

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2008年10月30日 (30.10.2008)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2008/129598 A1

## (51) 国際特許分類:

B32B 27/30 (2006.01) B65D 23/08 (2006.01)  
B32B 27/36 (2006.01) G09F 3/04 (2006.01)  
B65B 53/00 (2006.01)Katsuhiko) [JP/JP]; 〒5308230 大阪府大阪市堂島浜  
2丁目2番8号東洋紡績株式会社 Osaka (JP).

## (21) 国際出願番号:

PCT/JP2007/057640

## (22) 国際出願日:

2007年4月5日 (05.04.2007)

## (25) 国際出願の言語:

日本語

## (26) 国際公開の言語:

日本語

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東洋紡  
績株式会社 (TOYO BOSEKI KABUSHIKI KAISHA)  
[JP/JP]; 〒5308230 大阪府大阪市北区堂島浜2丁目  
2番8号 Osaka (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,  
DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,  
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP,  
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, 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).

## (72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 伊藤 勝也 (ITO,  
Katsuya) [JP/JP]; 〒4848508 愛知県犬山市大字木津字  
前畑344番地東洋紡績株式会社犬山工場内 Aichi  
(JP). 多保田 規 (TABOTA, Norimi) [JP/JP]; 〒4848508  
愛知県犬山市大字木津字前畑344番地東洋紡績  
株式会社犬山工場内 Aichi (JP). 野瀬 克彦 (NOSE,添付公開書類:  
— 国際調査報告書

(54) Title: HEAT-SHRINKABLE POLYSTYRENE RESIN LAMINATED FILM ROLL

(54) 発明の名称: 熱収縮性ポリスチレン系樹脂積層フィルムロール

(57) Abstract: [PROBLEMS] To provide a heat-shrinkable polystyrene resin laminated film roll which exhibits extremely uniform physical properties over the whole length of the film roll and are excellent both in heat shrinkability and cuttability along perforations and in blocking resistance and solvent bonding strength and which can give labels capable of withstanding the storage in a hot warmer. [MEANS FOR SOLVING PROBLEMS] A film roll obtained by winding up a polystyrene resin laminated film consisting of a core layer made of polystyrene resin and skin layers made of polyester resin, which is so controlled that all samples taken out in the first sampling section provided within 2m of the winding end of the film, the final sampling section provided within 2m of the winding start of the film, and sampling sections provided at intervals of about 100m from the first sampling section exhibit skin thickness variations and thermal shrinkage factors falling within prescribed ranges respectively.

(57) 要約: 【課題】フィルムロール全長に亘って物性のきわめて均一であり、良好な熱収縮性、ミシン目易カット性と良好な耐ブロッキング性、溶剤接着強度とを同時に発現し、ホットウォーマー内での保存に耐え得るラベルを作成可能な熱収縮性ポリスチレン系樹脂積層フィルムロールを提供する。【解決手段】本発明のフィルムロールは、ポリスチレン系樹脂からなるコア層にポリエステル系樹脂からなるスキン層を積層してなるポリスチレン系樹脂積層フィルムを巻き取ったものであり、フィルムの巻き終わりから2m以内に1番目の試料切り出し部を設け、フィルムの巻き始めから2m以内に最終の切り出し部を設けるとともに、1番目の試料切り出し部から約100m毎に試料切り出し部を設けた場合に、各切り出し部から切り出されたすべての試料について、スキン層厚みの変動率、熱収縮率が、所定の範囲となるように調整されている。

WO 2008/129598 A1

## 明 細 書

### 熱収縮性ポリスチレン系樹脂積層フィルムロール

#### 技術分野

- [0001] 本発明は、ラベル用途に好適な熱収縮性ポリスチレン系樹脂積層フィルムを巻き取った熱収縮性ポリスチレン系樹脂積層フィルムロールに関するものである。

#### 背景技術

- [0002] ポリエチレンテレフタレート(PET)容器、ポリエチレン容器、ガラス容器などの各種容器のラベルやキャップシールとして、加熱によって収縮する熱収縮性フィルムが広く用いられている。かかる熱収縮フィルムには、ラベルやキャップシールに成形する際に適度に収縮すること(熱収縮性)、印刷されたインクが剥がれにくいこと(溶剤接着強度)、ミシン目に沿って容易に引き裂くことができること(ミシン目易カット性)等の性能が要求され、ポリ塩化ビニル系フィルム、ポリスチレン系フィルム、ポリエステル系フィルム等が多く用いられている(特許文献1)。
- [0003] また、近年のプラスチックボトルの耐熱性改良により、プラスチックボトル入り飲料の加熱保存も可能となったことから、コンビニエンスストア等においてホットウォーマー(保温ケース)中に、ラベルを装着したボトルが置かれるようになってきた。これに伴い、熱収縮性フィルムに対しても、高温下(約100℃)で変形しないこと(耐熱性)や、高温下でブロッキングしないこと(耐ブロッキング性)の要求が高まってきている。

- [0004] 特許文献1:特開平7-138388号公報

#### 発明の開示

#### 発明が解決しようとする課題

- [0005] ポリ塩化ビニルからなる熱収縮性フィルムは、廃棄して焼却する際に塩素系ガスが発生するという問題点がある。また、ポリスチレンからなる熱収縮性フィルムは、耐熱性や耐ブロッキング性が乏しいため、高温でのボイル処理やホットウォーマー内での保存に耐えられない。これに加えて、溶剤接着強度に劣る、という欠点がある。一方、ポリエステルからなる熱収縮性フィルムは、耐熱性、耐ブロッキング性、溶剤接着強度については優れているものの、熱収縮性やミシン目易カット性が必ずしも十分とは

言えず、所望する熱収縮性やミシン目易カット性を発現させるためには、精密な製造条件の制御技術が必要であり、安価に製造することが難しいという問題がある。

[0006] それゆえ、本発明者らは、ポリスチレンからなる熱収縮性フィルムの良い熱収縮性およびミシン目易カット性を発現させつつ、ポリエステルからなる熱収縮性フィルムの良い耐ブロッキング性および溶剤接着強度を発現させるために、ポリスチレンからなるフィルムの表層にポリエステルフィルム層を積層する技術について鋭意検討した。

[0007] しかしながら、コア層(ポリスチレン系樹脂)に対するスキン層(ポリエステル系樹脂)の比率を高くすると、製造時に切断したフィルム端部を回収して再利用する際に、フィルムの透明性が悪化(ヘイズの値が上昇)してしまう。かかる不具合を解消するため、フィルム端部の回収をしないこととすると、製造コストが高いものとなり、フィルムロールの実用性が損なわれてしまう。それゆえ、できるだけスキン層を薄くする必要があるが、そのような薄いスキン層をコア層に積層したフィルムロールの製造において、コア層の表層に単純にスキン層を積層しただけでは、長尺なフィルムロール内において、ポリスチレンの有する良好な熱収縮性やミシン目易カット性が損なわれる部分ができたり、ポリエステルの有する良好な耐ブロッキング性や溶剤接着強度が損なわれる部分ができたりしてしまい、フィルムロール全長に亘って良好な熱収縮性、ミシン目易カット性と、良好な耐ブロッキング性、溶剤接着強度とを同時に満足させることができない。

[0008] 本発明は、ポリスチレン層とポリエステル層とを積層した積層フィルムロールの生産技術について鋭意研究開発の結果、達成されたものであり、その目的は、フィルムロール全長に亘って物性のきわめて均一であり、良好な熱収縮性、ミシン目易カット性と良好な耐ブロッキング性、溶剤接着強度とを同時に発現し、ホットウォーマー内での保存に耐え得るラベルを作成可能な熱収縮性ポリスチレン系樹脂積層フィルムロールを提供することにある。

#### 課題を解決するための手段

[0009] かかる本発明の内、請求項1に記載された発明の構成は、ポリスチレン系樹脂を主成分とするコア層の少なくとも片面に、ポリエステル系樹脂を主成分とするスキン層を

積層してなる熱収縮性ポリスチレン系樹脂積層フィルムを、幅が0.2m以上3.0m以下で長さが1000m以上30000m以下となるように巻き取ってなる熱収縮性ポリスチレン系樹脂積層フィルムロールであって、スキン層の厚みとコア層の厚みとの比が、1:1～1:5の範囲内にあるとともに、フィルムの巻き終わりから2m以内に1番目の試料切り出し部を、また、フィルムの巻き始めから2m以内に最終の切り出し部を設けるとともに、1番目の試料切り出し部から約100m毎に試料切り出し部を設けたときに、下記要件(1)および(2)を満たすことにある。

(1)前記各切り出し部から切り出された各試料について、スキン層の厚みを測定したときに、すべての試料のスキン層の厚みの変動幅が20%以下である

(2)前記各切り出し部から切り出された各試料について、80℃における熱収縮率を測定したときに、すべての試料の熱収縮率が、いずれも35%以上80%未満である

[0010] 請求項2に記載された発明の構成は、請求項1に記載された発明において、前記各切り出し部から切り出された各試料について、熱収縮性ポリスチレン系樹脂積層フィルムの厚み、および、熱収縮性ポリスチレン系樹脂積層フィルムを構成するスキン層の厚みを測定したときに、すべての試料の熱収縮性ポリスチレン系樹脂積層フィルムの厚みが20  $\mu$  m以上70  $\mu$  m以下であり、すべての試料のスキン層の厚みが2  $\mu$  m以上10  $\mu$  m以下であることにある。

[0011] 請求項3に記載された発明の構成は、請求項1に記載された発明において、フィルムを構成する混合樹脂におけるポリスチレン系樹脂の重量割合が50重量%以上90%以下であることにある。

[0012] 請求項4に記載された発明の構成は、請求項1に記載された発明において、前記各切り出し部から切り出された各試料について、ヘイズ値を測定したときに、すべての試料のヘイズ値が、いずれも20以下であることにある。

