



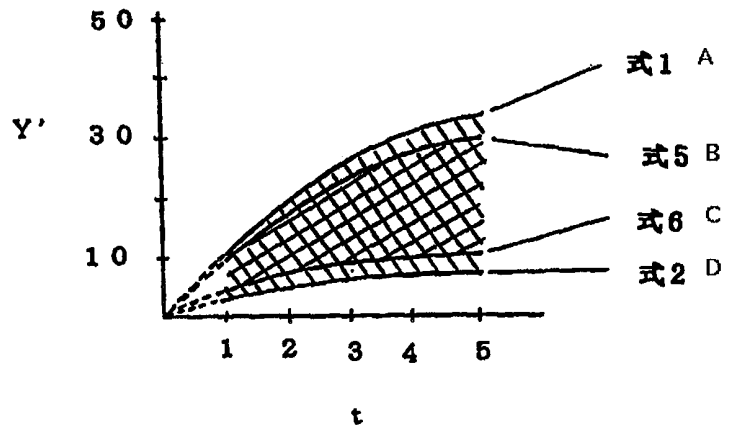
<p>(51) 国際特許分類6 B29C 61/06, C08J 5/18, B32B 7/02, 27/30 // B29K 67:00, 105:02, B29L 7:00, 9:00</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO99/29490</p> <p>(43) 国際公開日 1999年6月17日(17.06.99)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP98/04872</p> <p>(22) 国際出願日 1998年10月28日(28.10.98)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平9/352206 1997年12月5日(05.12.97) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) グンゼ株式会社(GUNZE LIMITED)[JP/JP] 〒623-0011 京都府綾部市青野町膳所1番地 Kyoto, (JP)</p> <p>(72) 発明者; および</p> <p>(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 奥田智久(OKUDA, Tomohisa)[JP/JP] 和田房三(WADA, Fusazo)[JP/JP] 田中裕之(TANAKA, Hiroyuki)[JP/JP] 栗生裕樹(KURIU, Hiroki)[JP/JP] 〒524-8501 滋賀県守山市森川原町163番地 グンゼ株式会社 プラスチック事業部内 Shiga, (JP)</p> <p>(74) 代理人 弁理士 三枝英二, 外(SAEGUSA, Eiji et al.) 〒541-0045 大阪府大阪市中央区道修町1-7-1 北浜TNKビル Osaka, (JP)</p>	<p>(81) 指定国 JP, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>	

(54)Title: **LOW TEMPERATURE HEAT SHRINKABLE FILM FOR LABELS**

(54)発明の名称 ラベル用低温熱収縮性フィルム

(57) Abstract

A low temperature heat shrinkable film for labels, including at least one layer of a thermoplastic resin, wherein an inclination (Y') in a correlative diagram showing the relation between a heat shrinkage factor (Y) in one direction at 80 °C and heat shrinkage time (t) ($1 \leq t \leq 5$) is in the ranges shown by the equations (1, 2) with the heat shrinkage factor (Y) in the ranges shown by the equations (3, 4). $Y' = -1.05t^2 + 12.05t$ (Equation 1); $Y' = -0.30t^2 + 2.90t$ (Equation 2); $Y = -1.05t^2 + 12.05t + 40$ (Equation 3); $Y = -0.30t^2 + 2.90t + 9$ (Equation 4).



- A ... EQUATION 1
- B ... EQUATION 5
- C ... EQUATION 6
- D ... EQUATION 2

(57)要約

本発明は、80℃における1方向の熱収縮率Yと熱収縮時間t (1 ≤ t ≤ 5)との関係を示す相関図において、その傾きY'が、式1と式2とで示される傾きの範囲内にあり、且つ、その熱収縮率Yが式3と式4とで示される熱収縮率の範囲内にある、少なくとも1層の熱可塑性樹脂を含むラベル用低温熱収縮性フィルムに関する。

$$Y' = -1.05 t^2 + 12.05 t \quad (式1)$$

$$Y' = -0.30 t^2 + 2.90 t \quad (式2)$$

$$Y = -1.05 t^2 + 12.05 t + 40 \quad (式3)$$

$$Y = -0.30 t^2 + 2.90 t + 9 \quad (式4)。$$

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE アラブ首長国連邦	ES スペイン	LI リヒテンシュタイン	SG シンガポール
AL アルバニア	FI フィンランド	LK スリ・ランカ	SI スロヴェニア
AM アルメニア	FR フランス	LR リベリア	SK スロヴァキア
AT オーストリア	GA ガボン	LS レソト	SL シェラ・レオネ
AU オーストラリア	GB 英国	LT リトアニア	SN セネガル
AZ アゼルバイジャン	GD グレナダ	LU ルクセンブルグ	SZ スワジランド
BA ボスニア・ヘルツェゴビナ	GE グルジア	LV ラトヴィア	TD チャード
BB バルバドス	GH ガーナ	MC モナコ	TG トーゴ
BE ベルギー	GM ガンビア	MD モルドヴァ	TJ タジキスタン
BF ブルキナ・ファソ	GN ギニア	MG マダガスカル	TM トルクメニスタン
BG ブルガリア	GW ギニア・ビサオ	MK マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TR トルコ
BJ ベナン	GR ギリシャ	共和国	TT トリニダード・トバゴ
BR ブラジル	HR クロアチア	ML マリ	UA ウクライナ
BY ベラルーシ	HU ハンガリー	MN モンゴル	UG ウガンダ
CA カナダ	ID インドネシア	MR モーリタニア	US 米国
CF 中央アフリカ	IE アイルランド	MW マラウイ	UZ ウズベキスタン
CG コンゴ	IL イスラエル	MX メキシコ	VN ヴィエトナム
CH スイス	IN インド	NE ニジェール	YU ユーゴスラビア
CI コートジボアール	IS アイスランド	NL オランダ	ZA 南アフリカ共和国
CM カメルーン	IT イタリア	NO ノールウェー	ZW ジンバブエ
CN 中国	JP 日本	NZ ニュー・ジーランド	
CU キューバ	KE ケニア	PL ポーランド	
CY キプロス	KG キルギスタン	PT ポルトガル	
CZ チェッコ	KP 北朝鮮	RO ルーマニア	
DE ドイツ	KR 韓国	RU ロシア	
DK デンマーク	KZ カザフスタン	SD スーダン	
EE エストニア	LC セントルシア	SE スウェーデン	

- 1 -

明細書

ラベル用低温熱収縮性フィルム

技術分野

本発明は、低温領域で優れた熱収縮特性を有し、さらには紫外線吸収性能にも優れるラベル用熱収縮性フィルムに関する。

背景技術

プラスチック容器等各種容器には、商品名や使用上の注意等の情報を伝えるためと意匠性を持たせるために、内面に印刷を施した熱収縮性フィルム（ラベル）を装着することが一般に行われている（特開平9-114380号公報、特開平9-272182号公報参照）。

しかしながら近年、リサイクルや廃棄物焼却時の公害への対策上、プラスチック容器が耐熱性の無いもしくは薄膜の容器への移行が著しく進んできている。一方、内容物の充填方法として無菌（アセプティック）充填方式が急増してきている。この無菌充填での熱収縮性フィルム（ラベル）装着において、プラスチック容器が前記したように耐熱性が無いもしくは薄膜である場合、従来使用されていた85～90℃前後の湿熱温度で熱収縮性フィルム（ラベル）を収縮させると容器が著しく変形するという問題が発生する。また、商品によっては、その品質保持のためにできるだけ温度をかけたくないという要望の商品もある。

そこで低温領域（70～84℃）で適正な収縮特性を有するラベル用熱収縮性フィルムが強く要望されていた。

また、紫外線により劣化、変質、変色が起きる商品（例えば、医薬品、食品、清酒等飲料、化粧品）を保護するため、紫外線吸収性能（紫外線カット性能）を併せもつラベル用低温熱収縮性フィルムが強く要望されていた。

本発明は、低温領域（70～84℃）で適正な収縮特性を有するラベル用低温熱収縮性フィルムを提供することを目的とする。

また、本発明は、特定の樹脂系からなるラベル用低温熱収縮性フィルムを提供することを目的とする。

さらに、本発明は、紫外線吸収性能に優れたラベル用低温熱収縮性フィルムを提供することを目的とする。

図面の簡単な説明

図1は、入れ目線の付いた容器にラベルを装着した状態を示す簡略図である。なお、図1において、1は容器、2は入れ目線、3は熱収縮前のラベル、4は熱収縮後のラベル、5はフィルムの主延伸方向である。

