



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2010년10월20일  
(11) 등록번호 10-0988747  
(24) 등록일자 2010년10월13일

(51) Int. Cl.  
B32B 27/32 (2006.01) B29C 61/06 (2006.01)  
B65D 25/20 (2006.01)  
(21) 출원번호 10-2007-7016915  
(22) 출원일자(국제출원일자) 2006년01월11일  
심사청구일자 2008년02월21일  
(85) 번역문제출일자 2007년07월23일  
(65) 공개번호 10-2007-0094804  
(43) 공개일자 2007년09월21일  
(86) 국제출원번호 PCT/JP2006/300234  
(87) 국제공개번호 WO 2006/075634  
국제공개일자 2006년07월20일  
(30) 우선권주장  
JP-P-2005-00003289 2005년01월11일 일본(JP)  
(뒷면에 계속)  
(56) 선행기술조사문헌  
JP14019053 A  
전체 청구항 수 : 총 14 항

(73) 특허권자  
미쓰비시 주식 가부시끼가이샤  
일본 도쿄도 주오구 니혼바시-혼고쿠쵸 1-2-2  
(72) 발명자  
야마다 다케요시  
일본 시가켄 나가하마시 미즈야쵸 5방 8고 미쓰비  
시 주식가부시끼가이샤 나가하마고쵸 나이  
미야시타 요우  
일본 시가켄 나가하마시 미즈야쵸 5방 8고 미쓰비  
시 주식가부시끼가이샤 나가하마고쵸 나이  
(74) 대리인  
특허법인코리아나

심사관 : 김재철

(54) 열수축성 적층 필름, 그 필름을 사용한 성형품, 열수축성라벨 및 용기

(57) 요약

적어도 1종의 폴리락트산계 수지를 주성분으로 하여 이루어지는 제 1 층, 및 적어도 1종의 폴리올레핀계 수지를 주성분으로 하여 이루어지는 제 2 층의 적어도 2 층을 갖고, 80℃ 의 온수 중에 10초간 침지하였을 때의 주수축 방향의 열수축률이 30% 이상인 적층 필름으로서, 식물 유래의 수지를 사용하기 때문에, 바이오매스의 사용을 촉진시킬 수 있고, 우수한 저온 수축성, 강성, 수축 마무리성을 갖고, 또한 자연 수축률이 작은 점에서, 열수축성을 필요로 하는 성형품, 특히, 슈링크 라벨 등에 적합하게 이용할 수 있는 열수축성 적층 필름을 제공한다.

(30) 우선권주장

JP-P-2005-00151831 2005년05월25일 일본(JP)

JP-P-2005-00251792 2005년08월31일 일본(JP)

---

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

제 1 층을 표층과 이(裏)층, 제 2 층을 중간층으로서 갖는 열수축성 적층 필름으로서, 각 층이 하기 수지를 포함하고, 80℃ 의 온수 중에 10초간 침지하였을 때의 주(主)수축 방향의 열수축률이 30% 이상이고, 80℃ 의 온수 중에서 10초간 가열했을 때의 필름 주수축 방향과 직교하는 방향의 열수축률이 10% 이하인 것을 특징으로 하는 열수축성 적층 필름.

제 1 층 : 적어도 1종의 폴리락트산계 수지

제 2 층 : 적어도 1종의 폴리올레핀계 수지

### 청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 제 1 층과 상기 제 2 층 사이에, 하기 수지를 포함하는 제 3 층을 갖는 열수축성 적층 필름.

제 3 층 : 접착성 수지

### 청구항 3

삭제

### 청구항 4

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 제 2 층이 폴리락트산계 수지를 함유하고, 그 혼합 비가 폴리올레핀계 수지 100 질량부에 대해서 폴리락트산계 수지 3 질량부 이상 20 질량부 이하인 열수축성 적층 필름.

### 청구항 5

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 제 2 층이 폴리락트산계 수지를 함유하고, 그 혼합 비가 폴리올레핀계 수지 100 질량부에 대해서 폴리락트산계 수지 3 질량부 이상 50 질량부 이하인 열수축성 적층 필름.

### 청구항 6

제 2 항에 있어서,

상기 제 2 층이 접착성 수지를 함유하고, 그 혼합 비가 폴리올레핀계 수지 100 질량부에 대해서 접착성 수지 2 질량부 이상 10 질량부 이하인 열수축성 적층 필름.

### 청구항 7

제 1 항, 제 2 항 또는 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 폴리락트산계 수지가 D-락트산 및 L-락트산의 공중합체, 또는 이들 공중합체의 혼합물로 이루어지는 수지인 열수축성 적층 필름.

### 청구항 8

제 1 항, 제 2 항 또는 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 폴리올레핀계 수지가 폴리에틸렌계 수지, 폴리프로필렌계 수지, 또는 이들 혼합물인 열수축성 적층 필름.

### 청구항 9

제 2 항 또는 제 6 항에 있어서,

상기 접착성 수지가 하기 (a), (b) 및 (c) 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 공중합체 또는 수지인

열수축성 적층 필름.

(a) 아세트산비닐, 아크릴산, 메타크릴산, 아크릴산에틸, 메타크릴산에틸, 아크릴산메틸, 메타크릴산메틸, 무수 말레산, 및 메타크릴산글리시딜로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종과, 에틸렌의 공중합체 또는 이들 공중합체의 혼합물

(b) 연질의 방향족계 탄화 수소와 공액 디엔계 탄화 수소의 공중합체 또는 이들 공중합체의 수소 첨가 유도체

(c) 변성 폴리올레핀계 수지

#### 청구항 10

제 2 항 또는 제 6 항에 있어서,

80℃ 의 온수 중에 10초간 침지하였을 때의 주수축 방향의 열수축률이 20% 이상인 열수축성 적층 필름.

#### 청구항 11

제 1 항, 제 2 항 또는 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,

30℃, 50%RH 분위기 하에서 30일간 보관하였을 때의 자연 수축률이 3.0% 미만인 열수축성 적층 필름.

#### 청구항 12

제 1 항, 제 2 항 또는 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,

필름 전체의 두께에 대한 상기 제 1 층의 두께 비가 10% 이상 70% 이하인 열수축성 적층 필름.

#### 청구항 13

제 1 항, 제 2 항 또는 제 6 항 중 어느 한 항에 기재된 열수축성 적층 필름을 기재로서 사용한 성형품.

#### 청구항 14

제 1 항, 제 2 항 또는 제 6 항 중 어느 한 항에 기재된 열수축성 적층 필름을 기재로서 사용한 열수축성 라벨.

#### 청구항 15

제 13 항에 기재된 성형품 또는 제 14 항에 기재된 열수축 라벨을 장착한 용기.

### 명세서

#### 기술분야

[0001] 본 발명은 열수축성 적층 필름, 그 필름을 사용한 성형품, 열수축성 라벨 및 용기에 관한 것이다. 특히, 식물 유래의 수지를 사용하여 구성되고, 수축 포장, 수축 결속 포장이나 수축 라벨 등의 용도에 적합한 열수축성 적층 필름, 그 필름을 사용한 성형품, 열수축성 라벨 및 용기에 관한 것이다.

#### 배경기술

[0002] 현재, 주스 등의 청량 음료, 맥주 등의 알코올 음료 등은 병, 페트병 등의 용기에 충전된 상태에서 판매되고 있다. 이 때, 타 상품과의 차별화나 상품의 시인(視認)성을 향상시켜 상품 가치를 높이는 목적으로, 용기의 외측에 인쇄를 한 열수축성 라벨을 장착하고 있는 경우가 많다.

[0003] 상기 열수축성 라벨 중에서도, 수요의 증대가 기대되는 페트병의 라벨 용도등에서는, 비교적 단시간 또한 저온에 있어서 고도의 수축 마무리 외관이 얻어지고, 작은 자연 수축률을 갖는 열수축성 필름이 요구되고 있다. 그 이유로는, 최근의 페트병에 장착되는 열수축성 필름의 라벨링 공정에서의 저온화의 요구를 들 수 있다. 즉 현재, 증기 슈링커를 사용하여 열수축성 필름을 슈링크시켜 라벨링하는 방법이 주류를 이루고 있지만, 내용물의 온도 상승에 의한 품질 저하를 회피하기 위해서는, 슈링크 공정은 가능한 한 저온에서 실시하는 것이 바람직하다. 이러한 이유로부터, 현재의 열수축성 필름 업계에서는 라벨링시에 증기 슈링커 내에서 가능한 한 저온으로 수축을 개시하고, 또한 증기 슈링커 통과 후에 우수한 수축 마무리 특성이 얻어지는 열수축성 필름의 개발이 실시되고 있다.

- [0004] 이 열수축성 필름의 소재로는, 예를 들어, 폴리에틸렌테레프탈레이트계 수지나 폴리스티렌계 수지가 사용되고 있다. 이들 수지로 형성된 연신 필름은, 높은 투명성이나 광택성, 강성을 갖고, 또한 우수한 저온 수축 특성을 갖는 점에서, 열수축성 필름으로서 바람직하게 사용할 수 있다. 이에 대해, 폴리올레핀 (이하, 「PO」라 약칭하는 경우가 있다.) 계 수지는, 연소 생성 가스나 이른바 환경 호르몬인 내분비 교란 화학 물질에 관한 문제가 비교적 적고, 또 비중이 작기 때문에 쓰레기 중량의 삭감으로 연결된다는 바람직한 특징을 갖는 소재이다. 그러나, 이 PO계 수지로 이루어지는 열수축성 필름은 필름의 강성, 저온 수축성이 충분하지 않고, 열수축시에서의 수축이 부족하고, 나아가 자연 수축 (상온보다 약간 높은 온도, 예를 들어 여름철에 필름이 본래의 사용 전으로 약간 수축되어 버리는 것) 이 일어나기 쉽거나 하는 문제가 있었다.
- [0005] 또, 상기의 폴리에틸렌테레프탈레이트계 수지, 폴리스티렌계 수지, 및 PO계 수지는 석유 유래이기 때문에, 석유의 고갈 등에 관련된 문제가 존재하고 있었다. 따라서, 석유 유래 수지의 대체 수지가 요구된다는 현상도 있다.
- [0006] 석유 유래 수지의 대체 수지의 일례로서 폴리락트산 (이하, 「PLA」라 약칭하는 경우가 있다.) 계 수지가 알려져 있다. PLA계 수지는 전분의 발효에 의해 얻어지는 락트산을 원료로 하는 식물 유래 수지로서, 화학 공학적으로 양산할 수 있고 또한 투명성, 강성 등이 우수하다는 특징을 갖는다. 이 때문에, PLA계 수지는, 폴리에틸렌테레프탈레이트계 수지, 폴리스티렌계 수지 등 보다 우수한 저온 수축성과 우수한 강성을 겸비한 대체 재료로서 필름 포장 재료 분야나 사출 성형 분야에 있어서 주목받고 있다.
- [0007] 그러나, PLA계 수지로 이루어지는 열수축성 필름은 수축 온도에 대해 예민한 수축률 변화를 나타내기 때문에, 균일한 수축이 잘 얻어지지 않아, 수축 불균일 등의 수축 마무리 면에서 문제가 있었다.
- [0008] 한편, PO계 수지와 PLA계 수지를 조합시킨 적층 필름도 보고되고 있다 (특허 문헌 1 및 특허 문헌 2 참조). 그러나, 특허 문헌 1 에 기재된 필름은 표면층에서 사용되는 PO계 수지의 점도 평균 분자량이 1000 ~ 7000 으로 낮기 때문에, 기계 강도나 내열성 등의 물성을 충분히 발현할 수 없고, 열수축성 필름의 용도로는 부적합한 것이었다. 또, 특허 문헌 2 에 기재된 필름은 충전재를 35 ~ 80 질량% 함유한 외층 층을 갖기 때문에, 연신 후의 필름은 투명성을 갖지 않고, 기계 강도가 떨어졌다. 또한, 특허 문헌 2 에 기재된 필름은 표면에 미세 구멍이 다수 있기 때문에, 인쇄성, 미끄럼성 등이 떨어져, 라벨 용도로서 사용하는 것은 곤란했다.
- [0009] 또, PO계 수지를 주성분으로 하여 이루어지는 층과 PLA계 수지를 주성분으로 하여 이루어지는 층을 갖는 수축 시트가 예시되어 있다 (특허 문헌 3 참조). 그러나, 이 특허 문헌 3 에 나타내는 시트는, PO 층을 외층으로 하는 시트이기 때문에, 통 형상 시일(seal) 자루 제조를 실시하는 경우, 시일이 곤란했다. 또, 이 시트는 인플레이션법에 의해 성형된 수축 시트로서, 저온 고수축이 필요한 보틀용 라벨로서 사용했을 경우에는, 충분한 저온 수축 특성을 얻을 수 없다는 결점이 있었다.
- [0010] 또, PLA계 수지와 PO계 수지나 에틸렌-아세탄산비닐 공중합체 (EVA) 의 적층 필름도 예시되고 있다 (특허 문헌 4 및 5 참조). 그러나, 이들 발명은 히트 시일성을 부여하는 목적으로 EVA층을 필름의 표리층으로서 도입하는 것으로서, 본 발명의 목적으로 하는 효과 (즉 수축 마무리성, 투명성, 용제 시일성 등) 는 얻을 수 없었다.
- [0011] 특허 문헌 1 : 일본 공개특허공보 2003-276144호
- [0012] 특허 문헌 2 : 일본 공개특허공보 2002-347184호
- [0013] 특허 문헌 3 : 일본 공개특허공보 2002-019053호
- [0014] 특허 문헌 4 : 일본 공개특허공보 2000-108202호
- [0015] 특허 문헌 5 : 일본 공개특허공보 2004-262029호

## 발명의 상세한 설명

- [0016] 발명의 개시
- [0017] 발명이 해결하고자 하는 과제
- [0018] 본 발명은 상기 과제를 감안하여 이루어진 것으로서, 본 발명의 목적은, 식물 유래의 수지를 사용하여, 우수한 저온 수축성, 탄성 강도 (상온에서의 강성), 및 수축 마무리성을 갖고, 또한 자연 수축률이 작은, 수축 포장, 수축 결속 포장이나 수축 라벨 등의 용도에 적합한 열수축성 적층 필름, 그 필름을 사용한 성형품, 열수축성 라벨, 및 그 성형품 또는 라벨을 장착한 용기를 제공함에 있다.