[0013] 請求項5に記載された発明の構成は、請求項1に記載された発明において、熱収縮性ポリスチレン系樹脂積層フィルムを構成するコア層とスキン層との間に、接着剤層が設けられていることにある。

[0014] 請求項6に記載された発明の構成は、請求項1に記載された発明において、コア層の主成分が、アタクティックポリスチレンまたはシンジオタクティックポリスチレンである

ことにある。

[0015] 請求項7に記載された発明の構成は、請求項1に記載された発明において、スキン層の主成分が、シクロヘキサンジメタノール、ネオペンチルグリコール、イソフタル酸の内の少なくとも1種を共重合したポリエチレンテレフタレートであることにある。

[0016] 請求項8に記載された発明の構成は、請求項1～7のいずれかに記載の熱収縮性混合樹脂フィルムロールを用いて製造したボトル用ラベルにある。

[0017] 請求項9に記載された発明の構成は、請求項8に記載された発明において、ポリエステル系樹脂を主成分とするスキン層に、エステル系溶剤を含有するインクによる印刷がなされていることにある。

### 発明の効果

[0018] 本発明のポリスチレン系樹脂積層フィルムロール(ラベルとする前のスリットロール)は、スキン層の厚みの変動が小さくフィルムロール全長に亘って、熱収縮率、ミシン目易カット性、耐ブロッキング性、溶剤接着強度がいずれも良好であり、かつ、その変動が小さいので、ブロッキングのトラブルが少なく、ホットウォーマーで保存する容器のラベルの作成用途に好適に用いることができる。

### 発明を実施するための最良の形態

[0019] 本発明の熱収縮性ポリスチレン系樹脂積層フィルムロールは、以下の方法により試料を切り出し、切り出された各試料について、スキン層の厚み(以下、スキン層厚みという)を測定し、それらのスキン層厚みの平均値である平均スキン層厚みを算出したときに、すべての試料のスキン層厚みの変動率が、平均スキン層厚みに対して $\pm 20\%$ の範囲内であることが必要である。

[0020] 本発明における試料の切り出しは、まず、フィルムの巻き終わりから2m以内に1番目の試料切り出し部を、また、フィルムの巻き始めから2m以内に最終の切り出し部を設けるとともに、1番目の試料切り出し部から約100m毎に試料切り出し部を設けるようにする。なお、「約100m毎」というのは、 $100\text{m} \pm 1\text{m}$ 程度のところで試料を切り出しても構わないということである。

[0021] 上記試料の切り出しについてより具体的に説明すると、たとえば、長さ498mのポリスチレン系樹脂積層フィルムがロールに巻回されている場合、フィルムの巻き終わり

から2m以内までの間で、最初の試料(1)を切り取る。なお、試料の切り出しは、便宜上、フ

ィルムの長手方向に沿う辺と長手方向に対して直交する方向に沿う辺とを有するように矩形状に切り取る(斜めには切り取らない)ようにする。続いて、切り取った部分から100m巻き始め側に離れたところで、2番目の試料(2)を切り取る。同様にして、200m巻き始め側に離れたところで3番目の試料(3)を、300m巻き始め側に離れたところで4番目の試料(4)を、400m巻き始め側に離れたところで5番目の試料(5)を切り取る。このように試料を切り出した場合、残りは100mよりも短くなるため、6番目(最終)の試料(6)はフィルム巻き始めから2m以内のいずれかの部分を切り取る。

[0022] そして、上記の如く切り取られた各試料について、スキン層厚みを測定し、それらのスキン層厚みの平均値である平均スキン層厚みを算出したときに、すべての試料のスキン層厚みの変動率が、平均スキン層厚みに対して $\pm 20\%$ の範囲内であることが必要であるということである。ここで、すべての試料のスキン層厚みの変動率とは、すべての試料のスキン層厚み(測定値)中の最大・最小を求め、それらの最大・最小の内の平均スキン層厚みとの差の大きい方と平均スキン層厚みとの差を求めた場合におけるその差の平均スキン層厚みに対する割合のことをいう。なお、スキン層は、後述するように、フィルムを表面に対して垂直にスライスして超薄片を形成し、透過型や反射型の電子顕微鏡等を用いて測定することが可能である。

[0023] なお、本発明の熱収縮性ポリスチレン系樹脂積層フィルムロールは、切り出したすべての試料のスキン層厚みの変動率が、平均スキン層厚みの $\pm 15\%$ 以内の範囲にあると好ましく、 $\pm 10\%$ 以内の範囲にあるとより好ましい。加えて、本発明の熱収縮性ポリスチレン系樹脂積層フィルムロールは、切り出したすべての試料のスキン層厚みの変動率が小さいほど好ましいが、当該変動率の下限は、測定精度を考慮すると2%程度が限界であると考えている。

[0024] また、本発明の熱収縮性ポリスチレン系樹脂積層フィルムロールは、上記した方法により試料を切り出し、切り出された各試料について、下記の方法で、最大収縮方向の熱収縮率(すなわち、試料が最も大きく収縮する方向における熱収縮率)を測定したときに、すべての試料の熱収縮率が、35%以上であることが必要である。熱収縮

率をかかえる範囲に調整することにより、複雑な形状の容器に対してフルラベル(容器全体のラベリング)した場合でも、フィルムを外観良くフィットさせることが可能となる。

[0025] [最大収縮方向の熱収縮率]

10cm×10cmに切断した試料を、温度85℃±0.5℃の温水中に無荷重状態で10秒間浸漬して熱収縮させてから、温度25℃±0.5℃の水中に無荷重状態で10秒間浸漬し、しかる後、フィルムの縦および横方向(並びに斜め方向)の長さを測定し、下式1を利用して、最大収縮方向の熱収縮率を算出する。なお、正方形の切り取りは、フィルムの長手方向に沿う辺と、長手方向と直交する方向に沿う辺とを有するように行う(すなわち、斜めには切り取らない)。

$$\text{熱収縮率} = 100 \times (\text{収縮前の長さ} - \text{収縮後の長さ}) \div (\text{収縮前の長さ}) \cdots 1$$

[0026] 上記方法により求めた熱収縮率が35%未満であると、容器等に被覆させ収縮させたときにフィルムの熱収縮量の不足により外観不良が発生するので好ましくない。なお、フィルムの熱収縮率は、37%以上であると好ましく、40%以上であるとさらに好ましい。なお、反対に、熱収縮率が80%を超えると、収縮時の大きな歪みが生じる頻度が高くなるので好ましくない。

[0027] さらに、本発明のポリスチレン系混合樹脂積層フィルムロールは、上記の如く切り出したすべての試料のヘイズの値が20以下となるように調整されると好ましく、15以下であるとより好ましく、10以下であるとさらに好ましい。ヘイズの値が20を上回ると、ラベルにしたときに外観が悪化するので好ましくない。なお、ヘイズの値は、小さいほど好ましいが、当該ヘイズの値の下限は、測定精度を考慮すると1.0程度が限界であると考えている。

[0028] また、熱収縮性ポリスチレン系樹脂積層フィルムのコア層を構成するポリスチレン系樹脂は、所望する熱収縮特性を発現させることができれば特に限定されず、スチレンや $\alpha$ -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、たとえばアクリル酸、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、アタクティックポリスチレン、シンジオタクティック

ポリスチレン、アイソタクティックポリスチレン等の各種のポリスチレンをいずれも用いることができるが、アタクティックポリスチレンを用いると、得られる熱収縮性フィルムの硬度が適度なものとなるので好ましい。

[0029] 一方、シンジオタクティック構造を有するポリスチレン系樹脂を用いることにより、機械的強度、耐熱性をより向上させることが可能となる。また、シンジオタクティック構造を有するポリスチレン系樹脂を用いることにより、ポリスチレンの密度が低くなり、リサイクル工程での分離が容易となる上、耐熱性、特に加熱保存時等の耐熱性が良好なものとなり、フィルム形成後に経時的に収縮することに起因した印刷ピッチの変化が低減し、ラベルとして高精度の印刷を行うことも可能となる。さらに、印刷インクに含まれる溶剤に対する耐久性も向上し、印刷性が良好になる。また、シンジオタクティック構造を有するポリスチレン系樹脂は、側鎖であるフェニル基および／または置換フェニル基を核磁気共鳴法により定量するタクテイシティにおいて、ダイアッド(構成単位が2個)が75%以上であるのが好ましく、85%以上であるとより好ましい。一方、ペンタッド(構成単位が5個)が30%以上であるのが好ましく、50%以上であるとより好ましい。

[0030] また、ポリスチレン系樹脂を構成するポリスチレン成分としては、ポリスチレン、ポリ(p-、m-、またはo-メチルスチレン)、ポリ(2, 4-, 2, 5-, 3, 4-, または3, 5-ジメチルスチレン)、ポリ(p-ターシャリーブチルスチレン)等のポリ(アルキルスチレン)、ポリ(p-, m-, またはo-クロロスチレン)、ポリ(p-, m-, またはo-ブロモスチレン)、ポリ(p-, m-, またはo-フルオロスチレン)、ポリ(o-メチルーp-フルオロスチレン)等のポリ(ハロゲン化スチレン)、ポリ(p-, m-, またはo-クロロメチルスチレン)等のポリ(ハロゲン化置換アルキルスチレン)、ポリ(p-, m-, またはo-メトキシスチレン)、ポリ(p-, m-, またはo-エトキシスチレン)等のポリ(アルコキシスチレン)、ポリ(p-, m-, またはo-カルボキシメチルスチレン)等のポリ(カルボキシアリルスチレン)ポリ(p-ビニルベンジルプロピルエーテル)等のポリ(アルキルエーテルスチレン)、ポリ(p-トリメチルシリルスチレン)等のポリ(アルキルシリルスチレン)、さらにはポリ(ビニルベンジルジメトキシホスファイド)等を挙げることができる。なお、ポリスチレン系樹脂には、熱収縮開始温度を低くする目的や耐衝撃性を向上させる