図2は、式1と式2、及び式5と式6から導かれる傾き Y' を示す図である。式1と式2で囲まれる範囲が本発明の傾き Y' の範囲であり、式5と式6で囲まれる範囲がさらに好ましい範囲である。

図3は、式3と式4、及び式7と式8から導かれる熱収縮率 Y を示す図である。式3と式4で囲まれる範囲が本発明の熱収縮率 Y の範囲であり、式7と式8で囲まれる範囲が本発明の熱収縮率 Y のさらに好ましい範囲である。

図4は、式1、式2、式9、式10、式11及び式12から導かれた傾き Y' を示す相関図である。

図5は、式3、式4、式9、式10、式11及び式12の熱収縮率 Y を示す相関図である。

図6は、実施例1で得たフィルムの紫外線（一部可視光を含む）透過率の、分光光度計による測定結果のチャートである。

図7は、紫外線吸収剤を添加しなかった以外、実施例1と同様にして得たフィルムの紫外線透過率の測定結果のチャートである。

発明の開示

この課題を解決するため本発明者らは研究を重ねた結果、熱収縮性フィルムを、 80°C における一方向（延伸方向）の熱収縮率 Y と熱収縮時間 t (sec) ($1 \leq t \leq 5$) との関係を示す相関図において、その傾き Y' が、式1と式2とで示される傾きの範囲内（以下、Aの範囲内と呼ぶ）にあり、且つ、その熱収縮率 Y が式3と式4とで示される熱収縮率の範囲内（以下、Bの範囲内と呼ぶ）にある、少なくとも1層の熱可塑性樹脂からなる熱収縮性フィルムとすることにより解決することを見出した。

$$Y' = -1.05 t^2 + 12.05 t \quad (\text{式1})$$

$$Y' = -0.30 t^2 + 2.90 t \quad (\text{式2})$$

$$Y = -1.05 t^2 + 12.05 t + 40 \quad (\text{式3})$$

$$Y = -0.30t^2 + 2.90t + 9 \quad (\text{式4})$$

本発明は、80℃におけるの熱収縮率Yと熱収縮時間t ($1 \leq t \leq 5$) との関係を示す相関図において、その傾きY' が、Aの範囲内にあり (図2参照)、且つ、その熱収縮率YがBの範囲内にある (図3参照)、少なくとも1層の熱可塑性樹脂からなるラベル用低温熱収縮性フィルムに関する。

また、本発明は、熱可塑性ポリエステル系樹脂を含むフィルムに関する。

また、本発明は、ポリスチレン樹脂、耐衝撃性ポリスチレン樹脂、及びグラフトタイプ耐衝撃性ポリスチレン樹脂からなる群から選ばれる少なくとも1種の樹脂からなる中間層 (B) と、スチレン-ブタジエンブロックコポリマーを主成分とする樹脂系からなる内外層 (A) (C) とが、(A) / (B) / (C) の順に積層されたフィルムに関する。

また、本発明は、前記の内外層 (A)、(C) が、ブタジエン含有量10~40重量%のスチレン-ブタジエンブロックコポリマー100重量部に、ポリスチレン樹脂を2~100重量部混合した樹脂を含むフィルムに関する。

また、本発明は、前記中間層 (B) に紫外線吸収剤をさらに含むフィルムに関する。

さらに、本発明は、250~380nmの波長領域における光線透過率の最大値が25%以下、好ましくは20%以下、より好ましくは15%以下であるフィルムに関する。

本発明のラベル用熱収縮性フィルムは、低温領域 (70~84℃) でのラベルの熱収縮装着に適した容器に好ましく適用される。このような容器としては、プラスチック容器が耐熱性の無いもしくは薄膜の容器 (例えばポリスチレン容器、ポリエチレン容器、アセプティック用PET容器等が挙げられる) などの85℃以上では変形する容器、或いは、品質保持の観点から低温領域 (70~84℃) でラベルを熱収縮装着するのが好ましい内容物を充填した容器が挙げられる。

筒状の熱収縮性フィルム (ラベル) を容器に被せ熱収縮させるとき、収縮時間に対する収縮率 (即ち収縮速度) が仕上がり状態に大きく影響を及ぼす。さらに、耐熱性の無いもしくは薄膜のプ

ラスチック容器の場合には、低温、短時間収縮が必要不可欠条件となる。従って、

温度と時間と収縮率との兼ね合いによっては、その仕上がり状態において、収縮不十分、アバタ、シワ、フィルムの折れ込みや、容器の変形等の不具合が発生する。熱収縮性フィルムを前記したフィルムとすることにより、このような不具合が発生せず、タイトに容器に収縮装着することができる。

熱収縮率 Y と熱収縮時間 t ($1 \leq t \leq 5$) との関係を示す相関図 (図2、3) において、その傾き Y' が式1で示される傾きより大きいか、または熱収縮率 Y が式3で示される範囲より大きいと、フィルムの熱収縮が急激すぎるため、収縮ムラ、アバタ、フィルムの折れ込み等の不具合が発生しやすくなる。一方、傾き Y' が式2で示される傾きより小さいか、または熱収縮率 Y が式4で示される範囲より小さいと、収縮不十分であったり、フィルムにシワが入ったりして、良好な仕上がりとはならない。

良好な仕上がりとなる傾き Y' の上限は図2の式1、好ましくは式5で示される傾きであり、その下限は、式2、好ましくは式6で示される傾きである。

そしてそのときの熱収縮率 Y の上限は、図3の式3、好ましくは式7で示されるものであり、その下限は、式4、好ましくは式8で示されるものである。

$$Y' = -1.05t^2 + 12.05t \quad (\text{式1})$$

$$Y' = -1.00t^2 + 11.00t \quad (\text{式5})$$

$$Y' = -0.30t^2 + 2.90t \quad (\text{式2})$$

$$Y' = -0.50t^2 + 4.50t \quad (\text{式6})$$

$$Y = -1.05t^2 + 12.05t + 40 \quad (\text{式3})$$

$$Y = -1.00t^2 + 11.00t + 37 \quad (\text{式7})$$

$$Y = -0.30t^2 + 2.90t + 9 \quad (\text{式4})$$

$$Y = -0.50t^2 + 4.50t + 9 \quad (\text{式8})$$

本発明のラベル用低温熱収縮性フィルムは、熱可塑性樹脂、特にポリスチレン一型樹脂から製造できる。好ましいフィルムとして、ポリスチレン樹脂、耐衝撃性ポリスチレン樹脂、及びグラフトタイプ耐衝撃性ポリスチレン樹脂からなる群から選ばれる少なくとも1種の樹脂を含む中間層 (B) と、スチレン-ブタジエンブロックコポリマーを主成分とする樹脂系を含む内外層 (A)、(C) とが、(A) / (B) / (C) の順に積層されたフィルムが例示できる。

本発明でいうポリスチレン型樹脂とは、スチレンや α -メチルスチレン、 p -メチルスチレン等のスチレン誘導体からなる単独重合体、共重合体はもとより、スチレンやスチレン誘導体と共重合可能な単量体、例えばアクリル酸、メタクリル酸、それらの金属塩（例えばNa, K, Li, Mg, Ca, Zn, Fe等の金属塩）、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル等の脂肪族不飽和カルボン酸やその誘導体との共重合体を含む。

また、グラフトタイプ耐衝撃性ポリスチレン樹脂とは、前記したスチレン系樹脂からなる連続相に、前記したスチレン系樹脂を内部に包含し且つ前記したスチレン系樹脂がポリブタジエン等ゴム成分にグラフトしたゴム状重合体からなる粒子が分散する構造を基本としたスチレン系樹脂をいう。

また、耐衝撃性ポリスチレン樹脂とは、ポリスチレンと、例えばポリブタジエンやポリイソプレン等の合成ゴムとの混合物、または、ポリブタジエン、ポリイソプレン等の合成ゴムにスチレンをグラフト重合させた重合体をいう。

