

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4632866号
(P4632866)

(45) 発行日 平成23年2月16日(2011.2.16)

(24) 登録日 平成22年11月26日(2010.11.26)

(51) Int. Cl.	F I
B 3 2 B 27/36 (2006.01)	B 3 2 B 27/36
B 3 2 B 27/32 (2006.01)	B 3 2 B 27/32 C
B 6 5 D 65/40 (2006.01)	B 6 5 D 65/40 B R J D
B 6 5 D 65/46 (2006.01)	B 6 5 D 65/46 B R Q
B 2 9 C 61/06 (2006.01)	B 2 9 C 61/06 Z B P
請求項の数 8 (全 23 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号 特願2005-151831 (P2005-151831)
 (22) 出願日 平成17年5月25日(2005.5.25)
 (65) 公開番号 特開2006-326952 (P2006-326952A)
 (43) 公開日 平成18年12月7日(2006.12.7)
 審査請求日 平成18年12月21日(2006.12.21)

(73) 特許権者 000006172
 三菱樹脂株式会社
 東京都中央区日本橋本石町一丁目2番2号
 (72) 発明者 山田 剛幹
 滋賀県長浜市三ツ矢町5番8号 三菱樹脂
 株式会社 長浜工場内
 (72) 発明者 宮下 陽
 滋賀県長浜市三ツ矢町5番8号 三菱樹脂
 株式会社 長浜工場内
 審査官 常見 優

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱収縮性積層フィルム、並びに該フィルムを用いた成形品、熱収縮性ラベル及び容器

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(I)層と(III)層との間に(II)層を有し、(I)層/(II)層/(III)層/(II)層/(I)層の5層からなる積層フィルムであって、各層が下記樹脂を主成分としてなり、80の温水中に10秒間浸漬したときの主収縮方向の熱収縮率が20%以上、直交方向の熱収縮率が10%以下であり、かつ30 50%RH雰囲気下で30日間保管したときの自然収縮率が3.0%未満であることを特徴とする熱収縮性積層フィルム。

- (I)層：ポリ乳酸系樹脂
- (II)層：接着性樹脂
- (III)層：ポリオレフィン系樹脂

【請求項2】

前記(I)層を構成するポリ乳酸系樹脂が、D-乳酸とL-乳酸との共重合体、又はこれらの混合物である請求項1に記載の熱収縮性積層フィルム。

【請求項3】

前記(II)層を構成する接着性樹脂が下記(a)、(b)及び(c)からなる群より選ばれる少なくとも1種の共重合体又は樹脂である請求項1又は2に記載の熱収縮性積層フィルム。

(a)エチレンと、酢酸ビニル、アクリル酸、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸エチル、メチル(メタ)アクリル酸、無水マレイン酸、及びメタクリル酸グリシジルからなる群から選ばれる少なくとも1種とからなる共重合体又はこれらの混合物

(b) 軟質の芳香族系炭化水素と共役ジエン系炭化水素との共重合体又はこれらの水素添加誘導体

(c) 変性ポリオレフィン系樹脂

【請求項4】

前記(II)層を構成する接着性樹脂が、50モル%以上95モル%以下のエチレンを含有する、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-(メタ)アクリル酸エチル共重合体、及びエチレン-メチル(メタ)アクリル酸共重合体からなる群から選ばれる少なくとも1種であり、メルトフローレート(JIS K7210、温度:190、荷重:2.16kg)が0.1g/10分以上10g/10分以下の樹脂である請求項1乃至3のいずれかに記載の熱収縮性積層フィルム。

10

【請求項5】

前記(I)層、(II)層、及び(III)層から選ばれる少なくとも1層がリサイクルされた前記熱収縮性積層フィルムを含有し、該フィルムの含有量が、該フィルムが含有される層を構成する樹脂100質量部に対して1質量部以上50質量部以下の範囲であり、かつJIS K7105に準拠して測定されるフィルムのヘーズ値が10%以下である請求項1乃至4のいずれかに記載の熱収縮性積層フィルム。

【請求項6】

請求項1乃至5のいずれかに記載の熱収縮性積層フィルムを基材として用いた成形品。

【請求項7】

請求項1乃至5のいずれかに記載の熱収縮性積層フィルムを基材として用いた熱収縮性ラベル。

20

【請求項8】

請求項6に記載の成形品又は請求項7に記載の熱収縮性ラベルを装着した容器。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

現在、ジュース等の清涼飲料、ビール等のアルコール飲料等は、瓶、ペットボトル等の容器に充填された状態で販売されている。その際、他商品との差別化や商品の視認性を向上させるために、容器の外側に印刷を施した熱収縮性ラベルを装着していることが多い。この熱収縮性ラベルの素材としては、通常、ポリ塩化ビニル、ポリエステル、ポリスチレン、ポリオレフィン等が用いられている。

30

【0002】

ポリ塩化ビニル系(以下「PVC系」という)熱収縮性フィルムは、収縮仕上がり性と自然収縮性が良好であり(すなわち、自然収縮率が小さく)、従来、熱収縮性ラベルとして広く用いられてきた。しかしながら、使用後の焼却時に塩化水素、ダイオキシン等の有害ガスの発生原因となり得るため、近年の環境保全の観点からPVC系に代替する材料を使用した熱収縮性フィルムの開発が行われている。

【0003】

上記の用途に対し、室温において剛性であり、低温収縮性を有し、かつ自然収縮性が非常に良好なポリエステル系熱収縮性フィルムが主として使用されている。しかしながら、ポリエステル系熱収縮フィルムは、PVC系熱収縮性フィルムと比較すると加熱収縮時に収縮斑やしわが発生しやすいという問題があった。

40

【0004】

また、スチレン-ブタジエンブロック共重合体(SBS)を主たる材料とするポリスチレン系熱収縮性フィルムはPVC系及びポリエステル系熱収縮性フィルムと比べて収縮仕上がり性が良好であるという長所を有している反面、腰が弱い、自然収縮性が劣る等といった問題があった。

【0005】

また、ポリプロピレン樹脂、ポリエチレン樹脂を主たる材料とするポリオレフィン系熱収縮フィルムも開発されているが、十分な低温熱収縮性が得られないほか、自然収縮性が

50

劣る等の問題があった。

【 0 0 0 6 】

上記ポリオレフィン系熱収縮フィルムにおける問題を改良する手段として、プロピレン・オレフィンランダム共重合体と、特定の脂環式炭化水素樹脂とを含む樹脂組成物を基材層として、環状オレフィン系樹脂を積層させた熱収縮性フィルムが報告されている（特許文献1参照）。しかしながら、該フィルムは未だ自然収縮性を十分に抑制できず、さらに表裏層を構成する環状オレフィン系樹脂が耐油性に劣るという欠点があった。そのため、例えば人がフィルム表面を手で触った場合、指紋等の油脂成分が付着してしまい、その状態で熱収縮をさせると、その油脂が付着した部分に白化や微細なクラックが生じる現象（以下、「指紋白化」と称する）が発生し、商品価値を低下させるなどの問題点があった。

10

【 0 0 0 7 】

また、ポリオレフィン樹脂を芯層とし、その両面に接着樹脂層を介して酸成分とジオール成分からなるポリエステル系樹脂を積層した熱収縮性フィルムが報告されている（特許文献2参照）。しかしながら、該フィルムは両面層のポリエステル系樹脂と芯層のポリオレフィン樹脂との相溶性が劣るため、フィルムの耳などのトリミングロス等から発生するリサイクル可能な樹脂を添加（以下、「再生添加」と称する）した際に、フィルム全体の透明性が極端に低下する問題があった。

【 0 0 0 8 】

また、粘度平均分子量が1,000以上7,000以下であるポリオレフィン樹脂をポリ乳酸系基材フィルムにエマルジョンコーティングした、ポリオレフィン系樹脂とポリ乳酸系樹脂とを組み合わせた積層フィルムが報告されている（特許文献3参照）。しかしながら、該フィルムは易接着を目的としており、またポリオレフィンの分子量が低いため機械的強度や耐熱性が低く、本発明のような熱収縮フィルムとしては到底使用することはできない。

20

【特許文献1】特開2003-118041号公報

【特許文献2】特開平06-027885号公報

【特許文献3】特開2002-347184号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

30

【 0 0 0 9 】

本発明は、上記課題に鑑みてなされたものであり、本発明の目的は、優れた熱収縮特性を有し、自然収縮が小さく、かつ再生添加後も優れた透明性を有する収縮包装、収縮結束包装や収縮ラベル等の用途に適した熱収縮性積層フィルムを提供することにある。

【 0 0 1 0 】

本発明のもう一つの目的は、収縮包装、収縮結束包装、収縮ラベル等の用途に適した前記フィルムを用いた成形品、熱収縮性ラベル、及び該成形品又は熱収縮性ラベルを装着した容器を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 1 】

本発明者は、積層フィルムを形成する表面層、接着層、及び中間層の各組成を鋭意検討した結果、上記従来技術の課題を解決し得るフィルムを得ることに成功し、本発明を完成するに至った。

40

すなわち、本発明の目的は、以下の熱収縮性積層フィルムにより達成される。

【 0 0 1 2 】

(1) (I)層と(III)層との間に(II)層を有し、(I)層/(II)層/(III)層/(II)層/(I)層の5層からなる積層フィルムであって、各層が下記樹脂を主成分としてなり、80の温水中に10秒間浸漬したときの主収縮方向の熱収縮率が20%以上、直交方向の熱収縮率が10%以下であり、かつ30-50%RH雰囲気下で3日間保管したときの自然収縮率が3.0%未満であることを特徴とする熱収縮性積層フィルム。

