脂が2種以上の成分樹脂を含む場合、環状オレフィン系樹脂の T_g は、各成分樹脂の加重平均として特定される。

[0033] 表面層及び裏面層における環状オレフィン系樹脂（A1）の含有量は、通常、0質量%超100質量%以下であり、好ましくは50質量%以上90質量%以下である。上記含有量が0質量%であると、表面層及び裏面層は、ポリエチレン系樹脂（B1）単独からなるものとなり得るが、このような表面層及び裏面層を有する多層シュリンクフィルムは、溶剤シール性が著しく低下しやすい。上記含有量が50質量%以上90質量%以下であると、多層シュリンクフィルムの低温収縮性と耐熱性とのバランスが良好となりやすい。また、上記含有量が50質量%以上90質量%以下であると、フィルム剛性が大きくなり、溶剤シール後の筒状フィルムの安定性（腰）が良好である。

[0034] [ポリエチレン系樹脂（B1）]

表面層及び裏面層に用いられるポリエチレン系樹脂（B 1）は、エチレンに由来する構造単位を主鎖に含む重合体又は共重合体であれば、特に限定されない。ポリエチレン系樹脂（B 1）は、1種単独で使用しても2種以上を組み合わせ使用してもよい。ポリエチレン系樹脂（B 1）としては、例えば、低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、直鎖状超低密度ポリエチレン、エチレンー酢酸ビニル共重合体、エチレンーアクリル酸エステル共重合体、エチレンーメタクリル酸エステル共重合体等が挙げられる。

[0035] 表面層及び裏面層におけるポリエチレン系樹脂（B 1）の含有量は、通常、0質量%以上100質量%未満であり、好ましくは10質量%以上50質量%以下である。上記含有量が100質量%であると、環状オレフィン系樹脂（A 1）について上述した通り、多層シュリンクフィルムの溶剤シール性の観点から好ましくない。上記含有量が10質量%以上50質量%以下であると、多層シュリンクフィルムは、耐皮脂性が優れたものとなりやすく、皮脂付着による白化が生じにくい。また、上記含有量が10質量%以上50質量%以下であると、熱処理温度を上昇させたときに、収縮率が急激に変化するのを抑制しやすい。

[0036] [その他の成分]

表面層及び裏面層には、環状オレフィン系樹脂（A 1）及びポリエチレン系樹脂（B 1）以外に、本発明の本質を損なわない範囲内で、帯電防止剤、アンチブロッキング剤、滑剤、紫外線防止剤、安定剤、着色剤、他の樹脂等の公知の成分を合目的的に添加してもよい。

[0037] [樹脂組成物の製造方法]

表面層及び裏面層の原料として、環状オレフィン系樹脂（A 1）とポリエチレン系樹脂（B 1）とを含む樹脂組成物を用いる場合、環状オレフィン系樹脂（A 1）とポリエチレン系樹脂（B 1）との混合方法は、特に限定されず、予め押出機等を用いてこれらの樹脂をプレコンパウンドしても、これらの樹脂をドライブレンドして、直接、延伸フィルム製造又はシート製造のための押出機等に投入してもよい。また、シクロヘキサン、デカリン等の溶媒

を用いて、環状オレフィン系樹脂（A 1）とポリエチレン系樹脂（B 1）とを溶液混合した後に溶媒を留去することも可能である。

[0038] [表面層及び裏面層における樹脂構成及び樹脂組成比]

表面層及び裏面層における樹脂構成、即ち、表面層及び裏面層における環状オレフィン系樹脂やポリエチレン系樹脂の種類は、表面層と裏面層との間で、同じであっても異なってもよい。また、表面層及び裏面層における樹脂組成比も、表面層と裏面層との間で、同じであっても異なってもよい。より好ましくは、表面層及び裏面層における樹脂構成及び樹脂組成比のおおのほは、表面層と裏面層との間で、同じである。

