

(19) 日本国特許庁(JP)

## 再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02009/084212

発行日 平成23年5月12日(2011.5.12)

(43) 国際公開日 平成21年7月9日(2009.7.9)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>B 3 2 B 27/28 (2006.01)</b>	B 3 2 B 27/28	1 O 1
<b>B 3 2 B 27/32 (2006.01)</b>	B 3 2 B 27/32	C
<b>B 3 2 B 27/36 (2006.01)</b>	B 3 2 B 27/36	4 F 1 0 0

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 31 頁)

出願番号	特願2009-547901 (P2009-547901)	(71) 出願人	000238005 株式会社フジシールインターナショナル 大阪府大阪市淀川区宮原4丁目1番9号
(21) 国際出願番号	PCT/JP2008/003986	(74) 代理人	100101362 弁理士 後藤 幸久
(22) 国際出願日	平成20年12月25日(2008.12.25)	(72) 発明者	上▲陰▼ 那央 日本国大阪府大阪市鶴見区今津北4丁目3番27号 株式会社フジシール内
(31) 優先権主張番号	特願2007-337171 (P2007-337171)	(72) 発明者	前田 成伸 日本国大阪府大阪市鶴見区今津北4丁目3番27号 株式会社フジシール内
(32) 優先日	平成19年12月27日(2007.12.27)	(72) 発明者	田中 秀和 日本国大阪府大阪市鶴見区今津北4丁目3番27号 株式会社フジシール内
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 シュリンクフィルムおよび筒状シュリンクラベル

## (57) 【要約】

【課題】ポリプロピレン系樹脂と芳香族ポリエステル系樹脂の異種ポリマーの積層シュリンクフィルムにおいて、特に収縮加工時のセンターシール部分においても層間剥離が生じないシュリンクフィルムを提供することにある。また、該シュリンクフィルムを用いた筒状シュリンクラベルを提供する。

【解決手段】本発明のシュリンクフィルムは、変性芳香族ポリエステル系樹脂を主成分として構成される樹脂層(A層)、エチレン-酢酸ビニル系樹脂を主成分として構成され、層中の酢酸ビニル成分の含有量が20~30重量%である中間層(B層)、および、ポリプロピレン系樹脂を主成分として構成される樹脂層(C層)が、A層/B層/C層の順に、他の層を介さずに積層された積層構造を有することを特徴としている。

【選択図】なし

**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

変性芳香族ポリエステル系樹脂を主成分として構成される樹脂層（A層）、エチレン - 酢酸ビニル系樹脂を主成分として構成され、層中の酢酸ビニル成分の含有量が20～30重量%である中間層（B層）、および、ポリプロピレン系樹脂を主成分として構成される樹脂層（C層）が、A層/B層/C層の順に、他の層を介さずに積層された積層構造を有することを特徴とするシュリンクフィルム。

**【請求項 2】**

前記A層を表面層、C層を中心層とし、A層/B層/C層/B層/A層の順に、他の層を介さずに積層されている3種5層積層構造である請求項1に記載のシュリンクフィルム。

10

**【請求項 3】**

B層の、動的粘弾性測定（周波数：1Hz）により求められる温度 - 損失正接  $\tan \delta$  の曲線が、70～90の範囲で  $\tan \delta$  の値が1未満から1以上となる請求項1または2に記載のシュリンクフィルム。

**【請求項 4】**

A層を構成する変性芳香族ポリエステル系樹脂のガラス転移温度（ $T_g$ ）が60～80である請求項1～3のいずれかの項に記載のシュリンクフィルム。

**【請求項 5】**

B層及びC層に変性芳香族ポリエステル系樹脂が含有されており、B層中の変性芳香族ポリエステル系樹脂の含有量が5～15重量%であり、且つC層中の変性芳香族ポリエステル系樹脂の含有量が20～40重量%である請求項1～4のいずれかの項に記載のシュリンクフィルム。

20

**【請求項 6】**

B層にポリプロピレン系樹脂が含有されており、C層に変性芳香族ポリエステル系樹脂が含有されており、B層中のポリプロピレン系樹脂の含有量が1～8重量%であり、且つC層中の変性芳香族ポリエステル系樹脂の含有量が20～40重量%である請求項1～5のいずれかの項に記載のシュリンクフィルム。

**【請求項 7】**

請求項1～6のいずれかの項に記載のシュリンクフィルムの少なくとも一方の面側に印刷層を設けた筒状シュリンクラベル。

30

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0001】**

本発明は、シュリンク加工時に層間剥離が生じない、異種積層シュリンクフィルムに関する。詳しくは、低比重かつ収縮特性に優れた、ポリプロピレン系樹脂からなるフィルム層とポリエステル系樹脂からなるフィルム層を有する積層シュリンクフィルムであって、なおかつ、層間剥離の生じない優れた層間接着性を有するシュリンクフィルムに関する。また、該シュリンクフィルムに印刷層を設けた筒状シュリンクラベルに関する。

**【背景技術】**

40

**【0002】**

現在、プラスチックフィルムの分野においては、フィルムに様々な異なる機能を付与する目的で、異なる樹脂素材を積層した異種積層フィルムが広く用いられている。例えば、中心層としてポリオレフィン系樹脂を用い、さらに、接着性樹脂層を介してポリ乳酸系樹脂等の非ポリオレフィン系樹脂からなる表面層を設けることにより、フィルムの腰、収縮仕上がり性などの特性を改良したポリオレフィン系樹脂とポリエステル系樹脂（ポリ乳酸系樹脂）の積層フィルムからなる熱収縮性積層フィルムが知られている（例えば、特許文献1参照）。また、ポリオレフィン系樹脂層の両側に接着樹脂層を介してポリエステル系樹脂等の非ポリオレフィン系樹脂層が積層された、低比重で溶剤シール性に優れた熱収縮性ラベル用フィルムが知られている（例えば、特許文献2参照）。