50

(I)層：ポリ乳酸系樹脂

(II)層：接着性樹脂

(III)層：ポリオレフィン系樹脂

(2)前記(I)層を構成するポリ乳酸系樹脂が、D-乳酸とL-乳酸との共重合体、又はこれらの混合物である上記(1)に記載の熱収縮性積層フィルム。

(3)前記(II)層を構成する接着性樹脂が下記(a)、(b)及び(c)からなる群より選ばれる少なくとも1種の共重合体又は樹脂である前記(1)又は(2)に記載の熱収縮性積層フィルム。

(a)エチレンと、酢酸ビニル、アクリル酸、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸エチル、メチル(メタ)アクリル酸、無水マレイン酸、及びメタクリル酸グリシジルからなる群から選ばれる1種の単位とからなる共重合体

10

(b)軟質の芳香族系炭化水素と共役ジエン系炭化水素との共重合体又はこれらの水素添加誘導体

(c)変性ポリオレフィン系樹脂

(4)前記(II)層を構成する接着性樹脂が、50モル%以上95モル%以下のエチレンを含有する、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-(メタ)アクリル酸エチル共重合体、及びエチレン-メチル(メタ)アクリル酸共重合体からなる群から選ばれる少なくとも1種であり、かつメルトフローレート(JIS K7210、温度：190、荷重：2.16kg)が0.1g/10分以上10g/10分以下の樹脂である前記(1)乃至(3)のいずれかに記載の熱収縮性積層フィルム。

20

(5)前記(I)層、(II)層、及び(III)層から選ばれる少なくとも1層がリサイクルされた前記熱収縮性積層フィルム樹脂を含有し、該フィルム樹脂の含有量が、該フィルム樹脂が含有される層を構成する樹脂100質量部に対して1質量部以上50質量部以下の範囲であり、かつJIS K7105に準拠して測定されるフィルムのヘーズ値が10%以下である前記(1)乃至(4)のいずれかに記載の熱収縮性積層フィルム。

【0013】

本発明のもう一つの目的は、以下の成形品、熱収縮性ラベル、及び容器により達成される。

(6)前記(1)乃至(5)のいずれかに記載の熱収縮性積層フィルムを基材として用いた成形品。

30

(7)前記(1)乃至(5)のいずれかに記載の熱収縮性積層フィルムを基材として用いた熱収縮性ラベル。

(8)(6)に記載の成形品又は(7)に記載の熱収縮性ラベルを装着した容器。

【発明の効果】

【0014】

本発明によれば、優れた熱収縮特性を有し、自然収縮が小さく、かつ再生添加後も優れた透明性を有する収縮包装、収縮結束包装や収縮ラベル等の用途に適した熱収縮性積層フィルムを提供することができる。

【0015】

さらに、本発明によれば、優れた収縮仕上がり性と優れた透明性を兼ね備えた成形品、熱収縮性ラベル、及び前記成形品又はラベルを装着した容器を提供することができる。

40

【発明を実施するための最良の形態】

【0016】

以下、発明の熱収縮性積層フィルム、成形品、熱収縮性ラベル、及び該成形品又は熱収縮性ラベルを装着した容器について詳細に説明する。

【0017】

なお、本明細書において、「主成分とする」とは、各層を構成する樹脂の作用・効果を妨げない範囲で、他の成分を含むことを許容する趣旨である。さらに、この用語は、具体的な含有率を制限するものではないが、各層の構成成分全体の70質量%以上、好ましくは80質量%以上、さらに好ましくは90質量%以上を占める成分である。また、本発明

50

における数値範囲の上限値及び下限値は、本発明が特定する数値範囲内から僅かに外れる場合であっても、当該数値範囲内と同様の作用効果を備えている限り本発明の均等範囲に包含する。

【0018】

[熱収縮性積層フィルム]

本発明の熱収縮性積層フィルム（以下「本発明のフィルム」ともいう。）は、ポリ乳酸系樹脂を主成分とする（I）層と、ポリオレフィン系樹脂を主成分とする（III）層との間に、（I）層と（III）層とを接着させるための接着性樹脂を主成分とする（II）層を有する。

【0019】

<（I）層>

本発明において、（I）層はポリ乳酸系樹脂を主成分とする。（I）層で使用されるポリ乳酸系樹脂は、D-乳酸若しくはL-乳酸の単独重合体又はそれらの共重合体であり、これらの混合物も含まれる。より具体的には、構造単位がd-乳酸であるポリ（D-乳酸）、構造単位がL-乳酸であるポリ（L-乳酸）、L-乳酸とD-乳酸との共重合体であるポリ（DL-乳酸）、又はこれらの混合物である。

【0020】

本発明で用いられるポリ乳酸系樹脂がD-乳酸とL-乳酸との混合物である場合、D-乳酸とL-乳酸との混合比はD-乳酸：L-乳酸＝99.8：0.2乃至75：25であるか、又はD-乳酸：L-乳酸＝0.2：99.8乃至25：75であることが好ましく、D-乳酸：L-乳酸＝99.5：0.5乃至80：20又はD-乳酸：L-乳酸＝0.5：99.5乃至20：80であることがさらに好ましい。D-乳酸単独又はL-乳酸単独からなるポリ乳酸は、非常に高い結晶性を示し、融点が高く、耐熱性及び機械的物性に優れる傾向がある。しかしながら、熱収縮性フィルムとして使用する場合は、通常、印刷および溶剤を用いた製袋工程が伴うため、印刷適性及び溶剤シール性を向上させるために構成材料自体の結晶性を適度に下げることが必要となる。また、結晶性が過度に高い場合、延伸時に配向結晶化が進行し、収縮特性が低下する傾向がある。これらのことより、本発明に用いられるポリ乳酸系樹脂はD-乳酸：L-乳酸＝99：1乃至85：15、又はD-乳酸：L-乳酸＝1：99乃至15：85であることが好ましい。

【0021】

本発明において、ポリ乳酸系樹脂は、異なる共重合比を有するD-乳酸とL-乳酸とを使用することもできる。その場合には、複数の乳酸系重合体のD-乳酸とL-乳酸との共重合比を平均した値が上記範囲内にはいるようにすればよい。使用用途に合わせて、D-乳酸とL-乳酸との共重合体比の異なるポリ乳酸系樹脂を二種以上混合し、結晶性を調整することにより、耐熱性と熱収縮特性のバランスをとることができる。

【0022】

また、（I）層で用いられるポリ乳酸系樹脂は、乳酸と、 α -ヒドロキシカルボン酸や脂肪族ジオール、脂肪族ジカルボン酸との共重合体であってもよい。ここで、乳酸系樹脂に共重合される「 α -ヒドロキシカルボン酸」としては、乳酸の光学異性体（L-乳酸に対してはD-乳酸、D-乳酸に対してはL-乳酸をそれぞれ指す）、グリコール酸、3-ヒドロキシ酪酸、4-ヒドロキシ酪酸、2-ヒドロキシn-酪酸、2-ヒドロキシ3,3-ジメチル酪酸、2-ヒドロキシ3-メチル酪酸、2-メチル酪酸、2-ヒドロキシカプロラクトン酸などの2官能脂肪族ヒドロキシ-カルボン酸、及びカプロラクトン、ブチラクトン、バレロラクトンなどのラクトン類が挙げられる。また、乳酸系樹脂に共重合される「脂肪族ジオール」としては、エチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,4-シクロヘキサジメタノールなどが挙げられる。また共重合される「脂肪族ジカルボン酸」としては、コハク酸、アジピン酸、スベリン酸、セバシン酸及びドデカン二酸などが挙げられる。

【0023】

上記ポリ乳酸系樹脂は、縮合重合法、開環重合法などの公知の重合法により作製するこ

10

20

30

40

50

とができる。例えば、縮合重合法であれば、D-乳酸、L-乳酸、又はこれらの混合物を直接脱水縮合重合して任意の組成を有するポリ乳酸系樹脂を得ることができる。また、開環重合法では、乳酸の環状2量体であるラクチドを、必要に応じて重合調整剤などを用いながら、所定の触媒の存在下で開環重合することにより任意の組成を有するポリ乳酸系樹脂を得ることができる。上記ラクチドには、L-乳酸の二量体であるDL-ラクチドがあり、これらを必要に応じて混合して重合することにより、任意の組成、結晶性を有するポリ乳酸系樹脂を得ることができる。さらには、分子量増大を目的として少量の鎖延長剤、例えば、ジイソシアネート化合物、ジエポキシ化合物、酸無水物、酸クロライドなどを使用しても構わない。

【0024】

上記(I)層で用いられるポリ乳酸系樹脂の重量(質量)平均分子量は、20,000以上、好ましくは40,000以上、さらに好ましくは60,000以上であり、上限が400,000以下、好ましくは350,000以下、さらに好ましくは300,000以下である。重量(質量)平均分子量が20,000以上であれば、適度な樹脂凝集力が得られ、フィルムの強伸度が不足したり、脆化したりすることを抑えることができる。一方、重量(質量)平均分子量が400,000以下であれば、熔融粘度を下げることで、製造、生産性向上の観点からは好ましい。