[0039] <中間層>

中間層は、環状オレフィン系樹脂（A 2）単独、又は環状オレフィン系樹脂（A 2）とポリエチレン系樹脂（B 2）とを含む樹脂組成物からなる。

[0040] [環状オレフィン系樹脂（A 2）]

中間層に用いられる環状オレフィン系樹脂（A 2）としては、ガラス転移点を除いて、環状オレフィン系樹脂（A 1）と同様のものを用いることができる。環状オレフィン系樹脂（A 2）は、1種単独で使用しても2種以上を組み合わせ使用してもよい。

[0041] 環状オレフィン系樹脂（A 2）のガラス転移点 $T_g 2$ は、環状オレフィン系樹脂（A 1）のガラス転移点 $T_g 1$ より低い限り、特に限定されないが、 5°C 以上 50°C 以下であることが好ましく、 10°C 以上 40°C 以下であることがより好ましい。 $T_g 2$ が 5°C 以上 50°C 以下であると、多層シュリンクフィルムは、 70°C 以上 80°C 以下という低い熱処理温度であっても高い収縮率を示す傾向にあり、低温収縮性に優れたものとなりやすい。

[0042] 中間層における環状オレフィン系樹脂（A 2）の含有量は、通常、0質量%超100質量%以下であり、好ましくは10質量%以上100質量%以下であり、より好ましくは30質量%以上100質量%以下である。上記含有量が0質量%であると、中間層には環状オレフィン系樹脂（A 2）が含まれず、このような中間層を有する多層シュリンクフィルムは、 70°C 以上 80

℃以下という熱処理温度における収縮率が低くなる傾向にあり、優れた低温収縮性を示しにくい。上記含有量が10質量%以上100質量%以下であると、多層シュリンクフィルムの低温収縮性が優れたものとなりやすい。

[0043] [ポリエチレン系樹脂 (B 2)]

中間層に用いられるポリエチレン系樹脂 (B 2) としては、ポリエチレン系樹脂 (B 1) と同様のものを用いることができる。ポリエチレン系樹脂 (B 2) は、1種単独で使用しても2種以上を組み合わせ使用してもよい。

[0044] 中間層におけるポリエチレン系樹脂 (B 2) の含有量は、通常、0質量%以上100質量%未満であり、好ましくは0質量%以上90質量%以下であり、より好ましくは0質量%以上70質量%以下である。上記含有量が100質量%であると、環状オレフィン系樹脂 (A 2) について上述した通り、多層シュリンクフィルムの低温収縮性の観点から好ましくない。上記含有量が0質量%以上90質量%以下であると、多層シュリンクフィルムは、低温収縮性を維持しつつ、収縮率が大きくなりすぎて縮まりすぎるのを抑制することができる。また、環状オレフィン系樹脂 (A 2) の使用量を減らすことができるので、省資源化やコストの点でも優れる。

[0045] [その他の成分]

中間層には、環状オレフィン系樹脂 (A 2) 及びポリエチレン系樹脂 (B 2) 以外に、本発明の本質を損なわない範囲内で、表面層及び裏面層について上述したのと同様のその他の成分を合目的的に添加してもよい。

[0046] [樹脂組成物の製造方法]

中間層の原料として、環状オレフィン系樹脂 (A 2) とポリエチレン系樹脂 (B 2) とを含む樹脂組成物を用いる場合、環状オレフィン系樹脂 (A 2) とポリエチレン系樹脂 (B 2) との混合方法としては、表面層及び裏面層について上述したのと同様の混合方法を用いることができる。

[0047] <その他の層>

本発明に係る多層シュリンクフィルムは、表面層、中間層、及び裏面層の三層からなるものであってもよいし、その他の層が更に積層されたものであ

ってもよい。その他の層は、どのように積層されていてもよい。その他の層が更に積層された多層シュリンクフィルムとしては、表面層と中間層との間に更に一以上の層が設けられたもの、中間層と裏面層との間に更に一以上の層が設けられたもの、表面層上に更に一以上の層が設けられたもの、裏面層上に更に一以上の層が設けられたもの等が挙げられる。その他の層としては、例えば、耐熱性、耐ブロッキング性、及び／又は滑性を付与するために、表面層又は裏面層上に更に設けられるオーバーコート層等が挙げられる。