50

## 【 0 0 0 3 】

しかしながら、上記ポリオレフィン系樹脂とポリエステル系樹脂からなる積層フィルムは、常温では比較的高い層間強度を有するものでも、筒状シュリンクラベル用途において熱収縮加工（シュリンク加工）した場合には、ポリオレフィン系樹脂とポリエステル系樹脂との熱収縮挙動の違いから、特に、高収縮の場合にセンターシール部分（接着部分）において、収縮後に層間剥離してしまうという問題を有していた。

## 【 0 0 0 4 】

【特許文献1】特開2006-326952号公報

【特許文献2】特開平11-262981号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

## 【 0 0 0 5 】

本発明の目的は、ポリプロピレン系樹脂と芳香族ポリエステル系樹脂の異種ポリマーの積層シュリンクフィルムにおいて、特に収縮加工時のセンターシール部分においても層間剥離が生じないシュリンクフィルムを提供することにある。また、該シュリンクフィルムを用いた筒状シュリンクラベルを提供することにある。

## 【 0 0 0 6 】

また、上記シュリンクフィルムにおいて、特に、例えばA層/B層/C層/B層/A層の5層積層構造のシュリンクフィルムの場合等には、コストを低減させる目的で、中心層（C層）に回収原料（当該フィルムの製造時にできる切端などを再利用したもの）を用いる場合がある。この際、回収原料を入れたことによって、C層に変性芳香族ポリエステル系樹脂が比較的多量に含まれると、フィルムを通して印刷を見た時に（例えば、シュリンクラベルの内側、即ちラベルを容器に装着した時に容器側になる面側に印刷を施し、ラベルの外側から印刷を見る時など）、印刷の色目がくすむ（即ち、赤系の色目が暗く見えたり若草色が濃い色に見えたりする）ことや、白濁することがあり、装飾性が低下することがわかった。

## 【 0 0 0 7 】

そこで、本発明の他の目的は、C層に比較的多量の変性芳香族ポリエステル系樹脂を含有する場合に、フィルムを通して印刷を見せても、色目のくすみを生じさせず、装飾性を低下させないシュリンクフィルムを提供することにある。

## 【 0 0 0 8 】

また、本発明の他の目的は、該シュリンクフィルムを用いた筒状シュリンクラベルを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

## 【 0 0 0 9 】

本発明者らは、検討の結果、変性芳香族ポリエステル系樹脂から構成される樹脂層、特定のエチレン-酢酸ビニル系樹脂から構成される中間層およびポリプロピレン系樹脂から構成される樹脂層からなる3種3層の積層構造を含むシュリンクフィルムにより、熱収縮加工において高収縮させた場合においても層間剥離が生じない優れたシュリンクフィルムが得られることを見出し、本発明を完成した。

## 【 0 0 1 0 】

すなわち、本発明は、変性芳香族ポリエステル系樹脂を主成分として構成される樹脂層（A層）、エチレン-酢酸ビニル系樹脂を主成分として構成され、層中の酢酸ビニル成分の含有量が20～30重量%である中間層（B層）、および、ポリプロピレン系樹脂を主成分として構成される樹脂層（C層）が、A層/B層/C層の順に、他の層を介さずに積層された積層構造を有することを特徴とするシュリンクフィルムを提供する。

## 【 0 0 1 1 】

さらに、本発明は、前記A層を表面層、C層を中心層とし、A層/B層/C層/B層/A層の順に、他の層を介さずに積層されている3種5層積層構造である前記のシュリンクフィルムを提供する。

10

20

30

40

50

## 【0012】

さらに、本発明は、B層の、動的粘弾性測定（周波数：1 Hz）により求められる温度-損失正接  $\tan \delta$  の曲線が、70～90 の範囲で  $\tan \delta$  の値が1未満から1以上となる前記のシュリンクフィルムを提供する。

## 【0013】

さらに、本発明は、A層を構成する変性芳香族ポリエステル系樹脂のガラス転移温度（ $T_g$ ）が60～80 である前記のシュリンクフィルムを提供する。

## 【0014】

さらに、本発明は、B層及びC層に変性芳香族ポリエステル系樹脂が含有されており、B層中の変性芳香族ポリエステル系樹脂の含有量が5～15重量%であり、且つC層中の変性芳香族ポリエステル系樹脂の含有量が20～40重量%である前記のシュリンクフィルムを提供する。

10

## 【0015】

さらに、本発明は、B層にポリプロピレン系樹脂が含有されており、C層に変性芳香族ポリエステル系樹脂が含有されており、B層中のポリプロピレン系樹脂の含有量が1～8重量%であり、且つC層中の変性芳香族ポリエステル系樹脂の含有量が20～40重量%である前記のシュリンクフィルムを提供する。

## 【0016】

さらに、本発明は、前記のシュリンクフィルムの少なくとも一方の面側に印刷層を設けた筒状シュリンクラベルを提供する。

20

## 【発明の効果】

## 【0017】

本発明のシュリンクフィルムは、ポリプロピレン系樹脂からなる樹脂層を有するため、比重が小さく軽量でシュリンクラベルとして用いたときには回収時に比重の違いを利用してPETボトルなどと容易に分別ができる。さらに、芳香族ポリエステル系樹脂からなる樹脂層を有することにより、収縮特性、強度特性（腰の強さ）、印刷適性（該層を表面層として用いた場合）にも優れている。なおかつ、各層の層間強度が高く、製造工程、流通過程において、層間剥離によるトラブルが生じない。さらに、筒状シュリンクラベル用途における熱収縮加工時にセンターシール部分での層間剥離が生じない。このため、PETボトルなどの容器に装着する筒状シュリンクラベルとして有用である。