- [0019] 과제를 해결하기 위한 수단
- [0020] 본 발명자는 제 1 층 및 제 2 층으로 이루어지는 적층 필름의 각 층을, 소정의 수지에 의해 구성함으로써, 상기의 과제를 해결할 수 있음을 알아내고, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.
- [0021] 제 1 본 발명은 제 1 층과 제 2 층 중 적어도 2 층을 갖는 열수축성 적층 필름으로서, 각 층이 하기 수지를 주성분으로 하여 이루어지고, 또한 80℃ 의 온수 중에 10초간 침지하였을 때의 주(主)수축 방향의 열수축률이 30% 이상인 것을 특징으로 하는 열수축성 적층 필름이다.
- [0022] 제 1 층 : 적어도 1종의 폴리락트산계 수지
- [0023] 제 2 층 : 적어도 1종의 폴리올레핀계 수지
- [0024] 또, 제 2 본 발명은 상기 제 1 형태의 본 발명의 열수축성 적층 필름에서의, 제 1 층과 제 2 층 사이에, 하기 수지를 주성분으로 하여 이루어지는 제 3 층을 가지고 있는, 열수축성 적층 필름이다.
- [0025] 제 3 층 : 접착성 수지
- [0026] 또, 제 1 본 발명 및 제 2 본 발명에 있어서, 제 1 층을 표층과 이(裏)층, 제 2 층을 중간층으로서 갖는 것이 바람직하다.
- [0027] 상기 제 2 본 발명에 있어서, 접착성 수지는 하기 (a), (b) 및 (c) 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 공중합체 또는 수지인 것이 바람직하다.
- [0028] (a) 아세트산비닐, 아크릴산, 메타크릴산, 아크릴산에틸, 메타크릴산에틸, 아크릴산메틸, 메타크릴산메틸, 무수말레산, 및 메타크릴산글리시딜로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종과, 에틸렌의 공중합체 또는 이들 공중합체의 혼합물
- [0029] (b) 연질의 방향족계 탄화 수소와 공액 디엔계 탄화 수소의 공중합체 또는 이들 공중합체의 수소 첨가 유도체
- [0030] (c) 변성 폴리올레핀계 수지
- [0031] 제 1 본 발명 및 제 2 본 발명에 있어서, 제 2 층은 폴리락트산계 수지를 함유하고 있어도 되고, 그 혼합 비는 폴리올레핀계 수지 100 질량부에 대해서 폴리락트산계 수지 3 질량부 이상 50 질량부 이하 (바람직하게는 20 질량부 이하) 인 것이 바람직하다.
- [0032] 제 2 본 발명에 있어서, 제 2 층은 접착성 수지를 함유하고 있어도 되고, 그 혼합 비는 폴리올레핀계 수지 100 질량부에 대해서 접착성 수지 2 질량부 이상 10 질량부 이하인 것이 바람직하다.
- [0033] 제 1 본 발명 및 제 2 본 발명에 있어서, 폴리락트산계 수지는 D-락트산 및 L-락트산의 공중합체, 또는 이들 공중합체의 혼합물로 이루어지는 수지인 것이 바람직하다. 또, 폴리올레핀계 수지는 폴리에틸렌계 수지, 폴리프로필렌계 수지, 또는 이들 혼합물인 것이 바람직하다.
- [0034] 제 2 본 발명에 있어서, 80℃ 의 온수 중에 10초간 침지하였을 때의 주수축 방향의 열수축률은 20% 이상인 것이 바람직하다.
- [0035] 제 1 본 발명 및 제 2 본 발명에 있어서, 30℃, 50%RH 분위기 하에서 30일간 보관하였을 때의 자연 수축률은 3.0% 미만인 것이 바람직하다.
- [0036] 제 1 본 발명 및 제 2 본 발명에 있어서, 필름 전체의 두께에 대한 제 1 층의 두께 비는 10% 이상 70% 이하인 것이 바람직하다.
- [0037] 제 3 본 발명은 상기의 열수축성 적층 필름을 기재로서 사용한 성형품이다.
- [0038] 제 4 본 발명은 상기의 열수축성 적층 필름을 기재(基材)로서 사용한 열수축성 라벨이다.
- [0039] 제 5 본 발명은 상기의 성형품 또는 상기의 열수축성 라벨을 장착한 용기이다.
- [0040] 발명의 효과
- [0041] 본 발명의 열수축성 적층 필름은, 제 1 층이 PLA계 수지에 의해 구성되고, 제 2 층이 PO계 수지에 의해 구성되어 있기 때문에, PLA계 수지 단독 또는 PO계 수지 단독으로 구성되는 열수축성 필름으로는 얻을 수 없고, 우수한 저온 수축성, 탄성 강도 (상온에서의 강성), 수축 마무리성을 겸비하고 또한 자연 수축률이 작은, 수축

포장, 수축 결속 포장이나 수축 라벨 등의 용도에 적합한 열수축성 적층 필름을 얻을 수 있다. 또, 본 발명에 사용하는 PLA계 수지는 식물 유래의 수지이기 때문에, 본 발명의 열수축성 적층 필름에 의하면, 바이오매스의 사용을 촉진시키고, 순환형 사회를 목표로 하는데 있어서 바람직하다.

[0042] 또, 본 발명의 성형품, 및 열수축성 라벨은 본 발명의 열수축성 적층 필름이 사용되고 있기 때문에, 본 발명에 의하면 단성 강도, 수축 마무리성이 양호한 성형품, 열수축성 라벨을 제공할 수 있다. 또한, 본 발명의 용기는, 상기 성형품 또는 열수축성 라벨을 장착하고 있기 때문에, 본 발명에 의하면, 외관상이 양호한 용기를 제공할 수 있다.

[0043] 발명을 실시하기 위한 최선의 형태

[0044] 이하, 본 발명의 열수축성 적층 필름, 성형품, 열수축성 라벨, 그리고 그 성형품 또는 라벨을 장착한 용기(이하, 「본 발명의 필름」, 「본 발명의 성형품」, 「본 발명의 라벨」 및 「본 발명의 용기」로 생략하는 경우가 있다.)에 대해 상세하게 설명한다.

[0045] 또한, 본 명세서에 있어서, 「주성분으로 한다」란, 각 층을 구성하는 수지의 작용·효과를 방해하지 않는 범위에서, 다른 성분을 함유하는 것을 허용하는 취지이다. 또한, 이 용어는 구체적인 함유율을 제한하는 것은 아니지만, 각 층의 구성 성분 전체의 50 질량% 이상, 바람직하게는 70 질량% 이상, 보다 바람직하게는 80 질량% 이상, 더욱 바람직하게는 90 질량% 이상, 또한 100 질량% 이하를 차지하는 성분이다.

[0046] <열수축성 적층 필름>

[0047] 본 발명의 필름의 제 1 형태는 제 1 층과 제 2 층 중 적어도 2 층을 가지고 있고, 제 1 층이 적어도 1종의 폴리락트산계 수지(PLA계 수지)를 주성분으로 하여 이루어지고, 또, 제 2 층이 적어도 1종의 폴리올레핀계 수지(PO계 수지)를 주성분으로 하여 이루어지는, 열수축성 적층 필름이다.

[0048] (제 1 층)

[0049] 본 발명의 필름에 있어서, 제 1 층은 PLA계 수지를 주성분으로 하여 이루어지는 층이다. 이와 같이, 본 발명의 필름은 PLA계 수지를 주성분으로 하여 이루어지는 제 1 층을 갖고, 바람직한 형태의 층 구성으로는, PLA계 수지를 주성분으로 하여 이루어지는 제 1 층을 표층 및 이층으로서 가지고 있기 때문에, 이하의 이점을 갖는다.

첫째로, 표층 및 이층이 폴리에틸렌테레프탈레이트계 수지나 폴리스티렌계 수지로 구성되는 열수축성 필름보다 우수한 저온 수축성과 강성을 얻을 수 있다. 둘째로, 표층 및 이층이 PO계 수지로 구성되는 열수축성 필름보다 인쇄시에 양호한 잉크 밀착성을 얻을 수 있기 때문에, 막 제조 후의 코로나 처리 등을 생략할 수 있어 제조 공정을 간략화할 수 있다. 셋째로, 자루 제조시에 THF 등의 용제에 의한 시일이 양호하기 때문에, 시일시에 접착제의 사용을 생략할 수 있고 제조 비용의 저렴화에 이바지할 수 있다.

[0050] 본 발명의 필름에서 사용되는 PLA계 수지의 종류는 특별히 제한되지 않지만, 구조 단위가 L-락트산 및 D-락트산인 공중합체(폴리(DL-락트산)), 및 이들 공중합체의 혼합물을 바람직하게 사용할 수 있다.

[0051] 구조 단위가 L-락트산 및 D-락트산인 공중합체에서의, D-락트산과 L-락트산의 공중합 비는, D-락트산/L-락트산 = 99.5/0.5 ~ 85/15, 또는, D-락트산/L-락트산 = 0.5/99.5 ~ 15/85, 바람직하게는, D-락트산/L-락트산 = 99/1 ~ 87/13, 또는, D-락트산/L-락트산 = 1/99 ~ 13/87 이다. 이러한 공중합 비의 PLA계 수지라면, 결정성이 지나치게 낮아져 내열성이 떨어지고, 필름끼리의 융착이 일어나는 문제점이 발생하지 않는다.

[0052] 또, 제 1 층에서의 PLA계 수지로는, L-락트산(이하, L체라고 칭하는 경우도 있다)과 D-락트산(이하, D체라고 칭하는 경우도 있다)의 공중합 비가 상이한 복수의 PLA계 수지를 블렌드한 것을 사용해도 된다. 이 경우, 복수의 PLA계 수지의 L체와 D체와의 공중합 비의 평균치가 상기 범위에 들어가도록 블렌드하는 것이 바람직하다.

[0053] 상기 PLA계 수지는 축합 중합법, 개환 중합법 등의 각종의 공지된 방법을 채용하여 중합할 수 있다. 예를 들어, 축합 중합법에서는, L-락트산 또는 D-락트산, 혹은 이들 혼합물 등을 직접 탈수 축합 중합하여, 임의의 조성을 갖는 PLA계 수지를 얻을 수 있다. 또, 개환 중합법(락티드법)에서는, 락트산의 고리형 2량체인 락티드를 필요에 따라 중합 조정제 등을 사용하면서, 적당한 촉매, 예를 들어 옥틸산 주석 등을 사용함으로써 PLA계 수지를 얻을 수 있다. 락티드에는, L-락트산의 2량체인 L-락티드, D-락트산의 2량체인 D-락티드, 또한, L-락트산과 D-락트산으로 이루어지는 DL-락티드가 있고, 이들을 필요에 따라 혼합하여 중합함으로써 임의의 조성, 결정성을 갖는 PLA계 수지를 얻을 수 있다.



- [0054] 본 발명에 있어서, 내열성을 향상시키거나 하는 목적으로, 상기 PLA계 수지의 본질적인 성질을 손상시키지 않는 범위내이면, 소량의 공중합 성분으로서, 락트산 이외의  $\alpha$ -히드록시카르복실산, 테레프탈산 등의 비지방족 디카르복실산, 숙신산 등의 지방족 디카르복실산, 비스페놀 A 의 에틸렌옥사이드 부가물 등의 비지방족 디올, 에틸렌글리콜 등의 지방족 디올로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 사용할 수 있다. 또, 분자량 증대를 목적으로서, 소량의 사슬연장제, 예를 들어, 디이소시아네이트 화합물, 에폭시 화합물, 산무수물 등을 사용할 수도 있다.
- [0055] 락트산 이외의  $\alpha$ -히드록시카르복실산으로는, 예를 들어 글리콜산, 3-히드록시부티르산, 4-히드록시부티르산, 2-히드록시-n-부티르산, 2-히드록시-3,3-디메틸부티르산, 2-히드록시-3-메틸부티르산, 2-메틸락트산, 2-히드록시카프로산 등의 2 관능 지방족 히드록시카르복실산이나 카프로락톤, 부티로락톤, 발레로락톤 등의 락톤류를 들 수 있다.
- [0056] 또, 지방족 디올로는 예를 들어, 에틸렌글리콜, 1,4-부탄디올, 1,4-시클로헥산디메탄올 등을 들 수 있다. 또, 지방족 디카르복실산으로는, 숙신산, 아디핀산, 수베르산, 세바크산, 및 도데칸2산 등을 들 수 있다.
- [0057] 락트산과,  $\alpha$ -히드록시카르복실산, 지방족 디올, 또는 지방족 디카르복실산의 공중합체의 공중합 비는 락트산 :  $\alpha$ -히드록시카르복실산, 지방족 디올, 또는 지방족 디카르복실산 = 90 : 10 ~ 10 : 90 의 범위인 것이 바람직하고, 80 : 20 ~ 20 : 80 인 것이 보다 바람직하고, 30 : 70 ~ 70 : 30 인 것이 더욱 바람직하다. 공중합 비가 상기 범위내이면, 강성, 투명성, 내충격성 등의 물성 밸런스가 양호한 필름을 얻을 수 있다. 이들 공중합체의 구조로는, 랜덤 공중합체, 블록 공중합체, 그래프트 공중합체를 들 수 있고, 어느 구조이어도 된다. 단, 필름의 내충격성 및 투명성의 관점에서, 블록 공중합체 또는 그래프트 공중합체가 바람직하다.
- [0058] 본 발명에 있어서 사용되는 PLA계 수지는, 중량 평균 분자량의 하한치가 바람직하게는 50,000, 보다 바람직하게는 100,000 이며, 상한치가, 바람직하게는 400,000, 보다 바람직하게는 300,000, 더욱 바람직하게는 250,000 이다. PLA계 수지의 중량 평균 분자량이 지나치게 작으면 기계 물성이나 내열성 등의 실용 물성이 거의 발현되지 않고, 지나치게 크면 용융 점도가 지나치게 높아져 성형 가공성이 떨어지는 경우가 있다.
- [0059] 본 발명에 바람직하게 사용되는 PLA계 수지의 대표적인 것으로서는, 미즈이 화학사 제조의 「레이시아」, Nature Works LLC사 제조의 「Nature Works」 등을 상업적으로 입수되는 것으로서 들 수 있다. 또, PLA계 수지와 디올과 디카르복실산의 랜덤 공중합체의 구체예로는, 예를 들어 「GS-PIa」(미즈비시 화학사 제조) 을 들 수 있고, 또 블록 공중합체 또는 그래프트 공중합체의 구체예로는, 예를 들어 「플라메이트」(다이닛폰 잉크 화학 공업사 제조) 를 들 수 있다.
- [0060] 또, 본 발명에 있어서는, 내충격성이나 내한성(耐寒性)을 향상시키거나 하기 위해서, 유리 전이 온도 ( $T_g$ ) 가 0℃ 이하인 지방족 폴리에스테르 수지나, 방향족 폴리에스테르 수지 등을, PLA계 수지 100 질량부에 대해서 70 질량부 이하의 범위에서 블렌드해도 된다. 이러한 지방족 폴리에스테르 수지로는, 예를 들어, 지방족 디올과 지방족 디카르복실산을 축합하여 얻어지는 지방족 폴리에스테르, 고리형 락톤류를 개환 중합한 지방족 폴리에스테르, 합성계 지방족 폴리에스테르 등의 PLA계 수지를 제거한 지방족 폴리에스테르 수지를 들 수 있다.
- [0061] 구체적으로는, 지방족 디올과 지방족 디카르복실산을 축합하여 얻어지는 지방족 폴리에스테르는, 에틸렌글리콜, 1,4-부탄디올, 헥산디올, 옥탄디올, 시클로펜탄디올, 시클로헥산디올, 1,4-시클로헥산디메탄올 등의 지방족 디올, 또는 이들 무수물이나 유도체와, 숙신산, 아디프산, 수베르산, 세바크산, 도데칸2산 등의 지방족 디카르복실산, 또는 이들 무수물이나 유도체 중에서 각각 1종류 이상 선택하여 축합 중합함으로써 얻을 수 있다. 이 때, 필요에 따라 이소시아네이트 화합물 등을 첨가함으로써, 원하는 폴리머를 얻을 수 있다.
- [0062] 또, 내열성이나 기계 강도를 높이기 위해, 디카르복실산 성분으로서 50몰% 이하의 테레프탈산 등의 방향족 모노머 성분을 공중합해도 된다. 이러한 성분을 함유하는 PLA계 수지로서, 예를 들어, 상품명 「이스터바이오」(이스트만 케미컬사 제조) 나, 상품명 「에코플렉스」(BASF사 제조) 를 들 수 있다.
- [0063] 또, 고리형 락톤류를 개환 중합한 지방족 폴리에스테르로는, 고리형 모노머로서  $\epsilon$ -카프로락톤,  $\delta$ -발레로락톤,  $\beta$ -메틸- $\delta$ -발레로락톤 등에서 1종류 이상을 선택하여, 중합함으로써 얻어지는 지방족 폴리에스테르를 들 수 있다. 이와 같이,  $\epsilon$ -카프로락톤을 개환 축합하여 얻어지는 것으로는, 예를 들어 「셀그린」(다이셀 화학공업사 제조) 등을 상업적으로 입수할 수 있다.
- [0064] 또, 합성계 지방족 폴리에스테르로는, 무수 숙신산 등의 고리형 산무수물과, 에틸렌옥사이드나 프로필렌옥사이드 등의 옥시란류의 공중합체 등을 들 수 있다.