【0025】

上記ポリ乳酸系樹脂の市販品としては、例えば、「Nature Works」(カーギルダウ社製)、「LACEA」(三井化学社製)などが挙げられる。

【0026】

また上記(I)層にはフィルムの耐衝撃性を向上させるために、収縮特性及びフィルムの剛性(腰強さ)を損なわない範囲内で、ポリ乳酸系樹脂以外の他のゴム成分を添加することが好ましい。このゴム成分は特に限定されるものではないが、ポリ乳酸系樹脂以外の脂肪族ポリエステル、芳香族-脂肪族ポリエステル、ジオールとジカルボン酸と乳酸系樹脂との共重合体やコアシェル構造ゴム、及びエチレン-酢酸ビニル共重合体(EVA)、エチレン-アクリル酸共重合体(EAA)、エチレン-アクリル酸エチル共重合体(EEA)、エチレン-(メタ)アクリル酸共重合体(EMA)、エチレン-メチル(メタ)アクリル酸共重合体(EMMA)などを好適に使用できる。

【0027】

上記脂肪族ポリエステルとしては、ポリヒドロキシカルボン酸、脂肪族ジオールと脂肪族ジカルボン酸とを縮合して得られる脂肪族ポリエステル、環状ラクトン類を開環重合して得られる脂肪族ポリエステル、合成系脂肪族ポリエステルなどをあげることができる。前記ヒドロキシカルボン酸としては、3-ヒドロキシ酪酸、4-ヒドロキシ酪酸、2-ヒドロキシ-n-酪酸、2-ヒドロキシ-3,3-ジメチル酪酸、2-ヒドロキシ-3-メチル酪酸、2-メチル乳酸、2-ヒドロキシカプロラクロン酸などのヒドロキシカルボン酸の単独重合体や共重合体を挙げることができる。

【0028】

脂肪族ジオールと脂肪族ジカルボン酸とを縮合して得られる脂肪族ポリエステルとしては、次に説明する脂肪族ジオールおよび脂肪族ジカルボン酸の中からそれぞれ1種類又は2種類以上を選んで縮合するか、あるいは必要に応じてイソシアネート化合物などで分子量をジャンプアップして所望の高分子として得ることができる重合体を挙げることができる。ここで、脂肪族ジオールとしては、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、1,4-シクロヘキサジメタノールなどを挙げることができ、脂肪族ジカルボン酸としては、コハク酸、アジピン酸、スベリン酸、セバシン酸、ドデカン二酸などを挙げることができる。

【0029】

また、環状ラクトン類を開環縮合した脂肪族ポリエステルとしては、環状モノマーであるε-カプロラクトン、γ-バレロラクトン、δ-メチル-γ-バレロラクトンなどの開環重合体を挙げることができる。これらの環状モノマーは一種だけでなく、複数種を選択

10

20

30

40

50

して共重合することもできる。

【0030】

また、合成系脂肪族ポリエステルとしては、環状酸無水物とオキシラン類との共重合体、例えば、無水コハク酸とエチレンオキサイドとの共重合体、プロピオンオキサイドなどとの共重合体などを挙げることができる。

【0031】

これらポリ乳酸系樹脂以外の脂肪族ポリエステルの代表的なものとしては、コハク酸と1,4-ブタンジオールとアジピン酸とを重合して得られる「ピオノーレ」(昭和高分子社製)を商業的に入手することができる。また、 ϵ -カプロラク톤を開環縮合して得られるものとしては、「セルグリーン」(ダイセル化学工業社製)が挙げられる。

10

【0032】

次に、芳香族-脂肪族ポリエステルとしては、脂肪族鎖の間に芳香環を導入することによって結晶性を低下させたものを用いることができる。芳香族-脂肪族ポリエステルは、例えば、芳香族ジカルボン酸と、脂肪族ジカルボン酸と、脂肪族ジオールとを縮合して得られる。

【0033】

ここで、上記芳香族ジカルボン酸としては、例えばイソフタル酸、テレフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸などが挙げられ、テレフタル酸が最も好適に用いられる。また、脂肪族ジカルボン酸としては、例えば、コハク酸、アジピン酸、スベリン酸、セバシン酸、ドデカン二酸などが挙げられ、アジピン酸が最も好適に用いられる。なお、芳香族ジカルボン酸、脂肪族ジカルボン酸あるいは脂肪族ジオールは、それぞれ二種類以上を用いてもよい。

20

【0034】

芳香族脂肪族ポリエステルの代表的なものとしては、テトラメチレンアジペートとテレフタレートの共重合体、ポリブチレンアジペートとテレフタレートの共重合体などが挙げられる。テトラメチレンアジペートとテレフタレートの共重合体としてEaster Bio (Eastman Chemicals社製)、またポリブチレンアジペートとテレフタレートの共重合体として、Ecoflex (BASF社製)を商業的に入手することができる。

【0035】

ポリ乳酸系樹脂とジオールとジカルボン酸の共重合体の構造としては、ランダム共重合体、ブロック共重合体、グラフト共重合体が挙げられ、いずれの構造でもよい。但し、フィルムの耐衝撃性及び透明性の観点から、ブロック共重合体又はグラフト共重合体が好ましい。ランダム共重合体の具体例としては「GS-Pla」(三菱化学社製)が挙げられ、ブロック共重合体又はグラフト共重合体の具体例としては「プラメート」(大日本インキ化学工業社製)が挙げられる。

30

【0036】

ポリ乳酸系樹脂とジオールとジカルボン酸の共重合体の製造方法は、特に限定されないがジオールとジカルボン酸とを脱水縮合した構造を持つポリエステルまたはポリエーテルポリオールを、ラクチドと開環重合あるいはエステル交換反応させて得る方法が挙げられる。また、ジオールとジカルボン酸とを脱水縮合した構造を持つポリエステルまたはポリエーテルポリオールを、ポリ乳酸系樹脂と脱水・脱グリコール縮合あるいはエステル交換反応させて得る方法がある。

40

【0037】

ポリ乳酸系樹脂とジオールとジカルボン酸の共重合体は、イソシアネート化合物やカルボン酸無水物を用い手所定の分子量に調整することが可能である。但し、加工性、機械的特性の観点から、重量(質量)平均分子量は50,000以上、好ましくは100,000以上であり、かつ300,000以下、好ましくは250,000以下のものが望ましい。

【0038】

50

次に、(I)層に含有させ得るコアシェル構造ゴムとしては、例えば、(メタ)アクリル酸-ブタジエン共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体などのジエン系コアシェル型重合体、(メタ)アクリル酸-スチレン-アクリロニトリル共重合体などのアクリル系コアシェル型重合体、シリコーン-(メタ)アクリル酸-メチル(メタ)アクリル酸共重合体、シリコーン-(メタ)アクリル酸-アクリロニトリル-スチレン共重合体などのシリコーン系コアシェル型共重合体が挙げられる。この中でもポリ乳酸系樹脂との相溶性が良好であり、フィルムの耐衝撃性、透明性のバランスのとれるシリコーン-(メタ)アクリル酸-メチル(メタ)アクリル酸共重合体がより好適に用いられる。

【0039】

具体的には、「メタブレン」(三菱レイヨン社製)、「カネエース」(カネカ社製)などが商業的に入手できる。

10

【0040】

次に、(I)層に含有させ得るエチレン-酢酸ビニル共重合体(EVA)、エチレン-(メタ)アクリル酸共重合体(EAA)、エチレン-(メタ)アクリル酸エステル共重合体(EMA)、エチレン-メチル(メタ)アクリル酸エステル共重合体(EMMA)としては、エチレン含有率が50モル%以上、好ましくは60モル%以上であり、かつ95モル%以下、好ましくは85モル%以下であるものが好適に使用される。エチレン含有率が50モル%以上であれば、フィルム全体の剛性、耐熱性を良好に維持でき、またエチレン単位の含有率が95モル%以下であれば、フィルムの耐破断性に対する効果が十分に得られるほか、透明性も維持できるため好ましい。これらの中でも、エチレン-酢酸ビニル共重合体(EVA)をより好適に使用できる。

20

【0041】

エチレン-酢酸ビニル共重合体(EVA)の市販品としては、例えば、「EVAFLEX」(三井デュボンポリケミカル社製)、「ノバテックEVA」(三菱化学社製)、「エバスレン」(大日本インキ化学工業社製)、「エバテート」(住友化学社製)、エチレン-アクリル酸共重合体(EAA)としては「ノバテックEAA」(三菱化学社製)、エチレン-アクリル酸エチル共重合体(EMA)やエチレン-(メタ)アクリル酸共重合体(EMA)としては「ノアフロイAC」(三井デュボンポリケミカル社製)、エチレン-メチル(メタ)アクリル酸共重合体(EMMA)としては「アクリフト」(住友化学社製)などが挙げられる。

30

【0042】

上記ゴム成分の添加量は、(I)層の主成分として含まれるポリ乳酸系樹脂100質量部に対し、100質量部以下、好ましくは80質量部以下、さらに好ましくは70質量部以下であることが好ましい。ゴム成分の添加量を100質量部以下とすることにより、フィルムの剛性、透明性を損なわず、熱収縮ラベルとして好適に使用することができる。また、ゴム成分の添加量を10質量部以上、好ましくは15質量部以上、さらに好ましくは20質量部以上とすることにより、フィルムに良好な耐衝撃性を付与することができる。

【0043】

<(II)層>

本発明のフィルムを構成する(II)層は、上記(I)層と後述する(III)層とを接着させる接着性樹脂を主成分としてなる。(II)層の主成分として含まれる接着性樹脂は、(I)層と(III)層とを接着させ得る樹脂であれば特に限定されないが、下記(a)、(b)及び(c)からなる群より選ばれる少なくとも1種の共重合体又は樹脂を用いることが好ましい。

40

(a)エチレンと、酢酸ビニル、アクリル酸、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸エチル、メチル(メタ)アクリル酸、無水マレイン酸、及びメタクリル酸グリシジルからなる群から選ばれる1種の単位とからなる共重合体(以下「エチレン系共重合体」ともいう。)