30

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0018】

以下に、本発明のシュリンクフィルムについて、さらに詳細に説明する。

## 【0019】

本発明のシュリンクフィルムは、変性芳香族ポリエステル系樹脂を主成分として構成される樹脂層（以下、「A層」と称する）、エチレン-酢酸ビニル系樹脂を主成分として構成され、層中の酢酸ビニル成分の含有量が20～30重量%である中間層（以下、「B層」と称する）、および、ポリプロピレン系樹脂を主成分として構成される樹脂層（以下、「C層」と称する）を少なくとも有する。なお、A層を形成する樹脂組成物を「樹脂組成物A」、B層を形成する樹脂組成物を「樹脂組成物B」、C層を形成する樹脂組成物を「樹脂組成物C」と称する場合がある。また、本願にいう「主成分とする」とは、特に限定がない限り、それぞれの層中の含有量が、層を構成する樹脂組成物の総重量に対して50重量%以上であることをいい、より好ましくは60重量%以上であることをいう。

40

## 【0020】

本発明のシュリンクフィルムは、フィルム中に、上記A層とC層がB層（中間層）を介して積層された積層構造、即ち、A層/B層/C層の順に他の層を介さずに積層された3種3層の積層構造を含んでいる。このようなシュリンクフィルムとしては、例えば、A層/B層/C層の3種3層積層フィルムや、A層（表面層）/B層（中間層）/C層（中心層）/B層（中間層）/A層（表面層）やC層（表面層）/B層（中間層）/A層（中心層）/B層（中間層）/C層（表面層）の3種5層積層フィルムなどが例示される。本発

50

明のシュリンクフィルムは、さらに、上記積層フィルムの製膜工程でインラインで設けることができる層で、上記A～C層以外の層を有していてもよい。このような層としては、例えば、アンカーコート層、易接着層、帯電防止剤層などのコーティング層が挙げられる。

#### 【0021】

本発明のシュリンクフィルムとしては、上記の中でも、上記A～C層が、A層（表面層）/B層（中間層）/C層（中心層）/B層（中間層）/A層（表面層）の順に、他の層を介さずに積層された3種5層の積層構造を有していることが好ましい。なお、C層の両側に各1層ずつ設けられたA層同士、B層同士は、それぞれ同一の樹脂組成からなる層であることが好ましいが、本発明の規定、効果を損なわない範囲内で、異なる組成の層（例えば、A1層とA2層）であってもよい。

10

#### 【0022】

[A層（変性芳香族ポリエステル系樹脂層）]

本発明のシュリンクフィルムにおけるA層は、変性芳香族ポリエステル系樹脂を主成分として構成される。上記ポリエステル系樹脂は、芳香環を構造単位に含むポリエステルであり、例えば、ジカルボン酸成分とジオール成分とで構成される種々のポリエステルが挙げられるが、主なものとしては、芳香族ジカルボン酸を含むジカルボン酸とジオールの縮合反応による重合体、共重合体またはこれらの混合物が挙げられる。なお、本発明の変性芳香族ポリエステル系樹脂における「変性」とは、該ポリエステル系樹脂が単一の繰り返し単位から構成されているのではなく、変性成分を含むことをさす。例えば、ジカルボン酸成分又はジオール成分の少なくとも一方が2種以上の成分から構成される、即ち、主成分の他に変性成分を含んでいることをさす。

20

#### 【0023】

上記変性芳香族ポリエステル系樹脂を構成する芳香族ジカルボン酸成分としては、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、2,5-ジメチルテレフタル酸、5-t-ブチルイソフタル酸、4,4'-ビフェニルジカルボン酸、トランス-3,3'-スチルベンジカルボン酸、トランス-4,4'-スチルベンジカルボン酸、4,4'-ジベンジルジカルボン酸、1,4-ナフタレンジカルボン酸、1,5-ナフタレンジカルボン酸、2,3-ナフタレンジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、2,7-ナフタレンジカルボン酸、2,2,6,6-テトラメチルピフェニル-4,4'-ジカルボン酸、1,1,3-トリメチル-3-フェニルインデン-4,5-ジカルボン酸、1,2-ジフェノキシエタン-4,4'-ジカルボン酸、ジフェニルエーテルジカルボン酸、2,5-アントラセンジカルボン酸、2,5-ピリジンジカルボン酸及びこれらの置換体などが挙げられる。中でも、生産性、加工性、コスト等の観点から、テレフタル酸、イソフタル酸が好ましく、特に好ましくはテレフタル酸である。なお、これらは単独で又は2種以上混合して使用できる。耐熱性や収縮特性の観点から、上記変性芳香族ポリエステル系樹脂に用いられる全ジカルボン酸成分中における上記芳香族ジカルボン酸成分の含有量は、80モル%以上が好ましく、より好ましくは90モル%以上である。

30

#### 【0024】

本発明の芳香族ポリエステル系樹脂には、脂肪族または脂環式ジカルボン酸成分が共重合されていてもよい。その場合の脂肪族ジカルボン酸成分としては、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカン二酸、ドデカン二酸、トリデカン二酸、テトラデカン二酸、ペンタデカン二酸、ヘプタデカン二酸、オクタデカン二酸、ノナデカン二酸、イコサン二酸、ドコサン二酸、1,12-ドデカンジオン酸、及びこれらの置換体などが、脂環式ジカルボン酸成分としては、1,3-シクロペンタンジカルボン酸、1,2-シクロヘキサジカルボン酸、1,3-シクロヘキサジカルボン酸、1,4-シクロヘキサジカルボン酸、1,4-デカヒドロナフタレンジカルボン酸、1,5-デカヒドロナフタレンジカルボン酸、2,6-デカヒドロナフタレンジカルボン酸、及びこれらの置換体などが挙げられる。中でも、アジピン酸が好ましい。なお、これらは単独で又は2種以上混合して使用できる