- [0065] (제 2 층)
- [0066] 본 발명의 열수축성 적층 필름에 있어서, 제 2 층은, PO계 수지를 주성분으로 하여 이루어지는 층이다.
- [0067] 본 발명에서 사용되는 PO계 수지는 특별히 한정되지 않는다. 사용 가능한 PO계 수지로는, 폴리에틸렌계 수지, 폴리프로필렌계 수지나, 에틸렌-아세트산비닐 공중합체, 에틸렌-에틸아크릴레이트 공중합체, 에틸렌-메틸아크릴레이트 공중합체 등의 에틸렌계 공중합체를 들 수 있다. 그 중에서도, 열수축률과 성형성의 관점에서, 폴리에틸렌계 수지, 폴리프로필렌계 수지, 또는 이들 혼합물을 사용하는 것이 바람직하다. 폴리에틸렌계 수지나 폴리프로필렌계 수지는, 중합 방법이나 공중합 성분 등에 의해 다양한 종류가 존재하기 때문에, 그 범위에 특별히 한정되는 것은 아니다. 바람직한 종류를 이하에 나타낸다.
- [0068] 본 발명에서 사용되는 폴리에틸렌계 수지로는, 통상, 밀도가 0.940g/cm<sup>3</sup> 이상 0.970g/cm<sup>3</sup> 이하의 고밀도 폴리에틸렌 수지 (HDPE), 밀도가 0.920g/cm<sup>3</sup> 이상 0.940g/cm<sup>3</sup> 이하인 중밀도 폴리에틸렌 수지 (MDPE), 밀도가 0.920g/cm<sup>3</sup> 미만인 저밀도 폴리에틸렌 수지 (LDPE), 및 직사슬형 저밀도 폴리에틸렌 수지 (LLDPE) 를 들 수 있다. 이 중에서도 연신성, 필름의 내충격성, 투명성 등의 관점에서는, 직사슬형 저밀도 폴리에틸렌 수지 (LLDPE) 가 특히 바람직하게 사용된다.
- [0069] 상기 직사슬형 저밀도 폴리에틸렌 수지 (LLDPE) 로는, 에틸렌과 탄소수 3 이상 20 이하, 바람직하게는 탄소수 4 이상 12 이하의  $\alpha$ -올레핀과의 공중합체를 들 수 있다.  $\alpha$ -올레핀으로는, 예를 들어, 프로필렌, 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 1-헵텐, 1-옥텐, 1-노넨, 1-데센, 3-메틸-1-부텐, 4-메틸-1-펜텐 등이 예시된다. 이 중에서도 1-부텐, 1-헥센, 1-옥텐이 바람직하게 사용된다. 또, 공중합하는  $\alpha$ -올레핀은 1종만을 단독으로, 또는 2종 이상을 조합하여 사용해도 상관없다.
- [0070] 또, 상기 폴리에틸렌계 수지의 바람직한 밀도로는, 하한이 0.800g/cm<sup>3</sup> 이상이 바람직하고, 0.850g/cm<sup>3</sup> 이상이 보다 바람직하고, 0.900g/cm<sup>3</sup> 이상이 더욱 바람직하고, 또 상한이 0.950g/cm<sup>3</sup> 이하가 바람직하고, 0.940g/cm<sup>3</sup> 이하가 보다 바람직하고, 0.930g/cm<sup>3</sup> 이하가 더욱 바람직하다. 밀도가 0.800g/cm<sup>3</sup> 이상이면 필름 전체의 탄성 (상온에서의 강성) 이나 내열성을 현저히 저하시키지 않기 때문에, 실용상 바람직하다. 한편, 밀도가 0.950g/cm<sup>3</sup> 이하이면, 저온에서의 연신성이 유지되고, 실용 온도 역 (70℃ 이상 90℃ 이하 정도) 의 열수축률을 충분히 얻을 수 있다는 점에서 바람직하다.
- [0071] 상기 폴리에틸렌계 수지는 멜트플로레이트 (MFR : JIS K7210, 온도 : 190℃, 하중 : 2.16kg) 가 0.1g/10분 이상 10g/10분 이하인 것이 바람직하게 사용된다. MFR 이 0.1g/10분 이상이면, 압출 가공성을 양호하게 유지할 수 있고, 한편, MFR 이 10g/10분 이하라면 적층 필름의 두께 불균일이나 역학 강도의 저하를 잘 일으키지 않아, 바람직하다.
- [0072] 이어서, 본 발명에서 사용되는 폴리프로필렌계 수지로는, 호모 프로필렌 수지, 랜덤 폴리프로필렌 수지, 블록 폴리프로필렌 수지, 프로필렌-에틸렌 고무 등을 들 수 있다. 이들 중에서도 연신성, 투명성, 강성 등의 관점에서, 랜덤 폴리프로필렌 수지가 특히 바람직하게 사용된다.
- [0073] 상기 랜덤 폴리프로필렌 수지에 있어서, 프로필렌과 공중합시키는  $\alpha$ -올레핀으로는, 바람직하게는 탄소수 2 이상 20 이하, 보다 바람직하게는 탄소수 4 이상 12 이하의 것을 들 수 있고, 에틸렌, 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 1-헵텐, 1-옥텐, 1-노넨, 1-데센 등을 예시할 수 있다. 본 발명에 있어서는, 연신성, 열수축 특성, 필름의 내충격성이나 투명성, 강성 등의 관점에서,  $\alpha$ -올레핀으로서 에틸렌 단위의 함유율이 2 질량% 이상 10 질량% 이하의 랜덤 폴리프로필렌이 특히 바람직하게 사용된다. 또, 공중합하는  $\alpha$ -올레핀은 1종만을 단독으로, 또는 2종 이상을 조합하여 사용해도 상관없다.
- [0074] 또, 폴리프로필렌계 수지의 멜트플로레이트 (MFR) 는, 특별히 제한되는 것은 아니지만, MFR (JIS K7210, 온도 : 230℃, 하중 : 2.16kg) 은, 바람직하게는 0.5g/10분 이상, 보다 바람직하게는 1.0g/10분 이상이며, 또한, 바람직하게는 15g/분 이하, 보다 바람직하게는 10g/10분 이하이다.
- [0075] 이들 폴리에틸렌계 수지나 폴리프로필렌계 수지는, 보다 구체적으로는, 폴리에틸렌계 수지로서, 상품명 「노바텍 HD, LD, LL」 「카넬」 「터프마 A, P」 (닛폰 폴리메타사 제조), 「산텍 HD, LD」 (아사히 가세이사 제조), 「HIZEX」 「ULTZEX」 「EVOLUE」 (미츠이 화학사 제조), 「모어텍」 (이데미즈 고산사 제조), 「UBE 폴리에틸렌」 「UMERIT」 (우베 고산사 제조), 「NUC 폴리에틸렌」 「나크플렉스」 (닛폰 유니카사 제조), 「Engage」 (다우 케미컬사 제조) 등으로서 시판되고 있다. 또, 폴리프로필렌계 수지로서, 상품명 「노바텍 PP」 「WINTec」 「터프마 XR」 (닛폰 폴리프로사 제조), 「미츠이 폴리프로」 (미츠이 화학사 제조), 「스미토모 노브렌」 「터프

셀렌」 「엑셀렌 EPX」(스미토모 화학사 제조), 「IDEMITSU PP」 「IDEMITSU TPO」(이데미츠 고산사 제조), 「Adflex」 「Adsy1」(산아로마사 제조) 등으로서 시판되고 있다. 이들 공중합체는, 각각 단독으로, 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

[0076] 또, 제 2 층에서의 PO계 수지로는, 에틸렌과 공중합 가능한 모노머와의 공중합체도 바람직하게 사용할 수 있다.

에틸렌과 공중합 가능한 모노머의 공중합체를 예시하면, 에틸렌-아세트산비닐 공중합체, 에틸렌-아크릴산에틸 공중합체, 에틸렌-아크릴산메틸 공중합체 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 투명성, 경제성의 관점에서 에틸렌-아세트산비닐 공중합체가 특히 바람직하게 사용된다.

[0077] 상기 에틸렌-아세트산비닐 공중합체, 에틸렌-아크릴산에틸 공중합체, 에틸렌-아크릴산메틸 공중합체의 에틸렌 함유율은 50 질량% 이상, 바람직하게는 60 질량% 이상, 더욱 바람직하게는 70 질량% 이상이며, 또한 95 질량% 이하, 바람직하게는 90 질량% 이하, 더욱 바람직하게는 85 질량% 이하인 것이 바람직하다. 에틸렌 함유율이 50 질량% 이상이면, 필름 전체의 강성과 내열성을 양호하게 유지할 수 있다. 또한 에틸렌 함유율이 95 질량% 이하이면, 필름의 내파단성에 대한 효과가 충분히 얻어지는 것 외에 투명성도 유지할 수 있기 때문에 바람직하다.

[0078] 에틸렌-아세트산비닐 공중합체(EVA)의 시판품으로는, 예를 들어, 「에바플렉스」(미즈이 듀퐁 폴리케미컬사 제조), 「노바텍 EVA」(미즈비시 화학사 제조), 「에바스렌」(다이닛폰 잉크 화학 공업사 제조), 「에바테이트」(스미토모 화학사 제조)을 들 수 있다. 또, 에틸렌-아크릴산에틸 공중합체(EEA)의 시판품으로는, 예를 들어 「에바플렉스 EEA」(미즈이 듀퐁 폴리 케미컬사 제조), 에틸렌-아크릴산메틸 공중합체로는 「엘발로이 AC」(미즈이 듀퐁 폴리 케미컬사 제조) 등을 각각 들 수 있다.

[0079] 상기 에틸렌과 공중합 가능한 모노머와의 공중합체의 MFR은 특별히 제한되는 것은 아니지만, MFR(JIS K7210, 온도 : 190℃, 하중 : 2.16kg)은, 바람직하게는 0.5g/10분 이상, 보다 바람직하게는 1.0g/10분 이상이며, 또한, 바람직하게는 15g/10분 이하, 보다 바람직하게는 10g/10분 이하이다.

[0080] 제 2 층에서의 PO계 수지는, 중량 평균 분자량의 하한치가 바람직하게는 50,000, 보다 바람직하게는 100,000 이며, 상한치가, 바람직하게는 700,000, 보다 바람직하게는 600,000, 더욱 바람직하게는 500,000 이다. PO계 수지의 중량 평균 분자량이 상기 범위내이면, 원하는 기계 물성이나 내열성 등의 실용 물성을 발현할 수 있고, 또 적당한 용융 점도를 얻을 수 있으며, 양호한 성형 가공성을 얻을 수 있다.

[0081] 또, 상기 PO계 수지의 제조 방법은 특별히 한정되는 것은 아니고, 공지된 올레핀 중합용 촉매를 사용한 공지된 중합 방법, 예를 들어 치글러·나타형 촉매로 대표되는 멀티 사이트 촉매나 메탈로센계 촉매로 대표되는 싱글 사이트 촉매를 사용한, 슬러리 중합법, 용액 중합법, 기상 중합법, 기상 중합법 등, 또, 라디칼 개시제를 사용한 기상 중합법 등을 들 수 있다.

[0082] 또한, 본 발명에 있어서는, PO계 수지에 수축률을 조정하거나 하는 용도이기 때문에, 필요에 따라 석유 수지 등을 적당량 첨가할 수 있다. 석유 수지를 첨가함으로써, 저온에서의 연신성을 유지할 수 있어 열수축 특성의 향상을 기대할 수 있다.

[0083] 상기 석유 수지로는, 시클로펜타디엔 또는 그 2량체로부터의 지환식 석유 수지나 C<sub>9</sub> 성분으로부터의 방향족 석유 수지를 들 수 있다. 석유 수지는 PO계 수지 등에 혼합했을 경우에 비교적 양호한 상용성을 나타내는 것이 알려져 있는데, 색조, 열안정성 및 상용성 면에서 수소 첨가 유도체를 사용하는 것이 바람직하다.

[0084] 구체적으로는, 미즈이 화학사 제조의 상품명 「하이렛츠」, 「페트로진」, 아라카와 화학공업사 제조의 상품명 「알콘」, 이데미츠 석유 화학사 제조의 상품명 「아이마브」, 토넥스사 제조의 상품명 「에스크레츠」 등의 시판품을 사용할 수 있다.

[0085] 석유 수지는, 주로 분자량에 따라 여러 가지의 연화 온도를 갖는 것이 있는데, 본 발명에 있어서는, 연화 온도가 100℃ 이상 150℃ 이하, 바람직하게는 110℃ 이상 140℃ 이하의 것이 바람직하게 사용된다. 여기서, 연화 온도가 100℃ 이상이면, PO계 수지에 혼합하였을 때에, 시트 표면에 석유 수지가 블리드되어, 블로킹을 초래하거나 시트 전체의 기계적 강도가 저하되어 잘 찢어지거나 하는 일이 없어, 실용적으로 바람직하다. 한편, 150℃ 이하이면, PO계 수지와 상용성이 양호하게 유지되고, 시간 경과적으로 필름 표면에 석유 수지가 블리드되어, 블로킹이나 투명성의 저하를 초래하거나 하지 않아, 바람직하다.

[0086] 제 2 층에 첨가하는 석유 수지의 혼합량은, 제 2 층을 구성하는 PO계 수지 100질량부에 대해, 5 질량부 이상 80 질량부 이하인 것이 바람직하다. 여기서, 석유 수지의 혼합량이 5 질량부 이상이면, 필름 표면의 광택도나

수축 특성의 향상 효과가 현저하여, 바람직하다. 한편, 80 질량부 이하이면, 시간 경과적으로 필름의 표면에 석유 수지가 블리드되어, 필름들이 블로킹되기 쉬워지거나 내충격성이 저하되거나 하는 문제의 발생을 억제시킬 수 있다. 이러한 점에서 제 2 층에 첨가하는 석유 수지의 혼합량은, 제 2 층을 구성하는 PO계 수지 100 질량부에 대해, 10 질량부 이상 60 질량부 이하인 것이 보다 바람직하다.

[0087] 제 2 층은, PLA계 수지를 함유하고 있어도 된다. PLA계 수지는 PO계 수지와 비교적 가까운 굴절률을 갖기 때문에, 필름에 성형했을 경우에 투명성이 저해되지 않아, 양호한 투명성을 갖는다. PLA계 수지의 혼합 비는 PO계 수지 100 질량부에 대해서 PLA계 수지를, 바람직하게는 3 질량부 이상, 보다 바람직하게는 5 질량부 이상, 더욱 바람직하게는 7 질량부 이상, 또한 바람직하게는 50 질량부 이하, 보다 바람직하게는 40 질량부 이하, 더욱 바람직하게는 30 질량부 이하, 가장 바람직하게는 20 질량부 이하이다. 이와 같이, PO계 수지 100 질량부에 대해, PLA계 수지를 3 질량부 이상 혼합하면, 저온 수축률을 향상시킬 수 있고, 또한 제 1 층과의 접착 강도를 높일 수 있다. 한편, 혼합하는 PO계 수지를 50 질량부 이하로 함으로써, 얻어지는 적층 필름의 투명성을 유지할 수 있다.

[0088] 또, 제 2 층은 접착성 수지를 함유하고 있어도 된다. 접착성 수지를 제 2 층에 혼합했을 경우, 제 2 층에서의 PLA계 수지의 분산성을 높임과 함께, 필름의 투명성을 향상시킬 수 있고, 추가로 제 1 층과의 층간 접착 강도를 향상시키거나 내충격성을 향상시키거나 하는 바람직한 효과가 얻어진다. 접착성 수지의 혼합 비는, 투명성이나 수축 특성 등의 효과를 방해하지 않는 범위라면 특별히 제한되지 않지만, PO계 수지 100 질량부에 대해서 2 질량부 이상, 바람직하게는 3 질량부 이상, 더욱 바람직하게는 4 질량부 이상이며, 또한 10 질량부 이하, 바람직하게는 8 질량부 이하이면 양호한 투명성, 수축 특성을 유지할 수 있기 때문에 바람직하다. 또한, 접착성 수지로는 이하에 있어서 설명하는 제 3 층을 구성하는 접착성 수지를 사용할 수 있다.

