

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02014/080777

発行日 平成29年1月5日(2017.1.5)

(43) 国際公開日 平成26年5月30日(2014.5.30)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
B 3 2 B 27/32 (2006.01)	B 3 2 B 27/32	E 3 E 0 8 6
B 3 2 B 27/20 (2006.01)	B 3 2 B 27/20	Z 4 F 1 0 0
B 6 5 D 65/40 (2006.01)	B 6 5 D 65/40	D

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 16 頁)

出願番号 特願2014-517063 (P2014-517063)	(71) 出願人 000001339 グンゼ株式会社 京都府綾部市青野町膳所1番地
(21) 国際出願番号 PCT/JP2013/080260	
(22) 国際出願日 平成25年11月8日(2013.11.8)	
(11) 特許番号 特許第5617059号(P5617059)	(74) 代理人 110000914 特許業務法人 安富国際特許事務所
(45) 特許公報発行日 平成26年10月29日(2014.10.29)	
(31) 優先権主張番号 特願2012-256646 (P2012-256646)	(72) 発明者 丸市 直之 日本国滋賀県守山市森川原町163番地 グンゼ株式会社内
(32) 優先日 平成24年11月22日(2012.11.22)	(72) 発明者 尾濱 雄樹 日本国滋賀県守山市森川原町163番地 グンゼ株式会社内
(33) 優先権主張国 日本国(JP)	Fターム(参考) 3E086 AB01 AC12 AD16 BA04 BA15 BA35 BB22 BB67 BB90 CA40
	最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱収縮性フィルム

(57) 【要約】

本発明は、優れた熱収縮性を有しつつ、印刷等の後工程において汚染が生じることを抑制することが可能な熱収縮性フィルムを提供する。

本発明は、少なくとも、環状オレフィン系樹脂を55～99.99重量%及び有機系微粒子を0.01～0.3重量%含有する表裏層を有する熱収縮性フィルムである。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも、環状オレフィン系樹脂を 55 ~ 99.99 重量% 及び有機系微粒子を 0.01 ~ 0.3 重量% 含有する表裏層を有することを特徴とする熱収縮性フィルム。

【請求項 2】

更に、エチレン系樹脂を含有することを特徴とする請求項 1 記載の熱収縮性フィルム。

【請求項 3】

表裏層と、エチレン系樹脂又はプロピレン系樹脂を 51 ~ 99 重量% 及び環状オレフィン系樹脂 1 ~ 49 重量% を含有する中間層とが積層されてなることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の熱収縮性フィルム。

10

【請求項 4】

中間層は、更に、炭化水素樹脂を含有することを特徴とする請求項 3 記載の熱収縮性フィルム。

【請求項 5】

中間層は、更に、オレフィン系エラストマーを 1 ~ 20 重量% 含有することを特徴とする請求項 3 又は 4 記載の熱収縮性フィルム。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、優れた熱収縮性を有しつつ、印刷等の後工程において汚染が生じることを抑制することが可能な熱収縮性フィルムに関する。

20

【背景技術】

【0002】

近年、ペットボトル、金属罐等の容器の多くには、熱可塑性樹脂からなる熱収縮性フィルムに印刷等を施した熱収縮性ラベルが装着されている。

熱収縮性フィルムには、低温収縮性に加えて、耐熱性、耐溶剤性、ミシン目カット性等の種々の性能が要求されている。

【0003】

一方で、このような熱収縮性フィルムでは、印刷やラベル加工等の後工程を行う際に、熱収縮性フィルムと金属製のガイドロール等が接触することによって、フィルムの表面が削られ、金属製のガイドロール等がフィルムの削れ屑等による汚れが生じるという問題が生じていた。

30

これに対して、特許文献 1 には、フィルムの表面粗さを規定することで、フィルム走行時の耐摩耗特性を向上させる技術が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献 1】特開 2005 - 138386 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

40

【0005】

本発明者らは、更に調査を進めたところ、従来の一部の熱収縮性フィルムでは、印刷やラベル加工等の後工程で、フィルムによって金属製のガイドロールの表面が削られ、生じた金属粉等によって、金属製のガイドロール等やフィルムが汚染されるという問題が新たに生じていることが判明した。

【0006】

本発明は、優れた熱収縮性を有しつつ、印刷等の後工程において汚染が生じることを抑制することが可能な熱収縮性フィルムを提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