[0048] <多層シュリンクフィルムの製造方法>

本発明に係る多層シュリンクフィルムは公知の方法によって製造することができる。例えば、国際公開第2004/110750号に記載の方法と同様にして製造することができる。

[0049] 本発明に係る多層シュリンクフィルムを製造するための好ましい押出温度範囲は170℃以上280℃以下であり、より好ましくは、180℃以上240℃以下である。

[0050] <多層シュリンクフィルム>

本発明に係る多層シュリンクフィルムにおいて、表面層及び裏面層に含まれる環状オレフィン系樹脂(A1)のガラス転移点 T_g1 と中間層に含まれる環状オレフィン系樹脂(A2)のガラス転移点 T_g2 との差 $T_g1 - T_g2$ は、通常、0℃超であり、好ましくは10℃以上40℃以下であり、より好ましくは20℃以上30℃以下である。上記の差 $T_g1 - T_g2$ が0℃であると、多層シュリンクフィルムの低温収縮性と耐熱性とのバランスが崩れやすい。また、 $T_g1 - T_g2$ が40℃以下であると、 T_g の差が大きくなりすぎず、延伸倍率と収縮率とのバランスが崩れにくい。

[0051] 表面層、中間層、及び裏面層の厚さの比は、好ましくは表面層／中間層／裏面層＝1／2／1～1／10／1（ただし、1／2／1及び1／10／1を含む。）、より好ましくは表面層／中間層／裏面層＝1／3／1～1／7／1（ただし、1／3／1及び1／7／1を含む。）、更により好ましくは、表面層／中間層／裏面層＝1／4／1～1／6／1（ただし、1／4／1

及び1／6／1を含む。)である。多層シュリンクフィルム全体の厚さは、30 μ m以上70 μ m以下が好ましい。

[0052] 本発明に係る多層シュリンクフィルムは、低温収縮性に優れる。例えば、70℃における収縮率が30%以上、80℃における収縮率が45%以上という高い値を示す。一方、本発明に係る多層シュリンクフィルムは、例えば、70℃以上80℃以下の熱処理温度における耐熱性に優れるため、このような熱処理温度においても表面が粘着しにくく、PETボトル等の容器の収縮ラベルとして使用する場合、装着ライン上で容器同士がブロッキングする現象が発生しにくい。よって、本発明に係る多層シュリンクフィルムは、互いに付着してしまうのを効果的に抑制しつつ、例えば、70℃以上80℃以下という低い熱処理温度で、耐熱性の低い容器等を包装するのに好適に用いることができる。

[0053] 本発明に係る多層シュリンクフィルムは、様々な用途に用いることができ、そのような用途としては、例えば、飲料用シュリンクスリーブ、飲食品用シュリンクフィルム、集積包装用シュリンクフィルム等が挙げられる。

実施例

[0054] 以下、実施例及び比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、実施例において、「%」は質量%を意味する。

[0055] <原料>

COCTg65：環状オレフィン系樹脂(Tg=65℃)、商品名「TOPAS 9506F-500」、TOPAS ADVANCED POLYMERS社製

COCTg33：環状オレフィン系樹脂(Tg=33℃)、商品名「TOPAS 9903D-10」、TOPAS ADVANCED POLYMERS社製

PE：ポリエチレン、商品名「ELITE 5400G」、Dow Chemical社製

[0056] <多層シュリンクフィルムの製造>

表1の「中間層」の列に示す割合で原料をドライブレンドして、多層シュリンクフィルム成形設備の中間層押出機（40mmφ単軸）に投入した。一方、表1の「表面層」又は「裏面層」の列に示す割合で原料をドライブレンドして、上記多層シュリンクフィルム成形設備の外層押出設備（40mmφ単軸）に投入した。その後、シリンダ温度210℃でマルチマニホールド型3層Tダイ（ダイ温度210℃）から熔融シートを押し出し、エアギャップ100mm、引き取り速度8.5m/分で、最終的なフィルムにおいて、全体の厚さが200μm、各層の厚さの比が表面層/中間層/裏面層=1/5/1になるよう各押出機のスクリー回転数を調整して多層シートを25℃のチルドロール上に引き取り、冷却固化させて、原反フィルムを得た。