(b)軟質の芳香族系炭化水素と共役ジエン系炭化水素との共重合体又はこれらの水素添加誘導体

50

(c) 変性ポリオレフィン系樹脂

【0044】

先ず(a)のエチレン系共重合体について説明する。上記エチレン系共重合体としては、例えばエチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-(メタ)アクリル酸共重合体、エチレン-(メタ)アクリル酸エチル共重合体、エチレン-メチル(メタ)アクリル酸共重合体、エチレン-酢酸ビニル-無水マレイン酸三元共重合体、エチレン-アクリル酸エチル-無水マレイン酸三元共重合体、エチレン-メタクリル酸グリシジル共重合体、エチレン-酢酸ビニル-メタクリル酸グリシジル三元共重合体、エチレン-アクリル酸エチル-メタクリル酸グリシジル三元共重合体が挙げられる。中でも、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-アクリル酸エチル共重合体、エチレン-(メタ)アクリル酸共重合体、エチレン-メチル(メタ)アクリル酸共重合体を好適に使用できる。

10

【0045】

上記エチレン系共重合体は、エチレン単位の含有率が50モル%以上95モル%以下、好ましくは60モル%以上85モル%以下で有ることが望ましい。エチレン単位の含有率が50モル%以上であれば、フィルム全体の剛性を良好に維持できるため、好ましい。一方、エチレン単位の含有率が95モル%以下であれば、柔軟性を十分に維持でき、フィルムに応力が加わった場合に、(I)層と(III)層の間に生じる応力への緩衝作用が働くため、層間剥離を抑えることができる。

【0046】

上記エチレン系共重合体は、MFR(JIS K7210、温度:190、荷重:2.16kg)が0.1g/10分以上10g/10分以下のものが好適に用いられる。MFRが0.1g/10分以上であれば、押出加工性を良好に維持でき、一方、MFRが10g/10分以下であれば積層フィルムの厚み斑や力学強度の低下を起こしにくく、好ましい。

20

【0047】

上記エチレン系共重合体は、エチレン-酢酸ビニル-無水マレイン酸三元共重合体として「ボンダイン」(住友化学社製)、エチレン-メタクリル酸グリシジル共重合体、エチレン-酢酸ビニル-メタクリル酸グリシジル三元共重合体、エチレン-アクリル酸エチル-メタクリル酸グリシジル三元共重合体として「ボンドファースト」(住友化学社製)などが商業的に入手できる。

30

【0048】

次に、上記(b)の共重合体及びその水素添加誘導体について説明する。軟質の芳香族系炭化水素と共役ジエン系炭化水素との共重合体を構成する芳香族系炭化水素としては、スチレンが好適に用いられ、 α -メチルスチレン等のスチレン同族体なども用いることができる。また、共役ジエン系炭化水素としては、1,3-ブタジエン、1,2-イソプレン、1,4-イソプレン、1,3-ペンタジエン等が挙げられ、これらは水素添加誘導体であってもよい。これらは単独で、又は2種以上を混合して用いてもよい。

【0049】

上記芳香族系炭化水素と共役ジエン系炭化水素との共重合体又はその水素添加誘導体は、芳香族系炭化水素の含有率が共重合体の総量の5質量%以上、好ましくは7質量%以上、さらに好ましくは10質量%以上であり、かつ50質量%以下、好ましくは40質量%以下、さらに好ましくは35質量%以下である軟質な共重合体であることが望ましい。芳香族系炭化水素の含有率が5質量%以上であれば、フィルムを(I)層、(II)層、及び(III)層のいずれかの層(好ましくは(III)層)に再生添加した場合に、良好な相溶性が得られ、フィルムの白濁化を抑えることができる。一方、芳香族系炭化水素の含有率が50質量%以下であれば、(II)層の柔軟性を低下させることなく、フィルムに応力が加わった場合に、(I)層と(III)層の間に生じる応力への緩衝作用が働くため、層間剥離を抑えることができる。

40

【0050】

50

芳香族系炭化水素と共役ジエン系炭化水素との共重合体の水素添加誘導体としては、スチレン - 共役ジエン系ランダム共重合体の水素添加誘導体を好ましく用いることができる。スチレン - 共役ジエン系ランダム共重合体の水素添加誘導体の詳細な内容及びその製造方法については、特開平 2 - 1 5 8 6 4 3 号、特開平 2 - 3 0 5 8 1 4 号及び特開平 3 - 7 2 5 1 2 号の各公報に開示されている。

【 0 0 5 1 】

芳香族系炭化水素 - 共役ジエン系炭化水素共重合体は、上記例示した各々の共重合体を単独に、又は 2 種以上を混合して使用することができる。

【 0 0 5 2 】

芳香族系炭化水素 - 共役ジエン系炭化水素共重合体の市販品としては、スチレン - ブタジエンブロック共重合体エラストマーとして商品名「タフプレン」(旭化成社製)、スチレン - ブタジエンブロック共重合体の水素添加誘導体として商品名「タフテック H」(旭化成社製)、商品名「クレイトン G」(クレイトンジャパン社製)、スチレン - ブタジエンランダム共重合体の水素添加誘導体として商品名「ダイナロン」(J S R 社製)、スチレン - イソプレンブロック共重合体の水素添加誘導体として商品名「セプトン」(クラレ)、スチレン - ビニルイソプレンブロック共重合体エラストマーとして商品名「ハイブラー」(クラレ社製)等が挙げられる。

【 0 0 5 3 】

また、上記芳香族系炭化水素と共役ジエン系炭化水素との共重合体又はその水素添加誘導体は、極性基を導入することで、ポリ乳酸系樹脂を主成分とする (I) 層との層間接着性を一層向上させることができる。導入する極性基としては、酸無水物基、カルボン酸基、カルボン酸エステル基、カルボン酸塩化物基、カルボン酸アミド基、カルボン酸塩基、スルホン酸基、スルホン酸エステル基、スルホン酸塩化物基、スルホン酸アミド基、スルホン酸塩基、エポキシ基、アミノ基、イミド基、オキサゾリン基、水酸基などが挙げられる。極性基を導入したスチレン系化合物と共役ジエンの共重合体又はその水素添加誘導体としては、無水マレイン酸変性 S E B S、無水マレイン酸変性 S E P S、エポキシ変性 S E B S、エポキシ変性 S E P S などが代表的に挙げられる。これらの共重合体は、各々単独に又は 2 種以上を混合して使用することができる。

【 0 0 5 4 】

具体的には、商品名「タフテック M」(旭化成社製)、「エポフレンド」(ダイセル化学社製)などが市販されている。

【 0 0 5 5 】

次に、上記 (c) の変性ポリオレフィン樹脂について説明する。本発明において、(II) 層を構成し得る変性ポリオレフィン樹脂とは、不飽和カルボン酸又はその無水物、あるいはシラン系カップリング剤で変性されたポリオレフィンを主成分とする樹脂をいう。不飽和カルボン酸又はその無水物としては、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、シトラコン酸、無水シトラコン酸、イタコン酸、無水イタコン酸あるいはこれらの誘導体のモノエポキシ化合物と上記酸とのエステル化合物、分子内にこれらの酸と反応し得る基を有する重合体と酸との反応生成物などが挙げられる。また、これらの金属塩も使用することができる。これらの中でも、無水マレイン酸がより好ましく用いられる。また、これらの共重合体は、各々単独に、又は 2 種以上を混合して使用することができる。

【 0 0 5 6 】

また、シラン系カップリング剤としては、ビニルトリエトキシシラン、メタクロイルオキシトリメトキシシラン、 - メタクリロイルオキシプロピルトリアセチルオキシシランなどを挙げるることができる。

【 0 0 5 7 】

変性ポリオレフィン樹脂を製造するには、例えば、予めポリマーを重合する段階でこれらの変性モノマーを共重合させることもできるし、一旦重合したポリマーにこれらの変性モノマーをグラフト共重合させることもできる。また変性はこれらの変性モノマーを単独

10

20

30

40

50

で又は複数を併用し、その含有率が0.1質量%以上5質量%以下の範囲のものが好適に使用される。この中でもグラフト変性したものが好適に用いられる。

【0058】

具体的には、商品名「アドマー」（三井化学社製）、「モディック」（三菱化学社製）などが市販されている。

【0059】

上記(II)層は、上記(a)乃至(c)の共重合体又は樹脂を単独で、又は2種以上を混合して使用することもできる。その場合、上記(a)乃至(c)の共重合体又は樹脂の含有率は、(I)層及び(III)層を構成する樹脂に応じて適宜決定することができる。

【0060】

<(III)層>

本発明における(III)層は、ポリオレフィン系樹脂を主成分として構成される。(III)層で用いられるポリオレフィン系樹脂は特に限定されないが、熱収縮特性、機械的物性、及び成形性の観点からは、ポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂、又はこれらの混合物を用いることが好ましい。ポリエチレン系樹脂やポリプロピレン系樹脂は、重合方法や共重合成分などにより多様な種類が存在するため、好ましい種類を以下に示すが、その範囲に限定されるものではない。

【0061】

本発明で用いられるポリエチレン系樹脂としては、通常、高密度ポリエチレン樹脂(HDPE)、中密度ポリエチレン樹脂(MDPE)、低密度ポリエチレン樹脂(LDPE)、及び直鎖状低密度ポリエチレン樹脂(LLDPE)が挙げられる。延伸性、フィルムの耐衝撃性、透明性等の観点から、直鎖状低密度ポリエチレン樹脂(LLDPE)が特に好適に用いられる。