50

本発明は、少なくとも、環状オレフィン系樹脂を55～99.99重量%及び有機系微粒子を0.01～0.3重量%含有する表裏層を有する熱収縮性フィルムである。

以下、本発明を詳述する。

【0008】

本発明者らは、環状オレフィン系樹脂及び有機系微粒子を所定の割合で含有する表裏層を有する熱収縮性フィルムが、優れた熱収縮性を有しつつ、印刷等の後工程において汚染が生じることを抑制することが可能となることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0009】

本発明の熱収縮性フィルムは、少なくとも、環状オレフィン系樹脂を55～99.99重量%及び有機系微粒子を0.01～0.3重量%含有する表裏層を有する。

本明細書中、表裏層とは、表面層と裏面層との両方を意味する。但し、本発明の熱収縮性フィルムが1層構造である場合は、そのフィルム自身を意味する。

【0010】

上記表裏層は、環状オレフィン系樹脂を含有する。

上記環状オレフィン系樹脂を含有することで、結晶性を低下させ、熱収縮率が高められるとともに、フィルム製膜時の延伸性も向上することができる。

【0011】

上記環状オレフィン系樹脂としては、(a)エチレン又はプロピレンと環状オレフィン(例えば、ノルボルネン及びその誘導体やテトラシクロドデセン及びその誘導体等)との共重合体、(b)該環状オレフィンの開環重合体又は -オレフィンとの共重合体、(c)上記(b)の重合体の水素添加物、(d)不飽和カルボン酸及びその誘導体等による上記(a)～(c)のグラフト変性物等が挙げられる。

また、上記環状オレフィン系樹脂の市販品としては、ZEONOR(日本ゼオン社製)、アベル(三井化学社製)、TOPAS(ポリプラスチックス社製)等が挙げられる。

【0012】

上記環状オレフィンとしては特に限定されず、例えば、具体的には例えば、ノルボルネン、6-メチルノルボルネン、6-エチルノルボルネン、5-プロピルノルボルネン、6-n-ブチルノルボルネン、1-メチルノルボルネン、7-メチルノルボルネン、5,6-ジメチルノルボルネン、5-フェニルノルボルネン、5-ベンジルノルボルネン等が挙げられる。

また、テトラシクロドデセン及びその誘導体としては、例えば、8-メチルテトラシクロ-3-ドデセン、8-エチルテトラシクロ-3-ドデセン、5,10-ジメチルテトラシクロ-3-ドデセン等が挙げられる。

【0013】

上記環状オレフィン系樹脂のGPC(ゲル浸透クロマトグラフィー)法により測定される数平均分子量は1000～100万であることが好ましい。上記範囲内とすることで、フィルムの製膜が容易になる。

また、上記環状オレフィン系樹脂の比重は1.00～1.06であることが好ましい。

【0014】

上記環状オレフィン系樹脂のガラス転移温度は20～130が好ましく、より好ましくは50～100である。上記ガラス転移温度が20未満では、フィルム表面の耐熱性が低下し、装着ライン上で容器同士がブロッキングする現象が発生しやすい傾向にあり、又、自然収縮率が大きくなりすぎる傾向にある。130を超えると横方向の熱収縮率が小さくなりすぎる傾向にある。

【0015】

上記表裏層における上記環状オレフィン系樹脂の含有量は下限が55重量%、上限が99.99重量%である。上記範囲外であると、熱収縮性フィルムの取扱い性や透明性が悪くなる。

好ましい下限は70重量%、より好ましい下限は99.8重量%、好ましい上限は99.97重量%である。

10

20

30

40

50

【0016】

上記表裏層は、必要に応じて、更に、エチレン系樹脂を含有することが好ましい。
上記表裏層に含まれる環状オレフィン系樹脂は、皮脂等の脂肪酸エステル等に弱く、容器等に装着して収縮させるまでに人が手で触れる機会があった時に、接触した手の指紋のついた部分が収縮後に白化することがあり、これを改善するためにエチレン系樹脂をさらに含有させることがある。上記エチレン系樹脂を含有することで、優れた耐脂性を付与することが可能となる。

【0017】

上記エチレン系樹脂としては、分岐状低密度ポリエチレンや直鎖状低密度ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、アイオノマー樹脂、又はこれらの混合物が挙げられる。なかでも、分岐状低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレンが好ましい。