[0057] 得られた原反フィルム（200μm）を、二軸延伸機（岩本製作所社製）を用いて延伸温度85℃、延伸速度50mm/秒の条件で、MD方向（フィルムの流れ方向）には1倍のまま、TD方向（フィルムの幅方向）に4倍延伸して、多層シュリンクフィルムを得た。

[0058] <多層シュリンクフィルムの評価>

[収縮率の評価]

多層シュリンクフィルムからMD方向×TD方向=10mm×100mmのサンプルを切り取り、このサンプルを60℃の熱水に10秒間浸漬させた後、取り出してすぐに冷水（約25℃）にて冷却し、熱処理後のTD方向の長さL（mm）を測定した。そして、 $100-L$ の値を算出し、 $(100-L)/100 \times 100$ の値を60℃におけるTD方向の収縮率（%）とした。同様の評価を70℃、80℃、又は90℃の熱水を用いて行い、各温度におけるTD方向の収縮率を求めた。結果を表1及び図1に示す。

[0059] また、70℃における収縮性を下記の基準で評価した。結果を表1に示す。

○：収縮率が30%以上であり、収縮性が良好である。

×：収縮率が30%未満であり、収縮性が不良である。

更に、80℃における収縮性を下記の基準で評価した。結果を表1に示す。

○：収縮率が45%以上であり、収縮性が良好である。

×：収縮率が45%未満であり、収縮性が不良である。

[0060] [耐熱性の評価]

2枚の多層シュリンクフィルムを密着させ、90℃の熱風にて10秒間処理した後、取り出してすぐに空冷した。その後、2枚の多層シュリンクフィルムを互いに剥離させようとしたときに、これらの多層シュリンクフィルム同士が付着しているか否かを判定し、耐熱性を下記の基準で評価した。結果を表1に示す。

○：2枚の多層シュリンクフィルム同士が付着しておらず、耐熱性が良好である。

×：2枚の多層シュリンクフィルム同士が付着しており、耐熱性が不良である。

[0061] [溶剤シール性の評価]

2枚の多層シュリンクフィルムのTD方向の端部同士を重ね合わせ、シクロヘキサンで溶剤シールした。重ね合わせ部分の幅は10mmであった。シール後のフィルムからMD方向の幅が15mmの短冊状サンプルを切り出した。この短冊状サンプルの両端を引張試験機でTD方向に引張速度300mm/分で引っ張る180度剥離試験を行って、シール強度を測定し、溶剤シール性を下記の基準で評価した。なお、下記の基準において、相対シール強度は、実施例1における相対シール強度の測定値を1としたときの相対値である。結果を表1に示す。

○：相対シール強度が0.7以上であり、溶剤シール性が良好である。

×：相対シール強度が0.7未満であり、溶剤シール性が不良である。

[0062]

[表1]