該フィルムの積層方法はドライラミ、押出しラミ等公知のいかなる方法でもよいが、共押出法が簡便で好ましい。共押出しにより積層する場合、Tダイスを用いたフラット状フィルムでもよいし、環状ダイスを用いたチューブ状フィルムを切り開いてフラット状フィルムにしたものであってもよい。

なお、内外層（A）（C）、中間層（B）には特性を損なわない範囲で、例えばポリエチレン（エチレンを主成分とするプロピレン、ブテン-1、酢酸ビニル等とのコポリマーも含む）、ポリプロピレン（プロピレンを主成分とするエチレン、ブテン-1等とのコポリマーも含む）等のポリオレフィン系樹脂、熱可塑性エラストマー（例えばポリスチレンブロックとポリブタジエンブロックからなるブロック共重合エラストマー）、ゴム類、炭化水素樹脂等その他の樹脂を添加してもよい。また、各層には各種添加剤、例えば充填剤、熱安定剤、酸化防止剤、帯電防止剤、滑剤、核剤、難燃剤、着色剤等を添加してもよい。

本発明で用いる熱可塑性樹脂としては、ポリエステル系樹脂、ポリスチレン樹脂、耐衝撃性ポリスチレン樹脂、グラフトタイプ耐衝撃性ポリスチレン樹脂などのポリスチレン型樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン、ポリ塩化ビニル系樹脂などが挙げられる。

内外層 (A) (C) には印刷性向上等のため、表面処理を施してもよい。表面処理処理方法としては公知のいかなるものでもよいが、コロナ放電処理、プラズマ処理、火炎処理が簡便で好ましい。

中間層 (B) の厚みは、全体の厚みの 5~95%、好ましくは 40~95%、さらに好ましくは 65~85% である。

内層 (A) と外層 (C) の成分組成は、同一であっても異なってもよい。層構成は (A) / (B) / (C) 以外に、例えば、(A) / (B) / (A) / (B) / (C) 等のようにさらに層の数を増やしたものでもよい。また、内外層 (A) (C) の少なくとも 1 層の外側または内側に、ポリエチレン (エチレン-酢酸ビニル等のコポリマーも含む)、ポリプロピレン (プロピレン-ブテン-1 コポリマー等のコポリマーも含む) 等のポリオレフィン系樹脂層やポリエステル系樹脂等その他の樹脂層を、必要なら接着剤層を介して、積層してもよい。

内外層 (A) (C) はさらに好ましくは、MI (メルトインデックス) が 0.5~10、ブタジエン含有量が 10~40 重量% (好ましくは 20~30 重量%、さらに好ましくは 23~27 重量%) のスチレン-ブタジエンブロックコポリマーと、前記したポリスチレン樹脂との混合樹脂系からなる層を挙げることができる。

本発明でいうスチレン-ブタジエンブロックコポリマーとはスチレンブロックとブタジエンブロックとからなるコポリマーをいい、例えば S-B-S や (S-B)_n-S (S はスチレンブロック、B はブタジエンブロック、n は 2 以上の整数を表す) が例示できる。さらには二重結合残基の一部を水添したものも例示できる。

ブロックコポリマーとポリスチレン樹脂の混合比は、ブロックコポリマー 100 重量部に対しポリスチレンが 2~100 重量部、好ましくは 7~50 重量部、さらに好ましくは 12~25 重量部である。

内層 (A) と外層 (C) とは、MI、ブタジエン含有量、ポリスチレンの混合量、あるいは層厚みに相違があってもよいが、フィルムのカール等の点からは、両者が同一である方がより望ましい。

なお、前記したスチレン-ブタジエンブロックコポリマーに他の成分を含めた

3元、4元コポリマーも本発明の中に入る。他の成分としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、それらの金属塩（例えば、Na, K, Li, Mg, Ca, Zn, Fe等の金属塩）、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル等の脂肪族カルボン酸やその誘導体が例示できる。3元、4元コポリマーにおけるブタジエン含有量やポリスチレン樹脂の混合量は前記したスチレン-ブタジエンブロックコポリマーの場合と同じであることが望ましい。

前記した(A) / (B) / (C)積層フィルムは、熱収縮させたい方向に（必要であればそれと直交する方向にも）延伸することにより熱収縮性フィルムとなる。

なお、本明細書において、熱収縮率Yの収縮する方向（一方向）とは、一軸延伸した場合には延伸方向を意味し、同時または逐次2軸延伸した場合には、延伸倍率の高い方向を意味する。

本発明の積層フィルムの製造方法の1例を具体的に説明する。3台の押出し機を用いて内層(A)、中間層(B)、外層(C)となる各樹脂を熔融し、1つのTダイス内で融着積層してTダイスから押出し、引き取りロールで引き取り、縦方向にニップロールによるロール延伸をし、横方向にテンター延伸をし、アニールし、冷却して、巻き取り機にて巻き取ることにより、熱収縮性フィルムが得られる。（場合によっては縦方向延伸と横方向延伸のうち、一方だけの延伸でもよい。）

本発明の熱収縮性フィルムの厚みは10~150 μ m、通常20~70 μ mである。

熱収縮率（熱収縮速度）は、フィルムを構成する樹脂の内容、フィルムの厚み、押出し温度、ドロ-比、引き取り温度、延伸倍率、延伸速度、延伸時の温度、アニール条件、及び冷却条件が相互に密接に関係しあう。本発明の、80 $^{\circ}$ Cにおける1方向の熱収縮率Yと熱収縮時間t（ $1 \leq t \leq 5$ ）との関係を示す相関図において、その傾きY'がAの範囲内にあり、且つ、その熱収縮率YがBの範囲内にある低温熱収縮性フィルムを得るためには、これらの条件を適正なものに選定すればよい。適正な条件としては、例えば後記する実施例1が挙げられる。

なお、前記した(A) / (B) / (C)構成からなるフィルムは、主として内

外層 (A) (C) が低温領域 (70~84℃) での適正な収縮特性付与と耐衝撃性向上に寄与し、中間層 (B) が腰の向上と自然収縮率の低減 (自然収縮率 2%以下) に寄与する。

本発明のフィルムの自然収縮率は、好ましくは 2%以下、より好ましくは 1.5%以下である。

なお、前記した (B) 層にスチレン-ブタジエンブロックコポリマーを添加したり、(A) / (B) / (C) 構成を (B) / (A) / (B) 構成に変更することも可能である。

フィルムに紫外線吸収性能を付与するためには、紫外線吸収剤を添加すればよい。紫外線吸収剤としては特には制限はなく、公知のものが使用できる。例えば、2, 2-ヒドロキシ-5-メチルフェニルベンゾトリアゾール、2, 2-ヒドロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルフェニル-5-クロロベンゾトリアゾール、2, 2-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-ブチルフェニル-5-クロロベンゾトリアゾール等のベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、2-ヒドロキシ-4-メチルベンゾフェノン等のベンゾフェノン系紫外線吸収剤、2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル-3, 5-ジ-ブチル-4-ヒドロキシベンゾエート等のヒドロキシベンゾエート系紫外線吸収剤、さらには、酸化チタン等の無機微粒子が例示できる。これらは 1 種又は 2 種以上を併用してもよいことは勿論である。好ましくは、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤がより効果的である。

フィルムに要求される紫外線吸収性能は商品 (流通期間も含む) によって多少は異なるが、一般には、250~380 nm の波長領域における光線透過率の最大値が 25%以下、好ましくは 15%以下である。この性能を確保すべく前記した紫外線吸収剤を添加すればよく、通常、フィルム 100 重量部に対して 0.05~2 重量部の添加量で達成できる。

紫外線吸収剤は内外層 (A)、(C)、中間層 (B) の少なくとも 1 層に添加すればよいが、中間層 (B) のみに添加するのがより好ましい。何故ならば、中間層 (B) のみに添加すると、内外層 (A) と (C) とが遮断層となってフィルムの押出し時や延伸時に紫外線吸収剤が揮散するのが防がれ、従って紫外線吸収剤の添加量が少なくても十分な性能を付与することができるからである。

かくして得た低温熱収縮性フィルムの内面に印刷を施し、印刷面が内面になるようにセンターシールして筒状にし、必要な長さにカットして、ラベルとなる。そしてこのラベルを耐熱性の無いもしくは薄膜のプラスチック容器に被せ、低温で熱収縮させることにより、所期の目的を達成するのである。