10

【0018】

上記分岐状低密度ポリエチレンとしては、密度 $0.90 \sim 0.94 \text{ g/cm}^3$ であり、MFRが $0.1 \sim 30 \text{ g/10分}$ のものを用いることが好ましい。これにより、上記環状オレフィン系樹脂との相溶性が良くなり、透明性の悪化が最小限に抑えられる。

【0019】

上記直鎖状低密度ポリエチレンは、エチレンと α -オレフィンとの共重合体であり、 α -オレフィンの例としては、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン等が挙げられる。

上記直鎖状低密度ポリエチレンとしては、密度 $0.88 \sim 0.94 \text{ g/cm}^3$ であり、MFRは $0.1 \sim 30 \text{ g/10分}$ のものを用いることが好ましい。

20

【0020】

上記エチレン系樹脂の含有量の好ましい上限は44.99重量%である。上記含有量が44.99重量%を超えると、フィルムの熱収縮率が低下することがある。より好ましい上限は40重量%である。なお、上記エチレン系樹脂の含有量の好ましい下限は特に規定されないが0.1重量%程度が好ましい。

【0021】

上記有機系微粒子としては、アクリル系樹脂微粒子、スチレン系樹脂微粒子、スチレンアクリル系樹脂微粒子、ウレタン系樹脂微粒子、シリコン系樹脂微粒子等の有機系微粒子を用いることができる。これらは架橋されていても架橋されていなくてもよいが、微粒子の耐熱性を高めるために架橋されていることが望ましい。中でも上記環状オレフィン系樹脂との相溶性の観点からアクリル系樹脂微粒子が好ましく、ポリメタクリル酸メチル系架橋微粒子がより好ましい。

30

また、上記有機系微粒子のうち、市販品としては、例えば、テクポリマー（積水化成工業社製）、ファインスフェア（日本ペイント社製）、ガンツパール（アイカ工業社製）、アートパール（根上工業社製）等が挙げられる。

【0022】

上記有機系微粒子の平均粒子径の好ましい下限は $0.1 \mu\text{m}$ 、好ましい上限は $20 \mu\text{m}$ である。 $0.1 \mu\text{m}$ 未満であると、フィルムのブロッキング防止の機能が付与されないことがあり、 $20 \mu\text{m}$ を超えても、フィルムのブロッキング防止の機能が付与されないことがある。より好ましい下限は $0.5 \mu\text{m}$ 、より好ましい上限は $10 \mu\text{m}$ である。更に好ましい下限は $1 \mu\text{m}$ 、更に好ましい上限は $5 \mu\text{m}$ である。なお、本発明では、平均粒子径の異なる有機系微粒子を組み合わせ使用してもよい。有機系微粒子の平均粒子径は公知のレーザー回折・散乱法等で測定することができる。

40

【0023】

上記有機系微粒子の含有量は、下限が0.01重量%、上限が0.3重量%である。0.01重量%未満であると、フィルムの動摩擦係数が悪くなり、0.3重量%を超えると、透明性が悪くなる。好ましい下限は0.03重量%、好ましい上限は0.2重量%である。

【0024】

50

本発明の熱収縮性フィルムは、上記表裏層と、エチレン系樹脂又はプロピレン系樹脂を51～99重量%及び環状オレフィン系樹脂1～49重量%を含有する中間層とが積層されてなるものであることが好ましい。これにより、優れた仕上り性の得られる熱収縮性フィルムとなる。

【0025】

上記中間層は、エチレン系樹脂又はプロピレン系樹脂を51～99重量%及び環状オレフィン系樹脂1～49重量%を含有する。

なお、上記エチレン系樹脂及び環状オレフィン系樹脂については、上述したものと同様のものを使用することができる。

【0026】

上記プロピレン系樹脂としては、熱収縮性を発現するという観点から、プロピレンを主成分とし、 α -オレフィンを共重合成分とする二元、または三元ランダム共重合体が好ましい。

α -オレフィンとしては、具体的には、エチレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテン等からなるものが好ましく、2種類以上の α -オレフィンを含んでいても良い。共重合成分である α -オレフィンの比率は1～10モル%であるのが好ましい。

また、プロピレン系樹脂としては、異なるプロピレン- α -オレフィンランダム共重合体の混合物であってもよい。

上記プロピレン系樹脂のMFRは0.1～30g/10分であるのが好ましい。

【0027】

上記中間層における上記エチレン系樹脂又はプロピレン系樹脂の含有量は、好ましい下限が51重量%、好ましい上限が99重量%である。51重量%未満であると、優れた仕上り性が得られないことがあり、99重量%を超えると、表裏層との接着性が悪くなり、容易に表裏層と中間層が剥がれることがある。より好ましい下限は55重量%、より好ましい上限は95重量%である。