目的で、可塑化剤、相溶化剤等を配合することも可能である。

[0031] また、ポリスチレン系樹脂には、熱可塑性樹脂および／またはゴム成分を添加することが好ましい。熱可塑性樹脂としては、アタクチック構造を有するポリスチレン、AS樹脂、ABS樹脂等のポリスチレン系樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンテレフタレート等のポリエステル系樹脂、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン12、ナイロン4、ポリヘキサメチレンアジパミド等のポリアミド系樹脂、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等を挙げることができる。一方、ゴム成分としては、スチレン系化合物をその構成成分として含有するゴム状共重合体が好ましく、スチレンとゴム成分から、それぞれ一種以上を選んで共重合したランダム、ブロックまたはグラフト共重合体を挙げることができる。このようなゴム状共重合体としては、たとえばスチレンーブタジエン共重合体ゴム、スチレンーイソプレンブロック共重合体、それらのブタジエン部分の一部あるいは全部を水素化したゴム、アクリル酸メチルーブタジエンスチレン共重合体ゴム、アクリロニトリルーブタジエンスチレン共重合体ゴム、アクリロニトリルーアルキルアクリレートーブタジエンスチレン共重合体ゴム、メタクリル酸メチルーアルキルアクリレートーブタジエンスチレン共重合体ゴム等を挙げることができる。上記したスチレン系化合物をその構成成分として含有するゴム状共重合体は、スチレン単位を有するため、シンジオタクチック構造を有するポリスチレン系樹脂に対する分散性が良好であり、ポリスチレン系樹脂に対する可塑性改良効果が大きい。また、相溶性調整剤としては、上記したスチレン系化合物をその構成成分として含有するゴム状共重合体を好適に用いることができる。

[0032] 一方、ゴム成分としては、他に、天然ゴム、ポリブタジエン、ポリイソプレン、ポリイソブチレン、ネオプレン、エチレンープロピレン共重合体ゴム、ウレタンゴム、シリコーンゴム、アクリルゴム、ポリエーテルーエステルゴム、ポリエステルーエステルゴム等を使用することができる。

[0033] また、ポリスチレン系樹脂の重量平均分子量は、10,000以上であると好ましく、50,000以上であるとより好ましい。重量平均分子量が10,000未満のものは、フィルムの強伸度特性や耐熱性が低下し易いので好ましくない。重量平均分子量の上限は特に限定されないが、重量平均分子量が1,500,000を上回ると、延伸張力の増大

に伴う破断の発生等が生じることがあるため、好ましくない。

- [0034] 一方、スキン層を構成するポリエステル系樹脂としては、たとえば、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリブチレンテレフタレート(PBT)、ポリトリメチレンテレフタレート(PTT)、ポリペンタメチレンテレフタレート、ポリヘキサメチレンテレフタレート、ポリエチレン-2, 6-ナフタレート(PEN)等の結晶体ポリエステルを用いることができる。また、これらをベースにして、100モル%中10モル%以下の酸成分かつ／またはグリコール成分を共重合したものを使用することも可能である。
- [0035] すなわち、ポリエステル系樹脂としては、ジカルボン酸成分と多価アルコール成分とで構成される樹脂を用いることができる。より詳細には、ベースユニット(たとえば、ポリエチレンテレフタレートなどの結晶性ユニットなど)を構成する第1のジカルボン酸成分(たとえば、テレフタル酸成分等)および第1の多価アルコール成分(たとえば、エチレングリコール成分など)と、この第1のジカルボン酸成分とは異なる第2のジカルボン酸成分、および／または第1の多価アルコール成分とは異なる第2の多価アルコール成分を含有する樹脂を用いることができる。第2のジカルボン酸成分および／または第2の多価アルコール成分(好ましくは第2のアルコール成分)によってフィルムの結晶性の有無、熱的性質(熱収縮率、ガラス転移温度、結晶化温度、融解温度など)を調整できる。
- [0036] また、ジカルボン酸成分(第1のジカルボン酸成分、第2のジカルボン酸成分)を形成するジカルボン酸類としては、たとえば、芳香族ジカルボン酸、そのエステル形成誘導体、脂肪族ジカルボン酸等を利用することができる。芳香族ジカルボン酸としては、たとえば、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレン-1, 4-もしくは-2, 6-ジカルボン酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸等を挙げることができる。また、エステル誘導体としては、ジアルキルエステル、ジアリールエステル等の誘導体を挙げることができる。脂肪族ジカルボン酸としては、ダイマー酸、グルタル酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、シュウ酸、コハク酸等を挙げることができる。それらのジカルボン酸成分の内、イソフタル酸成分、ナフタレン-1, 4-もしくは-2, 6-ジカルボン酸成分等はフィルムを非晶化するために有用な成分であり、フィルムの熱収縮性を高めることができる。

- [0037] なお、上記したジカルボン酸類に加えて、p-オキシ安息香酸等のオキシカルボン酸類；無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸などの三価以上のカルボン酸を必要に応じて併用しても良い。
- [0038] また、第2のジカルボン酸成分の割合は、たとえば、ジカルボン酸成分100モル%中、3～80モル%程度、好ましくは5～75モル%程度、さらに好ましくは10～70モル%程度である。
- [0039] 一方、多価アルコール成分(第1の多価アルコール成分、第2の多価アルコール成分)は、ジオール成分でも良く、三価以上のアルコール成分でも良い。ジオール成分を形成するジオールには、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、ネオペンチルグリコール、2,2-ジエチル-1,3-プロパンジオール、1,6-ヘキサンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、2-メチル-1,5-ペンタンジオール、1,9-ノナンジオール、1,10-デカンジオール等のアルキレングリコール；1,4-シクロヘキサンジメタノール等の環状アルコール；ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリオキシテトラメチレングリコール、ビスフェノール化合物またはその誘導体のアルキレンオキサイド付加物等のエーテルグリコール類；ダイマージオール等が含まれる。三価以上のアルコールには、トリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリスリトール等が含まれる。上記した多価アルコール成分の内、1,4-シクロヘキサンジメタノール成分、ネオペンチルグリコール成分等はフィルムを非晶化するために有用な成分であり、フィルムの熱収縮性を高めることができる。また、1,4-ブタンジオール成分、プロピレングリコール成分等は、フィルムのガラス転移温度を低下させ、低温でも熱収縮可能にするのに有用な成分である。
- [0040] また、第2のアルコール成分の割合は、たとえば、多価アルコール成分100モル%中、3～80モル%程度、好ましくは5～75モル%程度、さらに好ましくは10～70モル%程度である。
- [0041] なお、ポリエステルは、ラクトン類( $\epsilon$ -カプロラクトンなど)の開環重合によって製造しても良い。
- [0042] 好ましい第2のジカルボン酸成分および第2のアルコール成分には、非晶性の成分

(イソフタル酸成分、ナフタレンー1, 4-もしくは-2, 6-ジカルボン酸成分、1, 4-シクロヘキサジメタノール成分、ネオペンチルグリコール成分等)が含まれる。これらの成分の内、少なくとも一つを含有させると非晶性のフィルムを得ることができる。非晶性のフィルムを得る場合、非晶性のジカルボン酸成分の割合は、ジカルボン酸成分100モル%中、たとえば、15モル%以上、好ましくは18モル%以上、さらに好ましくは20モル%以上であり、非晶性の多価アルコール成分の割合は、多価アルコール成分100モル%中、例えば、15モル%以上、好ましくは18モル%以上、さらに好ましくは20モル%以上である。

[0043] さらに、ポリエチレンテレフタレート(PET)をベースにして、ダイマー酸を10モル%以下共重合したもの(PET-D)や、ポリエチレンー2, 6-ナフタレート(PEN)にイソフタル酸を10モル%以下共重合したものを用いることもできる。より好ましいものとしては、PBT、PTTおよびPET-Dを挙げることができる。

[0044] また、本発明の熱収縮性ポリスチレン系樹脂積層フィルムロールは、原料であるポリスチレン系樹脂チップ、ポリエステル系樹脂チップを、後述する共押出法を利用して溶融押し出しすることにより、複数の樹脂層を積層した未延伸積層シート(未延伸積層フィルム)を形成し、その未延伸積層フィルム(未延伸積層シート)を縦方向(長手方向)および横方法(幅方向)に二軸延伸した後にロール状に巻き取ることによって製造される。

[0045] 熱収縮性ポリスチレン系樹脂積層フィルムは、コア層およびスキン層の構成が、A/B(二種二層)、A/B/A(二種三層)、またはA/B/C(三種三層)の構成を有していることが必要である。なお、カールの点から、対称層構成であるA/B/A構成が好ましい。なお、本発明の熱収縮性ポリスチレン系樹脂積層フィルムの説明においては、積層フィルムを構成する各層の内、最外側に位置しない中心部の層(すなわち、A/B/A、またはA/B/Cの層構成の場合におけるB層)および、二種二層構成である場合の厚い層(すなわち、薄いA層と厚いB層とのA/Bの層構成の場合におけるB層)をコア層という。また、最外側に位置した層(すなわち、A/Bの層構成の場合におけるA, B層、A/B/AまたはA/B/Cの層構成の場合におけるA, C層)および、二種二層構成である場合の薄い層(すなわち、薄いA層と厚いB層とのA/