なお、紫外線吸収性能が付与されたラベルにおいては、口部、底部の必要最小限部を除き容器のほぼ全面を覆うラベルとすることにより、性能を最大限に発揮することができる。

本発明のラベル用低温熱収縮性フィルムは、1層のポリスチレン型樹脂からも製造できる。ポリスチレン型樹脂としては、特に限定するものではないが、より好ましくは前記した(A)、(B)、(C)層の樹脂が挙げられる。

80°Cにおける1方向の熱収縮率Yと熱収縮時間t ($1 \leq t \leq 5$) との関係を示す相関図において、その傾きY' がAの範囲内にあり、且つ、その熱収縮率YがBの範囲内にある低温熱収縮性フィルムを得るためには、樹脂の内容、フィルムの厚み、押出し温度、ドロー比、引き取り温度、予熱条件、延伸倍率、延伸速度、延伸時の温度、アニール条件、及び冷却条件を適正なものに選定すればよい。

フィルムに紫外線吸収性能を付与するためには、前記したような紫外線吸収剤を必要量添加すればよい。

本発明のラベル用低温熱収縮性フィルムは、熱可塑性ポリエステル系樹脂からも製造できる。熱可塑性ポリエステル系樹脂としては、好ましくは共重合ポリエステル樹脂を主成分とするものである。共重合ポリエステル樹脂を構成する酸成分としては公知のものでよく、例えば、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸等のナフタレンジカルボン酸類、4, 4'-ジカルボン酸ジフェニール等のジカルボキシビフェニール類、5-t-ブチルイソフタル酸等の置換フタル酸類、2, 2, 6, 6-テトラメチルビフェニール-4, 4'-ジカルボン酸等の置換ジカルボキシビフェニール類、1, 1, 3-トリメチル-3-フェニルインデン-4, 5-ジカルボン酸及びその置換体、1, 2-ジフェノキシエタン-4, 4'-ジカルボン酸及びその置換体等の芳香族ジカルボン酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバチン酸、ピメル酸、スペリン酸、ウンデカン酸、ドデカンジカルボン酸、

ブラシリン酸、テトラデカンジカルボン酸、タブシン酸、ノナデカンジカルボン酸、ドコリンジカルボン酸等の脂肪族ジカルボン酸及びその置換体、4, 4'-ジカルボキシシクロヘキサン等の脂環族ジカルボン酸及びその置換体等が挙げられる。そしてジオール成分としては公知のものでよく、例えば、エチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 10-デカンジオール、ネオペンチルグリコール、2-メチル-2-エチル-1, 3-プロパンジオール、2-ジエチル-1, 3-プロパンジオール、2-エチル-2-n-ブチル-1, 3-プロパンジオール等の脂肪族ジオール類、1, 3-シクロヘキサンジメタノール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール等の脂環族ジオール類、2, 2-ビス(4'-β-ヒドロキシエトキシフェニル)プロパン、ビス(4'-β-ヒドロキシエトキシフェニル)スルホン等のビスフェノール系化合物のエチレンオキサイド付加物、キシリレングリコール等の芳香族系のジオール類、あるいはジエチレングリコール等が挙げられる。

共重合ポリエステル樹脂は1種類でもよいし、2種類以上の混合物としてもよい。また、少量のポリエチレンテレフタレート樹脂やポリブチレンテレフタレート樹脂等を混合してもよい。

80℃における1方向の熱収縮率Yと熱収縮時間t ($1 \leq t \leq 5$) との関係を示す相関図において、その傾きY' がAの範囲内にあり、且つ、その熱収縮率YがBの範囲内にある低温熱収縮性フィルムを得るためには、樹脂の内容、フィルムの厚み、押出し温度、ドロー比、引き取り温度、予熱条件、延伸倍率、延伸速度、延伸時の温度、アニール条件、及び冷却条件を適正なものに選定すればよい。適正な条件としては、例えば後記する実施例3が挙げられる。

熱可塑性ポリエステル系樹脂からなる本発明の熱収縮性フィルムは、低温領域(70~84℃)で適正な収縮特性を有するラベルが得られるだけでなく、その樹脂の特性から、耐衝撃性に優れ、腰もあり、自然収縮率が2%以下と小さいフィルムである。

フィルムに紫外線吸収性能を付与するためには、前記したような紫外線吸収剤を必要量添加すればよい。

本発明のラベル用低温熱収縮性フィルムは、ポリ塩化ビニル系樹脂からも製造できる。ポリ塩化ビニル系樹脂としては特に限定するものではないが、より好ましくは、重合度750～800のホモのポリ塩化ビニル樹脂100重量部に、可塑剤（例えばジオクチルアジペート）6～6.5重量部、強化剤（ABS樹脂）9～10重量部、及び少量の安定剤を配合したものからなる組成物が挙げられる。

80℃における1方向の熱収縮率Yと熱収縮時間t（ $1 \leq t \leq 5$ ）との関係を示す相関図において、その傾きY'がAの範囲内にあり、且つ、その熱収縮率YがBの範囲内にある低温熱収縮性フィルムを得るためには、樹脂組成の内容、フィルムの厚み、押出し温度、ドロー比、引き取り温度、予熱温度、延伸倍率、延伸速度、延伸時の温度、アニール条件、及び冷却条件を適正なものにすればよい。

フィルムに紫外線吸収性能を付与するためには、前記したような紫外線吸収剤を必要量添加すればよい。

なお、本発明の熱収縮率Yと熱収縮時間tとの関係を示す相関図において、熱収縮時間tを5以下としたのは、5秒以下でラベル収縮仕上がり性が決まってしまうからである。従って、容器の変形が許容できる範囲内であれば、実際に収縮トンネルを通過させる際の収縮時間は、5秒を超えてもよいのはいうまでもない。同様に、容器によっては84℃を超える温度で熱収縮させることも可能である。

本発明のフィルムの熱収縮条件としては、好ましくは70～84℃程度で4～5秒程度である。また、熱収縮率としては、15～75%程度、好ましくは20～65%程度である。

発明を実施するための最良の形態

次に、本発明の代表的な実施例を挙げて説明する。

本発明において使用した80℃における1方向の熱収縮率Yと熱収縮時間t（ $1 \leq t \leq 5$ ）との関係を示す相関図の導き方、物性値の測定方法、及び評価方法は次の通りである。

80℃における1方向の熱収縮率Yと熱収縮時間t（ $1 \leq t \leq 5$ ）との関係を示す相関図の導き方は以下の方法による。

即ち、熱収縮性フィルムから縦×横100mm×100mm角のサンプル30枚を切り取る。

そしてこのサンプルの1枚を80°Cの温水浴に1秒間浸漬させ、すぐに冷水にて冷却した後、縦方向もしくは横方向（プラスチック容器に装着するときに、容器の円周方向に相当する方向。以下、この方向を主延伸方向と呼ぶ）の長さL

(mm)を測定する。そして $100-L$ を熱収縮率とする。同様のことを残りの9枚のサンプルで繰り返し、計10枚の熱収縮率の平均値を $t=1$ のときの熱収縮率 Y とする。以下同様にして、 $t=3$ 秒、5秒のときの熱収縮率 Y を求める。

次いで、式 $Y = at^2 + bt + c$ に、 $t=1$ のときの Y の値、 $t=3$ のときの Y の値、及び $t=5$ のときの Y の値を放り込むことにより a 、 b 、 c の値が求まり、関係式が導かれる。

そして $1 \leq t \leq 5$ の範囲で、縦軸に $Y - c$ （即ち Y' ）をとり、横軸に t をとってこの関係式を図示することにより、傾き Y' と t との相関図が得られる。また、縦軸に Y をとり、横軸に t を取るにより、熱収縮率 Y と t との相関図が得られる。

本発明に係わる、式1と式2、及び式5と式6から導かれる傾き Y' の範囲を図2に示す。また、式1と式2の相関図を図4に示す。

また、本発明に係わる、式3と式4、及び式7と式8から導かれる熱収縮率 Y の範囲を図3に示す。また、式3と式4の相関図を図5に示す。

フィルムの自然収縮率は、40°Cで7日間フィルムを自然放置したときの、主延伸方向の収縮率を自然収縮率とした。

250~380nmの波長領域における光線透過率の最大値は、分光光度計として日立製作所製U-3410 spectro photometerを用いて求めた。

ラベル収縮仕上がり性は、熱収縮後のラベルの状態を観察して、異常なくきれいに仕上がったものは○、そうでないものは×とした。

入れ目位置変化量は、アセプティック用丸形状（ストレート）PETボトルの熱収縮後の底からの入れ目線の高さから熱収縮工程前の入れ目線の高さを引いた数値（単位：mm）を入れ目位置変化量とした。数値が大きいほど、熱によるPETボトルの変形が大きい。