【0062】

上記直鎖状低密度ポリエチレン樹脂(LLDPE)としては、エチレンと炭素数3乃至20、好ましくは炭素数4乃至12の α -オレフィンとの共重合体が挙げられる。 α -オレフィンとしては、例えば、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、3-メチル-1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン等が例示される。この中でも1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテンが好適に用いられる。また、共重合する α -オレフィンは1種のみを単独で、又は2種以上を組み合わせて用いても構わない。

【0063】

上記ポリエチレン系樹脂の密度は0.80g/cm³以上0.945g/cm³以下の範囲が好ましく、より好ましくは0.85g/cm³以上0.9350g/cm³以下、さらに好ましくは0.90g/cm³以上0.925g/cm³以下の範囲である。密度が0.80g/cm³以上であればフィルム全体の腰(常温での剛性)や耐熱性を著しく低下させないため、実用上好ましい。一方、密度が0.945g/cm³以下であれば、低温での延伸性が維持され、実用温度域(70以上90以下程度)の熱収縮率が充分得ることができる点で好ましい。

【0064】

また、ポリエチレン系樹脂のメルトフローレート(MFR)は、特に制限されるものではないが、通常、MFR(JIS K7210、温度:190、荷重:2.16kg)が、0.5g/10分以上15g/10分以下であることが好ましく、1.0g/10分以上10g/10分以下であることがさらに好ましい。ここで、ポリエチレン系樹脂のMFRは均一な厚みのフィルムを得るために(I)層と(II)層の溶融時の粘度に類似したものを選択することが好ましい。

【0065】

次に上記ポリプロピレン系樹脂としては、ホモプロピレン樹脂、ランダムポリプロピレン樹脂、エチレン-プロピレンゴム、エチレン-ブテンゴム、エチレンジエンゴムなどが挙げられる。中でも延伸性、透明性、剛性などの観点からランダムポリプロピレン樹脂が

10

20

30

40

50

特に好適に使用される。

【0066】

上記ランダムポリプロピレン樹脂において、プロピレンと共重合させる - オレフィンとしては、好ましくは炭素数2乃至20、より好ましくは炭素数4乃至12のものが挙げられ、エチレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセンなどを例示できる。本発明においては、延伸性、熱収縮特性、フィルムの耐衝撃性や透明性、剛性等の観点から、-オレフィンとしてエチレン単位の含有率が2質量%以上10質量%以下のランダムポリプロピレンが特に好適に用いられる。また、共重合する - オレフィンは1種のみを単独で、又は2種以上を組み合わせ用いても構わない。

10

【0067】

また、ポリプロピレン系樹脂のメルトフローレート(MFR)は、特に制限されるものではないが、通常、MFR(JIS K7210、温度:230、荷重:2.16kg)が、0.5g/10分以上15g/10分以下が好ましく、1.0g/10分以上10g/10分以下であるものが用いられる。ここで、MFRは、均一な厚みのフィルムを得るために(I)層及び(II)層の溶融時の粘度に類似したものを選択することが好ましい。

【0068】

上記(III)層に使用されるポリオレフィン系樹脂の製造方法は、特に限定されるものではなく、公知のオレフィン重合用触媒を用いた公知の重合方法、例えばチーグラ-ナッタ型触媒に代表されるマルチサイト触媒やメタロセン系触媒に代表されるシングルサイト触媒を用いた、スラリー重合法、溶液重合法、塊状重合法、気相重合法等、また、ラジカル開始剤を用いた塊状重合法等が挙げられる。

20

【0069】

具体的には、ポリエチレン系樹脂として商品名「ノバテックHD、LD、LL」「カーネル」「タフマーA、P」(日本ポリエチ社製)、「サンテックHD、LD」(旭化成社製)、「HIZEX」「ULTZEX」「EVOLVE」(三井化学社製)、「モアテック」(出光興産社製)、「UBEポリエチレン」「UMERIT」(宇部興産社製)、「NUCポリエチレン」「ナックフレックス」(日本ユニカー社製)、「Engage」(ダウケミカル社製)などが市販されている。またポリプロピレン系樹脂としては、商品名「ノバテックPP」「WINTEC」「タフマーXR」(日本ポリプロ社製)、「三井ポリプロ」(三井化学社製)、「住友ノーブレン」「タフセレン」「エクセレンEPX」(住友化学社製)、「IDEMITSU PP」「IDEMITSU TPO」(出光興産社製)、「Adflex」「Adsy1」(サンアロマー社製)などが市販されている。これらの共重合体は、各々単独に、又は2種以上を混合して使用することができる。

30

【0070】

また、本発明において(III)層には、必要に応じて、炭化水素樹脂類を添加してもよい。炭化水素樹脂類を添加することにより、低温での延伸性が維持でき、熱収縮特性の向上が期待できる。

【0071】

上記炭化水素樹脂類のうち、石油樹脂としては、シクロペンタジエンまた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があり、テルペン樹脂としては-ピネンからのテルペン樹脂やテルペン-フェノール樹脂が、また、ロジン系樹脂としては、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変性したエステル化ロジン樹脂等が例示できる。該炭化水素樹脂類は、ポリオレフィン系樹脂等に混合した場合に比較的良好な相溶性を示すことが知られているが、色調、熱安定性及び、相溶性から水素添加誘導体を用いることが好ましい。

40

【0072】

具体的には、三井化学(株)の商品名「ハイレツ」、ペトロジン、荒川化学工業(株)の商品名「アルコン」、ヤスハラケミカル(株)の商品名「クリアロン」、出光石

50

油化学（株）の商品名「アイマーブ」、トーネックス（株）の商品名「エスコレッツ」等の市販品を用いることができる。

【0073】

炭化水素樹脂類は、主に分子量に応じて種々の軟化温度を有するものがあるが、本発明においては、軟化温度が100以上150以下、好ましくは110以上140以下のものが好適に用いられる。ここで、軟化温度が100以上であれば、ポリオレフィン系樹脂に混合した際に、シート表面にブリードし、ブロッキングを招いたり、シート全体の機械的強度が低下して破れやすくなったりすることがなく、実用的好ましい。一方、150以下であれば、ポリオレフィン系樹脂との相溶性が良好に維持され、経時的にフィルム表面にブリードし、ブロッキングや透明性の低下を招いたりすることがなく、好ましい。

10

【0074】

(III)層に添加する炭化水素樹脂類の混合量は、(III)層を構成する樹脂100質量部に対し、5質量部以上80質量部以下であることが好ましい。ここで、炭化水素樹脂類の混合量が5質量部以上であれば、フィルム表面の光沢度や収縮特性の向上効果が顕著であり、好ましい。一方、80質量部以下であれば、経時的に表面にブリードし、フィルム同士がブロッキングしやすくなったり、耐衝撃性が低下したりするなどの問題が発生し難く、好ましい。これらのことから(III)層に添加する炭化水素樹脂類の混合量は、(III)層を構成する樹脂100質量部に対し、10質量部以上60質量部以下であることがより好ましい。

20

【0075】

本発明では、(I)層、(II)層、及び(III)層のいずれか一層又は二層以上に対して、上述した成分のほか、本発明の効果を著しく阻害しない範囲内で、成形加工性、生産性及び熱収縮性フィルムの諸物性を改良・調整する目的で、フィルムの耳などのトリミングロス等から発生するリサイクル樹脂やシリカ、タルク、カオリン、炭酸カルシウム等の無機粒子、酸化チタン、カーボンブラック等の顔料、難燃剤、耐候性安定剤、耐熱安定剤、帯電防止剤、熔融粘度改良剤、架橋剤、滑剤、核剤、可塑剤、老化防止剤などの添加剤を適宜添加できる。

【0076】

また、本発明のフィルムは、(I)層、(II)層及び(III)層から選ばれる少なくとも1層（好ましくは(III)層）にリサイクルされた本発明のフィルム樹脂（以下「リサイクル樹脂」ともいう。）を含有することができる。リサイクル樹脂の含有量は、含有すべき層を構成する樹脂100質量部に対し、50質量部以下、好ましくは40質量部以下、さらに好ましくは30質量部以下であることが望ましい。リサイクル樹脂の含有量が50質量部以下であれば、添加後においてもフィルムの良好な透明性を維持することができる。

30

【0077】

<フィルムの層構成>

本発明のフィルムは、(I)層と(III)層の間に(II)層を有する少なくとも3層構成のものであれば、層構成は特に限定されるものではない。例として、(I)層/(II)層/(III)層、(I)層/(II)層/(III)層/(II)層/(III)層、(I)層/(II)層/(III)層/(II)層/(III)層/(II)層/(I)層、(III)層/(II)層/(I)層/(II)層/(III)層などの構成が挙げられる。中でもより効果的な積層構成としては、(I)層/(II)層/(III)層/(II)層/(I)層である。この層構成を採用することにより、本発明の目的である熱収縮特性に優れ、自然収縮が小さく、再生添加時の透明性に優れた、収縮包装、収縮結束包装や収縮ラベル等の用途に適した熱収縮性積層フィルムを生産性、経済性よく得ることができる。