Bの層構成の場合におけるA層)をスキン層という。

- [0046] そして、本発明の熱収縮性ポリスチレン系樹脂積層フィルムロールは、コア層をポリスチレン系樹脂によって形成し、スキン層をポリエステル系樹脂によって形成する必要がある。なお、A/B/C(三種三層)の構成とする場合には、A層を構成するポリエステル系樹脂と、Cを構成するポリエステル系樹脂とを異なったものとすることもできる。さらに、コア層やスキン層を形成する樹脂中には、静電密着性、易滑性、延伸性、加工適性、耐衝撃性等を向上させる目的や、粗面化、不透明化、空洞化、軽量化等の目的で、他の樹脂、可塑化剤、相溶性調整剤、無機粒子、有機粒子、着色剤、酸化防止剤、帯電防止剤等を適宜配合することができる。
- [0047] また、各層の間(すなわち、ポリスチレン系樹脂からなるコア層とポリエステル系樹脂からなるスキン層との間)には、接着剤層を中間層として設ける必要がある。かかる接着剤層を構成する樹脂としては、オレフィン系、エステル系、ウレタン系、アクリル系の共重合体を好適に用いることができ、その中でも、スチレンーオレフィン系共重合体や、スチレンーアクリル系共重合体等を用いると、スキン層とコア層との接着性が良好なものとなるので好ましい。
- [0048] また、接着剤層の厚みは、スキン層の厚みよりも小さくする必要があり、1～5  $\mu\text{m}$  であると好ましく、1～3  $\mu\text{m}$  であるとより好ましい。
- [0049] 一方、熱収縮性ポリスチレン系樹脂積層フィルムは、スキン層(ポリエステル系樹脂層)の厚みとコア層(ポリスチレン系樹脂層)の厚みとの比が1:1～1:5の範囲内となるように調整する必要がある(すなわち、スキン層の厚みを全体の20～50%とする必要がある)。なお、スキン層の物性およびコア層の物性の双方を効果的に熱収縮性ポリスチレン系樹脂積層フィルムに反映させるためには、スキン層の厚みとコア層の厚みとの比が1:2～1:4の範囲内となるように調整するのが好ましい。上記の如く、スキン層の厚みとコア層の厚みとの比を1:1～1:5の範囲内に調整することによって、コア層を構成するポリスチレン系樹脂の有する良好な熱収縮性、ミシン目易カット性を発現させつつ、スキン層を構成するポリエステル系樹脂の有する良好な耐ブロッキング性、溶剤接着強度を発現させることが可能となり、コア層を構成するポリスチレン系樹脂が耐ブロッキング性、溶剤接着強度の面で悪影響を及ぼしたり、スキン層を構

成するポリエステル系樹脂が熱収縮性、ミシン目易カット性の面で悪影響を及ぼしたりする事態が回避される。

[0050] 加えて、熱収縮性ポリスチレン系樹脂積層フィルム全体の厚みは、特に限定されるものではないが、ホットウォーマーで保存する容器のラベルの作成用途であれば、20～70  $\mu\text{m}$  であると好ましく、40～60  $\mu\text{m}$  であるとより好ましい。

[0051] また、コア層(ポリスチレン系樹脂)に対するスキン層(ポリエステル系樹脂)の比率を高くすると、製造時に切断したフィルム端部を回収して再利用する際に、フィルムの透明性が悪化(ヘイズの値が上昇)するという不具合が生じてしまう。かかる不具合を解消するため、フィルム端部の回収をしないこととすると、製造コストが・BR>b「ものとな

り、フ

ィルムロールの実用性が損なわれてしまう。それゆえ、できるだけスキン層を薄くする必要がある。かかる点から、スキン層(単層)の厚みの下限は、2  $\mu\text{m}$  以上であると好ましく、4  $\mu\text{m}$  以上であるとより好ましい。スキン層の厚みが2  $\mu\text{m}$  を下回ると、100℃以上の高温下でブロッキングを起こし易くなるので好ましくない。反対に、スキン層の厚みの上限は、10  $\mu\text{m}$  以下であると好ましく、8  $\mu\text{m}$  以下であるとより好ましい。スキン層の厚みが10  $\mu\text{m}$  を上回ると、良好なミシン目易カット性が得られなく虞れがあるので好ましくない。

[0052] そして、上記の如くフィルム全体の厚み、スキン層の厚みを調整することにより、コア層の厚みをフィルム全体の厚みの60～90%に調整するのが好ましい。

[0053] なお、上記の如き積層フィルムを製造するためには、A/B、A/B/A、またはA/B/Cの層構成を有する実質的に未配向の樹脂シートを製膜するにあたり、各層を構成する樹脂(重合体)を別々の押出機を用いて熔融し、共押出しし、口金より回転ドラム上にキャストして急冷固化することにより実質的に未配向の樹脂シートを得る方法(いわゆる共押出法)を好適に採用することができる。

[0054] また、未延伸フィルムの延伸方法は、従来一般に使用されるロール延伸法、長間隙延伸法、テンター延伸法、チューブラー延伸法等の方法を使用することができる。さらに、上記したいずれの方法においても、逐次二軸延伸、同時二軸延伸、一軸延伸

を適宜組合わせることが可能である。加えて、二軸延伸では、縦横方向の延伸は同時に行われても良いが、どちらか一方を先に行う逐次二軸延伸が製造効率の面で効果的であり、縦横の延伸順序はどちらが先でも良い。本発明の熱収縮性ポリスチレン系樹脂積層フィルムを製造する場合には、延伸倍率は1.0～6.0倍であるのが好ましく、所定の一方方向の倍率とその方向と直行する方向の倍率が同じであっても異なっても良い。延伸工程においては、フィルムを構成する樹脂のガラス転移温度( $T_g$ )以上( $T_g + 50$ )℃以下の温度で予熱を行うのが好ましい。延伸後の熱固定では、延伸を行った後に、30℃～150℃の加熱ゾーンを約1秒～30秒通すことが好ましい。なお、テンター延伸により横方向(フィルムの長手方向と直交する方向)に一軸延伸する方法を採用すると、均一な物性を有するフィルムを効率的に製造することが可能となる。

[0055] 延伸処理後は、60℃～110℃の範囲内の所定温度で、0～15%の伸張あるいは0～15%の緩和をさせながら熱処理し、必要に応じて40℃～100℃の範囲内の所定温度でさらに熱処理をするのが望ましい。なお、延伸処理に先立ってフィルムを予備加熱しておくことも可能である。予備加熱方法としては、たとえば、ガラス転移温度( $T_g$ ) + 0℃～ $T_g + 60$ ℃程度の温度にフィルムを加熱する方法を採用することができる。

[0056] また、フィルムロールの幅は、特に制限されるものではないが、取扱い易さの点から、フィルムロールの幅の下限は、0.35m以上であると好ましく、0.50m以上であるとより好ましい。一方、フィルムロールの幅の上限は、2.5m以下であると好ましく、2.0m以下であるとより好ましく、1.5m以下であるとさらに好ましい。加えて、フィルムロールの巻長も、特に制限されないが、巻き易さや取扱い易さの点から、フィルムロールの巻長の下限は、500m以上であると好ましく、1,000m以上であるとより好ましい。一方、フィルムロールの巻長の上限は、2,5000m以下であると好ましく、20,000m以下であるとより好ましく、15,000m以下であるとさらに好ましい。なお、フィルム厚みが15 $\mu$ m程度である場合には、12000m以下であると特に好ましい。また、巻取りコアとしては、通常、3インチ、6インチ、8インチ等の紙、プラスチックコアや金属製コアを使用することができる。

- [0057] さらに、熱収縮性ポリスチレン系樹脂積層フィルムロールを構成するフィルムには、用途に応じて寸法安定性を良くするために熱処理や調湿処理を施すことも可能である。加えて、フィルム表面の接着性を良好にするためにコロナ処理、コーティング処理や火炎処理等を施したり、印刷、蒸着等の加工を施したりすることも可能である。
- [0058] 次に、本発明の熱収縮性ポリスチレン系樹脂積層フィルムロールを得るための製造方法について詳細に説明する。上記したように、コア層(ポリスチレン系樹脂)に対するスキン層(ポリエステル系樹脂)の比率を高くすると、製造時に切断したフィルム端部を回収して再利用する際に、フィルムの透明性が悪化(ヘイズの値が上昇)するという不具合が生じてしまう。かかる不具合を解消するため、フィルム端部の回収をしないこととすると、製造コストが高いものとなり、フィルムロールの実用性が損なわれてしまう。それゆえ、できるだけスキン層を薄くする必要がある。一方、フィルムロール内で、ポリエステルの有する良好な耐ブロッキング性・溶剤接着強度は発現しない部分を形成させないためには、できるだけ均一な厚みを有するスキン層を形成する必要がある。
- [0059] それゆえ、均一な薄いスキン層をコア層上に積層するために、本発明者らが、フィルムロールのスキン層の厚み斑について検討した結果、かかるスキン層の厚み斑は、主として、溶融させた樹脂を未延伸フィルムにするキャスト工程における種々の要因により大きな影響を受けることが判明した。すなわち、各押出機からTダイに至るメルトラインの温度調整が不安定であったり、吐出量の変動が大きかったりすると、未延伸フィルムにおけるスキン層の厚み斑が大きくなり、延伸フィルムにおける熱収縮性、ミシン目易カット性、耐ブロッキング性、溶剤接着強度等の物性のバラツキが大きくなることが分かった。そして、発明者らは、均一な薄いスキン層をコア層上に積層するためには、スキン層およびコア層の各層を形成する樹脂の溶融時の流動性を適切なものに調整することと、各層を形成する樹脂の押出状態を安定化することが不可欠であることを突き止めた。さらに、それらの流動性の調整および押出状態の安定化のための方法について検討した結果、フィルムロールの製造の際に、以下の(1)、(2)の手段を講じることが効果的であることを見出した。
- [0060] (1)各層を形成する樹脂の溶融時の流動性の調整方法

上記の如く、チップを熔融押し出して未延伸フィルムを得る際には、共押出法を利用して、各層を形成するための樹脂チップを、各押出機により、熔融させて積層させた状態でTダイから押し出すことによってフィルム状に成形される。通常、ポリスチレン系樹脂の熔融押出においては、押出温度が190～210℃程度に調整される。これに対して、ポリエステル系樹脂の熔融押出においては、ポリスチレン系樹脂の熔融押出よりも高い240～260℃程度の押出温度が採用され、ポリスチレン系樹脂の熔融押出に比べて熔融粘度が低くなるように調整される。