（実施例1）

内外層（A）（C）となる（S-B）₂-S構造のブタジエン含有量25重量%

のスチレン-ブタジエンブロックコポリマー100重量部にスチレン単独重合体を18重量部混合した樹脂系を、2台の押出し機を用いて熔融し、さらにもう1台の押出し機を用いて、中間層(B)となるグラフトタイプ耐衝撃性ポリスチレン樹脂(旭化成工業株式会社製 旭化成ポリスチレンSS-700)100重量部にエラストマー樹脂(旭化成工業株式会社製 タフブレン126)を8重量部、2,2-ヒドロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルフェニル-5-クロロベンゾトリアゾールを0.3重量部混合した樹脂系を熔融し、195℃の1つのTダイス内で(A)/(B)/(C)の順になるように融着積層してTダイスから押し出し、25℃の引き取りロールを用いてドロー比118%で引き取り、温度85℃、延伸速度365%/分で縦方向に1.4倍ロール延伸し、115℃で6秒間予熱した後、第1ゾーン温度105℃、第2ゾーン温度93℃、延伸速度5330%/分で横方向に5倍テンター延伸し、テンター出口近傍で、温度98℃、時間2.5秒かけて幅方向に1%弛緩させながらアニールし、75℃の熱風で1次冷却し、30℃の冷却ロールで2次冷却して熱収縮性フィルムを得た。

このフィルムの厚みは、内外層(A)(C)が共に9ミクロン、中間層(B)が42ミクロン、全体の厚みは60ミクロンであった。

このフィルムの自然収縮率は1%であった。また、250~380nmの波長領域における光線透過率の最大値は12%であった。分光光度計による測定結果を図6、図7に示す(但し、図6は実施例1で得たフィルムの測定結果であり、図7は参考例として挙げたもので、紫外線吸収剤を使用しなかった以外実施例1と同様にして得たフィルムの測定結果である)。また、熱収縮率Yと熱収縮時間tとの関係式は下記式9であった。式9の相関図を図5に、傾きY'の相関図を図4に示す。図4、図5から、式9は本発明のAの範囲内にあり、且つ、Bの範囲内にあることが判る。

$$Y' = -0.750t^2 + 9.00t + 21.750 \quad (\text{式9})$$

次いで、この熱収縮性フィルムの(A)面に、グラビア印刷機を用いて5色のグラビア印刷を施した。

次いで、有機溶剤を用いて、(A)面が内側になり、且つフィルムの横方向が容器の円周方向に相当するようにセンターシールして内径71mmの筒状とし、

この筒状フィルムを長さが64mmになるようにカットしてラベルを得た。

(実施例2)

入れ目線の付いたアセプティック用丸形状(ストレート)PETボトル(入れ目線は底から172.8mmの位置、胴体部は外径62.8mm長さ170mm)に、入れ目線の位置まで水を充填し、密栓をし、次いで実施例1で得たラベルを被せ、湿熱方式の収縮トンネル(長さ3m、蒸気圧0.3kg/cm²)を用いて80℃×5秒間で熱収縮させた。

ラベル収縮仕上がり性と入れ目位置変化量を表1に示す。

(比較例1)

内外層(A)(C)となる樹脂系を、(S-B)₂-S構造のブタジエン含有量20%のスチレン-ブタジエンブロックコポリマー100重量部にポリスチレン樹脂を50重量部混合した樹脂系とし、中間層(B)となる樹脂系をグラフトタイプ耐衝撃性ポリスチレン樹脂(旭化成工業株式会社製 旭化成ポリスチレンSS-700)100重量部にポリスチレン樹脂を10重量部混合した樹脂系とし、実施例1で使用したフィルム製造装置を用いて、185℃のTダイスから押出し、65℃の引き取りロールを用いてドロー比130%で引き取り、120℃で6秒間予熱した後、第1ゾーン温度110℃、第2ゾーン温度100℃、延伸速度4500%/分で横方向に6倍テンター延伸し、テンター出口近傍で、温度105℃、時間3秒かけて幅方向に3%弛緩させながらアニールし、85℃の熱風で1次冷却し、35℃の冷却ロールで2次冷却して熱収縮性フィルムを得た。

このフィルムの厚みは、内外層(A)(B)が共に7ミクロン、中間層(C)が46ミクロン、全体の厚みは60ミクロンであった。

このフィルムの熱収縮率Yと熱収縮時間tとの関係式は下記式10であった。式10の相関図を図5に、傾きY'の相関図を図4に示す。図5から、式10はBの範囲からはずれていることが判る。

$$Y' = -0.250t^2 + 3.50t + 4.750 \quad (\text{式10})$$

次いで、実施例1と同様にして印刷、センターシールして、実施例1と同寸のラベルを得た。次いで、実施例2と同様にして、80℃×5秒間で熱収縮させた。

ラベル収縮仕上がり性と入れ目位置変化量を表1に示す。表1から、ラベル収

縮仕上がり性が悪いことが判る。これは、式10がBの範囲からはずれているためである。

(比較例2)

このラベルを用いて、88℃×5秒間で熱収縮させた結果を表1に示す。表1から、ラベル収縮仕上がり性はよくなったが、入れ目位置変化量が大きくなったことが判る。これは、収縮温度が高温のためPETボトルが変形したためである。

(比較例3)

内外層となる樹脂系を実施例1で使用したスチレン-ブタジエンブロックコポリマー100重量部にスチレン単独重合体を10重量部混合した樹脂系とし、中間層(B)となる樹脂系を耐衝撃性ポリスチレン樹脂とし、実施例1で使用したフィルム製造装置を用いて、195℃のTダイスから押出し、35℃の引き取りロールを用いてドロー比105%で引き取って、シートを得た。このシートを卓上延伸機を用いて、温度90℃、延伸速度5300%で、縦方向に6倍延伸して熱収縮性フィルムを得た。

このフィルムの厚みは、内外層(A)(C)が共に3ミクロン、中間層(B)が44ミクロン、全体の厚みが50ミクロンであった。

このフィルムの熱収縮率Yと熱収縮時間tとの関係式は下記式11であった。式11の相関図を図5に、傾きY'の相関図を図4に示す。図4、図5から、式11はA、Bの範囲からはずれていることが判る。

$$Y' = -1.125t^2 + 14.50t + 33.625 \quad (\text{式11})$$

次いで、フィルムの縦方向が円周方向となるようにセンターシールして、実施例1と同寸のラベルを得た。次いで、実施例2と同様にして、80℃×5秒間で熱収縮させた。

ラベル収縮仕上がり性と入れ目位置変化量を表1に示す。表1から、ラベル収縮仕上がり性が悪いことが判る。これは、式11がA、Bの範囲からはずれているためである。

(実施例3)

ジカルボン酸成分がテレフタル酸(77モル%)とイソフタル酸(13モル%)とアジピン酸(10モル%)であり、ジオール成分がエチレングリコール(94

モル%)とネオペンチルグリコール(6モル%)である共重合ポリエステル樹脂100重量部に、ジカルボン酸成分がテレフタル酸であり、ジオール成分がブタンジオールであるポリエステル樹脂30重量部と、ジカルボン酸成分がテレフタル酸であり、ジオール成分がエチレングリコール(70モル%)と1,4-シクロヘキサンジメタノール(30モル%)である共重合ポリエステル樹脂50重量部と、ポリエチレンテレフタレート樹脂20重量部とを混合した樹脂系を、押出し機を用いて熔融し、270℃のTダイスから押出し、引き取りロールを出た後のシートの複屈折率が1.65以下となるように20℃の引き取りロールを用いて引き取り、温度90℃、延伸速度12000%/分で縦方向に1.3倍ロール延伸し、85℃で5秒間予熱した後、第1ゾーン温度95℃、第2ゾーン温度90℃、延伸速度5000%/分で横方向に5倍テンター延伸し、テンター出口近傍で温度80~60℃まで5秒かけて幅方向に1.5%弛緩させながらアニールし、25℃の冷却ロールで冷却して厚み50ミクロンの熱収縮性フィルムを得た。