また、上記中間層における上記環状オレフィン系樹脂の含有量は、好ましい下限が1重量%、好ましい上限が49重量%である。1重量%未満であると、表裏層との接着性が悪くなることがあり、49重量%を超えると、熱収縮性フィルムの耐衝撃性が低下することがある。より好ましい下限は5重量%、より好ましい上限は45重量%である。

【0028】

上記中間層における上記エチレン系樹脂又はプロピレン系樹脂の融点の上限は150℃以下であることが好ましく、より好ましくは145℃以下である。融点が150℃を超えると十分な熱収縮性を付与できないことがある。上記融点の好ましい下限は100℃、より好ましい下限は110℃である。融点が100℃を下回るとフィルムが軟らかくなり、取扱い性が困難になることがある。

【0029】

上記中間層には更に炭化水素樹脂を添加することができる。炭化水素樹脂としては、例えば、石油樹脂、テルペン樹脂、ロジン系樹脂等が挙げられる。

上記石油樹脂としては、例えば、シクロペンタジエン又はその二量体からの脂環式石油樹脂やC9成分からの芳香族石油樹脂等が挙げられる。

上記テルペン樹脂としては、例えば、 α -ピネンからのテルペン樹脂やテルペン-フェノール樹脂等が挙げられる。

上記ロジン系樹脂としては、例えば、ガムロジン、ウッドロジン等のロジン樹脂、グリセリンやペンタエリスリトール等で変性したエステル化ロジン樹脂等が挙げられる。

上記炭化水素樹脂のうち、市販品としては例えば、アルコン（荒川化学工業社製）、クリアロン（ヤスハラケミカル社製）、アイマープ（出光興産社製）等が挙げられる。

【0030】

上記炭化水素樹脂としては、軟化温度が100～150℃であるものを用いることが好ましい。より好ましくは110～140℃である。上記炭化水素樹脂の軟化温度を上記範囲内とすることで、良好な熱収縮性を発現することができる。

10

20

30

40

50

【0031】

上記中間層における上記炭化水素樹脂の含有量は、中間層の樹脂総量を100重量%とすると、0～40重量%である。40重量%を超えると、優れた仕上り性が得られないことがある。より好ましい上限は35重量%である。

【0032】

上記中間層は、更に、オレフィン系エラストマーを中間層の樹脂総量を100重量%とするとき、1～20重量%含有することができる。

上記オレフィン系エラストマーとしては、エチレン/ -オレフィンランダム共重合体エラストマーを用いることが好ましい。上記エチレン/ -オレフィンランダム共重合体エラストマーとは、炭素数3以上の -オレフィンの共重合成分が15モル%以上のエラストマーである。ここで -オレフィンとしては、プロピレン、ブテン-1、ペンテン-1、ヘキセン-1、オクテン-1、4-メチルペンテン-1等が例示できる。

10

【0033】

上記中間層における上記オレフィン系エラストマーの含有量は、好ましい上限が20重量%である。20重量%を超えると、熱収縮性フィルムの腰強度が低下することがある。

【0034】

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

20

【0035】

本発明の熱収縮性フィルムは、上記表裏層と上記中間層とが、接着層を介して積層されていてもよい。

【0036】

本発明の熱収縮性フィルム全体の厚さは、好ましい下限が20 μ m、好ましい上限が80 μ mであり、より好ましい下限が25 μ m、より好ましい上限が70 μ mである。熱収縮性フィルム全体の厚さが上記範囲内であると、優れた熱収縮性、印刷又はセンターシール等の優れたコンパティビリティ、優れた装着性が得られる。

また、本発明の熱収縮性フィルムにおいて、上記中間層の厚さは、熱収縮性フィルム全体の厚みに対する好ましい下限が50%、好ましい上限が90%である。上記中間層の厚さが上記範囲内であると、高い層間強度、高い透明性等が得られる。

30

【0037】

本発明の熱収縮性フィルムの動摩擦係数は、好ましい下限が0.3、好ましい上限が0.55であり、より好ましい下限が0.4、より好ましい上限が0.5である。上記動摩擦係数を上記範囲内とすることで、ブロッキング等の不具合を防止できる。また、得られる熱収縮性フィルムの取扱い性を向上させることができる。