40

50

## 【0025】

上記変性芳香族ポリエステル系樹脂を構成するジオール成分としては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、2,2-ジメチル-1,3-プロパンジオール(ネオペンチルグリコール)、1,6-ヘキサジオール、2-エチル-2-メチル-1,3-プロパンジオール、2,2-ジエチル-1,3-プロパンジオール、1,8-オクタンジオール、2-エチル-2-ブチル-1,3-プロパンジオール、2-エチル-2,4-ジメチル-1,3-ヘキサジオール、1,10-デカンジオール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等の脂肪族ジオール；1,2-シクロヘキサジメタノール、1,3-シクロヘキサジメタノール、1,4-シクロヘキサジメタノール、2,2,4,4-テトラメチル-1,3-シクロブタンジオール等の脂環式ジオール；2,2-ビス(4'-ヒドロキシエトキシフェニル)プロパン、ビス(4'-ヒドロキシエトキシフェニル)スルホン等のビスフェノール系化合物のエチレンオキシド付加物、キシリレングリコール等の芳香族ジオールなどが挙げられる。これらのジオール成分は単独で又は2種以上を組み合わせで使用できる。

10

## 【0026】

上記変性芳香族ポリエステル系樹脂は、上記以外にも、p-オキシ安息香酸、p-オキシエトキシ安息香酸等のオキシカルボン酸；安息香酸、ベンゾイル安息香酸等のモノカルボン酸；トリメリット酸等の多価カルボン酸；ポリアルキレングリコールモノメチルエーテル等の1価アルコール；グリセリン、ペンタエリスリトール、トリメチロールプロパン等の多価アルコールなどの構成単位を含んでいてもよい。

20

## 【0027】

上記変性芳香族ポリエステル系樹脂としては、上記の中でも、ジカルボン酸成分としてテレフタル酸、ジオール成分としてエチレングリコール(EG)を用いたポリエチレンテレフタレート(PET)において、ジカルボン酸成分及び/又はジオール成分の一部を他のジカルボン酸成分及び/又はジオール成分に置き換えた変性PETが好ましく例示される。

## 【0028】

上記変性PETの変性成分として用いられるジカルボン酸成分(共重合成分)としては、例えば、シクロヘキサジカルボン酸、アジピン酸、イソフタル酸などが挙げられる。また、変性成分として用いられるジオール成分(共重合成分)としては、1,4-シクロヘキサジメタノール(CHDM)、ネオペンチルグリコール(NPG)等の $R^1R^2C(CH_2OH)_2$ の構造で表されるグリコール(以下、「2,2-ジアルキル-1,3-プロパンジオール」と称する場合がある)、ジエチレングリコールなどが挙げられる。中でも好ましくは、CHDM、2,2-ジアルキル-1,3-プロパンジオール(NPGを含む)である。なお、上記2,2-ジアルキル-1,3-プロパンジオールにおいて、 $R^1$ 及び $R^2$ はそれぞれアルキル基(好ましくは炭素数1~6のアルキル基)を表す。 $R^1$ と $R^2$ は、同一のアルキル基でもよいし異なるアルキル基であってもよい。

30

40

## 【0029】

上記変性PETとしては、具体的には、ジカルボン酸成分としてテレフタル酸を用い、ジオール成分としてEGを主成分、CHDMを共重合成分として用いた共重合ポリエステル(以下、CHDM共重合PET又はCHDM変性PETという)、ネオペンチルグリコール(NPG)を共重合成分として用いた共重合ポリエステル(以下、NPG共重合PET又はNPG変性PETという)等の2,2-ジアルキル-1,3-プロパンジオールを共重合成分として用いた共重合ポリエステル(以下、2,2-ジアルキル-1,3-プロパンジオール変性PETという)が好ましい。低温収縮性向上の観点で、さらにジエチレングリコールを共重合していてもよい。

## 【0030】

50

上記変性PETにおいて、変性に用いる共重合成分の共重合比率（全ジカルボン酸成分に対する共重合ジカルボン酸成分の比率、または、全ジオール酸成分に対する共重合ジオール酸成分の比率）は、変性PETの熱変形挙動を適正化し、層間剥離を低減させる観点から、15モル%以上（例えば、15～40モル%）が好ましい。中でも、例えば、CHDM共重合PETの場合、CHDMの共重合の割合は、ジオール成分中（即ち、テレフタル酸100モル%に対して）、20～40モル%（EGが60～80モル%）が好ましく、さらに好ましくは25～35モル%（EGが65～75モル%）である。また、NPG共重合PET等の2,2-ジアルキル-1,3-プロパンジオール変性PETの場合、2,2-ジアルキル-1,3-プロパンジオールの共重合体の割合は、ジオール成分中、15～40モル%（EGが60～85モル%）が好ましい。また、さらにEG成分の一部（好ましくは、10モル%以下、例えば1～10モル%）をジエチレングリコールに置き換えてもよい。

10

20

30

40

50

#### 【0031】

上記変性芳香族ポリエステル系樹脂のガラス転移温度（ $T_g$ ）は、60～80が好ましく、より好ましくは60～75である。変性芳香族ポリエステル系樹脂の $T_g$ が上記範囲にある場合には、C層を構成するポリプロピレン系樹脂と熱変形挙動（温度に対する収縮応力の変化）が近くなるため、収縮加工時にA層とC層の間に生じる収縮応力差が小さくなり、収縮加工の際の層間剥離が生じにくくなる。 $T_g$ が80を超えると、収縮加工の際に、A層が高温で急激に収縮し、比較的低温から緩やかに収縮するC層との間で収縮応力差が大きくなるため、層間剥離が生じやすくなる。上記 $T_g$ は、ポリエステルの種類や変性に用いる共重合成分（変性成分）の種類や共重合比率により制御できる。なお、上記 $T_g$ は、示差走査熱量測定（DSC）にて測定することができる。