[0089] 또, 제 2 층은 그 외 제 1 층을 구성하는 수지를 함유할 수 있다. 상기 서술한 바와 같이, 제 1 층을 구성하는 PLA계 수지는 PO계 수지와 비교적 가까운 굴절률을 가지고 있다. 따라서, 적층 필름의 가장자리 등의 트리밍 로스 등으로부터 발생하는 리사이클 수지를 제 2 층에 첨가한 경우에도, 투명성이 저해되지 않고, 양호한 투명성을 유지할 수 있다.

[0090] 제 2 층에 첨가할 수 있는 제 1 층을 구성하는 수지의 함유량은, 제 2 층을 구성하는 수지 100 질량부에 대해서, 바람직하게는 30 질량부 이하, 보다 바람직하게는 25 질량부 이하, 더욱 바람직하게는 23 질량부 이하이다. 제 2 층을 구성하는 수지 100 질량부에 대해, 제 1 층을 구성하는 수지를 30 질량부 이하로 함으로써, 얻어지는 적층 필름의 투명성을 유지할 수 있다.

[0091] (제 3 층)

[0092] 본 발명의 필름의 제 2 형태는 상기 서술한 제 1 형태의 적층 필름에서의 제 1 층과 제 2 층 사이에, 접착성 수지를 주성분으로 하여 이루어지는 제 3 층을 갖는 열수축성 적층 필름이다. 제 3 층은 상기 제 1 층과 제 2 층을 접착시키는 접착성 수지를 주성분으로 하여 이루어진다. 제 3 층의 주성분으로서 함유되는 접착성 수지는 제 1 층과 제 2 층을 접착시킬 수 있는 수지라면 특별히 한정되지 않지만, 하기 (a), (b) 및 (c) 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 공중합체 또는 수지를 사용하는 것이 바람직하다.

[0093] (a) 아세트산비닐, 아크릴산, 메타크릴산, 아크릴산에틸, 메타크릴산에틸, 아크릴산메틸, 메타크릴산메틸, 무수 말레산, 및 메타크릴산글리시딜로 이루어지는 군에서 선택되는 1종과, 에틸렌과의 공중합체 (이하 「에틸렌계 공중합체」라고도 한다.)

[0094] (b) 연질의 방향족계 탄화 수소와 공액 디엔계 탄화 수소와의 공중합체 또는 이들 수소 첨가 유도체

[0095] (c) 변성 폴리올레핀계 수지

[0096] 먼저, (a) 의 에틸렌계 공중합체에 대해 설명한다. 상기 에틸렌계 공중합체로는, 예를 들어 에틸렌-아세트산비닐 공중합체, 에틸렌-아크릴산 공중합체, 에틸렌-메타크릴산 공중합체, 에틸렌-아크릴산에틸 공중합체, 에틸렌-메타크릴산에틸 공중합체, 에틸렌-아크릴산메틸 공중합체, 에틸렌-메타크릴산메틸 공중합체, 에틸렌-아세트산비닐-무수 말레산 3원 공중합체, 에틸렌-아크릴산에틸-무수 말레산 3원 공중합체, 에틸렌-메타크릴산글리시딜 공중합체, 에틸렌-아세트산비닐-메타크릴산글리시딜 3원 공중합체, 에틸렌-아크릴산에틸-메타크릴산글리시딜 3원 공중합체를 들 수 있다. 그 중에서도, 에틸렌-아세트산비닐 공중합체, 에틸렌-아크릴산공중합체, 에틸렌-아크릴산에틸 공중합체, 에틸렌-메타크릴산 공중합체, 에틸렌-아크릴산에틸 공중합체, 에틸렌-메타크릴산에틸 공중합체를 바람직하게 사용할 수 있다.

- [0097] 상기 에틸렌계 공중합체는 에틸렌 단위의 함유율을 50몰% 이상 95몰% 이하, 바람직하게는 60몰% 이상 85몰% 이하로 하는 것이 바람직하다. 에틸렌 단위의 함유율이 50몰% 이상이면, 필름 전체의 강성을 양호하게 유지할 수 있기 때문에, 바람직하다. 한편, 에틸렌 단위의 함유율이 95몰% 이하이면, 유연성을 충분히 유지할 수 있고, 필름에 응력이 가해졌을 경우에, 제 1 층과 제 2 층 사이에 발생하는 응력에 대한 완충 작용을 하기 때문에, 층간 박리를 억제시킬 수 있다.
- [0098] 상기 에틸렌계 공중합체는 MFR (JIS K7210, 온도 : 190℃, 하중 : 2.16kg) 이, 0.1g/10분 이상 10g/10분 이하인 것이 바람직하다. MFR 이 0.1g/10분 이상이면, 압출 가공성을 양호하게 유지할 수 있고, 한편, MFR 이 10g/10분 이하이면 적층 필름의 두께 불균일이나 역학 강도의 저하를 잘 일으키지 않아 바람직하다.
- [0099] 상기 에틸렌계 공중합체는 에틸렌-아세트산비닐-무수 말레산 3원 공중합체로서 「본다인」(스미토모 화학사 제조), 에틸렌-메타크릴산글리시딜 공중합체, 에틸렌-아세트산비닐-메타크릴산글리시딜 3원 공중합체, 에틸렌-아크릴산에틸-메타크릴산글리시딜 3원 공중합체로서 「본드퍼스트」(스미토모 화학사 제조) 등을 상업적으로 입수할 수 있다.
- [0100] 이어서, 상기 (b) 의 연질의 방향족계 탄화 수소와 공액 디엔계 탄화 수소의 공중합체 및 그 수소 첨가 유도체에 대해 설명한다. 연질의 방향족계 탄화 수소로는 스티렌이 바람직하게 사용되고, α-메틸스티렌 등의 스티렌 동족체 등도 사용할 수 있다. 또, 공액 디엔계 탄화 수소로는, 1,3-부타디엔, 1,2-이소프렌, 1,4-이소프렌, 1,3-펜타디엔 등이 사용되고, 이들은 수소 첨가 유도체이어도 된다. 이들은 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용해도 된다.
- [0101] 상기 연질의 방향족계 탄화 수소와 공액 디엔계 탄화 수소의 공중합체 또는 그 수소 첨가 유도체에 있어서, 연질의 방향족계 탄화 수소의 함유율은, 공중합체 전체의 질량을 기준 (100 질량%) 으로서 바람직하게는 5 질량% 이상, 보다 바람직하게는 7 질량% 이상, 더욱 바람직하게는 10 질량% 이상이며, 또한, 바람직하게는 50 질량% 이하, 보다 바람직하게는 40 질량% 이하, 더욱 바람직하게는 35 질량% 이하이다. 연질의 방향족계 탄화 수소의 함유율이 5 질량% 이상이면, 재생 필름을 제 1 층, 제 2 층, 및 제 3 층 중 어느 한 층 (바람직하게는 제 2 층) 에 재생 첨가한 경우에, 양호한 상용성이 얻어지고, 필름의 백たく화를 억제시킬 수 있다. 한편, 방향족계 탄화 수소의 함유율이 50 질량% 이하이면, 제 3 층의 유연성을 저하시키지 않고, 필름에 응력이 가해졌을 경우에, 제 1 층과 제 2 층 사이에 발생하는 응력에 대한 완충 작용이 작동되기 때문에, 층간 박리를 억제시킬 수 있다.
- [0102] 연질의 방향족계 탄화 수소와 공액 디엔계 탄화 수소의 공중합체의 수소 첨가 유도체로는, 스티렌-공액 디엔계 랜덤 공중합체의 수소 첨가 유도체를 바람직하게 사용할 수 있다. 스티렌-공액 디엔계 랜덤 공중합체의 수소 첨가 유도체의 상세한 내용 및 그 제조 방법에 대해서는, 일본 공개특허공보 평2-158643호, 일본 공개특허공보 평2-305814호 및 일본 공개특허공보 평3-72512호의 각 공보에 개시되어 있다.
- [0103] 연질의 방향족계 탄화 수소-공액 디엔계 탄화 수소 공중합체는, 상기 예시한 각각의 공중합체를 단독으로, 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0104] 연질의 방향족계 탄화 수소-공액 디엔계 탄화 수소 공중합체의 시판품으로는, 스티렌-부타디엔 블록 공중합체 엘라스토머로서, 상품명 「터프프렌」(아사히 가세이사 제조), 스티렌-부타디엔 블록 공중합체의 수소 첨가 유도체로서, 상품명 「터프텍 H」(아사히 가세이사 제조), 상품명 「크레이톤 G」(크레이톤 재팬사 제조), 스티렌-부타디엔 랜덤 공중합체의 수소 첨가 유도체로서, 상품명 「다이나론」(JSR사 제조), 스티렌-이소프렌 블록 공중합체의 수소 첨가 유도체로서, 상품명 「셉톤」(구라레), 스티렌-비닐 이소프렌 블록 공중합체 엘라스토머로서, 상품명 「하이브라」(구라레사 제조) 등을 들 수 있다.
- [0105] 또, 상기 연질의 방향족계 탄화 수소와 공액 디엔계 탄화 수소와의 공중합체 또는 그 수소 첨가 유도체는, 극성기를 도입함으로써, PLA계 수지를 주성분으로 하여 이루어지는 제 1 층과의 층간 접착성을 한층더 향상시킬 수 있다. 도입하는 극성기로는 산무수물기, 카르복실산기, 카르복실산에스테르기, 카르복실산 염화물기, 카르복실산 아미드기, 카르복실산 염기, 술폰산기, 술폰산에스테르기, 술폰산 염화물기, 술폰산아미드기, 술폰산 염기, 에폭시기, 아미노기, 이미드기, 옥사졸린기, 수산기 등을 들 수 있다. 극성기를 도입한 스티렌계 화합물과 공액 디엔의 공중합체 또는 그 수소 첨가 유도체로는, 무수 말레산 변성 SEBS, 무수 말레산 변성 SEPS, 에폭시 변성 SEBS, 에폭시 변성 SEPS 등을 대표적으로 들 수 있다. 이들 공중합체는, 각각 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0106] 구체적으로는, 상품명 「터프텍 M」(아사히 가세이사 제조), 「에포프렌드」(다이셀 화학사 제조) 등이 시판되



고 있다.

- [0107] 이어서, 상기 (c)의 변성 폴리올레핀 수지에 대해 설명한다. 본 발명에 있어서, 제 3 층을 구성할 수 있는 변성 폴리올레핀 수지란, 불포화 카르복실산 또는 그 무수물, 혹은 실란계 커플링제로 변성된 폴리올레핀을 주성분으로 하여 이루어지는 수지를 말한다. 불포화 카르복실산 또는 그 무수물로는 아크릴산, 메타크릴산, 말레산, 무수 말레산, 시트라콘산, 무수 시트라콘산, 이타콘산, 무수 이타콘산 혹은 이들 유도체의 모노에폭시 화합물과 상기 산의 에스테르 화합물, 분자 내에 이들 산과 반응할 수 있는 기를 갖는 중합체와 산의 반응 생성물 등을 들 수 있다. 또, 이들 금속염도 사용할 수 있다. 이들 중에서도, 무수 말레산이 보다 바람직하게 사용된다. 또, 이들 공중합체는, 각각 단독으로, 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0108] 또한, 실란계 커플링제로는 비닐트리에톡시실란, 메타크릴로일옥시트리메톡시실란,  $\gamma$ -메타크릴로일옥시프로필 트리아세틸옥시실란 등을 들 수 있다.
- [0109] 변성 폴리올레핀 수지를 제조하기 위해서는, 예를 들어 미리 폴리머를 중합하는 단계에서 이들 변성 모노머를 공중합시킬 수도 있고, 일단 중합된 폴리머에 이들 변성 모노머를 그래프트 공중합시킬 수도 있다. 또 변성은 이들 변성 모노머를 단독으로 또는 복수를 병용하고, 그 함유율이 0.1 질량% 이상 5 질량% 이하의 범위인 것이 바람직하게 사용된다. 이 중에서도 그래프트 변성한 것이 바람직하게 사용된다.
- [0110] 구체적으로는, 상품명 「아드마」(미즈이 화학사 제조), 「모디크」(미즈비시 화학사 제조) 등이 시판되고 있다.
- [0111] 상기 제 3 층은, 상기 (a) 내지 (c)의 공중합체 또는 수지를 단독으로, 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수도 있다. 이 경우, 상기 (a) 내지 (c)의 공중합체 또는 수지의 함유율은, 제 1 층 및 제 2 층을 구성하는 수지에 따라 적절하게 결정할 수 있다.
- [0112] (층 구성)
- [0113] 본 발명의 제 1 형태의 열수축성 적층 필름은 상기 서술한 적어도 1종의 PLA계 수지를 주성분으로 하여 이루어지는 제 1 층, 및 적어도 1종의 PO계 수지를 주성분으로 하여 이루어지는 제 2 층 중 적어도 2 층에 의해 구성되어 있다. 또, 제 2 형태의 열수축성 적층 필름은 이 제 1 형태의 열수축성 적층 필름에 있어서 제 1 층 및 제 2 층 사이에, 접착성 수지를 주성분으로 하여 이루어지는 제 3 층을 가지고 있다. 본 발명의 열수축성 적층 필름은 굴절률이 비교적 가까운 PO계 수지와 PLA 수지로 이루어지는 열수축성 필름이기 때문에, 필름의 가장자리 등의 트리밍 로스 등으로부터 발생하는 리사이클 수지를 첨가하였을 때에도, 필름의 투명성을 확보할 수 있다.
- [0114] 본 발명에 있어서, 바람직한 필름의 적층 구성은 제 1 층/제 2 층/제 1 층의 3 층 구성으로서, 보다 바람직한 층 구성은, 제 1 층/제 3 층/제 2 층/제 3 층/제 1 층의 5 층 구성이다. 이 층 구성을 채용함으로써, 본 발명의 목적인 저온 수축성, 필름의 탄성 (상온에서의 강성), 수축 마무리성이 우수하고, 또한 자연 수축이 작으며, 필름의 층간 박리가 억제된, 수축 포장, 수축 결속 포장이나 수축 라벨 등의 용도에 적합한 열수축성 적층 필름을 양호한 생산성, 경제성을 얻을 수 있다.
- [0115] 이어서, 본 발명의 바람직한 실시형태의 예인, 제 1 층/제 2 층/제 1 층의 3 층 구성의 필름, 및 제 1 층/제 3 층/제 2 층/제 3 층/제 1 층의 5 층 구성의 필름에 대해 설명한다.
- [0116] 각 층의 두께 비는 상기 서술한 작용 효과를 고려하여 설정하면 되고, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 제 1 층의 두께 비는, 적층 필름 전체의 두께를 기준 (100%) 으로서, 바람직하게는 10% 이상, 더욱 바람직하게는 20% 이상, 또한, 바람직하게는 80% 이하, 더욱 바람직하게는 70% 이하이다. 또, 제 2 층의 두께 비는 적층 필름 전체의 두께를 기준 (100%) 으로서, 바람직하게는 20% 이상, 더욱 바람직하게는 30% 이상, 또한 바람직하게는 90% 이하, 더욱 바람직하게는 80% 이하이다.
- [0117] 제 1 층과 제 2 층 사이에 제 3 층을 갖는 경우, 제 3 층은 그 기능에서, 바람직하게는  $0.5\mu\text{m}$  이상, 보다 바람직하게는  $0.75\mu\text{m}$  이상, 더욱 바람직하게는  $1\mu\text{m}$  이상이며, 또한 바람직하게는  $6\mu\text{m}$  이하, 보다 바람직하게는  $5\mu\text{m}$  이하이다.
- [0118] 각 층의 두께 비가 상기 범위내이면, 필름의 저온 수축성, 탄성 강도 (상온에서의 강성), 수축 마무리성이 우수하고 또한 자연 수축이 작고, 필름의 층간 박리가 억제된 수축 포장, 수축 결속 포장이나 수축 라벨 등의 용도에 적합한 열수축성 적층 필름을 얻을 수 있다.