[0061] しかしながら、ポリエステル系樹脂の押出機の押出温度を240～260℃に調整し、ポリスチレン系樹脂の押出機の押出温度を190～210℃に調整した状態で、それらの熔融樹脂をTダイ内で積層して熔融押出すると、ポリエステル系樹脂からなるスキン層の厚みの変動が非常に大きくなってしまうことが判明した。また、かかる不具合を是正すべく、単純に、ポリエステル系樹脂の押出温度をポリスチレン系樹脂の押出温度まで低下させると、ポリエステル系樹脂の流動性が悪くなり、スキン層の厚みの変動が小さくならないことが判明した。

[0062] それゆえ、発明者らが、各樹脂の押出温度と各樹脂の流動性とスキン層の厚みの変動とについて鋭意検討した結果、ポリエステル系樹脂の押出機において、一旦、樹脂の温度を240～260℃まで上昇させ、高温の熱履歴を与えた後に、190～210℃まで温度を低下させてからTダイ内においてポリスチレン系樹脂と積層させると、スキン層の厚みの変動が飛躍的に小さくなることを見出した。すなわち、本発明の熱収縮性ポリスチレン系樹脂積層フィルムを形成する場合には、ポリエステル系樹脂の押出機において、ポリエステル系樹脂の温度を一旦240～260℃まで上昇させた後に190～210℃まで低下させてからポリスチレン系樹脂と積層させると、スキン層の厚みの変動を効果的に小さくすることができる。そのような現象が起こる理由は明らかではないが、上記の如く、ポリエステル系樹脂の押出機において、ポリエステル系樹脂に高温の熱履歴を与えた後に、最終的な押出温度をポリスチレン系樹脂の押出温度に近い温度まで引き下げることにより、ポリエステル系樹脂の流動性とポリスチレン系樹脂の流動性とが近似したものになり、片方の樹脂の流動が他方の樹脂の流動を攪

乱しなくなるためと考えている。

[0063] (2) 各層を形成する樹脂の押出状態の安定化方法

本発明のポリスチレン系樹脂積層フィルムロールの製造においては、上記の如く、各層を形成する樹脂の熔融時の流動性を調整すると同時に、各押出機からTダイに至るメルトラインの温度を安定にするとともに、吐出量の変動を抑制するのが好ましい。各押出機からTダイに至るメルトラインの温度を安定にするためには、通常押出機において実施されるON-OFF方式による温度制御では不十分であり、PID方式(比例、微分および積分の組み合わせによる自動制御方式)による温度制御を行うことが好ましい。

[0064] 一方、吐出量の変動を抑制するためには、押出機とTダイとの間に、ギアポンプを介在させるのが好ましい。また、ギアポンプは、通常、2つの歯車を一組として、その隙間から樹脂を押し込むことにより、連続的に計量しながら樹脂を押し出すものであるが、その中でも、二組の歯車を使用した所謂並列タイプのギアポンプを用い、その二組の歯車の周期を少しずらすことによって、計量される樹脂量の揺らぎを低減する方法を採用するのがより好ましい。加えて、ギアポンプの歯車の形状は、特に限定されないが、溝を斜めに設けたヘリカルタイプの歯車を用いると、吐出量が一層安定したものとなるので好ましい。

[0065] 未延伸積層フィルムの形成時に、上記した(1)、(2)の手段を用いることにより、積層フィルムを構成するスキン層の厚み変動を低減することが可能となる。そして、そのことに起因して、熱収縮性、ミシン目易カット性、耐ブロッキング性、溶剤接着強度等のフィルムロールの物性の変動を非常に効率的に低減することが可能となるものと考えられる。また、上記した(1)、(2)の手段の内の何れかのみが、フィルムロールのスキン層厚みの変動や物性の変動の低減に有効に寄与するものではなく、(1)、(2)の手段を組み合わせることで用いることにより、非常に効率的にフィルムロールの物性変動を低減させることが可能となるものと考えられる。

[0066] 上記の如く製造される熱収縮性ポリスチレン系樹脂積層フィルムロールは、熱収縮性、ミシン目易カット性、耐ブロッキング性、溶剤接着強度等の物性がいずれも良好で、かつ、その変動が非常に小さいため、各種の容器のラベル、キャップシールの作

成用途に広汎に用いることができ、特に、ホットウォーマー内で保存される容器のラベルの作成用途にも好適に用いることができる。

## 実施例

[0067] 以下、実施例によって本発明を詳細に説明するが、本発明は、かかる実施例の態様に何ら限定されるものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で、適宜変更することが可能である。実施例および比較例で使用した原料チップA～Eの性状、実施例および比較例におけるフィルムロールの製造条件を、それぞれ、表1～3に示す。

[0068] 表1中、チップAは、シクロヘキサンジメタノール(CHDM)を含有したポリエチレンテレフタレート(PET) (イーストマンケミカル社製 イースター 6763)であり、チップBは、スチレン-ブチルアクリレート共重合体(PSジャパン株式会社製 SC004)であり、チップCは、ポリスチレン(PSジャパン株式会社製 HH203)であり、チップDは、スチレン-ブタジエンブロックコポリマー(電気化学工業社製 デンカクリアレン 503L)であり、チップEは、スチレン-共役ジエンブロックコポリマー(旭化成ケミカル社製 タフプレン 126)である。なお、上記した原料チップA～Eの相対粘度の測定方法は、以下の通りである。

[0069] [相対粘度(RV)]

試料0. 25gを96%硫酸25mlに溶解し、この溶液10mlを用い、オストワルド粘度管にて20℃で落下秒数を測定し、下式2より相対粘度を算出した。なお、下式2において、 $t$  (subscript: 0) は溶媒の落下秒数であり、 $t$  は試料溶液の落下秒数である。

$$RV = t / t(\text{subscript: } 0) \cdots 2$$

[0070] [表1]

|      | 原料チップの内容                      |                         |
|------|-------------------------------|-------------------------|
|      | 性状                            | 製造メーカー                  |
| チップA | シクロヘキサンジメタノール共重合ポリエチレンテレフタレート | イーストマンケミカル社製 イースター 6763 |
| チップB | スチレン-ブチルアクリレート共重合体            | PSジャパン社製 SC004          |
| チップC | ポリスチレン                        | PSジャパン社製 HH203          |
| チップD | スチレン-ブタジエンブロックコポリマー           | 電気化学工業社製 デンカクリアレン 503L  |
| チップE | スチレン-共役ジエンブロックコポリマー           | 旭化成ケミカル社製 タフプレン 126     |

[0071] [表2]

|      | 積層形態 |                                          | 製膜条件(押出～冷却)                                          |            |        |                                                      |            |        |                                                      |            |        |
|------|------|------------------------------------------|------------------------------------------------------|------------|--------|------------------------------------------------------|------------|--------|------------------------------------------------------|------------|--------|
|      |      |                                          | 第一層、第五層(スキン層)<br>第一押出機条件                             |            |        | 第二層、第四層(接着剤層)<br>第二押出機条件                             |            |        | 第三層(コア層)<br>第三押出機条件                                  |            |        |
|      | 層構造  | 層厚み比<br>(外層/中間層/内層)<br>( $\mu\text{m}$ ) | エクストルーダ内の樹脂温度<br>1ゾーン/2ゾーン<br>( $^{\circ}\text{C}$ ) | キアポンプの種類   | 温度制御方式 | エクストルーダ内の樹脂温度<br>1ゾーン/2ゾーン<br>( $^{\circ}\text{C}$ ) | キアポンプの種類   | 温度制御方式 | エクストルーダ内の樹脂温度<br>1ゾーン/2ゾーン<br>( $^{\circ}\text{C}$ ) | キアポンプの種類   | 温度制御方式 |
| 実施例1 | 3種5層 | 6/2/34/2/6                               | 250/200                                              | ヘリカル・並列タイプ | PID方式  | 200/200                                              | ヘリカル・並列タイプ | PID方式  | 200/200                                              | ヘリカル・並列タイプ | PID方式  |
| 実施例2 | 3種5層 | 6/2/34/2/6                               | 250/200                                              | 並列タイプ      | PID方式  | 200/200                                              | 並列タイプ      | PID方式  | 200/200                                              | 並列タイプ      | PID方式  |
| 実施例3 | 3種5層 | 6/2/34/2/6                               | 250/200                                              | ヘリカル・並列タイプ | PID方式  | 200/200                                              | ヘリカル・並列タイプ | PID方式  | 200/200                                              | ヘリカル・並列タイプ | PID方式  |
| 比較例1 | 3種5層 | 6/2/34/2/6                               | 250/200                                              | 非使用        | PID方式  | 200/200                                              | 非使用        | PID方式  | 200/200                                              | 非使用        | PID方式  |
| 比較例2 | 3種5層 | 6/2/34/2/6                               | 200/200                                              | ヘリカル・並列タイプ | PID方式  | 200/200                                              | ヘリカル・並列タイプ | PID方式  | 200/200                                              | ヘリカル・並列タイプ | PID方式  |
| 比較例3 | 1種1層 | —/—/50/—/—                               | 250/200                                              | ヘリカル・並列タイプ | PID方式  | 200/200                                              | ヘリカル・並列タイプ | PID方式  | 200/200                                              | ヘリカル・並列タイプ | PID方式  |
| 比較例4 | 3種5層 | 6/2/34/2/6                               | 250/200                                              | ヘリカル・並列タイプ | オンオフ方式 | 200/200                                              | ヘリカル・並列タイプ | オンオフ方式 | 200/200                                              | ヘリカル・並列タイプ | オンオフ方式 |