#### 【0032】

上記変性芳香族ポリエステル系樹脂は、実質的に非晶性のポリエステル系樹脂であることが好ましい。ポリエステルを非晶性とすることにより、低温での押出が可能となり、A層の流動挙動と、B層、C層の流動挙動とを近づけることができるため、層の成型性が向上し、また、収縮加工時の層間剥離が生じにくくなる。芳香族ポリエステル系樹脂は、上述のように変性することによって、結晶化しにくくなるため、変性によって非晶性とすることができる。

#### 【0033】

上記変性芳香族ポリエステル系樹脂の、示差走査熱量測定（DSC）法（10 /分の昇温スピードで測定）により測定した結晶化度は、15%以下が好ましく、より好ましくは10%以下である。さらに、上記DSC法による融点（融解ピーク）がほとんど見られないもの（すなわち、結晶化度0%）が最も好ましい。上記、結晶化度は、DSC測定より得られる結晶融解熱の値から、X線法等により測定した結晶化度の明確なサンプルを標準として、算出することができる。なお、結晶融解熱は、例えば、セイコーインスツルメンツ社製DSC（示差走査熱量測定）装置を用い、試料量10mg、昇温速度10 /分で、窒素シールを行い、一度融点以上まで昇温し、常温まで降温した後、再度昇温したときの融解ピークの面積から求めることができる。結晶化度は、単一の樹脂から測定されることが好ましいが、混合状態で測定される場合には、混合される樹脂の融解ピークを差し引いて、対象となるポリエステル系樹脂の融解ピークを求めればよい。

#### 【0034】

上記変性芳香族ポリエステル系樹脂の重量平均分子量は、溶融挙動や収縮調整の観点から、15000～90000が好ましく、より好ましくは30000～80000である。さらに、2,2-ジアルキル-1,3-プロパンジオール変性PETの場合、30000～80000が好ましく、より好ましくは50000～70000である。

#### 【0035】

上記変性芳香族ポリエステル系樹脂のIV値（固有粘度）は、層間強度の観点から、0.70（dl/g）以上が好ましく、より好ましくは0.70～0.90（dl/g）、さらに好ましくは0.75～0.85（dl/g）である。

## 【0036】

上記の変性芳香族ポリエステル系樹脂としては、既存品を用いることも可能であり、例えば、Eastman Chemical社製「EMBRACE 21214」（以上、CHDM変性PET）、ベルポリエステルプロダクツ（株）製「ベルベット MGG200」（2,2-ジアルキル-1,3-プロパンジオール変性PET）、ベルポリエステルプロダクツ（株）製「E-02」（NPG変性PET）等が市場で入手できる。

## 【0037】

本発明のA層の総重量に対する変性芳香族ポリエステル系樹脂の含有量は、収縮適性（収縮率）や比重等の観点から、50～100重量%が好ましく、より好ましくは80～100重量%である。

10

## 【0038】

A層は、必要に応じてその他の添加剤、例えば、滑剤、充填剤、熱安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、難燃剤、着色剤、ピニング剤（アルカリ土類金属）等を含んでいてもよい。

## 【0039】

## [B層（中間層）]

本発明のシュリンクフィルムにおけるB層（中間層）は、エチレン-酢酸ビニル系樹脂を主成分として構成される。上記エチレン-酢酸ビニル系樹脂は、エチレンおよび酢酸ビニルを必須の単量体成分とする樹脂（共重合体）である。（即ち、エチレンに由来する繰り返し単位と酢酸ビニルに由来する繰り返し単位とを有する共重合体である。）なお、単量体成分としては、本発明の効果を妨げない範囲内であれば、上記エチレン、酢酸ビニル以外の、共重合成分を用いてもよい。上記共重合成分としては、例えば、塩化ビニルなどのビニル系モノマー、（メタ）アクリル酸、マレイン酸、フマル酸、クロトン酸、イタコン酸、シトラコン酸、5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸などの不飽和カルボン酸；無水マレイン酸、無水シトラコン酸、5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸無水物、テトラヒドロ無水フタル酸などの不飽和無水カルボン酸；（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸プロピル、（メタ）アクリル酸ブチル、（メタ）アクリル酸2-エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸2-ヒドロキシエチル、（メタ）アクリル酸3-ヒドロキシプロピル、（メタ）アクリル酸グリシジル、マレイン酸モノエチル、マレイン酸ジエチルなどの不飽和カルボン酸エステル；アクリルアミド、メタクリルアミド、マレイミドなどの不飽和アミド又はイミド；（メタ）アクリル酸ナトリウム、（メタ）アクリル酸亜鉛などの不飽和カルボン酸塩などが挙げられる。これらの共重合成分は1種又は2種以上を組み合わせて使用できる。

20

30

## 【0040】

B層の総重量に対する上記エチレン-酢酸ビニル系樹脂の含有量は、層間強度、層間剥離抑止の観点から、50重量%以上であり、好ましくは70～100重量%、より好ましくは80～100重量%、さらに好ましくは90～100重量%である。

## 【0041】

B層は、必要に応じて、低密度ポリエチレン（LDPE）、直鎖状低密度ポリエチレン（LLDPE）、超低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン（HDPE）等のポリエチレンや、エチレン-オレフィン共重合体などのエチレン系ポリオレフィン樹脂を含んでいてもよい。中でも好ましくは、直鎖状低密度ポリエチレン（LLDPE）である。B層の総重量に対する上記エチレン系ポリオレフィン樹脂の含有量は、特に限定されず、B層中の酢酸ビニル成分の含有量や物性を調整するために使用できる。

40

## 【0042】

B層は、必要に応じて、その他の樹脂や添加剤、例えば、滑剤、充填剤、熱安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、難燃剤、石油樹脂、高分子可塑剤、着色剤、ピニング剤（アルカリ土類金属）等を含んでいてもよい。