40

【0078】

次に、本発明の好適な実施形態の一つである(I)層/(II)層/(III)層/(II)層/(I)層の5層構成のフィルムについて説明する。

50

【0079】

各層の厚み比は、上述した作用効果を考慮して設定すればよく、特に限定されるものではない。(I)層のフィルム全体の厚みに対する厚み比は10%以上、好ましくは15%以上、さらに好ましくは20%であり、前記厚み比の上限は70%以下、好ましくは60%以下、さらに好ましくは50%以下である。また中間層(III)層のフィルム全体の厚みに対する厚み比は、20%以上、好ましくは25%以上、さらに好ましくは30%以上であり、上限は80%以下、好ましくは75%以下、さらに好ましくは70%以下である。さらに接着層(II)層はその機能から、0.5 μ m以上、好ましくは0.75 μ m以上、さらに好ましくは1 μ m以上であり、上限は6 μ m以下、好ましくは5 μ m以下の範囲であることが望ましい。各層の厚み比が上記範囲内であれば、フィルムの腰(常温での剛性)、収縮仕上がり性、再生添加時の透明性、自然収縮に優れ、かつフィルムの層間剥離が抑制された、収縮包装、収縮結束包装や収縮ラベル等の用途に適した熱収縮性積層フィルムがバランスよく得ることができる。

10

【0080】

本発明のフィルムの総厚みは特に限定されるものではないが、透明性、収縮加工性、原料コスト等の観点からは薄い方が好ましい。具体的には延伸後のフィルムの総厚みが80 μ m以下であり、好ましくは70 μ m以下であり、さらに好ましくは50 μ m以下である。また、フィルムの総厚みの下限は特に限定されないが、フィルムのハンドリング性を考慮すると、20 μ m以上であることが好ましい。

【0081】

<物理的・機械的特性>

本発明のフィルムの腰(常温での剛性)は、フィルムの主収縮方向と直交する方向の引張弾性率が1,200MPa以上であることが好ましく、1,400MPaであることがより好ましく、1,600MPa以上であることがさらに好ましい。また、通常使用される熱収縮性フィルムの引張弾性率の上限値は3,000MPa程度であり、好ましくは2,900MPa程度であり、さらに好ましくは2,800MPa程度である。フィルムの主収縮方向と直交する方向の引張弾性率が1,200MPa以上あれば、フィルム全体としての腰(常温での剛性)を高くすることができ、特にフィルムの厚みを薄くした場合においても、ペットボトルなどの容器に製袋したフィルムをラベリングマシン等で被せる際に、斜めに被ったり、フィルムの腰折れなどで歩留まりが低下したりしやすいなどの問題点が発生し難く、好ましい。なお、本明細書においてフィルムの主収縮方向とは、縦方向と横方向のうち延伸方向の大きい方を意味し、例えば、ボトルに装着する場合にはその外周方向に相当する方向である。

20

30

【0082】

次に、本発明のフィルムは、80 $^{\circ}$ 温水中に10秒浸漬したときの熱収縮率が少なくとも一方向において20%以上であることが重要である。

【0083】

これは、ペットボトルの収縮ラベル用途等の比較的短時間(数秒~十数秒程度)での収縮加工工程への適応性を判断する指標となる。例えばペットボトルの収縮ラベル用途に適用される熱収縮性フィルムに要求される必要収縮率はその形状によって様々であるが一般に20%乃至70%程度である。

40

【0084】

また、現在ペットボトルのラベル装着用途に工業的に最も多く用いられている収縮加工機としては、収縮加工を行う加熱媒体として水蒸気を用いる蒸気シュリンカーと一般に呼ばれているものである。熱収縮性フィルムは被覆対象物への熱の影響などの点からできるだけ低い温度で十分熱収縮することが必要である。さらに、近年のラベリング工程の高速化に伴い、より低温で素早く収縮する要求が高くなってきた。このような工業生産性も考慮して、上記条件における熱収縮率が20%以上のフィルムであれば、収縮加工時間内に十分に被覆対象物に密着することができるため好ましい。これらのことから、80 $^{\circ}$ の温水中に10秒浸漬したときの熱収縮率は、少なくとも一方向、通常は主収縮方向において

50

20%以上、好ましくは30%以上、さらに好ましくは40%以上であり、上限は85%以下、好ましくは80%以下、さらに好ましくは75%以下であることが望ましい。

なお、本明細書において「主収縮方向」とは、フィルムの縦方向（長手方向）とフィルムの横方向（幅方向）のうち熱収縮率の大きい方向を意味し、例えば、ボトルに装着する場合にはその外周方向に相当する方向を意味し、「直交方向」とは主収縮方向と直交する方向を意味する。

【0085】

また、本発明のフィルムが熱収縮性ラベルとして用いられる場合、主収縮方向と直交する方向の熱収縮率は、80の温水中に10秒間浸漬したときは10%以下であることが好ましく、5%以下であることがより好ましく、3%以下であることがさらに好ましい。主収縮方向と直交する方向の熱収縮率が10%以下のフィルムであれば、収縮後の主収縮方向と直交する方向の寸法自体が短くなったり、収縮後の印刷柄や文字の歪み等が生じやすかったり、角型ボトルの場合においては縦ひけ等のトラブルが発生し難く、好ましい。

10

【0086】

本発明のフィルムは、70の温水中で10秒間浸漬したときのフィルム主収縮方向の熱収縮率が5%以上、好ましくは10%以上、さらに好ましくは15%以上であり、上限は35%以下、好ましくは30%以下、さらに好ましくは25%以下である。70におけるフィルム主収縮方向の熱収縮率を5%以上とすることにより、蒸気シュリンカーでボトル装着を行う際に、局部的に発生し得る収縮ムラを抑え、結果的にシワ、アバタ等の形成を抑えることができる。また、熱収縮率の上限を35%以下とすることにより、低温における極端な収縮を抑えることができ、例えば、夏場などの高温環境下においても自然収縮を小さく維持することができる。また70の温水中で10秒間浸漬したときのフィルムの主収縮方向と直交する方向の熱収縮率は10%以下であることが好ましく、5%以下であることがより好ましく、3%以下であることがさらに好ましい。

20

【0087】

本発明において、フィルムの主収縮方向の熱収縮率を80で20%以上85%以下、70で5%以上35%以下、とし、かつ直交方向の熱収縮率を80で10%以下とするためには、各層の樹脂組成を本発明で規定する範囲とすることが重要であるが、さらに（I）層のフィルム全体の厚みに対する厚み比を10%以上とすること、（II）層の厚みを5 μ m以下とすること、及び延伸倍率を2倍以上10倍以下、延伸温度を60以上130以下の範囲で制御することが好ましい。

30

【0088】

本発明のフィルムの自然収縮率はできるだけ小さいほうが望ましいが、一般的に熱収縮性フィルムの自然収縮率は、例えば、30-50%RHで30日保存後の自然収縮率が3.0%未満であることが好ましく、さらに好ましくは2.0%以下であり、最も好ましくは1.5%以下である。上記条件下における自然収縮率が3.0%未満であれば作製したフィルムを長期保存する場合であっても容器等に安定して装着することができ、実用上問題を生じにくい。上記フィルムの自然収縮率を調整する手段としては、各層の樹脂組成を本発明で規定する範囲とすることが重要であるが、特に（I）層のフィルム全体の厚みに対する厚み比を10%以上とすることが好ましい。

40

【0089】

本発明のフィルムの透明性は、例えば、厚み40 μ mのフィルムをJIS K7105に準拠して測定した場合、フィルムのヘーズ値は10%以下であることが好ましく、7%以下であることがより好ましく、5%以下であることがさらに好ましい。フィルムのヘーズ値が10%以下であれば、フィルムの透明性が得られ、ディスプレイ効果を奏することができる。

【0090】

また、本発明のフィルムは、リサイクルされた本発明のフィルムを含む場合においても、厚み40 μ mのフィルムをJIS K7105に準拠して測定した場合におけるフィルムのヘーズ値が10%以下、好ましくは7%以下、さらに好ましくは5%以下であるこ

50

とができる。リサイクルされた本発明のフィルムを再生添加した後のフィルムのヘーズ値が10%以下であれば、再利用時においても良好な透明性を維持することができる。これにより、本発明のフィルムは、フィルムの製造工程において発生したフィルム両端部（耳）等を原料として再利用でき、かつ得られたフィルムにおける透明性を良好に維持することができる。再生添加後のフィルムのヘーズ値は、再生添加時の添加量を増減させることによりヘーズ値を調整することができる。例えば、(III)層への耳のフィルム添加量を50質量部以下とすることによりフィルムのヘーズ値を10%以下にすることができる。

【0091】

本発明のフィルムの耐衝撃性は、引張破断伸度により評価され、0環境下の引張試験において、特にラベル用途ではフィルムの引き取り（流れ）方向（MD）で伸び率が150%以上、好ましくは200%以上、さらに好ましくは250%以上ある。0環境下での引張破断伸度が100%以上あれば印刷・製袋などの工程時にフィルムが破断するなどの不具合を生じにくくなり、好ましい。また、印刷・製袋などの工程のスピードアップにもなってフィルムに対してかかる張力が増加するような際にも、引張破断伸度が150%以上あれば破断しづらく、好ましい。

【0092】

本発明のフィルムの層間剥離強度（シール強度）は、後述する実施例で記載された測定方法（23 50%RH環境下で、T型剥離法にてTDに試験速度200mm/分で剥離する方法）を用いて2N/15mm幅以上、好ましくは4N/15mm幅以上、より好ましくは6N/15mm幅以上である。また、層間剥離強度の上限は特に制限されないが、フィルム表面の耐溶剤性の観点から15N/15mm幅以下であることが好ましい。本発明のフィルムは、層間剥離強度が少なくとも3N/15mm幅あるため、使用時にシール部分が剥がれてしまう等のトラブルが生じることもない。上記フィルムの層間剥離強度を確保する手段としては、各層の樹脂組成を本発明で規定する範囲とすることが重要であるが、特に(II)層の厚みを0.5μm以上とするほか、(II)層を本発明で規定する樹脂で構成することが重要である。