- [0119] 본 발명의 필름의 총 두께는 특별히 한정되는 것은 아니지만, 투명성, 수축 가공성, 원료 비용 등의 관점에서는 얇은 것이 바람직하다. 구체적으로는 연신 후의 필름의 총 두께는 바람직하게는 80 $\mu$ m 이하, 보다 바람직하게는 70 $\mu$ m 이하, 더욱 바람직하게는 50 $\mu$ m 이하, 가장 바람직하게는 40 $\mu$ m 이하이다. 또, 필름의 총 두께의 하한은 특별히 한정되지 않지만, 필름의 핸드링성을 고려하면, 10 $\mu$ m 이상인 것이 바람직하다.
- [0120] (물리적 성질)
- [0121] (1) 열수축률
- [0122] 본 발명의 필름은, 80℃ 온수 중에서 10초간 가열하였을 때의 열수축률이 적어도 한쪽 방향에서 30% 이상인 것이 중요하다. 이 열수축률은, 페트병의 수축 라벨 용도 등의 비교적 단시간(수초 ~ 수십초 정도)에서의 수축 가공 공정에 대한 적응성을 판단하는 지표가 된다. 예를 들어 페트병의 수축 라벨 용도에 적용되는 열수축성 필름에 요구되는 필요 수축률은 그 형상에 따라 다양하지만 일반적으로 20% 이상 70% 이하 정도이다.
- [0123] 또, 현재 페트병의 라벨 장착 용도에 공업적으로 가장 많이 사용되고 있는 수축 가공기로는, 수축 가공을 실시하는 가열 매체로서 증기를 사용하는 증기 슈링커라고 일반적으로 불리고 있는 것이다. 추가로 열수축성 필름은 피복 대상물에 대한 열의 영향 등의 면에서 가능한 한 낮은 온도에서 충분히 열수축하는 것이 필요하다.
- [0124] 이러한 공업 생산성도 고려하여, 상기 조건에서의 열수축률이 30% 이상의 필름이면, 수축 가공 시간내에 충분히 피복 대상물에 밀착할 수 있기 때문에 바람직하다. 이러한 점에서, 80℃ 온수 중에서 10초간 가열하였을 때의 열수축률은 적어도 한쪽 방향, 통상은 주수축 방향으로 30% 이상, 바람직하게는 35% 이상, 더욱 바람직하게는 40% 이상이며, 70% 이하, 바람직하게는 65% 이하, 더욱 바람직하게는 60% 이하이다.
- [0125] 또한, 본 명세서에 있어서 「주수축 방향」이란, 세로 방향(길이 방향)과 가로 방향(폭 방향) 중 열수축률이 큰 방향을 의미하고, 예를 들어, 보틀에 장착하는 경우에는 기타 둘레 방향에 상당하는 방향을 의미하고, 「직교 방향」이란, 주수축 방향과 직교하는 방향을 의미한다. 또 본 명세서의 실시예에서는, 적층 필름의 수평(흐름) 방향 및 그 직각 방향은, 각각 「직교 방향」 및 「주수축 방향」과 일치하는 것으로 한다.
- [0126] 또, 본 발명의 필름이 열수축성 라벨로서 사용되는 경우, 직교 방향의 열수축률은, 80℃ 온수 중에서 10초간 가열하였을 때에는 10% 이하인 것이 바람직하고, 5% 이하인 것이 보다 바람직하고, 3% 이하인 것이 더욱 바람직하다. 직교 방향의 열수축률이 10% 이하인 필름이면, 수축 후의 필름 주수축 방향과 직교하는 방향의 치수 자체가 짧아지거나 수축 후의 인쇄 무늬나 문자의 변형 등이 생기기 쉽거나, 사각형 보틀의 경우에 있어서는 세로 수축 등의 트러블이 잘 발생하지 않아, 바람직하다.
- [0127] 본 발명의 필름은 70℃ 온수 중에서 10초간 가열하였을 때의 필름 주수축 방향의 열수축률이 5% 이상, 바람직하게는 7% 이상, 더욱 바람직하게는 10% 이상이며, 또한 50% 미만, 바람직하게는 45% 이하, 더욱 바람직하게는 40% 이하이다. 70℃에서의 필름 주수축 방향의 열수축률의 하한을 5%로 함으로써, 증기 슈링커로 보틀 장착을 실시할 때에, 국부적으로 발생할 수 있는 수축 불균일을 억제하고, 결과적으로 주름, 곰보 자국 등의 형성을 억제시킬 수 있다. 또, 열수축률의 상한을 50% 미만으로 함으로써, 저온에서의 극단적인 수축을 억제시킬 수 있고, 예를 들어, 여름철 등의 고온 환경 하에 있어서도 자연 수축을 작게 유지할 수 있다.
- [0128] 또, 70℃ 온수 중에서 10초간 가열하였을 때의 필름 직교 방향의 열수축률은 10% 이하인 것이 바람직하고, 5% 이하인 것이 보다 바람직하며, 3% 이하인 것이 더욱 바람직하다. 주수축 방향과 직교하는 방향의 열수축률이 10% 이하인 필름이면, 수축 후의 주수축 방향과 직교하는 방향의 치수 자체가 짧아지거나 수축 후의 인쇄 무늬나 문자의 변형 등이 생기기 쉽거나, 사각형 보틀의 경우에 있어서는 세로 수축 등의 트러블이 잘 발생하지 않아 바람직하다.
- [0129] 본 발명의 필름에 있어서, 70℃ 및 80℃의 온수 중에 10초 침지하였을 때의 열수축률을 상기 범위로 조정하기 위해서는, 수지 조성을 본 발명에서 기재하도록 조정함과 함께, 연신 온도를 후술하는 범위로 조정하는 것이 바람직하다. 예를 들어, 주수축 방향의 열수축률을 보다 증가시키고자 하는 경우에는, 제 1 층의 두께 비율을 높게 하고, 연신 배율을 높게 하며, 연신 온도를 낮게 하는 등의 수단을 사용하면 된다.
- [0130] (2) 자연 수축률
- [0131] 본 발명의 필름의 자연 수축률은 가능한 한 작은 것이 바람직하지만, 일반적으로 열수축성 필름의 자연 수축률은, 예를 들어 30℃, 50%RH 분위기 하에서 30일 보존 후의 자연 수축률이, 3.0% 미만, 바람직하게는 2.0% 이하, 더욱 바람직하게는 1.5% 이하인 것이 바람직하다. 상기 조건 하에서의 자연 수축률이 3.0% 미만이면 제조한



필름을 장기 보존하는 경우이어도 용기 등에 안정적으로 장착할 수 있어 실용상 문제를 잘 일으키지 않는다.

[0132] 본 발명의 필름에 있어서, 필름의 자연 수축률을 조정하는 수단으로는 각 층의 수지 조성을 본 발명에서 규정하는 범위로 하는 것이 중요하지만, 특히 제 1 층의 필름 전체의 두께에 대한 두께 비율을 증감시킴으로써 조정할 수 있다.

[0133] (3) 헤이즈 값

[0134] 본 발명의 필름의 투명성은 재생 필름을 첨가했을 경우를 함유하고, 투명성이 요구되는 용도, 예를 들어 필름의 이면에 인쇄된 인쇄면을 표면으로부터 시인시키는 용도에 있어서는, 두께 50 $\mu$ m 의 필름을 JIS K7105 에 준거하여 측정했을 경우, 헤이즈 값은 10% 이하인 것이 바람직하고, 7% 이하인 것이 보다 바람직하고, 5% 이하인 것이 더욱 바람직하다. 헤이즈 값이 10% 이하이면, 필름의 투명성을 얻을 수 있어 디스플레이 효과를 발휘할 수 있다.

[0135] (4) 저장 탄성률 (E')

[0136] 또, 본 발명에 있어서는, 진동 주파수 10Hz, 변형 0.1%, 승온 속도 2 $^{\circ}$ C/분, 척 사이 2.5cm 의 조건 하, 측정 온도가 -150 $^{\circ}$ C 내지 150 $^{\circ}$ C 인 범위에서, 필름 연신 방향과 직교하는 방향에 대해 동적 점탄성을 측정하였을 때의, 20 $^{\circ}$ C 에서의 저장 탄성률 (E') 이 1,200MPa 이상 3,000MPa 이하인 범위에 있는 것이 바람직하고, 또 1,200MPa 이상 2,500MPa 이하의 범위인 것이 바람직하다. 저장 탄성률 E' 가 1,200MPa 이상이면, 필름 전체적으로 탄성 (상온에서의 강성) 을 높게 할 수 있고, 필름이 지나치게 유연하게 변형되기 쉽고, 인쇄, 자루 제조 등의 2차 가공시에 롤 텐션에 의해 필름이 신장되거나 하는 문제나, 필름의 두께를 얇게 했을 경우에, 페트병 등의 용기에 자루가 제조된 필름을 라벨링 머신 등으로 씌울 때에, 경사지게 자르거나 필름의 중간 부분이 휘는 등으로 인해 수율이 저하되기 쉬운 등의 문제점이 잘 발생되지 않기 때문에, 바람직하다. 한편, 저장 탄성률 E' 가 3,000MPa 이내이면, 단단하고 잘 신장되지 않는 필름이 되고, 2차 가공시에 주름이 생기기 쉬워지는, 사용시에 꺼끌꺼끌한 감촉을 느끼게 하는 것과 같은 문제가 일어나지 않기 때문에 바람직하다.

[0137] 필름 연신 방향과 직교하는 방향에 대해, 20 $^{\circ}$ C 에서의 저장 탄성률 (E') 를 1,200MPa 이상 3,000MPa 이하의 범위로 하기 위해서는, 각 층의 수지 조성을 본 발명에서 규정하는 범위로 하는 것이 중요하지만, 특히 제 1 층, 제 2 층, 제 3 층의 필름 전체의 두께에 대한 두께 비율을 변경시킴으로써 조정할 수 있다. 예를 들어, 저장 탄성률 (E') 를 높게 하고자 하는 경우에는 적층 필름 전체의 두께에 대한 제 1 층의 비율을 상승시키고, 제 2 층의 수지의 강성을 향상시킴으로써 조정할 수 있다.

[0138] (5) 인장 파단 신도

[0139] 본 발명의 필름의 내충격성은 인장 파단 신도에 의해 평가되고, 0 $^{\circ}$ C 환경 하의 인장 시험에 있어서, 특히 라벨 용도에서는 필름의 수평 (흐름) 방향 (MD) 에서 신장율이 150% 이상, 바람직하게는 200% 이상, 더욱 바람직하게는 250% 이상 있다. 0 $^{\circ}$ C 환경 하에서의 인장 파단 신도가 100% 이상이면 인쇄·자루 제조 등의 공정시에 필름이 파단되거나 하는 문제가 잘 발생하지 않아 바람직하다. 또, 인쇄·자루 제조 등의 공정의 스피드업에 따라 필름에 대해서 가해지는 장력이 증가될 때에도, 인장 파단 신도가 150% 이상 있으면 잘 파단되지 않아 바람직하다.

[0140] (6) 층간 박리 강도

[0141] 본 발명의 필름의 층간 박리 강도 (시일 강도) 는, 후술하는 실시예에서 기재된 측정 방법 (23 $^{\circ}$ C, 50%RH 환경 하에서, T형 박리법으로 TD 에 시험 속도 200mm/분으로 박리하는 방법) 을 사용하여 2N/15mm 폭 이상, 바람직하게는 4N/15mm 폭 이상, 보다 바람직하게는 6N/15mm 폭 이상이다. 또, 층간 박리 강도의 상한은 특별히 제한되지 않지만, 필름 표면의 내용제성의 관점에서 15N/15mm 폭 이하인 것이 바람직하다. 본 발명의 필름은 층간 박리 강도가 적어도 2N/15mm 폭이기 때문에, 사용시에 시일 부분이 벗겨져 버리는 등의 트러블이 발생하지도 않는다. 상기 필름의 층간 박리 강도를 확보하는 수단으로는, 각 층의 수지 조성을 본 발명에서 규정하는 범위로 하는 것이 중요하지만, 특히 제 3 층의 두께를 0.5 $\mu$ m 이상으로 하는 것 외에 제 3 층을 본 발명에서 규정하는 수지로 구성하는 것이 중요하다.

[0142] (적층 필름의 제조 방법)

[0143] 본 발명의 필름은 공지된 방법에 따라 제조할 수 있다. 필름의 형태로는 평면상, 튜브상 중 어느 하나이어도 되나, 생산성 (원반 필름의 폭 방향으로 제품으로서 몇장을 취하는 것이 가능) 이나 내면에 인쇄가 가능하다는 점에서 평면상이 바람직하다. 평면상의 필름의 제조 방법으로는, 예를 들어 복수의 압출기를 사용하여

수지를 용융하고, T 다이로부터 공압출하고, 틸트 롤로 냉각 고화시키고, 세로 방향으로 롤 연신을 하고, 가로 방향으로 텐터 연신을 하고, 어닐하고, 냉각시키고 (인쇄가 실시되는 경우에는 그 면에 코로나 방전 처리를 하고) 권취기에서 권취함으로써 필름을 얻는 방법을 예시할 수 있다. 또, 튜블러법에 의해 제조된 필름을 절개하여 평면상으로 하는 방법도 적용할 수 있다.

[0144] 연신 배율은 오버랩용 등, 2방향으로 수축시키는 용도에서는 세로 방향이 2배 이상 10배 이하, 가로 방향이 2배 이상 10배 이하, 바람직하게는 세로 방향이 3배 이상 6배 이하, 가로 방향이 3배 이상 6배 이하 정도이다. 한편, 열수축성 라벨용 등, 주로 한쪽 방향으로 수축시키는 용도에서는, 주수축 방향에 상당하는 방향이 2배 이상 10배 이하, 바람직하게는 4배 이상 8배 이하, 그것과 직교하는 방향이 1배 이상 2배 이하 (1배란 연신하지 않은 경우를 가리킨다.), 바람직하게는 1.1배 이상 1.5배 이하의, 실질적으로는 1축 연신의 범주에 있는 배율비를 선정하는 것이 바람직하다. 상기 범위내의 연신 배율로 연신한 2축 연신 필름은 주수축 방향과 직교하는 방향의 열수축률이 지나치게 커지지 않는, 예를 들어 수축 라벨로 해서 사용하는 경우, 용기에 장착할 때 용기의 높이 방향에도 필름이 열수축하는, 이른바 세로 수축 현상을 억제시킬 수 있기 때문에 바람직하다.

[0145] 연신 온도는 사용하는 수지의 유리 전이 온도나 열수축성 필름에 요구되는 특성에 의해 변경할 필요가 있지만, 대체로 50℃ 이상, 바람직하게는 60℃ 이상이며, 상한이 130℃ 이하, 바람직하게는 110℃ 이하의 범위에서 제어된다. 또, 연신 배율은 사용하는 수지의 특성, 연신 수단, 연신 온도, 목적의 제품 형태 등에 따라, 주수축 방향으로 1.5배 이상 10배 이하, 바람직하게는 3배 이상 7배 이하, 더욱 바람직하게는 3배 이상 5배 이하의 범위에서 1축 또는 2축 방향으로 적절하게 결정된다. 또, 가로 방향으로 1축 연신인 경우에도 필름의 기계 물성 개량 등의 목적으로 세로 방향으로 1.05배 이상 1.8배 이하 정도의 약(弱)연신을 부여하는 것도 효과적이다. 이어서, 연신된 필름은 필요에 따라, 자연 수축률의 저감이나 열수축 특성의 개량 등을 목적으로 하여, 50℃ 이상 100℃ 이하 정도의 온도로 열 처리나 이완 처리를 실시한 후, 분자 배향이 완화되지 않는 시간내에 신속히 냉각되어 열수축성 필름이 된다.