このフィルムの自然収縮率は1%であった。また、熱収縮率Yと熱収縮時間tとの関係式は下記式12であった。式12の相関図を図5に、傾きY'の相関図を図4に示す。図4、図5から、式12は本発明のAの範囲内にあり、且つ、Bの範囲内にあることが判る。

$$Y' = -0.625t^2 + 6.50t + 17.125 \quad (\text{式12})$$

次いで、実施例1と同様に印刷、センターシールして、実施例1と同寸のラベルを得た。このラベルを用いて、実施例2と同様にして、80℃×5秒間で熱収縮させた。

ラベル収縮仕上がり性と入れ目位置変化量を表1に示す。

表 1

	ラベル収縮仕上がり性	入れ目位置変化量 (mm)
実施例2	○	< 0.1
比較例1	×(収縮不十分、しわ発生)	—
比較例2	○	2.5
比較例3	×(アバタ、折れ込み発生)	—
実施例3	○	< 0.1

本発明は、以上説明したような形態で実施され、以下に記載されるような効果を奏す。

少なくとも1層の熱可塑性樹脂からなるラベル用熱収縮性フィルムを、80℃における1方向の熱収縮率 Y と熱収縮時間 t ($1 \leq t \leq 5$)との関係を示す相関図において、その傾き Y' が、式1と式2とで示される範囲内にあり、且つ、その熱収縮率 Y が式3と式4とで示される熱収縮率の範囲内にあるフィルムとすることにより、低温領域(70~84℃)で適正な収縮特性を有し、商品の品質保持にも優れたラベルを得ることができる。

ラベル用熱収縮性フィルムを、ポリスチレン樹脂、耐衝撃性ポリスチレン樹脂、グラフトタイプ耐衝撃性ポリスチレン樹脂からなる群から選ばれる少なくとも1種の樹脂を含む中間層(B)と、特定の組成比を持つスチレン-ブタジエンブロックコポリマーとポリスチレン樹脂との特定の混合樹脂系からなる内外層(A)(C)とが、(A)/(B)/(C)の順に積層されたフィルムからなるものとする事により、低温領域(70~84℃)で適正な収縮特性を有するラベルが得られるだけでなく、耐衝撃性に優れ、腰もあり、自然収縮率が小さいという特性をも有するフィルムとなる。

また、ラベル用熱収縮性フィルムを、熱可塑性ポリエステル系樹脂からなるものとする事により、低温領域(70~84℃)で適正な収縮特性を有するラベルが得られるだけでなく、耐衝撃性に優れ、腰もあり、自然収縮率が小さいという特性をも有するフィルムとなる。

フィルムに紫外線吸収剤を添加して、250~380nmの波長領域における光線透過率の最大値を25%以下とすることにより、紫外線により劣化、変質、変色等が起きる商品の保護が図られる。

ポリスチレン系多層フィルムにおいて、中間層(B)のみに紫外線吸収剤を添加することにより、紫外線吸収剤の添加量が少なくても十分な性能を付与することができる。

請求の範囲

1. 80℃における1方向の熱収縮率Yと熱収縮時間t ($1 \leq t \leq 5$) との関係を示す相関図において、その傾きY' が、式1と式2とで示される傾きの範囲内にあり、且つ、その熱収縮率Yが式3と式4とで示される熱収縮率の範囲内にある、少なくとも1層の熱可塑性樹脂を含むラベル用低温熱収縮性フィルム。

$$Y' = -1.05t^2 + 12.05t \quad (\text{式1})$$

$$Y' = -0.30t^2 + 2.90t \quad (\text{式2})$$

$$Y = -1.05t^2 + 12.05t + 40 \quad (\text{式3})$$

$$Y = -0.30t^2 + 2.90t + 9 \quad (\text{式4})$$

2. 前記フィルムが熱可塑性ポリエステル系樹脂を含む請求項1に記載のラベル用低温熱収縮性フィルム。

3. 前記フィルムが、ポリスチレン樹脂、耐衝撃性ポリスチレン樹脂、及びグラフトタイプ耐衝撃性ポリスチレン樹脂からなる群から選ばれる少なくとも1種の樹脂を含む中間層(B)と、スチレン-ブタジエンブロックコポリマーを主成分とする樹脂系からなる内外層(A)、(C)とを、(A)/(B)/(C)の順に積層したフィルムである請求項1に記載のラベル用低温熱収縮性フィルム。

4. 内外層(A)、(C)が、ブタジエン含有量10~40重量%のスチレン-ブタジエンブロックコポリマー100重量部に、ポリスチレン樹脂を2~100重量部混合した樹脂系を含む請求項3に記載のラベル用低温熱収縮性フィルム。

5. 前記中間層(B)に紫外線吸収剤をさらに含む請求項3又は4に記載のラベル用低温熱収縮性フィルム。

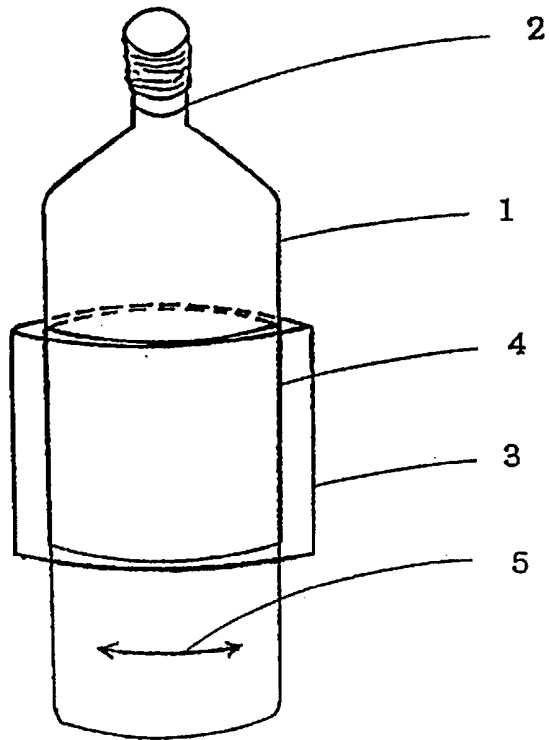
6. 250~380nmの波長領域における光線透過率の最大値が25%以下である請求項1~5のいずれかに記載のラベル用低温熱収縮性フィルム。

7. 請求項1~6のいずれかに記載のフィルムを、低温領域(70~84℃)でのラベルの熱収縮装着に適した容器に適用する工程、低温領域(70~84℃)で熱収縮する工程を含む熱収縮性フィルムの装填方法。