	多層シュリンクフィルム			収縮率(%)				70℃での 収縮性	80℃での 収縮性	耐熱性	溶剤シール性
	表面層 7 μm	中間層 35 μm	裏面層 7 μm	熱処理温度							
				60℃	70℃	80℃	90℃				
実施例 1	COCTg65(60%)+PE(40%)	COCTg33(50%)+PE(50%)	COCTg65(60%)+PE(40%)	6	30	60	64	○	○	○	○
実施例 2	COCTg65(60%)+PE(40%)	COCTg33(100%)	COCTg65(60%)+PE(40%)	7	35	64	67	○	○	○	○
比較例 1	COCTg65(60%)+PE(40%)	PE(100%)	COCTg65(60%)+PE(40%)	6	20	39	53	×	×	○	○
比較例 2	COCTg65(60%)+PE(40%)	COCTg65(60%)+PE(40%)	COCTg65(60%)+PE(40%)	0	8	52	60	×	○	○	○
比較例 3	COCTg65(80%)+PE(20%)	PE(100%)	COCTg65(80%)+PE(20%)	0	21	43	55	×	×	○	○
比較例 4	PE(100%)	PE(100%)	PE(100%)	6	11	20	32	×	×	○	×
比較例 5	COCTg33(50%)+PE(50%)	COCTg33(50%)+PE(50%)	COCTg33(50%)+PE(50%)	52	56	60	65	○	○	×	○
比較例 6	PE(100%)	COCTg33(50%)+PE(50%)	PE(100%)	37	42	48	55	○	○	○	×

[0063] 表1及び図1から明らかなように、比較例1、3、及び4の多層シュリンクフィルムは、中間層が環状オレフィン系樹脂（A2）を含まず、70℃及

び80℃における収縮性が不良であった。

比較例2の多層シュリンクフィルムは、中間層が環状オレフィン系樹脂（A2）を含むものの、表面層及び裏面層に含まれる環状オレフィン系樹脂（A1）のガラス転移点 T_g1 と環状オレフィン系樹脂（A2）のガラス転移点 T_g2 との差 $T_g1 - T_g2$ が0℃であり、70℃における収縮性が不良であった。

比較例5の多層シュリンクフィルムは、 $T_g1 - T_g2$ が0℃であり、更に、環状オレフィン系樹脂（A1）のガラス転移点 T_g1 が33℃であり、耐熱性が不良であった。

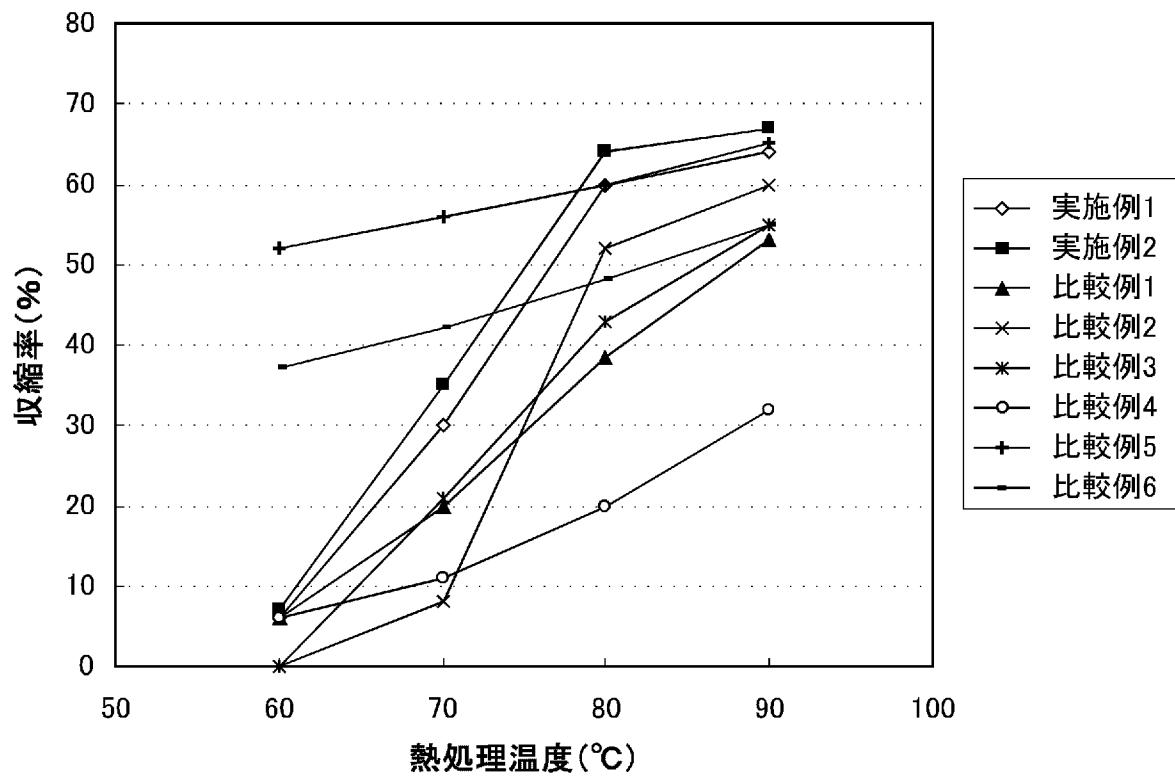
比較例4及び6の多層シュリンクフィルムは、表面層及び裏面層がポリエチレン系樹脂（B1）であるポリエチレンのみからなり、溶剤シール性が不良であった。