[0146] 또 본 발명의 필름은 필요에 따라 코로나 처리, 인쇄, 코팅, 증착 등의 표면 처리나 표면 가공, 나아가서는 각종 용제나 히트 시일에 의한 자루 제조 가공이나 절단선 가공 등을 실시할 수 있다.

[0147] 본 발명의 필름은 피포장물에 의해 플랫폼에서 원통형 등으로 가공하여 포장에 제공된다. 페트병 등의 원통형의 용기에서 인쇄를 요하는 것에 있어서는, 먼저 물에 감긴 넓은 폭의 플랫폼 필름의 일면에 필요한 화상을 인쇄하고, 그리고 이것을 필요한 폭으로 컷트하면서 인쇄면이 내측이 되도록 폴링하여 센터 시일 (시일부의 형상은 이른바 봉투 붙임) 하여 원통형으로 하면 된다. 센터 시일 방법으로는 유기 용제에 의한 접착 방법, 히트 시일에 의한 방법, 접착제에 의한 방법, 임펄스 실러에 의한 방법이 고려된다. 이 중에서도, 생산성, 외관 양호성의 관점에서 유기 용제에 의한 접착 방법이 바람직하게 사용된다.

[0148] <성형품, 열수축성 라벨, 용기>

[0149] 본 발명의 필름은 필름의 저온 수축성, 수축 마무리성, 투명성, 자연 수축 등이 우수하기 때문에, 그 용도가 특별히 제한되는 것은 아니지만, 필요에 따라 인쇄층, 증착층 기타 기능층을 형성함으로써, 보틀 (블로우 보틀), 트레이, 도시락, 반찬 용기, 유제품 용기 등의 여러가지 성형품을 위한 수축 포장, 결속 밴드 등으로 하여 사용할 수 있다. 특히, 본 발명의 필름을 식품 용기 (예를 들어 청량 음료수용 또는 식품용의 PET 병, 유리병, 바람직하게는 PET 병) 용 열수축성 라벨로서 사용하는 경우, 복잡한 형상 (예를 들어, 중심이 잘못된 원주, 각이 있는 사각기둥, 오각기둥, 육각기둥 등) 이라도 그 형상에 밀착할 수 있고, 주름이나 곰보 자국 등이 없는 미려한 라벨이 장착된 용기가 얻어진다. 본 발명의 성형품 및 용기는, 통상의 성형법을 사용함으로써 제조할 수 있다.

[0150] 본 발명의 필름은 우수한 저온 수축성, 수축 마무리성을 갖기 때문에, 고온으로 가열하면 변형을 일으키는 플라스틱 성형품의 열수축성 라벨 소재 외, 열팽창률이나 흡수성 등이 본 발명의 열수축성 필름과는 매우 상이한 재질, 예를 들어 금속, 자기, 유리, 종이, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리부텐 등의 폴리올레핀계 수지, 폴리메타크릴산에스테르계 수지, 폴리카보네이트계 수지, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트 등의 폴리에스테르계 수지, 폴리아미드계 수지에서 선택되는 적어도 1종을 구성 소재로서 사용한 포장체 (용기) 의 열수축성 라벨 소재로서 바람직하게 사용할 수 있다.

[0151] 본 발명의 필름을 사용할 수 있는 플라스틱 성형품을 구성하는 재질로는, 상기의 수지 외, 폴리스티렌, 고무 변성 내충격성 폴리스티렌 (HIPS), 스티렌-부틸아크릴레이트 공중합체, 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체, 스티렌-무수 말레산 공중합체, 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체 (ABS), 메타크릴산에스테르-부타디엔-스티렌

공중합체 (MBS), 폴리 염화 비닐계 수지, 페놀 수지, 우레아 수지, 멜라민 수지, 에폭시 수지, 불포화 폴리에스테르 수지, 실리콘 수지 등을 들 수 있다. 이들 플라스틱 포장체는 2종 이상의 수지류의 혼합물이어도 되고, 적층체이어도 된다.

## 실시예

- [0152] 이하에 본 발명에 대해 실시예를 사용하여 설명한다.
- [0153] 또한, 실시예에 나타내는 측정치 및 평가는 다음과 같이 실시하였다. 실시예에서는 적층 필름의 수평 (흐름) 방향을 「세로」 방향, 그 직각 방향을 「가로」 방향이라고 기재한다.
- [0154] <실시예 1 ~ 7, 비교예 1, 2, 참고예 1 ~ 3>
- [0155] (1) 저장 탄성률 (E')
- [0156] 얻어진 필름을 가로 4mm × 세로 60mm 의 크기로 정확하게 잘라내고, 샘플로 했다. 점탄성 스펙트로미터-DVA-200 (아이티 계측사 제조) 을 사용하여 진동 주파수 10Hz, 변형 0.1%, 승온 속도 2℃/분, 척 사이 2.5cm 의 조건 하, 측정 온도가 -150℃ 내지 150℃ 인 범위에서, 세로 방향에 대해 동적 점탄성을 측정하였다. 한편, 저장 탄성률 (E') 로는, 20℃ 에서의 저장 탄성률을 나타냈다
- [0157] (2) 열수축률
- [0158] 얻어진 필름을 세로 100mm, 가로 100mm 의 크기로 잘라내고, 70℃ 및 80℃ 의 온수 배스에 10초간 각각 침지하여, 수축량을 측정하였다. 열수축률은 세로 방향 및 가로 방향에 대해, 수축 전의 원치수에 대한 수축량의 비율을 % 값으로 표시하였다.
- [0159] (3) 자연 수축률
- [0160] 얻어진 필름을 세로 100mm, 가로 1000mm 의 크기로 잘라내고, 30℃ 의 분위기의 항온조에 30일간 방치하고, 주 수축 방향에 대해, 수축 전의 원치수에 대한 수축량을 측정하여, 그 비율을 % 값으로 표시한다.
- [0161] (4) 헤이즈 값
- [0162] JIS K7105 에 준거하여 필름 두께 50 $\mu$ m 로 필름의 헤이즈 값을 측정하고, 10% 이상을 ×, 5% 이상 10% 미만을 ○, 5% 미만을 ◎ 로 하여 평가하였다.
- [0163] (5) 층간 접착 강도
- [0164] 얻어진 필름을 세로 100mm × 가로 298mm 의 크기로 잘라내고, 가로 방향의 필름의 양단을 10mm 겹쳐 테트로히드로푸란 (THF) 용제로 접착하여, 원통형 필름을 제작했다. 이 원통형 필름을 용량 1.5리터의 원통형 페트병에 장착하고, 증기 가열 방식의 길이 3.2m (3 존) 의 수축 터널 안을 회전시키지 않고, 4 ~ 8초간 통과시켰다. 각 존에서의 터널내 분위기 온도는 증기량을 증기 밸브로 조정하여, 70℃ 이상 85℃ 이하의 범위로 했다. 보틀 장착시의 필름의 모습을 육안에 의해 확인하여, 이하의 기준으로 평가하였다.
- [0165] ◎ : 보틀 장착시, 층간 박리가 없고, 시일 부분에서 라벨을 박리하였을 때에도, 층간 박리가 발생하지 않는다.
- [0166] ○ : 보틀 장착시, 층간 박리는 없지만, 시일 부분에서 라벨을 박리하였을 때에, 층간 박리가 발생한다.
- [0167] △ : 보틀 장착시, 시일 부분에 약간의 층간 박리가 발생한다.
- [0168] × : 보틀 장착시, 시일 부분의 전면에 층간 박리가 발생한다.
- [0169] (6) 수축 마무리성
- [0170] 10mm 간격의 격자눈을 인쇄한 필름을 세로 100mm × 가로 298mm 의 크기로 잘라내고, 가로 방향의 필름 양단을 10mm 겹쳐 테트로히드로푸란 (THF) 용제로 접착하여, 원통형 필름을 제작했다. 이 원통형 필름을 용량 1.5리터의 원통형 페트병에 장착하여, 증기 가열 방식의 길이 3.2m (3 존) 의 수축 터널 안을 회전시키지 않고, 약 4초간 통과시켰다. 각 존에서의 터널내 분위기 온도는 증기량을 증기 밸브로 조정하여, 70℃ 에서 85℃ 까지의 범위로 했다. 필름 피복 후에는 하기 기준으로 평가하였다.
- [0171] ◎ : 수축이 충분하고 주름, 곰보 자국, 격자눈의 변형이 생기지 않는다.
- [0172] ○ : 수축은 충분하지만, 군데군데 주름, 곰보 자국 또는 격자눈의 변형이 생기고 있다.

- [0173] × : 수축은 충분하지만, 주름, 곰보 자국, 격자눈의 변형이 현저히 생긴다. 또는, 수축이 충분하지 않고, 보틀에 대한 피복이 불충분하다.
- [0174] (실시예 1)
- [0175] 표 1 에 나타내는 바와 같이, 제 1 층에서 사용하는 PLA계 수지로서 NatureWorks LLC사 제조 상품명 「Nature Works4060D (L체 : D체 비율 = 88 : 12)」(이하, 「PLA1」이라 약칭한다.)을 사용하고, 제 2 층에서 사용하는 PO계 수지로서 닛폰 폴리프로사 제조 랜덤 PP 상품명 「윈텍 WFX4T」(이하, 「PO1」이라 약칭한다.) 50 질량% 와 우베 고산사 제조 직사슬형 저밀도 폴리에틸렌 상품명 「유메릿 0540F」(이하, 「PO3」이라 약칭한다.) 50 질량% 의 혼합 수지 조성물을 사용했다. 각 수지를 각각 별개의 미즈비시 중공업사 제조의 단축 압출기에 투입하여, 설정 온도 200℃ 에서 용융 혼합 후, 미연신 적층 시트에서의 각 층의 두께가 제 1 층/제 2 층/제 1 층 = 45 $\mu$ m/160 $\mu$ m/45 $\mu$ m 가 되도록 2중 3 층 다이스로부터 공압출한 후, 40℃ 의 캐스트 롤로 인취하고, 냉각 고화시켜 폭 300mm, 두께 250 $\mu$ m 의 미연신 적층 시트를 얻었다. 이어서, 료토 기계사 제조 필름 텐터로, 연신 온도 75℃ 에서 가로 일축 방향으로 5.0배 연신한 후, 냉풍으로 급냉시켜, 두께 50 $\mu$ m 의 열수축성 적층 필름을 얻었다. 얻어진 필름을 평가한 결과를 표 2 에 나타낸다.
- [0176] (실시예 2)
- [0177] 표 1 에 나타내는 바와 같이, 제 1 층에서 사용하는 PLA계 수지로서, PLA1 을 50 질량% 와, NatureWorks LLC사 제조 상품명 「Nature Works4050D (L체 : D체 비율 = 95 : 5)」(이하, 「PLA2」라 약칭한다.) 50 질량% 의 혼합 수지를 사용하고, 제 2 층에서 사용하는 PO계 수지로서 PO1 : 80 질량%, 이데미즈 고산사 제조 폴리올레핀 「TP0310V」(이하 「PO2」라 약칭한다.) : 20 질량% 의 혼합 수지 조성물을 사용하고, 추가로 제 3 층으로서 미즈비시 화학사 제조 산 변성 폴리올레핀 수지 상품명 「아드마 SF731」(이하, 「AD1」이라 약칭한다.)을 사용했다. 각 수지를 각각 별개의 미즈비시 중공업사 제조의 단축 압출기에 투입하고, 설정 온도 200℃ 에서 용융 혼합 후, 각 층의 두께가 제 1 층/제 3 층/제 2 층/제 3 층/제 1 층 = 40 $\mu$ m/10 $\mu$ m/150 $\mu$ m/10 $\mu$ m/40 $\mu$ m 가 되도록 3 중 5 층 다이스로부터 공압출한 후, 40℃ 의 캐스트 롤로 인취하고, 냉각 고화시켜 폭 300mm, 두께 250 $\mu$ m 의 미연신 적층 시트를 얻었다. 이어서, 연신 온도 75℃ 에서 가로 일축 방향으로 5.0배 연신한 후, 냉풍으로 급냉시켜, 두께 50 $\mu$ m 의 열수축성 적층 필름을 얻었다. 얻어진 필름을 평가한 결과를 표 2 에 나타낸다.
- [0178] (실시예 3)
- [0179] 표 1 에 나타내는 바와 같이, 실시예 2 의 제 1 층을 PLA1 : 90 질량%, 다이닛폰 잉크 화학공업사 제조 폴리락트산계 수지와 디올과 디카르복실산의 공중합체 상품명 「플라메이트 PD150 (이하, 「고무 성분」이라 약칭한다.) : 10 질량% 의 혼합 수지, 제 2 층을 PO1 : 55 질량%, PO2 : 30 질량%, 아라카와 화학사 제조 수소첨가 석유 수지 상품명 「아르콘 P140」(이하, 「석유 수지」라 약칭한다.) : 15 질량% 의 혼합 수지로 하고, 제 3 층으로서 아사히 가세이 케미컬사 제조 산 변성 SEBS 상품명 「터프텍 M1913」(이하, 「AD2」라 약칭한다.)을 사용한 것 이외에는, 실시예 2 와 동일하게 열수축성 적층 필름을 얻었다. 얻어진 필름을 평가한 결과를 표 2 에 나타낸다.
- [0180] (실시예 4)
- [0181] 표 1 에 나타내는 바와 같이, 실시예 2 의 제 1 층을 PLA1 : 50 질량%, PLA2 : 40 질량%, 고무 성분 : 10 질량% 의 혼합 수지, 제 2 층을 PO1 : 35 질량%, PO3 : 40 질량%, 석유 수지 25 질량% 의 혼합 수지로 하고, 제 3 층으로서 스미토모 화학사 제조 에틸렌-아크릴산에틸-메타크릴산글리시딜 공중합체 상품명 「본드퍼스트 7M」(이하, 「AD3」이라 약칭한다.)을 사용한 것 이외에는, 실시예 2 와 동일하게 열수축성 적층 필름을 얻었다. 얻어진 필름을 평가한 결과를 표 2 에 나타낸다.
- [0182] (실시예 5)
- [0183] 표 1 에 나타내는 바와 같이, 실시예 2 의 제 3 층을 아사히 가세이 케미컬사 제조 SEBS 상품명 「터프텍 H1221」(이하, 「AD4」라 약칭한다.)로 한 것 이외에는, 실시예 2 와 동일하게 열수축성 적층 필름을 얻었다. 얻어진 필름을 평가한 결과를 표 2 에 나타낸다.
- [0184] (실시예 6)
- [0185] 표 1 에 나타내는 바와 같이, 실시예 1 의 제 2 층을 닛폰 폴리에티사 제조 에틸렌-아세트산비닐 공중합체 상품명 「노바텍 EVA LV141」(이하, 「PO4」라 약칭한다.)로 한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 열수축성 적층

필름을 얻었다. 얻어진 필름을 평가한 결과를 표 2 에 나타낸다.

[0186] (실시에 7)

[0187] 표 1 에 나타내는 바와 같이, 실시예 3 의 제 2 층을 P01 : 45 질량%, P02 : 30 질량%, 석유 수지 : 15 질량%, PLA1 : 10 질량% 의 혼합 수지로 한 것 이외에는, 실시예 2 와 동일하게 열수축성 적층 필름을 얻었다. 얻어진 필름을 평가한 결과를 표 2 에 나타낸다.