## 【0043】

50

また、本発明のシュリンクフィルムのB層は、本願発明の効果を損なわない範囲内で、回収原料を含んでいてもよい。その場合の回収原料の配合量（含有量）は、B層の総重量に対して1～30重量%程度である。なお、回収原料とは、製品化の前後やフィルムエッジなどの非製品部分、中間製品から製品フィルムを採取した際の残余部分や規格外品などのフィルム屑、ポリマー屑からなるリサイクル原料である。ただし、回収原料は本発明のシュリンクフィルムの製造より生じたもの（いわゆる自己回収品）に限る。

#### 【0044】

上記B層中の、酢酸ビニル成分の含有量は、20～30重量%であり、好ましくは25～30重量%である。酢酸ビニル成分の含有量が高いほど、ポリエステル系樹脂に対しては相互作用が増加して接着性が向上するが、高すぎる場合には押出時にゲル化し易くなる。酢酸ビニル成分の含有量が20%未満では、極性基が少なくなるのでA層との接着性が低下し、また粘着性も低下するので収縮加工時の層間剥離が生じ易くなる。一方、酢酸ビニル含有量が30%を超える場合には、芳香族ポリエステル系樹脂、ポリプロピレン系樹脂の溶融押出温度では、酢酸ビニルが分解して酸を発生しさらに分解を促進し架橋構造を生じてゲル化し易く、未溶融物が生じたり、メルトフローレート（MFR）が高くなりすぎて加工性が低下する。なお、上記酢酸ビニル成分は、エチレン-酢酸ビニル系樹脂の単量体成分として、（即ち、エチレン-酢酸ビニル系樹脂中の繰り返し単位として）、B層中に含有されるものであり、酢酸ビニル成分の含有量は「B層中のエチレン-酢酸ビニル系樹脂の含有量（重量%）」と「エチレン-酢酸ビニル系樹脂中の酢酸ビニル成分の含有量（重量%）」の積により求められる。より具体的には、以下の式で求められる。

酢酸ビニル成分の含有量（重量%）＝[B層中のエチレン-酢酸ビニル系樹脂の含有量（重量%）]×[エチレン-酢酸ビニル系樹脂中の酢酸ビニル成分の含有量（重量%）]×1/100

#### 【0045】

上記B層中の、エチレン成分の含有量は、特に限定されないが、70～80重量%が好ましく、より好ましくは70～75重量%である。エチレン成分の含有量が80%を超える場合には、ポリエステル系樹脂との接着が悪くなるおそれがある。一方、エチレン成分の含有量が70%未満では、脆く、酢酸ビニル成分が分解、架橋しやすくなる。

#### 【0046】

なお、B層中の酢酸ビニル成分の含有量を上記範囲に制御する方法としては、特に限定されないが、例えば、（i）酢酸ビニル成分の含有量が20～30重量%であるエチレン-酢酸ビニル系樹脂のみからB層を形成する方法、（ii）酢酸ビニル成分の含有量が異なる2種以上のエチレン-酢酸ビニル系樹脂を混合してB層中の酢酸ビニル含有量を調整する方法、（iii）エチレン-酢酸ビニル系樹脂とエチレン系オレフィン樹脂（ポリエチレンなど）を混合してB層中の酢酸ビニル含有量を調整する方法などが挙げられる。中でも、押出成形性の観点から、特に好ましくは上記（i）の方法である。

#### 【0047】

上記B層（B層を構成する樹脂組成物）の、動的粘弾性測定により求められる損失正接（ $\tan \delta$ ）の温度依存性（温度- $\tan \delta$ の曲線。以下、「動的粘弾性曲線」と称する）がある）は、70～90の温度範囲で $\tan \delta$ が1未満から1以上となることが好ましい。なお、以下、常温（30）～120の測定温度域で $\tan \delta$ が1未満から1以上となる温度を「 $T(\tan \delta = 1)$ 」と称する。 $T(\tan \delta = 1)$ は、70～90であることが好ましく、より好ましくは75～85である。上記 $T(\tan \delta = 1)$ は、B層が収縮に十分追従可能な程度に軟化する温度の指標である。本発明のシュリンクフィルムおよびシュリンクラベルは、特に限定されないが、フィルム温度が70～90程度となるような温度でシュリンク加工が施されることが望ましい。70未満で収縮するフィルムの場合には、自然収縮が大きくなったり、加温下で用いる場合にブロッキングが生じるおそれがあり、一方、90を超える温度でシュリンク加工する場合には、プラスチック製の容器の変形や内容物の劣化が生じるおそれがあるためである。 $T(\tan \delta = 1)$ が、上記範囲にある場合には、フィルム温度が70～90程度となるような収縮

10

20

30

40

50

加工温度においてB層は適度に流動性を有しているため、A層やC層の収縮に対して良好な追従性を示し、有効な粘着性（層間密着性）を示す。T (  $\tan^{-1}$  ) が 90 を超える場合には、収縮加工温度においてB層が未だ十分に流動性を有しないため、A層やC層の変形に対する追従性が悪く、層間剥離が生じやすくなる場合がある。一方、T (  $\tan^{-1}$  ) が 70 未満の場合には、収縮加工温度でB層の流動性が高くなりすぎて、層の形態を維持できない場合がある。T (  $\tan^{-1}$  ) は、B層中の酢酸ビニル成分の含有量を 20 ~ 30 重量% とすることにより上記範囲に制御しやすくなる。

【0048】

上記 T (  $\tan^{-1}$  ) は、動的粘弾性測定により求められる。具体的には、動的粘弾性測定により、 $\tan^{-1}$  の温度依存性（動的粘弾性曲線）を求め、動的粘弾性曲線において、 $\tan^{-1}$  が 1 未満から 1 以上となる温度（ $\tan^{-1} = 1$  となる温度）を T (  $\tan^{-1}$  ) とする。上記動的粘弾性測定は、周波数：1 Hz、昇温速度：2 / 分、測定温度：常温（30）~ 120 の条件で行う。評価装置は、例えば、Seiko Instruments Inc. 製「EXSTAR 6000 DMS 6100」を用いることができる。