【0038】

本発明の熱収縮性フィルムを80 $^{\circ}$ C温水中に10秒間浸漬したときの熱収縮率は、好ましい下限が15%であり、好ましい上限が60%である。熱収縮率が上記範囲内であると、収縮不良等の問題を起こすことがなく、熱収縮性フィルムとして好適に使用することができる。

40

【0039】

本発明の熱収縮性フィルムを製造する方法は特に限定されないが、共押出法により各層を同時に成形する方法が好ましい。上記共押出法がTダイによる共押出である場合、積層の方法は、フィードブロック方式、マルチマニホールド方式、又は、これらを併用した方法のいずれであってもよい。

【0040】

本発明の熱収縮性多層フィルムを製造する方法としては、具体的には、例えば、上記表裏層を構成する原料と、必要に応じて中間層を構成する原料をそれぞれ押出機に投入し、ダイスによりシート状に押し出し、引き取りロールにて冷却固化した後、1軸又は2軸に延伸

50

する方法が挙げられる。

上記延伸の方法としては、例えば、ロール延伸法、テンター延伸法又はこれらの組み合わせを用いることができる。延伸温度はフィルムを構成する樹脂の軟化温度、熱収縮性多層フィルムに要求される収縮特性等に応じて変更されるが、好ましい下限は65、好ましい上限は120、より好ましい下限は70、より好ましい上限は115である。主収縮方向の延伸倍率はフィルムを構成する樹脂、延伸手段、延伸温度等に応じて変更されるが、好ましくは3倍以上、より好ましくは4倍以上であって、好ましくは7倍以下、より好ましくは6倍以下である。このような延伸温度及び延伸倍率とすることにより、優れた厚み精度を達成することができる。

【0041】

本発明の熱収縮性フィルムの用途は特に限定されないが、本発明の熱収縮性フィルムは、ミシン目のカット性に優れ、耐落下衝撃性に優れるとともに、透明性にも優れることから、例えば、ペットボトル、金属罐等の容器に装着される熱収縮性ラベルのベースフィルムとして好適に用いられる。

【発明の効果】

【0042】

本発明によれば、優れた熱収縮性を有しつつ、印刷等の後工程において汚染が生じることを抑制することが可能な熱収縮性フィルムを提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【0043】

以下に実施例を掲げて本発明の態様を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されない。

【0044】

(実施例1)

環状オレフィン系樹脂としてAPL8008T(エチレン-テトラシクロドデセン共重合体、ガラス転移温度:70、三井化学社製)99.85重量%を用い、これに対して、有機系微粒子として架橋スチレン微粒子(SX、平均粒子径3.5 μ m、綜研化学社製)を0.15重量%添加して混合した。

これらの混合物を、単軸押出機を用いてバレル温度210で熔融させ、Tダイから押し出し、30に冷却したロールで冷却固化し、未延伸シートを作製した。得られた未延伸シートを温度90のテンター式延伸機でTD方向に5倍延伸し、総厚み45 μ mのフィルムとした。

【0045】

(実施例2)

環状オレフィン系樹脂として、APL6509T(エチレン-テトラシクロドデセン共重合体、ガラス転移温度:80、三井化学社製)を45重量%、APL8008T(エチレン-テトラシクロドデセン共重合体 三井化学社製)を14.9重量%、エチレン系樹脂としての直鎖状低密度ポリエチレンSP2320(プライムポリマー社製)を40重量%、有機系微粒子として架橋ポリメタクリル酸メチル微粒子(MBXシリーズ、平均粒子径5 μ m、積水化成品工業社製)を0.10重量%となるように混合した。

これらの混合物を用いた以外は実施例1と同様にして、総厚み30 μ mのフィルムを得た。

【0046】

(実施例3)

表面層、裏面層の原料として、環状オレフィン系樹脂である750R(ノルボルネン系の開環重合体の水素添加物、日本ゼオン社製)84.85重量%、エチレン系樹脂である直鎖状低密度ポリエチレンSP1520(プライムポリマー社製)15重量%、有機系微粒子である架橋ウレタン微粒子(根上工業社製アートパールC、平均粒子径6 μ m)0.15重量%を混合したものをを用いた。

中間層の原料として、直鎖状低密度ポリエチレンSP2520(プライムポリマー社製)