[0064] 一方、実施例1及び2の多層シュリンクフィルムは、 $T_g1 - T_g2$ が32℃であり、表面層及び裏面層が環状オレフィン系樹脂（A1）（ $T_g1 = 65℃$ ）を含み、70℃及び80℃における収縮性、耐熱性、及び溶剤シール性のいずれにも優れていた。

請求の範囲

- [請求項1] 表面層／中間層／裏面層の少なくとも3層からなる多層シュリンクフィルムであって、
- 前記表面層及び前記裏面層が、環状オレフィン系樹脂（A1）単独、又は環状オレフィン系樹脂（A1）とポリエチレン系樹脂（B1）とを含む樹脂組成物からなり、
- 前記中間層が、環状オレフィン系樹脂（A2）単独、又は環状オレフィン系樹脂（A2）とポリエチレン系樹脂（B2）とを含む樹脂組成物からなり、
- 環状オレフィン系樹脂（A1）のガラス転移点 T_g1 と環状オレフィン系樹脂（A2）のガラス転移点 T_g2 との差 $T_g1 - T_g2$ が 0°C 超である多層シュリンクフィルム。
- [請求項2] 環状オレフィン系樹脂（A2）のガラス転移点 T_g2 が 5°C 以上 50°C 以下である請求項1に記載の多層シュリンクフィルム。
- [請求項3] 前記中間層における環状オレフィン系樹脂（A2）の含有量が10質量％以上100質量％以下である請求項1又は2に記載の多層シュリンクフィルム。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/053653

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B32B27/32(2006.01)i, B32B27/00(2006.01)i, G09F3/04(2006.01)n

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, C08J5/18, B29C55/00-55/30, B29C61/00-61/10, 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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2005-288729 A (Mitsubishi Plastics, Inc.), 20 October 2005 (20.10.2005), claims; paragraphs [0029], [0083], [0090] & US 2007/0212539 A1 & EP 1733874 A1 & WO 2005/095106 A1	1-3
A	JP 2004-170468 A (Fuji Seal, Inc.), 17 June 2004 (17.06.2004), claims; paragraph [0065] (Family: none)	1-3

☐ 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
14 April, 2014 (14.04.14)

Date of mailing of the international search report
22 April, 2014 (22.04.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B32B27/32(2006.01)i, B32B27/00(2006.01)i, G09F3/04(2006.01)n

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（I P C））

Int.Cl. B32B1/00-43/00, C08J5/18, B29C55/00-55/30, B29C61/00-61/10, 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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2005-288729 A（三菱樹脂株式会社）2005. 10. 20, 【特許請求の範囲】, 【0029】, 【0083】, 【0090】 & US 2007/0212539 A1 & EP 1733874 A1 & WO 2005/095106 A1	1-3
A	JP 2004-170468 A（株式会社フジシール）2004. 06. 17, 【特許請求の範囲】, 【0065】（ファミリーなし）	1-3

☐ 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

1 4 . 0 4 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

2 2 . 0 4 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
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）

深谷 陽子

4 S

4 5 1 6

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 4