8. 請求項1~6のいずれかに記載のフィルムを容器に熱収縮装着した包装体。

1 / 5

Fig. 1



2 / 5

Fig. 2

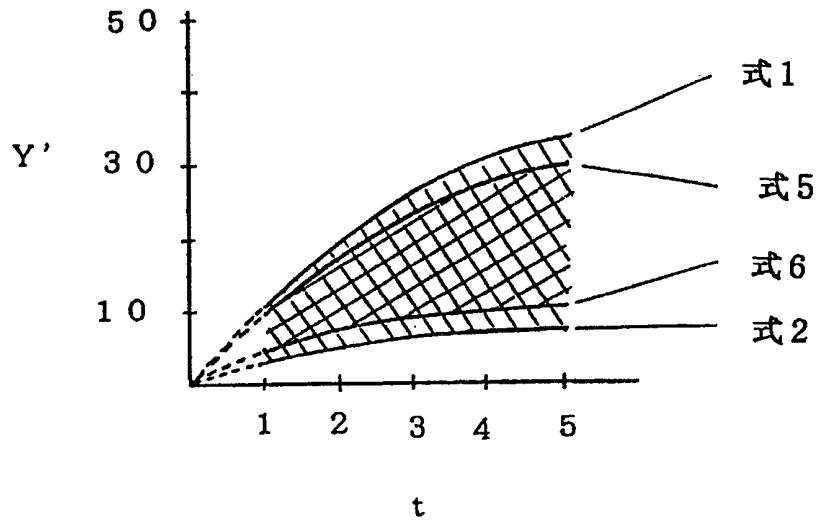
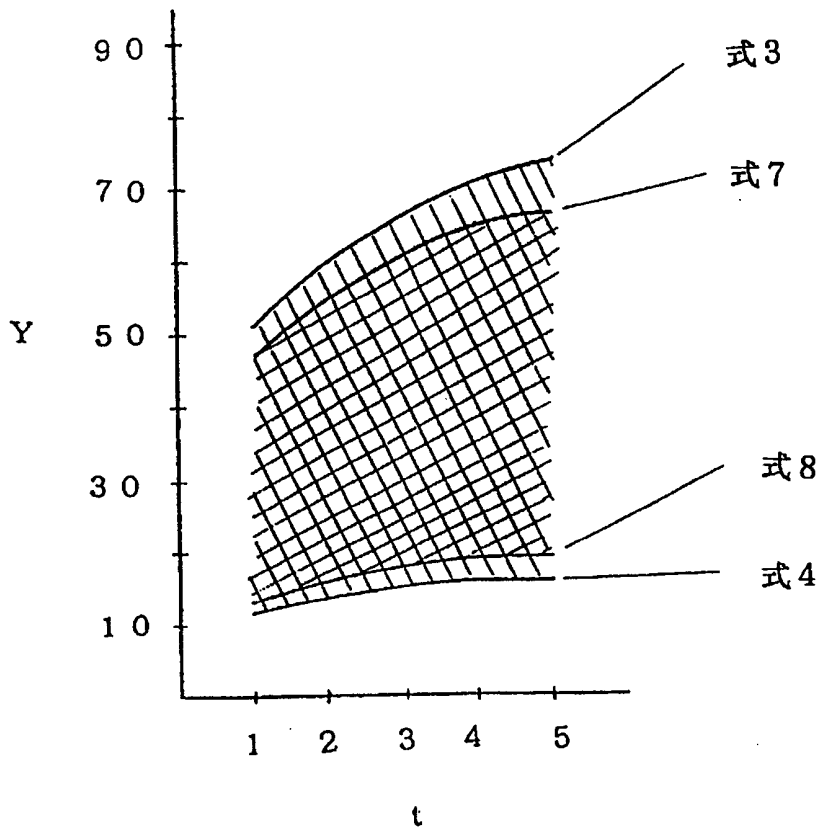