10

20

30

40

50

80重量%、環状オレフィン系樹脂である750R（ノルボルネン系の開環重合体の水素添加物、日本ゼオン社製）20重量%を混合したものをを用いた。

上記表面層、中間層及び裏面層の原料を、別の単軸押出機を用いて、表面層、裏面層はバレル温度210、中間層はバレル温度180で溶融させ、Tダイから押し出し、30に冷却したロールで冷却固化し、未延伸シートを作製した。これを温度90のテンター式延伸機でTD方向に5倍延伸し、表面層/中間層/裏面層を9μm/32μm/9μmの厚みとし、総厚みを50μmのフィルムとした。

【0047】

（実施例4）

表面層、裏面層の原料として、環状オレフィン系樹脂であるTOPAS9506（エチレン-ノルボルネン共重合体、ポリプラスチックス社製）74.9重量%、エチレン系樹脂である直鎖状低密度ポリエチレンSP2020（プライムポリマー社製）25重量%、有機系微粒子である架橋ポリメタクリル酸メチル微粒子（アートパールJ、平均粒子径3.3μm、根上工業社製）0.10重量%を混合したものをを用いた。

中間層の原料として、プロピレン-エチレンランダム共重合体（エチレン含有量=4.0重量%、MFR（ASTM D 1238、230、2.16kg）=2.5g/10min、密度（ASTM D 1505）=0.90g/cm³、DSC融点=139）を90重量%、環状オレフィン系樹脂であるTOPAS8007（エチレン-ノルボルネン共重合体、ポリプラスチックス社製）10重量%を用いた。

上記表面層、中間層及び裏面層の原料を、別の単軸押出機を用い、表面層、裏面層はバレル温度210、中間層はバレル温度200で溶融させ、その他は実施例3と同様にし、表面層/中間層/裏面層を5μm/40μm/5μmの厚みとし、総厚みを50μmのフィルムを得た。

【0048】

（実施例5）

表面層、裏面層の原料として、環状オレフィン系樹脂であるAPL8008T（エチレン-テトラシクロドデセン共重合体、ガラス転移温度：70、三井化学社製）74.82重量%、エチレン系樹脂である直鎖状低密度ポリエチレンSP2320（プライムポリマー社製）25重量%、有機系微粒子である架橋スチレン微粒子（SX、平均粒子径3.5μm、綜研化学社製）0.18重量%を混合したものをを用いた。

中間層の原料として、プロピレン-エチレンランダム共重合体（エチレン含有量=4.0重量%、MFR（ASTM D 1238、230、2.16kg）=2.5g/10min、密度（ASTM D 1505）=0.90g/cm³、DSC融点=139）55重量%、環状オレフィン系樹脂であるAPL8008T（エチレン-テトラシクロドデセン共重合体、三井化学社製）25重量%、炭化水素樹脂である石油樹脂（アルコンP-140、脂環族系石油樹脂、荒川化学社製）20重量%を混合したものをを用いた。

上記表面層、中間層及び裏面層の原料を用いた以外は実施例3と同様にして、表面層/中間層/裏面層が8μm/24μm/8μmの厚みで、総厚みを40μmのフィルムを得た。

【0049】

（比較例1）

環状オレフィン系樹脂としてAPL8008T（エチレン-テトラシクロドデセン共重合体、ガラス転移温度：70、三井化学社製、99.85重量%）を用い、これに対して、微粒子として平均粒子径3.5μmの合成アルミノケイ酸塩微粒子を0.15重量%添加して混合した。

この混合物を用いた以外は実施例1と同様にして、総厚み50μmのフィルムを得た。

【0050】

（比較例2）

表面層、裏面層の原料として、環状オレフィン系樹脂であるAPL8008T（エチレン-テトラシクロドデセン共重合体、ガラス転移温度：70、三井化学社製）74.9重

10

20

30

40

50

量%、エチレン系樹脂である直鎖状低密度ポリエチレンSP2320（プライムポリマー社製）25重量%、無機系微粒子である合成シリカ（平均粒子径2.0μm）0.10重量%を添加し、混合した。

これらの混合物を用いた以外は実施例3と同様にて、表面層/中間層/裏面層が8μm/24μm/8μmの厚みで総厚みを40μmのフィルムを得た。

【0051】

（比較例3）

表面層、裏面層の原料として、環状オレフィン系樹脂であるAPL8008T（エチレン-テトラシクロドデセン共重合体、ガラス転移温度：70、三井化学社製）85重量%、エチレン系樹脂である直鎖状低密度ポリエチレンSP2320（プライムポリマー社製）15重量%を混合した。