【0093】

本発明のフィルムは、公知の方法によって製造することができる。フィルムの形態としては平面状、チューブ状の何れであってもよいが、生産性（原反フィルムの幅方向に製品として数丁取りが可能）や内面に印刷が可能という点から平面状が好ましい。平面状のフィルムの製造方法としては、例えば、複数の押出機を用いて樹脂を熔融し、Tダイから共押し出し、チルドロールで冷却固化し、縦方向にロール延伸をし、横方向にテンター延伸をし、アニールし、冷却し、（印刷が施される場合にはその面にコロナ放電処理をして、）巻取機にて巻き取ることによりフィルムを得る方法が例示できる。また、チューブラー法により製造したフィルムを切り開いて平面状とする方法も適用できる。

【0094】

延伸倍率はオーバーラップ用等、二方向に収縮させる用途では、縦方向が2倍以上10倍以下、横方向が2倍以上10倍以下、好ましくは縦方向が3倍以上6倍以下、横方向が3倍以上6倍以下程度である。一方、熱収縮性ラベル用等、主として一方向に収縮させる用途では、主収縮方向に相当する方向が2倍以上10倍以下、好ましくは4倍以上8倍以下、それと直交する方向が1倍以上2倍以下（1倍とは延伸していない場合を指す）、好ましくは1.1倍以上1.5倍以下の、実質的には一軸延伸の範疇にある倍率比を選定することが望ましい。上記範囲内の延伸倍率で延伸した二軸延伸フィルムは、主収縮方向と直交する方向の熱収縮率が大きくなりすぎることはなく、例えば、収縮ラベルとして用いる場合、容器に装着するとき容器の高さ方向にもフィルムが熱収縮する、いわゆる縦引け現象を抑えることができるため好ましい。

【0095】

延伸温度は、用いる樹脂のガラス転移温度や熱収縮性フィルムに要求される特性によって変える必要があるが、概ね60以上、好ましくは70以上であり、上限が130

10

20

30

40

50

以下、好ましくは110以下の範囲で制御される。また、延伸倍率は、用いる樹脂の特性、延伸手段、延伸温度、目的の製品形態等に応じて、主収縮方向には1.5倍以上10倍以下、好ましくは3倍以上7倍以下、さらに好ましくは3倍以上5倍以下の範囲で1軸又は2軸方向に適宜決定される。また、横方向に1軸延伸の場合でもフィルムの機械物性改良等の目的で縦方向に1.05倍以上1.8倍以下程度の弱延伸を付与することも効果的である。次いで、延伸したフィルムは、必要に応じて、自然収縮率の低減や熱収縮特性の改良等を目的として、50以上100以下程度の温度で熱処理や弛緩処理を行った後、分子配向が緩和しない時間内に速やかに冷却され、熱収縮性フィルムとなる。

【0096】

また本発明のフィルムは、必要に応じてコロナ処理、印刷、コーティング、蒸着等の表面処理や表面加工、さらには、各種溶剤やヒートシールによる製袋加工やミシン目加工などを施すことができる。

10

【0097】

本発明のフィルムは、被包装物によってフラット状から円筒状等に加工して包装に供される。ペットボトル等の円筒状の容器で印刷を要するものの場合、まずロールに巻き取られた広幅のフラットフィルム的一面に必要な画像を印刷し、そしてこれを必要な幅にカットしつつ印刷面が内側になるように折り畳んでセンターシール（シール部の形状はいわゆる封筒貼り）して円筒状とすれば良い。センターシール方法としては、有機溶剤による接着方法、ヒートシールによる方法、接着剤による方法、インパルスシーラーによる方法が考えられる。この中でも、生産性、見栄えの観点から有機溶剤による接着方法が好適に使用される。

20

【0098】

[成形品、熱収縮性ラベル及び容器]

本発明のフィルムは、フィルムの低温収縮性、収縮仕上がり性、透明性、自然収縮等に優れているため、その用途が特に制限されるものではないが、必要に応じて印刷層、蒸着層その他機能層を形成することにより、ボトル（ブローボトル）、トレー、弁当箱、総菜容器、乳製品容器等の様々な成形品として用いることができる。特に本発明のフィルムを食品容器（例えば清涼飲料水用または食品用のPETボトル、ガラス瓶、好ましくはPETボトル）用熱収縮性ラベルとして用いる場合、複雑な形状（例えば、中心がくびれた円柱、角のある四角柱、五角柱、六角柱など）であっても該形状に密着可能であり、シワやアバタ等のない美しいラベルが装着された容器が得られる。本発明の成形品および容器は、通常の成形法を用いることにより作製することができる。

30

【0099】

本発明のフィルムは、優れた低温収縮性、収縮仕上がり性を有するため、高温に加熱すると変形を生じるようなプラスチック成形品の熱収縮性ラベル素材のほか、熱膨張率や吸水性等が本発明の熱収縮性フィルムとは極めて異なる材質、例えば金属、磁器、ガラス、紙、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、ポリメタクリル酸エステル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等のポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂から選ばれる少なくとも1種を構成素材として用いた包装体（容器）の熱収縮性ラベル素材として好適に利用できる。

40

【0100】

本発明のフィルムが利用できるプラスチック包装体を構成する材質としては、上記の樹脂の他、ポリスチレン、ゴム変性耐衝撃性ポリスチレン（HIP S）、スチレン-ブチルアクリレート共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体（ABS）、（メタ）アクリル酸-ブタジエン-スチレン共重合体（MBS）、ポリ塩化ビニル系樹脂、フェノール樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、シリコン樹脂等を挙げることができる。これらのプラスチック包装体は2種以上の樹脂類の混合物でも、積層体であってもよい。

50

【実施例】

【0101】

以下に本発明について実施例を用いて説明する。

なお、実施例に示す測定値及び評価は次のように行った。実施例では、積層フィルムの引き取り（流れ）方向を「縦」方向、その直角方向を「横」方向と記載する。

【0102】

(1) 熱収縮率

フィルムを縦100mm、横100mmの大きさに切り取り、70、80及び90の温水バスに10秒間それぞれ浸漬し、収縮量を測定した。熱収縮率は、縦方向及び横方向について、収縮前の原寸に対する収縮量の比率を%値で表示した。

10

【0103】

(2) 自然収縮率

縦100mm、横1000mmの大きさにフィルムを切り取り、30の雰囲気恒温槽に30日間放置し、主収縮方向について、収縮前の原寸に対する収縮量を測定し、その比率を%値で表示した。

【0104】

(3) 引張弾性率

JIS K 7127に準じて、温度23の条件でフィルムの主収縮方向と直交する方向（縦方向）について測定した。

【0105】

(4) ヘーズ値

JIS K 7105に準拠してフィルム厚み40μmでフィルムのヘーズ値を測定した。

20

【0106】

(5) 低温引張破断伸度

JIS K 7127に準じて、温度0、試験速度100mm/分の条件でフィルムの主収縮方向と直交する方向（縦方向）について測定した。

【0107】

(6) 層間剥離強度

フィルムの横方向の両端より10mmの位置で、THF 90質量%、n-ヘキサン10質量%からなる混合溶剤を用いて接着し、筒状ラベルを製造した。シール部分を円周と直角方向に5mm幅に切り取り、それを恒温槽付引張試験機（（株）インテスコ製「201X」）を使用し、剥離試験を行った。層間剥離強度を以下の数値で評価した。

30

：層間剥離強度が6N/15mm幅以上

：層間剥離強度が4N/15mm幅以上6N/15mm幅未満

x：層間剥離強度が2N/15mm幅未満

【0108】

(7) 収縮仕上がり性

10mm間隔の格子目を印刷したフィルムをMD100mm×TD298mmの大きさに切り取り、TDの両端を10mm重ねてテトロヒドロフラン（THF）溶剤で接着し、円筒状フィルムを作製した。この円筒状フィルムを、容量1.5Lの円筒型ペットボトルに装着し、蒸気加熱方式の長さ3.2m（3ゾーン）の収縮トンネル中を回転させずに、約4秒間で通過させた。各ゾーンでのトンネル内雰囲気温度は、蒸気量を蒸気バルブで調整し、70～85の範囲とした。フィルム被覆後は下記基準で評価した。

40

：収縮が十分でシワ、アバタ、格子目の歪みが全く生じない。

：収縮が十分でシワ、アバタ、格子目の歪みがごく僅かに生じる

x：収縮は十分だがシワ、アバタ、格子目の歪みが顕著に生じる

【0109】

(8) 再生添加フィルムのヘーズ値

得られた熱収縮性積層フィルムを粉碎器を用いて粉碎し、再生ペレット化した後、中間

50

層(III)を構成する樹脂の総量に対して30質量部に相当する量を中間層(III)層にリターンして、各実施例と同様、再生添加フィルムを得た。得られた厚み40 μ mのフィルムを用いて、JIS K7105に準拠してヘーズ値を測定した。また、下記の基準で評価した結果も併記した。

○：ヘーズ値が7%未満

△：ヘーズ値が7%以上10%未満

×：ヘーズ値が10%以上

【0110】

(実施例1)