[0072] [表3]

|      | 製膜条件(延伸～熱処理)                   |                                |     |                               |
|------|--------------------------------|--------------------------------|-----|-------------------------------|
|      | 横延伸                            |                                |     | 熱固定<br>( $^{\circ}\text{C}$ ) |
|      | 予熱温度<br>( $^{\circ}\text{C}$ ) | 延伸温度<br>( $^{\circ}\text{C}$ ) | 倍率  |                               |
| 実施例1 | 110                            | 90                             | 4.0 | 60                            |
| 実施例2 | 110                            | 90                             | 4.0 | 60                            |
| 実施例3 | 110                            | 95                             | 5.1 | 60                            |
| 比較例1 | 110                            | 90                             | 4.0 | 60                            |
| 比較例2 | 110                            | 90                             | 4.0 | 60                            |
| 比較例3 | 110                            | 90                             | 4.0 | 60                            |
| 比較例4 | 110                            | 90                             | 4.0 | 60                            |

[0073] [実施例1]

共押出法を利用して、コア層形成用樹脂、スキン層形成用樹脂、接着剤層形成用樹脂を別々の押出機(第一～第三押出機)から溶融押出しし、ダイス(Tダイ)内で積層し、エアナイフ法により、 $40^{\circ}\text{C}$ に冷却された回転する金属ロールに巻き付けて急冷することにより、厚さが $250\mu\text{m}$ で、三種五層構成、すなわち、コア層の表裏両側に中間層(接着剤層)が積層され、それらの中間層の外側に、それぞれ、スキン層が積層された構成の未延伸フィルム(ポリスチレン系樹脂積層シート)を得た。未延伸フィルムの各層の形成方法(溶融押出までの工程)は、以下の通りである。なお、以下の説明においては、ポリスチレン系混合樹脂積層シートの表層から順に、第一層、第

二層、第三層、第四層、第五層という(すなわち、第五層の表面は、金属ロール接触面である)。

[0074] ・第一層、第五層(スキン層)の形成

上記したチップAを、ブレンダー装置を用いて予備乾燥した後、その予備乾燥後のチップAを、第一押出機の直上のホッパに、定量スクリーフィーダーで連続的に供給した。そして、供給されたチップAを、単軸式の第一押出機によりTダイから熔融押出した(コア層の表裏の外側に積層された中間層の外側に積層されるように熔融押出した)。なお、第一押出機においては、第一ゾーンの温度を250℃に調整するとともに、第二ゾーンの温度を200℃に調整することにより、熔融樹脂に高温の熱履歴を与えた上で若干低温にしてからTダイへ導いた。また、Tダイからの押出を安定させるために、押出機とTダイとの間にヘリカルタイプかつ並列タイプのギアポンプを介在させた。加えて、第一押出機の押出温度については、PID制御方式による温度制御を行った。

[0075] ・第二層、第四層(接着剤層)の形成

上記したチップBを、ブレンダー装置を用いて予備乾燥した後、その予備乾燥後のチップAを、第二押出機の直上のホッパに、定量スクリーフィーダーで連続的に供給した。そして、供給されたチップBを、単軸式の第二押出機によりTダイから熔融押出した(コア層の表裏の外側に積層されるように熔融押出した)。なお、第二押出機においては、第一ゾーンの温度、第二ゾーンの温度をともに200℃に調整した。また、第一押出機による押出しと同様に、Tダイからの押出を安定させるために、押出機とTダイとの間にヘリカルタイプかつ並列タイプのギアポンプを介在させた。加えて、第二押出機の押出温度についても、第一押出機の押出温度と同様に、PID制御方式による温度制御を行った。

[0076] ・第三層(コア層)の形成

上記したチップC, D, Eを、それぞれ、ブレンダー装置を用いて予備乾燥した後、それらのチップC, D, Eを、混合ミキサー内へ、定量スクリーフィーダーで連続的に別々に供給した。なお、チップCの供給量を100重量%とし、チップDの供給量を43重量%とし、チップEの供給量を14重量%とした。しかる後、混合ミキサー内で混合し

たチップC, D, Eの混合原料を、第三押出機の直上のホッパに、定量スクリーフイーダーで連続的に別々に供給した。そして、供給されたチップC, D, E(混合済みのもの)を、単軸式の第三押出機によりTダイから熔融押出した。なお、第二押出機においては、第一ゾーンの温度、第二ゾーンの温度をともに200℃に調整した。また、第一押出機による押出しや第二押出機による押出しと同様に、Tダイからの押出を安定させるために、押出機とTダイとの間にヘリカルタイプかつ並列タイプのギアポンプを介在させた。加えて、第三押出機の押出温度についても、第一押出機、第二押出機の押出温度と同様に、PID制御方式による温度制御を行った。

[0077] なお、上記各押出機による樹脂の押出においては、未延伸フィルムの形成における第一～第三押出機の吐出量は、第一層／第二層／第三層／第四層／第五層の厚み比が、6／2／34／2／6となるように調整した。また、Tダイの押出温度についても、第一～第三押出機と同様に、PID制御方式による温度制御を行った。

[0078] しかる後、得られた未延伸フィルムを、110℃に予熱処理し、延伸温度90℃で横方向に倍率4.0倍に延伸した後、60℃で15秒熱固定処理を施し、冷却して両縁部を裁断除去することによって、約50  $\mu$ mの二軸延伸フィルムを1000m以上に亘って連続的に製膜してミルロールを作製した。得られた二軸延伸後の積層フィルムを、厚み方向に薄くスライスして電子顕微鏡にて観察したところ、第一層、第二層、第三層、第四層、第五層の厚みは、それぞれ、約6  $\mu$ m、約2  $\mu$ m、約34  $\mu$ m、約2  $\mu$ m、約6  $\mu$ mであった。

[0079] なお、フィルムを1000m連続製造したときのフィルム表面温度の変動幅は、予熱工程で平均温度 $\pm 0.8^{\circ}\text{C}$ 、延伸工程で平均温度 $\pm 0.6^{\circ}\text{C}$ 、熱処理工程で平均温度 $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ の範囲内であった。さらに、得られたミルロールを、幅400mm、長さ1000mにスリットして、3インチ紙管に巻き取り、複数本のポリスチレン系混合樹脂積層フィルムロール(スリットロール)を得た。そして、得られた複数本のスリットロール(すなわち、同一のミルロールから得られたもの)を用いて、以下の方法により特性の評価を行った。なお、以下のスキン層厚みの変動率、最大収縮方向の熱収縮率、ミシン目易カット性、ブロッキング温度、およびヘイズの測定においては、フィルムの巻き終わりから2m以内に1番目の試料切り出し部を設け、1番目の試料切り出し部から約100

m毎に2番目から10番目の試料切り出し部を設け、フィルムの巻き始めから2m以内に11番目の試料切り出し部を設け、それらの1番目から11番目までの各試料切り出し部から試料フィルムを切り出した。評価結果を表4～6に示す。

[0080] [スキン層厚みの変動率]

各切り出し部から切り出したフィルムを、厚み方向に薄くスライスし、 $\text{RuO}_4$  (四酸化ルテニウム)を用いて染色した後、透過型の電子顕微鏡を利用して、第一層および第五層の各厚みを測定した。そして、全ての試料のスキン層厚み中の最大・最小を求め、それらの最大・最小の内の平均スキン層厚みとの差の大きい方と平均スキン層厚みとの差を算出し、その差の平均スキン層厚みに対する割合(%)を算出することによって、平均スキン層厚みに対するスキン層厚みの変動率を求めた。

[0081] [最大収縮方向の熱収縮率]

フィルムを長手方向およびその直交方向に沿うように10cm×10cmの正方形に裁断し、 $85^\circ\text{C} \pm 0.5^\circ\text{C}$ の温水中に、無荷重状態で10秒間浸漬して熱収縮させた後、直ちに $25^\circ\text{C} \pm 0.5^\circ\text{C}$ の水中に10秒浸漬した後、試料の縦および横方向の長さを測定し、下記3によって最大収縮方向の熱収縮率を算出した。なお、最も収縮率の大きい方向を最大収縮方向とした。

$$\text{熱収縮率}(\%) = 100 \times (\text{収縮前の長さ} - \text{収縮後の長さ}) \div (\text{収縮前の長さ}) \cdots 3$$

[0082] [溶剤接着強度]

得られたフィルムロールを全長に亘って幅273mmにスリットして、再びロール状に巻回し、チューブ成形装置を用い、フィルムの両スリット端のうち片端に、1, 3-ジオキソランを、端縁部分には付着しないようにして $2 \pm 1\text{mm}$ 幅で片面塗布し(塗布量: $3.0 \pm 0.3\text{g/m}^2$ )、直ちにフィルムを折り曲げて両スリット端部を重ね合わせて接着し、チューブに加工した(加工速度: $10\text{m/分}$ )。しかる後、そのチューブを平らに潰した状態でロール状に巻き取った。さらに、そのチューブロールから、約100m間隔で試料を切り出した。1番目の試料切り出し部は、チューブの巻き終わり部分(巻き終わりから0m)とし、最終の切り出し部は、チューブの巻き始め部分(巻き始めから0m)として、全部で11の試料を採取した。各試料切り出し部から得たチューブ状試料を、接着箇所が中央になるように切り開いて、フィルム状試料とした。そして、そのフィル

ム状試料から、長さ100mm、幅15mmのフィルム状試験片(n=10)を切り出して、このフィルム状試験片を、チャック間距離を50mmとした引張試験機(ボールドウィン社製「STM-T」)に、溶剤接着部がチャック同士の中央に位置するようにセットし、温度23℃、引張速度200mm/分の条件で引張試験を行い、接着部分の剥離強度を測定することによって溶剤接着強度を求めた。なお、各試料切り出し部から10個の試料を切り出し、各試料切り出し部における10個の試料の溶剤接着強度の平均値を、その切り出し部における試料の溶剤接着強度とした。また、表6においては、溶剤接着強度平均値、最大値、最小値を示した。

[0083] [ミシン目易カット性]