[0188] (비교예 1)

[0189] 표 1 에 나타내는 바와 같이, 제 2 층을 형성하지 않고 PLA1 로 이루어지는 제 1 층 단층으로 이루어지는 미연신 단층 시트를 두께가 250 $\mu$ m 가 되도록 제조한 것 이외에는 실시예 1 과 동일한 방법으로 열수축성 필름을 얻었다. 얻어진 필름을 평가한 결과를 표 2 에 나타낸다.

[0190] (비교예 2)

[0191] 표 1 에 나타내는 바와 같이, 제 1 층을 형성하지 않고, P01 : 80 질량% 와 P03 : 20 질량% 로 이루어지는 두께 250 $\mu$ m 의 미연신 단층 시트를 제조한 것 이외에는 실시예 1 과 동일하게 열수축성 필름을 얻었다. 얻어진 필름을 평가한 결과를 표 2 에 나타낸다. 또한, 테트로히드로푸란 (THF) 용제로 접착하여, 원통형 필름을 제조한 결과, 용제 시일 적성이 나빠 원통형으로 자루를 제조할 수 없었다.

[0192] (참고예 1)

[0193] 표 1 에 나타내는 바와 같이, 실시예 1 에 있어서, 제 1 층을 P01, 제 2 층을 PLA1 로 변경한, 미연신 적층 시트에서의 각 층의 두께가 제 1 층/제 2 층/제 1 층 = 80 $\mu$ m/90 $\mu$ m/80 $\mu$ m 가 되도록 변경한 것 이외에는 실시예 1 과 동일하게 열수축성 필름을 얻었다. 얻어진 필름을 평가한 결과를 표 2 에 나타낸다. 또한, 테트라히드로푸란 (THF) 용제로 접착하여, 원통형 필름을 제조한 결과, 용제 시일 적성이 나빠, 원통형으로 자루를 제조할 수 없었다.

[0194] (참고예 2)

[0195] 표 1 에 나타내는 바와 같이, 제 2 층의 P0계 수지로서 P01 : 50 질량% 와 P02 : 50 질량% 의 혼합 수지 조성물을 사용하여 미연신 적층 시트에서의 각 층의 두께가 제 1 층/제 2 층/제 1 층 = 105 $\mu$ m/40 $\mu$ m/105 $\mu$ m 가 되도록 변경한 것 이외에는 실시예 1 과 동일하게 열수축성 적층 필름을 얻었다. 얻어진 필름을 평가한 결과를 표 2 에 나타낸다.

[0196] (참고예 3)

[0197] 표 1 에 나타내는 바와 같이, 제 2 층의 P0계 수지로서, P01 : 50 질량% 와 P02 : 50 질량% 의 혼합 수지 조성물을 사용하여 미연신 적층 시트에서의 각 층의 두께가 제 1 층/제 2 층/제 1 층 = 10 $\mu$ m/230 $\mu$ m/10 $\mu$ m 가 되도록 변경한 것 이외에는 실시예 1 과 동일하게 열수축성 적층 필름을 얻었다. 얻어진 필름을 평가한 결과를 표 2 에 나타낸다.



표 1

종구성	실시예1	실시예2	실시예3	실시예4	실시예5	실시예6	실시예7	비교예1	비교예2	참고예1	참고예2	참고예3
제 1 층	PLA1 (질량%)	100	50	90	50	100	90	100	—	—	100	100
	PLA2 (질량%)	—	50	—	40	50	—	—	—	—	—	—
	고무 (질량%)	—	—	10	10	—	10	—	—	—	—	—
	PO1 (질량%)	—	—	—	—	—	—	—	—	100	—	—
제 2 층	PO1 (질량%)	50	80	55	35	80	—	—	80	—	50	50
	PO2 (질량%)	—	20	30	—	20	—	—	—	—	50	50
	PO3 (질량%)	50	—	—	40	—	—	—	20	—	—	—
	PO4 (질량%)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	석유 수지 (질량%)	—	—	15	25	—	15	—	—	—	—	—
	PLA1 (질량%)	—	—	—	—	—	—	—	—	100	—	—
제 3 층	AD1 (질량%)	—	100	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	AD2 (질량%)	—	—	100	—	—	100	—	—	—	—	—
	AD3 (질량%)	—	—	—	100	—	—	—	—	—	—	—
	AD4 (질량%)	—	—	—	—	100	—	—	—	—	—	—
표리층의 두께 비 (%)		32	28	28	28	28	32	28	—	—	84	8

[0198]



표 2

평가 항목	실시에 1	실시에 2	실시에 3	실시에 4	실시에 5	실시에 6	실시에 7	비교예 1	비교예 2	참고예 1	참고예 2	참고예 3
저장 탄성률(MPa)	1540	1350	1382	1365	1302	1272	1401	3000	1050	1532	2525	1010
수축률 (70℃)(%)	28	25	28	32	24	30	27	72	12	25	48	18
수축률 (80℃)(%)	39	37	42	46	38	44	43	78	15	37	62	24
자연 수축률(%)	0.7	0.8	0.5	0.4	0.8	0.5	0.6	0.3	5.2	0.5	0.4	3
헤이즈 값(%)	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	○	◎	◎
층간 접착 강도	○	◎	◎	◎	◎	○	◎	—	자루 제조 불가	자루 제조 불가	△	△
수축 마무리성	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×	미평가	미평가	○	○

표 2로부터 본 발명에서 규정하는 범위내에서 구성된 실시예의 필름은, 탄성 강도 (적층 필름의 저장 탄성률), 저온 수축성, 자연 수축률, 층간 접착성, 및 수축 마무리성이 비교예 1, 2 와 동등 이상이였다.

반면, 제 2 층과 제 3 층을 갖지 않는 경우 (비교예 1) 에는 70℃ 에 있어서 현저히 높은 수축률을 나타내고, 수축 마무리성이 떨어지고, 또, 제 1 층으로서 PLA계 수지를 갖지 않는 경우 (비교예 2) 에는, 탄성 강도, 열수축률, 및 자연 수축률이 각각 떨어졌다. 또, 제 2 층을 PLA계 수지, 제 1 층을 PO계 수지로 구성했을 경우 (참고예 1) 에는, 용제 시일성이 나빠, 자루를 제조할 수 없는 결과가 되었다.

또, 제 1 층의 두께가 두꺼운 경우 (참고예 2) 에는 높은 열수축률을 나타내고, 수축 마무리성이 실시예의 필름 보다 약간 떨어졌다. 한편, 제 1 층의 두께가 얇은 경우 (참고예 3) 에는, 자연 수축률이 커짐과 함께, 탄성 강도와 수축 마무리성이 실시예의 필름보다 약간 떨어졌다.

이런 점에서, 본 발명의 필름은 저온 수축성, 탄성 강도 (상온에서의 강성), 수축 마무리성이 우수하고, 낮은 자연 수축률을 갖고, 또한 필름의 층간 박리가 억제된, 수축 포장, 수축 결속 포장이나 열수축성 라벨 등의 용도에 적합한 열수축성 적층 필름인 것을 알 수 있다.

<실시에 8 ~ 11, 비교예 3 ~ 5, 참고예 4>

본 실시예 등에서의 평가 방법을 이하에 나타낸다. 또한, 「자연 수축률」 및 「수축 마무리성」에 대해서는, 앞에서 나타낸 평가 방법과 같다.

- [0206] (1) 열수축률
- [0207] 필름을 세로 100mm 가로 100mm 의 크기로 잘라내고, 70℃, 80℃ 및 90℃ 의 온수 배스에 10초간 각각 침지하여, 수축량을 측정하였다. 열수축률은 세로 방향 가로 방향에 대해, 수축 전의 원치수에 대한 수축량의 비율을 % 값으로 표시하였다.
- [0208] (2) 인장 탄성률
- [0209] JIS K7127 에 준하여, 온도 23℃ 의 조건으로 필름의 주수축 방향과 직교하는 방향 (세로 방향) 에 대해 측정하였다.
- [0210] (3) 헤이즈 값
- [0211] JIS K7105 에 준거하여 필름 두께 40 $\mu$ m 에서 필름의 헤이즈 값을 측정하였다.
- [0212] (4) 저온 인장 파단 신도
- [0213] JIS K7127 에 준하여, 온도 0℃, 시험 속도 100mm/분의 조건으로 필름의 주수축 방향과 직교하는 방향 (세로 방향) 에 대해 측정하였다.
- [0214] (5) 층간 박리 강도
- [0215] 필름의 가로 방향의 양단보다 10mm 의 위치에서, THF 90 질량%, n-헥산 10 질량% 로 이루어지는 혼합 용제를 사용하여 접착하고, 통 형상 라벨을 제조했다. 시일 부분을 원주와 직각 방향으로 5mm 폭으로 잘라내고, 그것을 항온조부 인장 시험기 (인테스코사 제조 「201X」) 를 사용하여, 박리 시험을 실시하였다. 층간 박리 강도를 이하의 수치로 평가하였다.
- [0216] ◎ : 층간 박리 강도가 6N/15mm 폭 이상
- [0217] ○ : 층간 박리 강도가 4N/15mm 폭 이상 6N/15mm 폭 미만
- [0218] × : 층간 박리 강도가 2N/15mm 폭 미만
- [0219] (6) 재생 첨가 필름의 헤이즈 값
- [0220] 얻어진 열수축성 적층 필름을 분쇄기를 사용하여 분쇄하여, 재생 펠릿화한 후, 제 2 층을 구성하는 수지의 총량에 대해서 30 질량부에 상당하는 양을 제 2 층에 리턴하여, 각 실시예와 동일하게, 재생 첨가 필름을 얻었다. 얻어진 두께 40 $\mu$ m 의 필름을 사용하여, JIS K7105 에 준거하여 헤이즈 값을 측정하였다. 또, 하기의 기준으로 평가한 결과도 병기하였다.
- [0221] ◎ : 헤이즈 값이 7% 미만
- [0222] ○ : 헤이즈 값이 7% 이상 10% 미만
- [0223] × : 헤이즈 값이 10% 이상
- [0224] (실시예 8)
- [0225] 표 3 에 나타내는 바와 같이, PLA1 : 70 질량%, PLA2 : 20 질량%, 및 미츠비시 레이온사 제조 아크릴 고무 상품명 「메타프렌 S2001」 (이하, 「아크릴 고무」 라 약칭한다.) : 10 질량% 의 혼합 수지를 제 1 층으로 하고, 일본 폴리에틸렌사 제조 랜덤 폴리프로필렌 수지 상품명 「WINTEC WFX6」 (프로필렌/에틸렌 = 97/3, MFR2.0g/10분, 용점 125℃, 밀도 0.90g/cm<sup>3</sup> ; 이하, 「PP」 라 약칭한다.) : 50 질량%, 미츠비시 화학사 제조 폴리에틸렌 수지 상품명 「카넬 KT360」 (MFR 3.5g/10분, 용점 97℃, 밀도 0.898g/cm<sup>3</sup> ; 이하, 「PE」 라 약칭한다.) : 20 질량%, 석유 수지 : 20 질량%, 및 이데미츠 고산사 제조 연질 올레핀 수지 상품명 「IDEMITSU TPO T310E」 (MFR1.5g/10분, 비кат 연화점 97℃ ; 이하, 「TPO」 라 약칭한다.) : 10 질량% 로 이루어지는 혼합 수지를 제 2 층으로 하고, 미즈이 듀폰 폴리 케미컬사 제조 에틸렌-아세트산비닐 공중합체 상품명 「에바플렉스 EV40LX」 (에틸렌 함유율 78몰%, MFR2.5g/10분 ; 이하, 「EVA」 라 약칭한다.) 를 제 3 층으로 하고, 각각 별개의 미츠비시 중공업 주식회사 제조의 단축 압출기에 투입하고, 설정 온도 230℃ 에서 용융 혼합 후, 각 층의 두께가 제 1 층/제 3 층/제 2 층/제 3 층/제 1 층 = 30 $\mu$ m/10 $\mu$ m/120 $\mu$ m/10 $\mu$ m/30 $\mu$ m 가 되도록 3층 5 층 다이스로부터 공압출하고, 50℃ 의 캐스트 롤로 인취하고, 냉각 고화시켜 폭 300mm, 두께 200 $\mu$ m 의 미연신 적층 시트를 얻었다. 이어서, 교토 기계 주식회사 제조의 필름 텐터로, 예열 온도 80℃, 연신 온도 75℃ 에서 가로 일축 방향으로 5.3배로 연신한 후, 83℃ 에서 열이완 처리를 실시하여, 두께 40 $\mu$ m 의 열수축성 적층 필름을 얻었다. 평가 항목의 전체가 ◎ 인

필름을 (◎), ○ 이 함유되는 필름을 (○), 1 개라도 × 가 있는 필름을 (×) 로 하여 종합 평가하였다. 평가한 결과를 표 4 에 나타낸다.

[0226] (실시에 9)

[0227] 표 3 에 나타내는 바와 같이, 실시에 8 에 있어서, 제 1 층의 조성비를 PLA1 : 50 질량%, PLA2 : 35 질량%, 아크릴 고무 : 15 질량% 로 하고, 제 3 층에 사용한 EVA 를 아사히 가세이사 제조 산 변성 SEBS 상품명 「터프텍 M1913」(이하, 「SEBS」라 약칭한다.) 으로 변경하고, 제 2 층의 조성비를 PP : 45 질량%, PE : 30 질량%, 석유 수지 : 15 질량%, TPO : 10 질량% 로 변경한 것 이외에는, 실시에 8 과 동일하게 열수축성 적층 필름을 얻었다. 얻어진 필름을 평가한 결과를 표 4 에 나타낸다.

[0228] (실시에 10)

[0229] 표 3 에 나타내는 바와 같이, 실시에 8 에 있어서, 제 1 층의 조성비를 PLA1 : 50 질량%, PLA2 : 40 질량%, EVA : 10 질량% 로 하고, 제 3 층에 사용한 EVA 를 미츠이 화학사 제조 변성 폴리올레핀 수지 상품명 「아드마 SE800」(이하, 「변성 PO」라 약칭한다.) 으로 변경하고, 제 2 층의 조성비를 PP : 45 질량%, PE : 20 질량%, 석유 수지 : 25 질량%, TPO : 10 질량% 로 변경한 것 이외에는, 실시에 8 과 동일하게 열수축성 적층 필름을 얻었다. 얻어진 필름을 평가한 결과를 표 4 에 나타낸다.

[0230] (실시에 11)

[0231] 표 3 에 나타내는 바와 같이, 실시에 8 에 있어서, 제 3 층에 사용한 EVA 를 미츠이·듀폰 폴리 케미컬사 제조 에틸렌-아크릴산에틸 공중합체 상품명 「에바플렉스 EEA A703」(에틸렌 함유율 91몰%, MFR5g/10분 ; 이하, 「EEA」라 약칭한다.) 으로 변경하고, 제 2 층의 조성비를 PP : 50 질량%, 석유 수지 : 30 질량%, TPO : 20 질량% 라고 변경한 것 이외에는, 실시에 8 과 동일하게 열수축성 적층 필름을 얻었다. 얻어진 필름을 평가한 결과를 표 4 에 나타낸다.

[0232] (비교예 3)

[0233] 표 3 에 나타내는 바와 같이, 실시에 8 에 있어서, 제 1 층 및 제 3 층을 갖지 않고, 제 2 층만의 미연신 단층 시트를 200 $\mu$ m 에서 채취한 것 이외에는, 실시에 8 과 동일하게 열수축성 적층 필름을 얻었다.