10

【0049】

本発明のエチレン - 酢酸ビニル共重合体のメルトフローレート（MFR）（温度 190、荷重 2.16 kg）（JIS K 6730（1981）に準拠して測定する）は、加工適性の観点から、1 ~ 10 g / 10 分が好ましく、より好ましくは 1 ~ 5 g / 10 分である。

20

【0050】

本発明のB層（B層を構成する樹脂組成物）のメルトフローレート（MFR）（温度 190、荷重 2.16 kg）（JIS K 6730（1981）に準拠して測定する）は、加工適性の観点から、1 ~ 10 g / 10 分が好ましく、より好ましくは 1 ~ 5 g / 10 分である。

【0051】

[C層（ポリプロピレン系樹脂層）]

本発明のシュリンクフィルムにおけるC層は、ポリプロピレン系樹脂を主成分として構成される。上記ポリプロピレン系樹脂としては、プロピレンを構成モノマーに含む重合体であればよく、プロピレンの単独重合体であってもよいし、 $\alpha$ -オレフィン等の共重合成分を含む共重合体（プロピレン -  $\alpha$ -オレフィン共重合体）であってもよい。特に好ましくは、メタロセン触媒により重合して得られたポリプロピレン（メタロセン触媒系ポリプロピレン）、プロピレン -  $\alpha$ -オレフィンランダム共重合体である。また、これらのポリプロピレン系樹脂は単独で又は 2 種以上混合して使用できる。

30

【0052】

上記プロピレン -  $\alpha$ -オレフィン共重合体の共重合成分として用いられる  $\alpha$ -オレフィンは、エチレンや、1 - ブテン、1 - ペンテン、4 - メチル - 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 - デセンなどの炭素数 4 ~ 20 程度の  $\alpha$ -オレフィンが挙げられる。これらの共重合成分は単独で又は 2 種以上混合して使用できる。上記の中でも、エチレンを共重合成分とするエチレン - プロピレンランダム共重合体が特に好ましい。このエチレン - プロピレンランダム共重合体において、エチレンとプロピレンの比率は、例えば、前者 / 後者（重量比）= 2 / 98 ~ 5 / 95（好ましくは 3 / 97 ~ 4.5 / 95.5）程度の範囲から選択することができる。

40

【0053】

さらに、上記エチレン - プロピレンランダム共重合体としては、60 ~ 80 程度の低温収縮性及び熱収縮時の容器へのフィット性を向上しうる点で、メタロセン触媒を用いて共重合して得られる共重合体が好ましい。また、低温収縮性やフィルムの腰の強度の観点から、アイソタクチックインデックスが 90 % 以上のものが好適である。上記メタロセン触媒としては、公知乃至慣用のオレフィン重合用メタロセン触媒を用いることができる。共重合方法としては、特に制限されず、スラリー法、溶液重合法、気相法などの公知の重

50

合方法を採用することができる。

【0054】

上記ポリプロピレン系樹脂としては、日本ポリプロ(株)製「ウィンテック WF X 6」(メタロセン触媒系ポリプロピレン)、三菱化学(株)製「ゼラス #7000、#5000」(プロピレン-オレフィン共重合体)、日本ポリエチレン(株)製「カーネル」などが市販品として入手可能である。

【0055】

上記ポリプロピレン系樹脂の重量平均分子量は、溶融挙動を好ましい範囲に制御する観点から、10万~50万が好ましく、より好ましくは20万~40万である。

【0056】

上記ポリプロピレン系樹脂の、融点は100~150が好ましく、より好ましくは120~140である。また、メルトフローレート(MFR)(温度230、荷重2.16kg)は、溶融挙動制御の観点から、0.1~10g/10分が好ましく、より好ましくは1~5g/10分である。融点やMFRが上記範囲を外れる場合には、A層樹脂との製造条件の違いが大きくなり、共押出によるシート化やその後の延伸が困難となり、フィルム破れなどの生産性低下や、配向が十分に進まず収縮性の低下を招く場合がある。

【0057】

本発明のC層の総重量に対する上記ポリプロピレン系樹脂の含有量は、40重量%以上であり、好ましくは50~100重量%、より好ましくは55~95重量%である。C層中のポリオレフィン系樹脂の含有量が40重量%未満では、低比重とならない場合や収縮特性が低下する場合がある。

【0058】

C層は、フィルム切れを防止し、加工性を向上する目的で、ポリエチレンを含んでいてもよい。上記ポリエチレンとしては、特に制限されず、公知乃至慣用のポリエチレンを用いることが可能で、例えば、低密度ポリエチレン(LDPE)、直鎖状低密度ポリエチレン(LLDPE)、超低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン(HDPE)などが挙げられる。中でも、密度が0.930(g/cm<sup>3</sup>)未満の低密度ポリエチレン(直鎖状低密度ポリエチレン、超低密度ポリエチレンを含む)が好ましく、特に好ましくは直鎖状低密度ポリエチレンである。さらに、メタロセン触媒を用いて重合した直鎖状低密度ポリエチレン(メタロセン系LLDPE)が最も好ましい。上記ポリエチレンとしては、市販品を用いることも可能であり、例えば、宇部丸善ポリエチレン(株)製LLDPE「2040FC」、日本ポリエチレン(株)製「カーネル KF380」、「カーネル KF260T」、「カーネル KS340T」や(株)プライムポリマー製「エポリユー SP2040」などが市場で入手可能である。