Fig. 3



3 / 5

Fig. 4

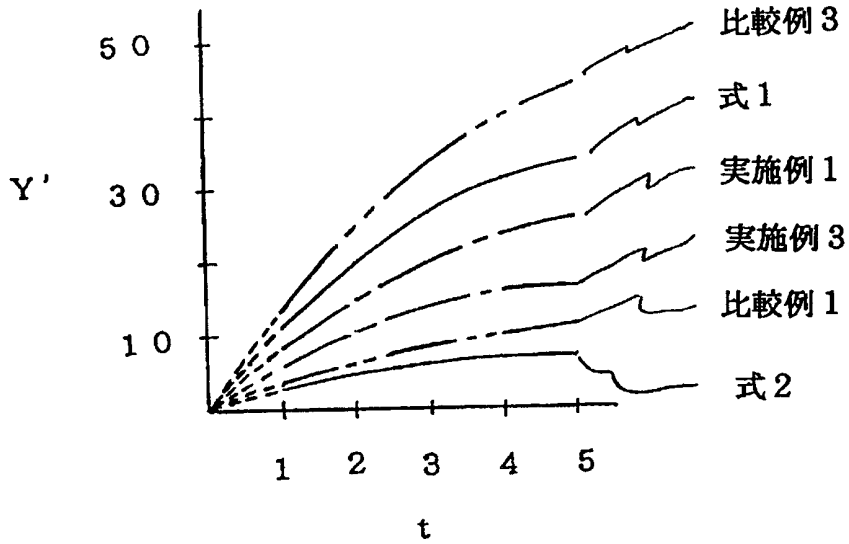


Fig. 5

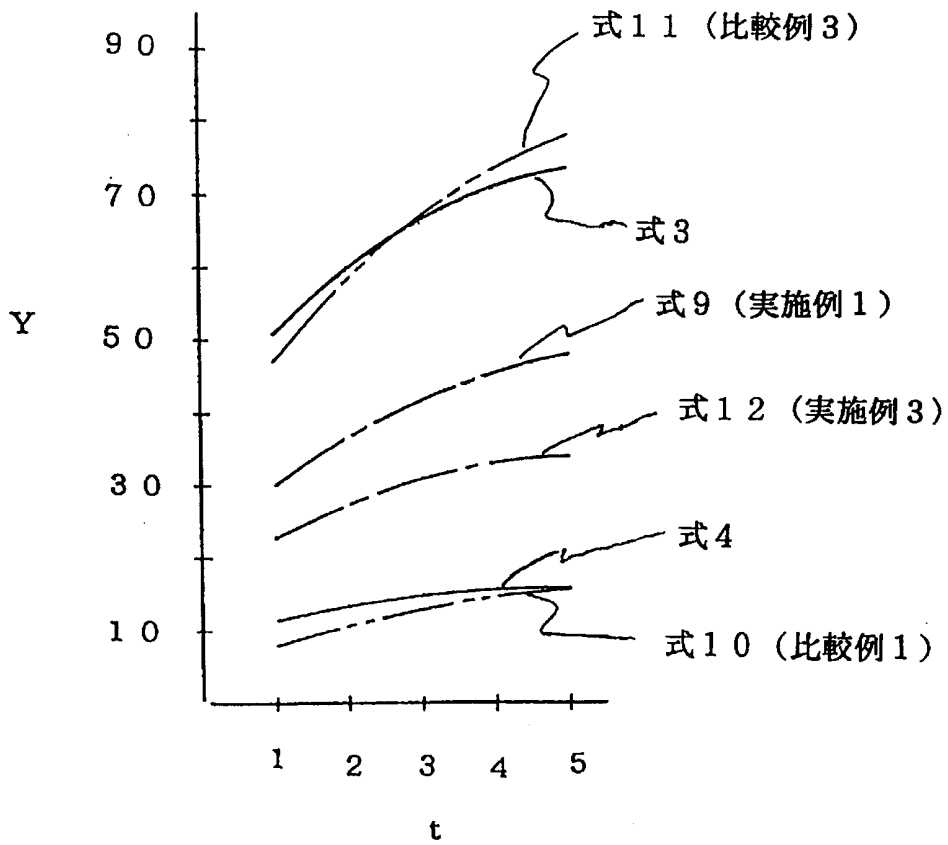


Fig. 6

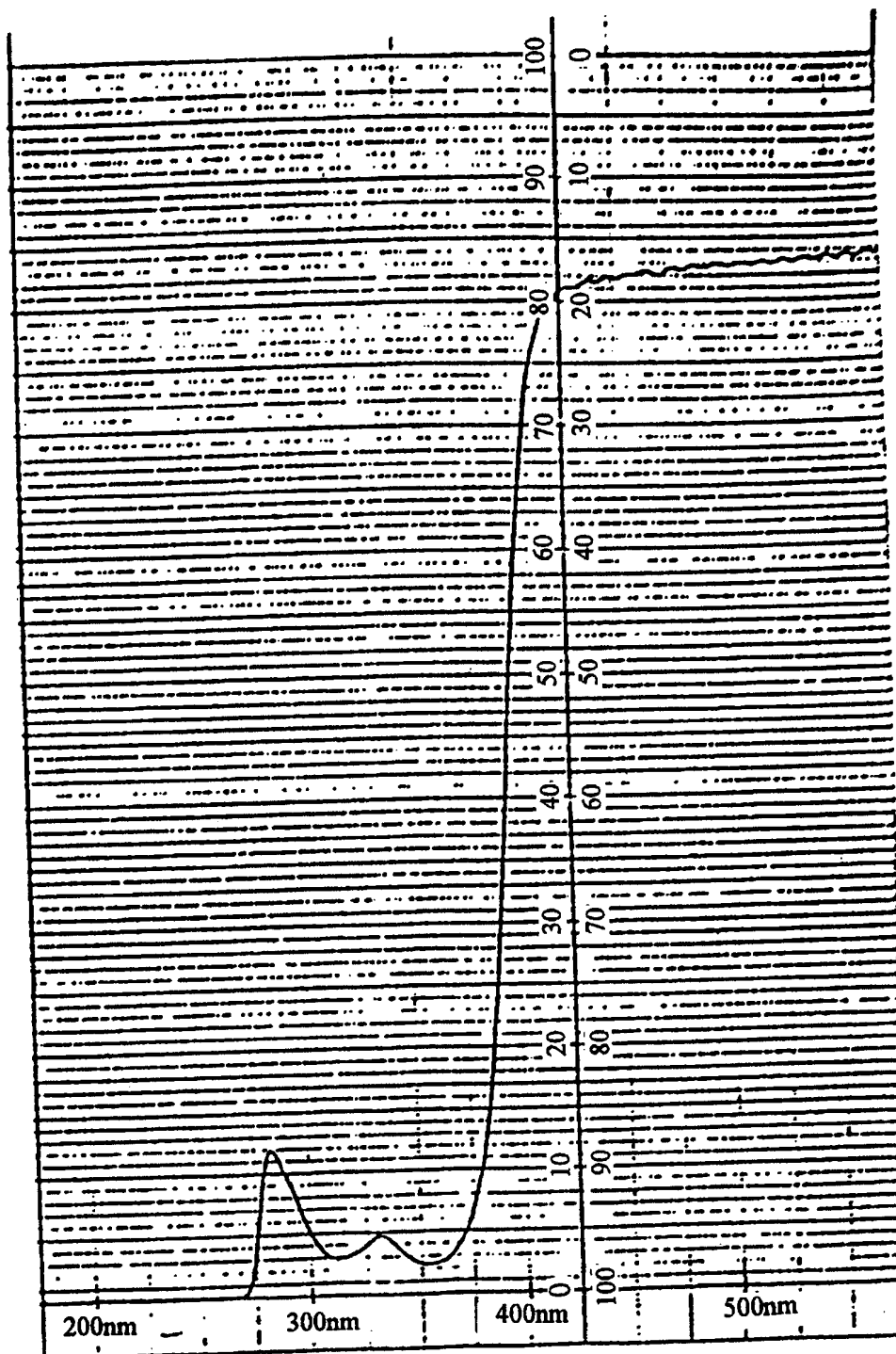
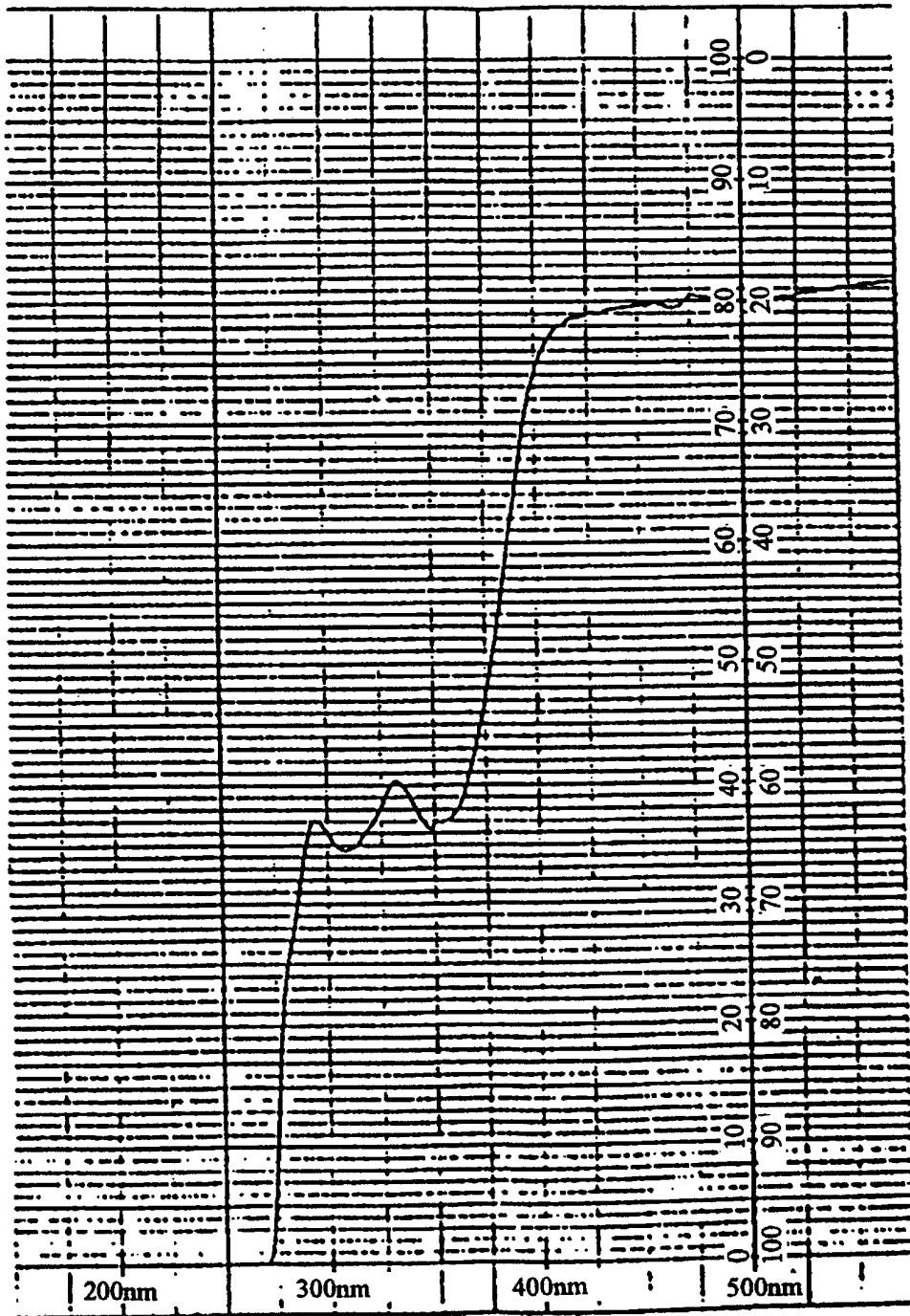


Fig. 7



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/04872

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁶ B29C61/06, C08J5/18, B32B7/02, B32B27/30 // B29K67:00,
B29K105:02, B29L7:00, B29L9:00

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)

Int.Cl⁶ B29C61/06-61/10, C08J5/18, B32B7/02, B32B27/00-27/30

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

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-1999
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-1999	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-1999

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.
A	JP, 5-305664, A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 19 November, 1993 (19. 11. 93), Claims (Family: none)	1-8
A	JP, 4-161324, A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 4 June, 1992 (04. 06. 92), Claims (Family: none)	1-8
A	JP, 9-272182, A (Gunze Ltd.), 21 October, 1997 (21. 10. 97), Claims (Family: none)	1-8
A	JP, 8-323859, A (Toyobo Co., Ltd.), 10 December, 1996 (10. 12. 96), Claims (Family: none)	1-8
A	JP, 9-254257, A (Toyobo Co., Ltd.), 30 September, 1997 (30. 09. 97), Claims (Family: none)	1-8

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 document 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
4 February, 1999 (04. 02. 99)Date of mailing of the international search report
16 February, 1999 (16. 02. 99)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 (IPC)) Int. Cl. [°] B29C61/06, C08J5/18, B32B7/02, B32B27/30// B29K67:00, B29K105:02, B29L7:00, B29L9:00		
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. [°] B29C61/06-61/10, C08J5/18, B32B7/02, B32B27/00-27/30		
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 日本国実用新案登録公報 1996-1999年 日本国実用新案公報 1926-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-1999年 日本国登録実用新案公報 1994-1999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
A	JP, 5-305664, A (三菱レイヨン株式会社) 19. 11月. 1993 (19. 11. 93), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-8
A	JP, 4-161324, A (三菱レイヨン株式会社) 4. 6月. 1992 (04. 06. 92), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-8
A	JP, 9-272182, A (グンゼ株式会社) 21. 10月. 1997 (21. 10. 97), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-8
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> 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. 02. 99	国際調査報告の発送日 16.02.99	
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) 綿谷 晶廣	4F 7639
電話番号 03-3581-1101 内線 3430		

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P, 8-323859, A (東洋紡績株式会社) 10. 12月. 1996 (10. 12. 96), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-8
A	J P, 9-254257, A (東洋紡績株式会社) 30. 9月. 1 997 (30. 09. 97), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-8