各切り出し部から切り出したフィルムに、予め東洋インキ製造(株)の草・金・白色のインキで3色印刷した。印刷したフィルムに、1, 3-ジオキソランで両端部を接着することにより、チューブ状のラベルを作成した。ラベルのサイズは、折径109mm、ラベル長さ90mmとした。しかる後、上記したラベルに、ラベルの主収縮方向に対して直角な方向にミシン目を入れた。すなわち、2つ折りにしたラベルの下に厚さ1mmのボール紙を2枚重ねて敷き、テストシーラー(西部機械社製)にミシン刃(1mmピッチの刃が1mm間隔で付いている全長100mmの刃)を装着し、ゲージ圧 $2\text{kg}/\text{cm}^2$ でミシン刃をラベルに圧着して、2つ折りにしたラベルの端部より5mmの位置にラベル端部と平行にミシン目を入れた。ラベルには、長さ1mmの孔が1mm間隔で配設されたミシン目が、ラベル全長に亘り2本並列に設けられ、2本のミシン目の間隔は10mmであった。そして、Fuji Astec Inc製スチームトンネル(型式:SH-1500-L)を用い、通過時間2.5秒、ゾーン温度80℃(表示)で蒸気圧 $1\text{kg}/\text{cm}^2$ (圧力ゲージ表示:98kPa)の水蒸気を吹き付けてラベルを熱収縮させることにより、500mLのペットボトル(丸型、胴直径62mm、ネック部の最小直径25mm)に装着した。なお、このとき、直径が約40mmの部分(肩部)がラベルの一方の端になるようにした。その後、このボトルに水を約500mL充填し、5℃で12時間冷蔵し、冷蔵庫から取り出した直後のボトルのラベルのミシン目を指先で引き裂き、縦方向にきれいに裂けてラベルをボトルから外すことができた本数を数え、全サンプル50本に対する割合(%)を示した。

[0084] [耐ブロッキング温度]

各切り出し部から各切り出し部から切り出したフィルムを用いて、上記したミシン目易カット性と同様な方法によってペットボトル(345ml四角ボトル)にラベルを装着し、そのラベルを装着したペットボトルに水を充填した。一方、ヒートプレート上に、幅約2cm、長さ約2cm、高さ約1cmの金属(鉄)片を設置し、その金属片の温度が $50 \pm 1^\circ\text{C}$ になるように調整した。そして、水を充填したペットボトルを横向きにし、平面の部分を金属片の上に載せて10秒間保持した。しかる後、直ちにボトルを持ち上げ、接触部分のラベルの状態を、下記基準にしたがって目視により判定した。そして、ヒートプレートの温度を上昇させ、 $5^\circ\text{C}$ 毎に上記評価を繰り返し行い、○判定となった最高温度を耐ブロッキング温度とした。

○:ラベルに穴あきや歪みなし

×:ラベルに穴あきまたはゆがみが発生、または変色あり

[0085] [ヘイズ]

各切り出し部から切り出したフィルムについて、JIS K7136に準拠し、ヘイズメータ(日本電色工業株式会社製、300A)を用いて測定した。なお、測定は2回行い、その平均値を求めた。

[0086] [実施例2]

第一層～第五層の形成において、押出機とTダイとの間に介在させるギアポンプをヘリカルタイプかつ並列タイプから、単純な並列タイプに変更した以外は実施例1と同様にして、ポリスチレン系樹脂積層フィルムロールを得た。そして、得られたフィルムロールの特性を実施例1と同様の方法によって評価した。評価結果を表4～6に示す。

[0087] [実施例3]

実施例1と同様にして得られた未延伸フィルムを横方向に延伸する際に、延伸温度を約 $95^\circ\text{C}$ とし、倍率を5.1倍に変更した以外は実施例1と同様にして、ポリスチレン系樹脂積層フィルムロールを得た。そして、得られたフィルムロールの特性を実施例1と同様の方法によって評価した。評価結果を表4～6に示す。

[0088] [比較例1]

第一層～第五層の形成において、押出機とTダイとの間にギアポンプを介在させな

かった以外は実施例1と同様にして、ポリスチレン系樹脂積層フィルムロールを得た。そして、得られたフィルムロールの特性を実施例1と同様の方法によって評価した。評価結果を表4～6に示す。

[0089] [比較例2]

第一層、第三層の押出において、押出機の第一ゾーンの温度を200℃にした以外は実施例1と同様にして、ポリスチレン系樹脂積層フィルムロールを得た。そして、得られたフィルムロールの特性を実施例1と同様の方法によって評価した。評価結果を表4～6に示す。

[0090] [比較例3]

未延伸の樹脂シートを形成する際に、第一層、第二層、第四層、第五層を形成することなく第三層のみの単層構造とした以外は実施例1と同様にして、ポリスチレン系樹脂フィルムロールを得た。そして、得られたフィルムロールの特性を実施例1と同様の方法によって評価した。評価結果を表4～6に示す。なお、比較例3のフィルムは、1, 3-ジオキソランを塗布すると溶解してしまうため、耐ブロッキング温度については、1, 3-ジオキソランではなく、インパルスシーラーを用いて接着したもので評価した。

[0091] [比較例4]

第一層～第五層の形成において、押出機とTダイでの温度制御を、PID制御からON-OFF制御に変更した以外は実施例1と同様にして、ポリスチレン系樹脂積層フィルムロールを得た。そして、得られたフィルムロールの特性を実施例1と同様の方法によって評価した。評価結果を表4～6に示す。

[0092] [表4]

|      | 熱収縮性ポリスチレン系樹脂積層フィルムロールの特性     |                                           |                              |                               |                                           |                              |
|------|-------------------------------|-------------------------------------------|------------------------------|-------------------------------|-------------------------------------------|------------------------------|
|      | スキン層厚み                        |                                           |                              |                               |                                           |                              |
|      | 第一層                           |                                           |                              | 第五層                           |                                           |                              |
|      | 平均スキン層厚み<br>( $\mu\text{m}$ ) | 全ての試料の<br>スキン層厚みの最大・最小( $\mu\text{m}$ ) * | 平均スキン層厚みに対するスキン層厚みの変動率(%) ** | 平均スキン層厚み<br>( $\mu\text{m}$ ) | 全ての試料の<br>スキン層厚みの最大・最小( $\mu\text{m}$ ) * | 平均スキン層厚みに対するスキン層厚みの変動率(%) ** |
| 実施例1 | 6.0                           | 6.6                                       | 10.0                         | 6.0                           | 6.6                                       | 10.0                         |
| 実施例2 | 6.0                           | 5.0                                       | 16.7                         | 6.0                           | 5.0                                       | 16.7                         |
| 実施例3 | 6.0                           | 6.4                                       | 6.7                          | 6.0                           | 6.4                                       | 6.7                          |
| 比較例1 | 6.0                           | 9.0                                       | 50.0                         | 6.0                           | 9.0                                       | 50.0                         |
| 比較例2 | 6.0                           | 4.2                                       | 30.0                         | 6.0                           | 4.2                                       | 30.0                         |
| 比較例3 | —                             | —                                         | —                            | —                             | —                                         | —                            |
| 比較例4 | 6.0                           | 8.4                                       | 40.0                         | 6.0                           | 8.4                                       | 40.0                         |

\* 全ての試料のスキン層厚みの最大・最小値:  
各切り出し部から切り出した全ての試料のスキン層厚みの内最大のもの、あるいは最小のもの内、平均スキン層厚みとの差の大きいものを示した。

\*\* 平均スキン層厚みに対するスキン層厚みの変動率:  
全ての試料のスキン層中の最大・最小のうち、平均スキン厚みとの差の大きい方をもって変動率を計算した。

[0093] [表5]

|      | 熱収縮性ポリスチレン系樹脂積層フィルムロールの特性 |            |            |            |            |            |
|------|---------------------------|------------|------------|------------|------------|------------|
|      | 熱収縮率                      |            |            | ヘイズ        |            |            |
|      | 平均値<br>(%)                | 最大値<br>(%) | 最小値<br>(%) | 平均値<br>(%) | 最大値<br>(%) | 最小値<br>(%) |
| 実施例1 | 60                        | 63         | 58         | 4.2        | 4.5        | 3.9        |
| 実施例2 | 62                        | 66         | 58         | 4.3        | 4.7        | 4.0        |
| 実施例3 | 65                        | 67         | 63         | 4.5        | 4.8        | 4.2        |
| 比較例1 | 61                        | 66         | 55         | 4.6        | 5.3        | 3.8        |
| 比較例2 | 62                        | 70         | 51         | 4.7        | 5.3        | 4.1        |
| 比較例3 | 53                        | 55         | 50         | 4.0        | 4.3        | 3.7        |
| 比較例4 | 61                        | 70         | 52         | 4.4        | 5.0        | 3.8        |

\* 平均値は、全切り出し部の試料の平均値であり、最大値は、各試料切り出し部中の最大値であり、最小値は、各切り出し部中の最小値である。

[0094] [表6]

|                                                                                                                                  | 評価結果            |     |     |                       |               |     |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------|-----|-----|-----------------------|---------------|-----|-----|
|                                                                                                                                  | 溶剤接着強度 (N/15mm) |     |     | ミシン目易カット性<br>(平均値: %) | 耐ブロッキング温度(°C) |     |     |
|                                                                                                                                  | 平均値             | 最大値 | 最小値 |                       | 平均値           | 最大値 | 最小値 |
| 実施例1                                                                                                                             | 3.3             | 3.5 | 3.1 | 100                   | 135           | 135 | 135 |
| 実施例2                                                                                                                             | 3.5             | 3.8 | 3.2 | 100                   | 135           | 135 | 135 |
| 実施例3                                                                                                                             | 3               | 3.1 | 2.9 | 100                   | 135           | 135 | 135 |
| 比較例1                                                                                                                             | 3.2             | 4.1 | 2.5 | 90                    | 135           | 140 | 140 |
| 比較例2                                                                                                                             | 3.4             | 3.9 | 2.7 | 80                    | 135           | 140 | 115 |
| 比較例3                                                                                                                             | フィルム溶解により測定不能   |     |     | 100                   | 100           | 100 | 100 |
| 比較例4                                                                                                                             | 3.3             | 4   | 2.6 | 85                    | 135           | 140 | 115 |
| * 平均値は、全切り出し部試料の平均値であり、最大値は、各切り出し部中の最大値であり、最小値は、各切り出し部中の最小値である。<br>* 比較例3の耐ブロッキング温度については、1, 3-ジオキソランではなく、インパルスシーラーを用いて接着して評価したもの |                 |     |     |                       |               |     |     |