[0234] (비교예 4)

[0235] 표 3 에 나타내는 바와 같이, 실시에 8 에 있어서, 제 1 층을 구성하는 혼합 수지를 미츠이 화학사 제조 고리형 올레핀 수지 상품명 「아펠 8008T」(이하 「COC」라 약칭한다) 단체로 변경한 것 이외에는, 실시에 8 과 동일하게 열수축성 적층 필름을 얻었다. 얻어진 필름을 평가한 결과를 표 4 에 나타낸다.

[0236] (비교예 5)

[0237] 표 3 에 나타내는 바와 같이, 실시에 8 에 있어서, 제 1 층을 구성하는 혼합 수지를 이스트만 케미컬사 제조 공중합 폴리에스테르 수지 상품명 「copolyester6763」(이하 「PETG」라 약칭한다.) 단체로 변경한 것 이외에는, 실시에 8 과 동일하게 열수축성 적층 필름을 얻었다. 얻어진 필름을 평가한 결과를 표 4 에 나타낸다.

[0238] (참고예 4)

[0239] 표 3 에 나타내는 바와 같이, 실시에 8 에 있어서, 제 1 층의 조성비를 PLA1 : 90 질량%, 아크릴 고무 : 10 질량% 로 하고, 제 3 층을 갖지 않고, 미연신 적층 시트에서의 각 층의 두께 제 1 층/제 2 층/제 3 층 = 30 $\mu$ m/140 $\mu$ m/30 $\mu$ m 로 한 것 이외에는, 실시에 8 과 동일하게 열수축성 적층 필름을 얻었다. 얻어진 필름을 평가한 결과를 표 4 에 나타낸다. 저온 인장 파단 신도 측정에서 층간에 박리가 발생하는 문제가 생겼다.

표 3

		실시에				비교예			참고예
		8	9	10	11	3	4	5	4
제 1 층 (질량%)	PLA 1	70	50	50	70	—			90
	PLA 2	20	35	40	20				
	COC						100		
	PETG							100	
	아크릴 고무	10	15		10				10
	EVA			10					
제 3 층 (질량%)	EVA	100				—	100	100	—
	SEBS		100						
	변성 PO			100					
	EEA				100				
제 2 층 (질량%)	PP	50	45	45	50	50	50	50	50
	PE	20	30	20		20	20	20	20
	석유 수지	20	15	25	30	20	20	20	20
	TPO	10	10	10	20	10	10	10	10

표 4

		실시에				비교예			참고예
		8	9	10	11	3	4	5	4
열수축률 (%)	70℃	9	9	8	9	8	12	10	8
	80℃	36	39	35	35	22	29	37	38
	90℃	54	56	53	54	36	48	54	53
자연 수축률 (%)		1.2	1.1	1.3	1.3	6.2	3.3	1.2	1.4
인장 탄성률(MPa)		1432	1364	1435	1632	1143	1432	1542	1467
헤이즈 (%)		4.6	4.3	4.8	4.4	2.0	3.3	3.0	4.0
저온 인장 파단 신도(%)		246	253	224	201	423	263	343	층간 박리
층간 접착 강도		◎	◎	○	○	◎	◎	◎	×
수축 마무리성		◎	○	◎	○	◎	×	×	◎
재생 첨가후의 필름의 헤이즈값		6.4 ◎	6.9 ◎	7.6 ○	7.2 ○	—	5.8 ◎	14.3 ×	6.7 ◎
총합 평가		◎	◎	○	○	×	×	×	×

표 3 및 4로부터, 본 발명에서 규정하는 범위내의 층에 의해 구성된 실시예 8 ~ 11의 필름은, 탄성 강도 (적층 필름의 인장 탄성률), 열수축률, 자연 수축률, 층간 박리 강도, 재생 첨가 후의 필름의 투명성이 비교예 3 ~ 5보다 우수하고 또 수축 마무리성도 비교예 3 ~ 5와 동등 이상이었다. 반면에, 제 1층을 갖지 않는 경우 (비교예 3)에는, 열수축 특성이나 자연 수축성이 떨어지고, 또 제 1층을 본 발명에서 규정하는 수지 이외로 구성했을 경우에는 (비교예 4 및 5), 자연 수축성이 떨어지거나, 재생 첨가시의 투명성이 떨어지는 결과가 되었다. 또한, 제 3층을 가지지 않는 경우 (참고예 4)에는, 충분한 층간 박리 강도를 얻지 못하고, 시험의 도중에서 층간 박리가 일어났다. 이로부터, 본 발명의 필름은, 열수축 특성이 우수하고, 자연 수축이 작고, 재생 첨가시의 투명성이 우수한, 수축 포장, 수축 결속 포장이나 열수축성 라벨 등의 용도에 적합한 열수축성 적층 필름인 것을 알 수 있다.

<실시예 12 ~ 15, 비교예 6 ~ 8>

본 실시예 등에서의 평가 방법을 이하에 나타낸다. 또한, 「열수축률」, 「자연 수축률」, 「헤이즈 값」 및 「수축 마무리성」에 대해서는, 실시예 1에 있어서 나타낸 평가 방법과 동일하다. 또 「저장 탄성률 (E')」에 대해서는, 승온 속도를 「2℃/분」에서 「3℃/분」으로 변경한 것 이외에는, 실시예 1에 있어서 나타낸 평가 방법과 동일하다.

(1) 층간 접착 강도

얻어진 필름을 세로 100mm × 가로 298mm의 크기로 잘라내고, 가로 방향의 필름의 양단을 10mm 겹쳐 테트로히드로푸란 (THF) 용제로 접착하여, 원통형 필름을 제조했다. 이 원통형 필름을, 용량 1.5L의 원통형 페트병에 장착하고, 증기 가열 방식의 길이 3.2m (3존)의 수축 터널 내를 회전시키지 않고, 약 4초간 통과시켰다.

각 존에서의 터널내 분위기 온도는, 증기량을 증기 밸브로 조정하여, 70℃ 이상 85℃ 이하의 범위로 했다. 보틀 장착시의 필름의 모습을 육안에 의해 확인하여, 이하의 기준으로 평가하였다

- [0247] ◎ : 보틀 장착 후에도 층간 박리가 없다.
- [0248] ○ : 보틀 장착시, 시일 부분에 약간 층간 박리가 발생한다.
- [0249] × : 보틀 장착시, 시일 부분의 전면에 층간 박리가 발생한다.
- [0250] (실시에 12)
- [0251] 표 5 에 나타내는 바와 같이, 제 1 층을 구성하는 PLA계 수지로서 PLA1 을 사용하여 또 제 2 층을 구성하는 PO 계 수지로서 스미토모 화학사 제조의 랜덤 PP 「노브렌 FH3315 (이하 「P05」라 약칭한다.)」 50 질량부와, 우베 고산사 제조의 선상 저밀도 폴리에틸렌 「유메릿 0540F (이하 「P06」라 약칭한다.)」 35 질량부와, 아라카와 화학사 제조 수소 첨가 석유 수지 「아르콘 P125 (이하 「P07」라 약칭한다.)」 15 질량부를 사용하고, 또 PLA계 수지로서 제 1 층과 같은 「PLA1」 10 질량부를 각각 사용했다. 각 수지를 각각 별개의 미즈비시 중공업 주식회사 제조의 단축 압출기에 투입하고, 설정 온도 200℃ 에서 용융 혼합 후, 2종 3 층 다이스로부터 공압출하고, 40℃ 의 캐스트 롤로 인취하고, 냉각 고화시켜 폭 300mm, 두께 250 $\mu$ m 의 미연신 적층 시트 (층 구성 : 제 1 층/제 2 층/제 1 층) 을 얻었다. 이어서, 교토 기계 주식회사 제조의 필름 텐터로, 예열 온도 105℃, 연신 온도 75℃ 에서 가로 일축 방향으로 5.0배 연신한 후, 냉풍으로 급냉시켜, 두께 50 $\mu$ m 의 열수축성 적층 필름을 얻었다. 얻어진 필름을 평가한 결과를 표 6 에 나타낸다.
- [0252] (실시에 13)
- [0253] 표 5 에 나타내는 바와 같이, 제 2 층을 구성하는 수지 조성물을 「P05」 50 질량부, 「P06」 35 질량부, 「P07」 15 질량부, 및 「PLA1」 5 질량부로 변경한 것 이외에는 실시예 12 와 동일한 방법으로 열수축성 적층 필름을 얻었다. 얻어진 필름을 평가한 결과를 표 6 에 나타낸다.
- [0254] (실시에 14)
- [0255] 표 5 에 나타내는 바와 같이, 제 1 층을 구성하는 PLA계 수지로서 「PLA1」 50 질량부와, 「PLA2」 50 질량부의 혼합 수지 조성물을 사용하여 제 2 층을 구성하는 PO계 수지로서, 「P05」 50 질량부, 「P06」 50 질량부, PLA계 수지로서 「PLA1」 10 질량부, 접착 수지로서 JSR사 제조의 변성 스티렌계 수지 「다이나론 8630P (이하, 「AD5」라 약칭한다.)」 5 질량부의 혼합 수지 조성물을 사용하여 제 3 층을 구성하는 접착성 수지로서 「AD5」 100 질량부를 사용했다. 각 수지를 각각 별개의 미즈비시 중공업 주식회사 제조의 단축 압출기에 투입하여, 설정 온도 200℃ 에서 용융 혼합 후, 3종 5 층 다이스로부터 공압출하고, 미연신 적층 시트 (층 구성 : 제 1 층/제 3 층/제 2 층/제 3 층/제 1 층) 를 얻었다. 이어서, 교토 기계 주식회사 제조의 필름 텐터로, 예열 온도 105℃, 연신 온도 75℃ 에서 가로 일축 방향으로 5.0배 연신한 후, 냉풍으로 급냉시켜, 두께 50 $\mu$ m 의 열수축성 적층 필름을 얻었다. 얻어진 필름을 평가한 결과를 표 6 에 나타낸다.
- [0256] (실시에 15)
- [0257] 표 5 에 나타내는 바와 같이, 제 1 층을 구성하는 수지 조성물을 「PLA1」 80 질량부와 「PLA2」 20 질량부, 제 2 층을 구성하는 수지 조성물을 「P05」 50 질량부, 「P06」 35 질량부, 「P07」 15 질량부, 「PLA1」 10 질량부, 「PLA2」 10 질량부, 「AD5」 5 질량부로 변경하고, 각 층의 두께 비를 변경한 것 이외에는 실시예 14 와 동일한 방법으로 열수축성 적층 필름 (층 구성 : 제 1 층/제 3 층/제 2 층/제 3 층/제 1 층) 을 얻었다. 얻어진 필름을 평가한 결과를 표 6 에 나타낸다.
- [0258] (비교예 6)
- [0259] 표 5 에 나타내는 바와 같이, 제 1 층을 구성하는 수지 조성물을 「PETG」 100 질량부로 변경하고, 제 2 층을 구성하는 수지 조성물을 「P05」 50 질량부, 「P06」 35 질량부, 「P07」 15 질량부, 「PETG」 20 질량부로 변경한 것 이외에는 실시예 14 와 동일한 방법으로 열수축성 적층 필름을 얻었다. 얻어진 필름을 평가한 결과를 표 6 에 나타낸다.
- [0260] (비교예 7)
- [0261] 표 5 에 나타내는 바와 같이, 제 2 층을 형성하지 않고, 「PLA1」 50 질량부와 「PLA2」 50 질량부로 이루어지는 폭 300mm, 두께 250 $\mu$ m 의 미연신 단층 시트를 채취하고, 교토 기계 주식회사 제조의 필름 텐터로, 예열 온도 105℃, 연신 온도 75℃ 에서 가로 일축 방향으로 5.0배 연신한 후, 냉풍으로 급냉시켜, 두께 50 $\mu$ m 의 단층 필름을 얻었다. 얻어진 필름을 평가한 결과를 표 6 에 나타낸다.

[0262] (비교예 8)

[0263] 표 5에 나타내는 바와 같이, 제 1층을 형성하지 않고, 「P05」 50 질량부, 「P06」 35 질량부, 및 「P07」 15 질량부로 이루어지는, 폭 300mm, 두께 250 $\mu$ m의 미연신 단층 시트를 채취하고, 교토 기계 주식회사 제조의 필름 텐터로, 예열 온도 105℃, 연신 온도 75℃에서 가로 일축 방향으로 5.0배 연신한 후, 냉풍으로 급냉시켜, 두께 50 $\mu$ m의 단층 필름을 얻었다. 얻어진 필름을 평가한 결과를 표 6에 나타낸다.

표 5

종구성(질량부)		실시에 12	실시에 13	실시에 14	실시에 15	비교예 6	비교예 7	비교예 8
제 2층	P05	50	50	50	50	50	—	50
	P06	35	35	50	35	35		35
	P07	15	15		15	15		15
	PLA1	10	5	10	10			
	PLA2				10			
	PETG					20		
	AD5			5	5			
제 1층	두께( $\mu$ m)	32	32	28	32	25	50	50
	PLA1	100	100	50	80			
	PLA2			50	20			
	PETG					100		
	두께( $\mu$ m)	18	18	18	12	20		
제 3층	AD5			100	100	100	—	
	두께( $\mu$ m)	—	—	4	6	5		
포리층 두께 비 (%)		36	36	36	24	40		

[0264]



표 6

평가 항목	실시에 12	실시에 13	실시에 14	실시에 15	비교예 6	비교예 7	비교예 8
저장 탄성률(GPa)	1.4	1.4	1.3	1.4	1.2	3	1.1
70°C 열수축률 (%)	10	9	8.4	9.1	5	32	5.1
80°C 열수축률 (%)	37	34	42	44	36	63	19
자연 수축률 (%)	1.2	1.3	1.1	1.6	1.3	0.2	6.2
헤이즈 값 (%)	7.1	6.8	6.2	6.4	14.2	0.7	2
충간 접착 강도	○	○	○	○	○	—	—
수축 마무리성	○	○	○	○	○	×	×

표 5 및 6 으로부터, 본 발명의 필름은, 저온 수축성을 갖고, 수축 마무리성이 양호하며, 자연 수축이 작고, 또한 충간 박리가 억제된 필름인 것을 알 수 있다. 반면, 제 1 층을 구성하는 PLA계 수지 대신에 폴리에스테르계 수지를 사용했을 경우에는, 얻어진 필름은, 헤이즈 값이 높고, 투명성이 떨어지는 것이었다 (비교예 6).

또, 제 2 층을 가지지 않는 경우, 얻어진 필름을 보트에 피복시킨 결과, 주름이 현저히 발생하여 수축 마무리성이 떨어졌다 (비교예 7). 또, 제 1 층을 가지지 않는 경우에는 얻어진 필름은, 수축률이 부족하고, 또, 자연 수축률도 컸다 (비교예 8). 이런 점에서, 본 발명의 필름은, 저온 수축성, 탄성 강도 (상온에서의 강성), 수축 마무리성, 자연 수축성이 우수하고 또한 필름의 충간 박리가 억제된, 수축 포장, 수축 겹속 포장이나 열수축성 라벨 등의 용도에 적합한 열수축성 적층 필름인 것을 알 수 있다.

### 산업상 이용 가능성

본 발명의 필름은, 우수한 저온 수축성, 강성, 수축 마무리성, 및 낮은 자연 수축성을 갖기 때문에, 열수축성을 필요로 하는 성형품, 특히 슈링크 라벨 등에 바람직하게 사용할 수 있다. 또, 본 발명에 사용하는 PLA계 수지는 식물 유래 수지이기 때문에, 바이오매스의 사용을 촉진하고, 순환형 사회를 목표로 하는데 있어서 바람직하다.

또한, 2005년 1월 11일에 출원된 일본 특허 출원 2005-3289호, 2005년 5월 25일에 출원된 일본 특허 출원 2005-151831호, 2005년 8월 31일에 출원된 일본 특허 출원 2005-251792호의 명세서, 특허 청구 범위, 도면 및 요약서의 각 전체 내용을 여기에 인용하여, 본 발명의 명세서의 개시로서 도입한 것이다.