これらの混合物を用いた以外は実施例3と同様にして、表面層/中間層/裏面層が8μm/24μm/8μmの厚みで総厚みを40μmのフィルムを得た。

【0052】

（比較例4）

環状オレフィン系樹脂としてAPL8008T（エチレン-テトラシクロドデセン共重合体、ガラス転移温度：70、三井化学社製、99.5重量%）を用い、これに対して、有機系微粒子として架橋スチレン微粒子（SX、平均粒子径3.5μm、綜研化学社製）を0.5重量%添加して混合した。

これらの混合物を、単軸押出機を用いてバレル温度210で溶融させ、Tダイから押し出し、30に冷却したロールで冷却固化し、未延伸シートを作製した。得られた未延伸シートを温度90のテンター式延伸機でTD方向に5倍延伸し、総厚み45μmのフィルムとした。

【0053】

（評価）

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

【0054】

（1）フィルム汚れ

得られたフィルムについて、藍と白の2色の印刷インキを用いて、グラビア印刷機（富士機械社製）で片面に2色印刷を施した。印刷図柄は藍で5mm四方の格子柄を印刷し、白でフィルム全面を印刷した。印刷速度は120m/minであった。

印刷後のフィルムロールについて、2次スリッター（片岡機械製作所社製）を用い、150m/minで巻き返しした。この時、フィルムロールの巻き出し部から最初のロールで、印刷面がロールに接するロール上でフィルムの非印刷面をウエスで拭き取りをした。ウエスは人差し指1本で押さえ、フィルムロール1500m/分で拭き取りをした。

1500m/分の拭き取り実施後にウエスを押さえた部分が黒くなったものを「×」、ほとんど黒くならなかったものは「○」として評価した。

【0055】

（2）動摩擦係数

得られたフィルムについて、表面性測定機（HEIDON 14FW、新東科学社製）を用いて動摩擦係数を測定した。なお、フィルムは表面層同士を接触させ、荷重200gで、移動速度100mm/minで測定した。

【0056】

（3）熱収縮率

得られたフィルムを、MD100mm×TD100mmの大きさにサンプルをカットし、80の温水に10秒間浸漬させた後、熱収縮性フィルムを取り出し、次式に従いMDとTDの収縮率を求めた。なお、収縮率はn=3としてその平均値を用いた。

収縮率(%) = { (100 - L) / 100 } × 100

【0057】

10

20

30

40

50

(4) 透明性

得られたフィルムについて、NDH5000（日本電色工業社製）を用いてJIS K 7136に準拠した方法でヘイズ値を測定した。

【0058】

【表1】

	フィルム汚れ	動摩擦係数	熱収縮率 (%)	ヘイズ (%)
実施例1	○	0.48	55	4.6
実施例2	○	0.43	27	6.0
実施例3	○	0.47	40	5.7
実施例4	○	0.42	34	5.8
実施例5	○	0.47	38	5.6
比較例1	×	0.43	55	4.4
比較例2	×	0.45	38	5.6
比較例3	○	0.74	38	3.8
比較例4	○	0.74	38	8.9

10

実施例と比較例1、2とを比べると、動摩擦係数には大きな差はないが、比較例1、2ではフィルムが黒く汚れていた。これは、有機系微粒子を無機系微粒子に変更したことで、ガイドロールの削れが生じたものと考えられた。

20

また、微粒子を含まない比較例3において、動摩擦係数が大きくなっていることからフィルムの表面滑性は悪化していることがわかるが、フィルム汚れは生じていない。従って、フィルムの表面滑性とフィルム汚れの間に相関関係がないことがわかった。

【産業上の利用可能性】

【0059】

本発明によれば、優れた熱収縮性を有しつつ、印刷等の後工程において汚染が生じることを抑制することが可能な熱収縮性フィルムを提供することができる。

【手続補正書】

【提出日】平成26年4月10日(2014.4.10)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

環状オレフィン系樹脂を55～99.99重量%及び有機系微粒子を0.01～0.3重量%含有する表裏層と、エチレン系樹脂又はプロピレン系樹脂を51～99重量%及び環状オレフィン系樹脂1～49重量%を含有する中間層とが積層されてなることを特徴とする熱収縮性フィルム。