[0095] [実施例のフィルムロールの効果]

表4～6から、実施例のフィルムロールは、いずれも、スキン層厚みの変動が小さく、熱収縮性、ミシン目易カット性、耐ブロッキング性、溶剤接着強度がいずれも良好であり、かつ、その変動が小さく、ホットウォーマーで保存する容器のラベルの作成用途に適していることが分かる。これに対して、比較例のフィルムロールは、熱収縮率が大きかったり、スキン層厚みの変動が大きいために、熱収縮率、ミシン目易カット性、耐ブロッキング性、溶剤接着強度のバラツキが大きかったりして、ホットウォーマーで保存する容器のラベルの作成用途には適さないことが分かる。

産業上の利用可能性

[0096] 本発明のポリスチレン系樹脂積層フィルムロールは、上記の如く優れた性能を有するものであるので、各種の容器のラベル作成用途に好適に用いることができる。

## 請求の範囲

- [1] ポリスチレン系樹脂を主成分とするコア層の少なくとも片面に、ポリエステル系樹脂を主成分とするスキン層を積層してなる熱収縮性ポリスチレン系樹脂積層フィルムを、幅が0.2m以上3.0m以下で長さが1000m以上30000m以下となるように巻き取ってなる熱収縮性ポリスチレン系樹脂積層フィルムロールであって、
- スキン層の厚みとコア層の厚みとの比が、1:1～1:5の範囲内にあるとともに、
- フィルムの巻き終わりから2m以内に1番目の試料切り出し部を、また、フィルムの巻き始めから2m以内に最終の切り出し部を設けるとともに、1番目の試料切り出し部から約100m毎に試料切り出し部を設けたときに、下記要件(1)および(2)を満たすことを特徴とする熱収縮性ポリスチレン系樹脂積層フィルムロール。
- (1)前記各切り出し部から切り出された各試料について、スキン層の厚みを測定したときに、すべての試料のスキン層の厚みの変動幅が20%以下である
- (2)前記各切り出し部から切り出された各試料について、80℃における熱収縮率を測定したときに、すべての試料の熱収縮率が、いずれも35%以上80%未満である
- [2] 前記各切り出し部から切り出された各試料について、熱収縮性ポリスチレン系樹脂積層フィルムの厚み、および、熱収縮性ポリスチレン系樹脂積層フィルムを構成するスキン層の厚みを測定したときに、すべての試料の熱収縮性ポリスチレン系樹脂積層フィルムの厚みが20  $\mu$  m以上70  $\mu$  m以下であり、すべての試料のスキン層の厚みが2  $\mu$  m以上10  $\mu$  m以下であることを特徴とする請求項1に記載の熱収縮性ポリスチレン系樹脂積層フィルムロール。
- [3] フィルムを構成する混合樹脂におけるポリスチレン系樹脂の重量割合が50重量%以上90%以下であることを特徴とする請求項1に記載の熱収縮性ポリスチレン系樹脂積層フィルムロール。
- [4] 前記各切り出し部から切り出された各試料について、ヘイズ値を測定したときに、すべての試料のヘイズ値が、いずれも20以下であることを特徴とする請求項1に記載の熱収縮性混合樹脂フィルムロール。
- [5] 熱収縮性ポリスチレン系樹脂積層フィルムを構成するコア層とスキン層との間に、接着剤層が設けられていることを特徴とする請求項1に記載の熱収縮性ポリスチレン系

樹脂積層フィルムロール。

- [6] コア層の主成分が、アタクティックポリスチレンまたはシンジオタクティックポリスチレンであることを特徴とする請求項1に記載の熱収縮性ポリスチレン系樹脂積層フィルムロール。
- [7] スキン層の主成分が、シクロヘキサンジメタノール、ネオペンチルグリコール、イソフタル酸の内の少なくとも1種を共重合したポリエチレンテレフタレートであることを特徴とする請求項1に記載の熱収縮性ポリスチレン系樹脂積層フィルムロール。
- [8] 請求項1～7のいずれかに記載の熱収縮性混合樹脂フィルムロールを用いて製造したボトル用ラベル。
- [9] ポリエステル系樹脂を主成分とするスキン層に、エステル系溶剤を含有するインクによる印刷がなされていることを特徴とする請求項8に記載のボトル用ラベル。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/057640

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B32B27/30(2006.01)i, B32B27/36(2006.01)i, B65B53/00(2006.01)i, B65D23/08(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)

B32B1/00-43/00, B29C47/00-47/96

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 2007-062056 A (Mitsubishi Plastics, Inc.),<br>15 March, 2007 (15.03.07),<br>Claims 1, 2, 7; Par. Nos. [0019], [0020],<br>[0059], [0060], [0063], [0064], [0069], [0070],<br>[0077]; examples<br>(Family: none)            | 1-9                   |
| Y         | JP 2007-038586 A (Asahi Kasei Chemicals Corp.),<br>15 February, 2007 (15.02.07),<br>Claims 1, 9, 12, 13; Par. Nos. [0001], [0002],<br>[0067], [0070], [0072], [0073], [0075], [0077];<br>examples; table 1<br>(Family: none) | 1-9                   |

☒ 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  
03 July, 2007 (03.07.07)

Date of mailing of the international search report  
17 July, 2007 (17.07.07)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/057640

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                            | Relevant to claim No. |
|-----------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| Y         | JP 2005-131824 A (Mitsubishi Plastics, Inc.),<br>26 May, 2005 (26.05.05),<br>Claims 1, 9, 12, 13; Par. Nos. [0002], [0006],<br>[0024], [0025], [0031], [0032], [0035];<br>examples; table 1<br>(Family: none) | 1-9                   |
| Y         | JP 3678221 B2 (Toyobo Co., Ltd.),<br>20 May, 2005 (20.05.05),<br>Claim 1; Par. Nos. [0001], [0006]<br>(Family: none)                                                                                          | 1-9                   |
| Y         | JP 2002-347100 A (Toyo Seikan Kaisha, Ltd.),<br>04 December, 2002 (04.12.02),<br>Claim 3; Par. Nos. [0007], [0011]<br>& EP 1260346 A2 & US 2003/042645 A1                                                     | 1-9                   |
| Y         | JP 2000-141447 A (Teijin Ltd.),<br>23 May, 2000 (23.05.00),<br>Par. Nos. [0004], [0005]<br>(Family: none)                                                                                                     | 1-9                   |
| Y         | JP 2002-052599 A (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.),<br>19 February, 2002 (19.02.02),<br>Par. Nos. [0005], [0006]<br>(Family: none)                                                                                | 1-9                   |
| Y         | JP 2001-113585 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.),<br>24 April, 2001 (24.04.01),<br>Par. No. [0036]<br>& EP 1075921 A2 & US 2004/213983 A1                                                                       | 1-9                   |

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. B32B27/30(2006.01)i, B32B27/36(2006.01)i, B65B53/00(2006.01)i, B65D23/08(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 (I P C))

Int.Cl. B32B1/00-43/00, B29C47/00-47/96

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 0 7 年 |
| 日本国実用新案登録公報 | 1 9 9 6 - 2 0 0 7 年 |
| 日本国登録実用新案公報 | 1 9 9 4 - 2 0 0 7 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<br>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<br>請求の範囲の番号 |
|-----------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------|
| Y               | JP 2007-062056 A (三菱樹脂株式会社) 2007. 03. 15<br>請求項 1, 2, 7, 段落【0019】、【0020】、【0059】、【0060】、【0063】、<br>【0064】、【0069】、【0070】、【0077】、実施例<br>(ファミリーなし)        | 1-9              |
| Y               | JP 2007-038586 A (旭化成ケミカルズ株式会社) 2007. 02. 15<br>請求項 1, 9, 12, 13, 段落【0001】、【0002】、【0067】、【0070】、【0072】、<br>【0073】、【0075】、【0077】、実施例, 表 1<br>(ファミリーなし) | 1-9              |

☒ 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

0 3 . 0 7 . 2 0 0 7

国際調査報告の発送日

1 7 . 0 7 . 2 0 0 7

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)

岸 進

4 S

3 5 4 9

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

| C (続き) . 関連すると認められる文献 |                                                                                                                                                         |                  |
|-----------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------|
| 引用文献の<br>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<br>請求の範囲の番号 |
| Y                     | JP 2005-131824 A (三菱樹脂株式会社) 2005. 05. 26<br>請求項 1, 9, 12, 13, 段落【0002】 , 【0006】 , 【0024】 , 【0025】 , 【0031】 ,<br>【0032】 , 【0035】 , 実施例, 表 1<br>(ファミリーなし) | 1-9              |
| Y                     | JP 3678221 B2 (東洋紡績株式会社) 2005. 05. 20<br>請求項 1, 段落【0001】 , 【0006】<br>(ファミリーなし)                                                                          | 1-9              |
| Y                     | JP 2002-347100 A (東洋製罐株式会社) 2002. 12. 04<br>請求項 3, 段落【0007】 , 【0011】<br>& EP 1260346 A2 & US 2003/042645 A1                                             | 1-9              |
| Y                     | JP 2000-141447 A (帝人株式会社) 2000. 05. 23<br>段落【0004】 , 【0005】<br>(ファミリーなし)                                                                                | 1-9              |
| Y                     | JP 2002-052599 A (住友ベークライト株式会社) 2002. 02. 19<br>段落【0005】 , 【0006】<br>(ファミリーなし)                                                                          | 1-9              |
| Y                     | JP 2001-113585 A (住友化学工業株式会社) 2001. 04. 24<br>段落【0036】<br>& EP 1075921 A2 & US 2004/213983 A1                                                           | 1-9              |