表1に示すように、カーギルダウ社製ポリ乳酸樹脂 商品名『NatureWorks NW4060』(L-乳酸/D-乳酸=88/12)(以下「PLA1と略称する」)
 :70質量%と同社製ポリ乳酸樹脂 商品名『NatureWorks NW4050』
 (L-乳酸/D-乳酸=95/5)(以下「PLA2と略称する」):20質量%、及び
 三菱レイヨン社製アクリルゴム 商品名『メタブレン S2001』(以下「シリコンゴ
 ム」と略称する):10質量%の混合樹脂を(I)層とし、日本ポリプロ社製ランダムポ
 リプロピレン樹脂 商品名『WINTEC WFX6』(プロピレン/エチレン=97/
 3、MFR2.0g/10分、融点125、密度0.90g/cm³)(以下「PPと
 略称する」):50質量%、三菱化学社製 ポリエチレン樹脂 商品名『カーネルKF3
 60』(MFR3.5g/10分、融点97、密度0.898g/cm³)(以下「P
 E」と略称する):20質量%、荒川化学社製 水添石油樹脂 商品名『アルコンP14
 0』(以下「石油樹脂」と略称する):20質量%、及び出光興産社製軟質オレフィン樹
 脂 商品名『IDEMITSU TPO T310E』(MFR1.5g/10分、ピカ
 ット軟化点97)(以下「TPO」と略称する):10質量%からなる混合樹脂を中間
 層(III)層とし、三井デュボンポリケミカル社製 エチレン-酢酸ビニル共重合体 商
 品名『EVA FLEX EV40LX』(エチレン含有率78モル%、MFR2.5g/
 10分)(以下「EVA」と略称する)を接着層(II)層として、それぞれ別個の三菱重
 工業株式会社製単軸押出機に投入し、設定温度230で熔融混合後、各層の厚みが(I
)層/(II)層/(III)層/(II)層/(I)層=30 μ m/10 μ m/120 μ m/
 10 μ m/30 μ mとなるよう3種5層ダイスより共押し出し、50のキャストロールで
 引き取り、冷却固化させて幅300mm、厚さ200 μ mの未延伸積層シートを得た。次
 いで、京都機械株式会社製フィルムテンターにて、予熱温度80、延伸温度75で横
 一軸方向に5.3倍に延伸した後、83で熱弛緩処理を行い、厚さ40 μ mの熱収縮性
 積層フィルムを得た。評価項目の全てが○であったフィルムを(○)、△が含まれるフィ
 ルムを(△)、1つでも×があったフィルムを(×)として総合評価した。評価した結果
 を表2に示す。

【0111】

(実施例2)

表1に示すように、実施例1において、(I)層の組成比をPLA1:50質量%、P
 LA2:35質量%、アクリルゴム:15質量%とし、(II)層に用いたEVAを旭化成
 社製 酸変性SEBS 商品名『タフテック M1913』(以下「SEBS」と略称す
 る)に変更し、(III)層の組成比をPP:45質量%、PE:30質量%、石油樹脂:
 15質量%、TPO:10質量%と変更した以外は、実施例1と同様に熱収縮性積層フィ
 ルムを得た。得られたフィルムを評価した結果を表2に示す。

【0112】

(実施例3)

表1に示すように、実施例1において、(I)層の組成比をPLA1:50質量%、P
 LA2:40質量%、EVA:10質量%とし、(II)層に用いたEVAを三井化学社製
 変性ポリオレフィン樹脂 商品名『アドマーSE800』(以下「変性PO」と略称す
 る)に変更し、(III)層の組成比をPP:45質量%、PE:20質量%、石油樹脂:
 25質量%、TPO:10質量%と変更した以外は、実施例1と同様に熱収縮性積層フィ

ルムを得た。得られたフィルムを評価した結果を表 2 に示す。

【 0 1 1 3 】

(実施例 4)

表 1 に示すように、実施例 1 において、(II) 層に用いた E V A を三井・デュポンポリケミカル (株) 製エチレン - エチレンアクリレート共重合体 商品名『 E V A F L E X E E A A 7 0 3 』(エチレン含有率 9 1 モル %、M F R 5 g / 1 0 分) (以下「 E E A 」と略称する) に変更し、(III) 層の組成比を P P : 5 0 質量 %、石油樹脂 : 3 0 質量 %、T P O : 2 0 質量 % と変更した以外は、実施例 1 と同様に熱収縮性積層フィルムを得た。得られたフィルムを評価した結果を表 2 に示す。

【 0 1 1 4 】

(比較例 1)

表 1 に示すように、実施例 1 において、(I) 層及び (II) 層を有さず、(III) 層のみの未延伸単層シートを 2 0 0 μ m で採取した以外は、実施例 1 と同様に熱収縮性積層フィルムを得た。

【 0 1 1 5 】

(比較例 2)

表 1 に示すように、実施例 1 において、(I) 層を構成する混合樹脂を三井化学社製環状オレフィン樹脂 商品名『アペル 8 0 0 8 T 』(以下「 C O C 」と略称する) 単体に変更した以外は、実施例 1 と同様に熱収縮性積層フィルムを得た。得られたフィルムを評価した結果を表 2 に示す。

【 0 1 1 6 】

(比較例 3)

表 1 に示すように、実施例 1 において、(I) 層を構成する混合樹脂をイーストマンケミカル社製 共重合ポリエステル樹脂 商品名『 c o p l y e s t e r 6 7 6 3 』(以下「 P E T G 」と略称する) 単体に変更した以外は、実施例 1 と同様に熱収縮性積層フィルムを得た。得られたフィルムを評価した結果を表 2 に示す。

【 0 1 1 7 】

(比較例 4)

表 1 に示すように、実施例 1 において、(II) 層を有さず、未延伸積層シートでの各層の厚み (I) 層 / (III) 層 / (I) 層 = 3 0 μ m / 1 4 0 μ m / 3 0 μ m とした以外は、実施例 1 と同様に熱収縮性積層フィルムを得た。得られたフィルムを評価した結果を表 2 に示す。低温引張破断伸度測定にて層間で剥離が生じる不具合が生じた。

【 0 1 1 8 】

10

20

30

【表 1】

		実施例				比較例				
		1	2	3	4	1	2	3	4	
(I)層 (質量%)	PLA1	70	50	50	70	-			90	
	PLA2	20	35	40	20					
	COC							100		
	PETG								100	
	アクリルゴム	10	15		10					10
	EVA			10						
(II)層 (質量%)	EVA	100				-	100	100	-	
	SEBS		100							
	変性PO			100						
	EEA				100					
(III)層 (質量%)	PP	50	45	45	50	50	50	50	50	
	PE	20	30	20		20	20	20	20	
	石油樹脂	20	15	25	30	20	20	20	20	
	TPO	10	10	10	20	10	10	10	10	

10

【0119】

20

【表 2】

		実施例				比較例			
		1	2	3	4	1	2	3	4
熱収縮率 (%)	70°C	9	9	8	9	8	12	10	8
	80°C	36	39	35	35	22	29	37	38
	90°C	54	56	53	54	36	48	54	53
自然収縮率 (%)		1.2	1.1	1.3	1.3	6.2	3.3	1.2	1.4
引張弾性率 (MPa)		1432	1364	1435	1632	1143	1432	1542	1467
ヘーズ (%)		4.6	4.3	4.8	4.4	2.0	3.3	3.0	4.0
低温引張破断伸度 (%)		246	253	224	201	423	263	343	層間剥離
層間剥離強度		◎	◎	○	○	◎	◎	◎	×
収縮仕上がり性		◎	○	◎	○	◎	×	×	◎
再生添加後のフィルムの ヘーズ値		6.4	6.9	7.6	7.2	-	5.8	14.3	6.7
総合評価		◎	◎	○	○	×	×	×	×

30

【0120】

表 1 及び 2 より、本発明で規定する範囲内の層により構成された実施例 1 乃至 4 のフィルムは、腰（積層フィルムの引張弾性率）、熱収縮率、自然収縮率、層間剥離強度、再生添加後のフィルムの透明性が比較例 1 乃至 4 よりも優れ、また収縮仕上がり性も比較例 1 乃至 4 と同等以上であった。

40

これに対し、(I)層を有さない場合（比較例 1）には、熱収縮特性や自然収縮性に劣り、また (I)層を本発明で規定する樹脂以外で構成した場合には（比較例 2 及び 3）自然収縮性が劣るか、再生添加時の透明性が劣る結果となった。さらに (II)層を有しない場合（比較例 4）には、十分な層間剥離強度が得られず、試験の途中で層間剥離が起こった。

これより、本発明のフィルムは、熱収縮特性に優れ、自然収縮が小さく、再生添加時の透明性に優れた、収縮包装、収縮結束包装や熱収縮性ラベル等の用途に適した熱収縮性積層フィルムであることが分かる。

【産業上の利用可能性】

50

【 0 1 2 1 】

本発明のフィルムは、フィルムの腰、熱収縮特性、再生添加時の透明性に優れた自然収縮の小さいフィルムであるため、各種の収縮包装、収縮結束、収縮ラベル等の各種の用途に利用できる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
G 0 9 F 3/04	(2006.01)	G 0 9 F 3/04	C
B 2 9 K 23/00	(2006.01)	B 2 9 K 23:00	
B 2 9 K 67/00	(2006.01)	B 2 9 K 67:00	
B 2 9 K 105/02	(2006.01)	B 2 9 K 105:02	
B 2 9 L 9/00	(2006.01)	B 2 9 L 9:00	

(56)参考文献 特開2002-019053(JP,A)
 特開2004-002776(JP,A)
 特開2004-268372(JP,A)
 特開2002-234117(JP,A)
 特開2003-226855(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B 3 2 B 1 / 0 0 - 4 3 / 0 0
 B 2 9 C 5 5 / 0 0 - 5 5 / 3 0
 6 1 / 0 0 - 6 1 / 1 0
 B 6 5 D 6 5 / 0 0 - 6 5 / 4 6
 G 0 9 F 3 / 0 4
 B 2 9 K 2 3 / 0 0
 B 2 9 K 6 7 / 0 0
 B 2 9 K 1 0 5 / 0 2
 B 2 9 L 9 / 0 0