【請求項2】

中間層は、更に、炭化水素樹脂を含有することを特徴とする請求項1記載の熱収縮性フィルム。

【請求項3】

中間層は、更に、オレフィン系エラストマーを1～20重量%含有することを特徴とする請求項1又は2記載の熱収縮性フィルム。

【請求項4】

表裏層は、更に、エチレン系樹脂を含有することを特徴とする請求項1、2又は3記載の

熱収縮性フィルム。

【手続補正書】

【提出日】平成26年8月6日(2014.8.6)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

環状オレフィン系樹脂を55～99.99重量%及び有機系微粒子を0.01～0.2重量%含有する表裏層と、エチレン系樹脂又はプロピレン系樹脂を51～99重量%及び環状オレフィン系樹脂1～49重量%を含有する中間層とが積層されてなることを特徴とする熱収縮性フィルム。

【請求項2】

中間層は、更に、炭化水素樹脂を含有することを特徴とする請求項1記載の熱収縮性フィルム。

【請求項3】

中間層は、更に、オレフィン系エラストマーを1～20重量%含有することを特徴とする請求項1又は2記載の熱収縮性フィルム。

【請求項4】

表裏層は、更に、エチレン系樹脂を含有することを特徴とする請求項1、2又は3記載の熱収縮性フィルム。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0007

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0007】

本発明は、環状オレフィン系樹脂を55～99.99重量%及び有機系微粒子を0.01～0.2重量%含有する表裏層と、エチレン系樹脂又はポリプロピレン系樹脂を51～99重量%及び環状オレフィン系樹脂1～49重量%を含有する中間層とが積層されてなる熱収縮性フィルムである。

以下、本発明を詳述する。

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/JP2013/080260
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER B32B27/00(2006.01)i, B65D65/40(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, C08J5/18, B65D65/00-65/46, G09F3/04 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2014 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2014 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2014 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2004-181876 A (Toyobo Co., Ltd.), 02 July 2004 (02.07.2004), paragraph [0051] (Family: none)	1-2 3-5
X A	WO 2008/143230 A1 (Toyobo Co., Ltd.), 27 November 2008 (27.11.2008), paragraphs [0058], [0072] to [0074] & TW 200909212 A	1 2-5
A	JP 2006-027052 A (Gunze Ltd.), 02 February 2006 (02.02.2006), claim 1 (Family: none)	1-5
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> 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 16 January, 2014 (16.01.14)		Date of mailing of the international search report 10 February, 2014 (10.02.14)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/080260

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2006-337933 A (Fuji Seal International, Inc.), 14 December 2006 (14.12.2006), paragraphs [0007] to [0009], [0021] to [0028] (Family: none)	1-5

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 3 / 0 8 0 2 6 0									
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. B32B27/00(2006.01)i, B65D65/40(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 (IPC)) Int.Cl. B32B1/00-43/00, C08J5/18, B65D65/00-65/46, G09F3/04											
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2014年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2014年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2014年</td> </tr> </table>				日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2014年	日本国実用新案登録公報	1996-2014年	日本国登録実用新案公報	1994-2014年
日本国実用新案公報	1922-1996年										
日本国公開実用新案公報	1971-2014年										
日本国実用新案登録公報	1996-2014年										
日本国登録実用新案公報	1994-2014年										
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)											
C. 関連すると認められる文献											
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号									
X A	JP 2004-181876 A (東洋紡績株式会社) 2004.07.02, [0051] (ファミリーなし)	1-2 3-5									
X A	WO 2008/143230 A1 (東洋紡績株式会社) 2008.11.27, [0058], [0072] - [0074] & TW 200909212 A	1 2-5									
A	JP 2006-027052 A (グンゼ株式会社) 2006.02.02, [請求項1] (ファミリーなし)	1-5									
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 16.01.2014		国際調査報告の発送日 10.02.2014									
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 宮崎 大輔	4 S 4 6 7 6								
		電話番号 03-3581-1101 内線	3474								

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JP2013/080260
C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2006-337933 A (株式会社フジシールインターナショナル) 2006.12.14, [0007] - [0009], [0021] - [0028] (ファミリーなし)	1-5

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US

Fターム(参考) 4F100 AK03A AK03B AK03C AK04A AK04B AK04C AK07C AL09C BA02 BA03
BA06 BA10A BA10B DE01A DE01B GB15 JA03 YY00C

(注)この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。