【0059】

ポリエチレンの含有量は、C層の総重量に対して、1~10重量%が好ましく、より好ましくは1~5重量%である。

【0060】

C層は、高収縮性のために、高分子可塑剤を含んでいてもよい。高分子可塑剤としては、例えば、ロジン系樹脂(ロジン、重合ロジン、水添ロジン及びそれらの誘導体、樹脂酸ダイマーなど)、テルペン系樹脂(テルペン樹脂、芳香族変性テルペン樹脂、水添テルペン樹脂、テルペン-フェノール樹脂など)、石油樹脂(脂肪族系、芳香族系、脂環族系)などが挙げられる。中でも、石油樹脂が好ましい。高分子可塑剤は単独で又は2種以上を組み合わせて使用できる。高分子可塑剤を添加する場合の添加量は、C層の総重量に対して、5~30重量%が好ましく、より好ましくは10~25重量%である。添加量が30重量%を超えると、シュリンクフィルムが脆くなる場合がある。また、5重量%未満では添加の効果が小さい場合がある。上記高分子可塑剤としては、荒川化学工業(株)製「アルコン」、ヤスハラケミカル(株)「クリアロン」、出光興産(株)「アイマープ」などが市販品として入手可能である。

【0061】

また、本発明のシュリンクフィルムのC層は、本願発明の効果を損なわない範囲内で、回収原料を含んでいてもよい。その場合の回収原料の配合量は、C層の総重量に対して1～75重量%程度（好ましくは1重量%以上、50重量%未満）である。なお、回収原料とは、製品化の前後やフィルムエッジなどの非製品部分、中間製品から製品フィルムを採取した際の残余部分や規格外品などのフィルム屑、ポリマー屑からなるリサイクル原料である。ただし、回収原料は本発明のシュリンクフィルムの製造より生じたもの（いわゆる自己回収品）に限る。

#### 【0062】

C層は変性芳香族ポリエステル系樹脂を含んでいてもよい。特に、上記のように回収原料を含む場合にはA層成分の変性芳香族ポリエステル系樹脂が含まれる。回収原料の含有量が多くなるほど、即ち変性芳香族ポリエステル系樹脂の含有量が多くなるほど、コスト的に有利となる傾向にある。しかしながら、変性芳香族ポリエステル系樹脂の含有量が20重量%以上となると、シュリンクフィルムの裏面に印刷を施した際の色目のくすみが生じ、その結果として印刷が不鮮明となる問題が生ずることがわかった。本発明者らは、かかる場合に、B層にも変性芳香族ポリエステル系樹脂を特定量含有させることにより、色目変化の解消が可能となることを見出した。

10

#### 【0063】

具体的には、C層中の変性芳香族ポリエステル系樹脂の含有量が、20～40重量%（さらに好ましくは20～30重量%）であるときに、B層中に変性芳香族ポリエステル系樹脂を5～15重量%（さらに好ましくは6～10重量%）含有させることが好ましい。C層中の変性芳香族ポリエステル系樹脂の含有量が20重量%未満では色目の悪化という問題がおこらず、40重量%を超えると、白濁の問題が起こる場合がある。B層中の変性芳香族ポリエステル系樹脂の含有量が5重量%未満であると色目改善効果が無く、15重量%を超えると白濁するという問題が起こる場合がある。上記B層中の変性芳香族ポリエステル系樹脂は、中でも、A層に用いられている変性芳香族ポリエステル系樹脂と同一であることが好ましい。なお、変性芳香族ポリエステル系樹脂は、一般的には回収原料として含まれるものであることが好ましい。

20

#### 【0064】

また、C層中の変性芳香族ポリエステル系樹脂の含有量が、20～40重量%（さらに好ましくは20～30重量%）であるときに、B層中にポリプロピレン系樹脂を1～8重量%（さらに好ましくは3～6重量%）含有させることにより、色目変化の解消が可能となる。B層中のポリプロピレン系樹脂の含有量が1重量%未満であると色目改善効果が無く、8重量%を超えると白濁するという問題が起こる場合がある。上記ポリプロピレン系樹脂は、中でも、C層に用いられているポリプロピレン系樹脂と同一であることが好ましい。なお、ポリプロピレン系樹脂は、一般的には回収原料として含まれるものであることが好ましい。

30

#### 【0065】

なお、上記B層中には、変性芳香族ポリエステル系樹脂とポリプロピレン系樹脂が併用されていることが好ましく、その場合には、変性芳香族ポリエステル系樹脂は5～15重量%、ポリプロピレン系樹脂は1～8重量%の範囲で使用できる。

40

#### 【0066】

なお、C層に、ポリプロピレン系樹脂に加えてポリエチレンが含まれている場合には、B層にもC層と同一のポリプロピレン系樹脂及びポリエチレンが添加されることが好ましい。さらに好ましくは、C層に含まれるポリプロピレン系樹脂とポリエチレンの混合比率と同比率のポリプロピレン系樹脂とポリエチレンの混合樹脂が添加されることが好ましい。

#### 【0067】

また、C層に、ポリプロピレン系樹脂に加えてポリエチレン及び粘着付与樹脂が含まれている場合には、B層にもC層と同一のポリプロピレン系樹脂、ポリエチレン及び高分子可塑剤が添加されることが好ましい。さらに好ましくは、C層に含まれるポリプロピレン

50

系樹脂、ポリエチレン及び高分子可塑剤の混合比率と同比率のポリプロピレン系樹脂、ポリエチレン及び高分子可塑剤の混合樹脂が添加されることが好ましい。

【0068】

上記色目のくすみは、シュリンクフィルムの400～500nmの反射率が高くなることに起因し、層間の乱れ（界面の乱れ）が原因で起こると考えられる。かかる場合には、B層中に変性芳香族ポリエステル系樹脂又はポリプロピレン系樹脂を含有させると、層間均一性（界面均一性）が増すことにより、色目のくすみが解消できると考えられる。

【0069】

なお、上記色目のくすみを解消させる効果は、A層/B層/C層/B層/A層の3種5層の積層構成やA層/B層/C層の3種3層の積層構成などの何れの積層構成の場合においても得られる。

【0070】

[シュリンクフィルム]

本発明のシュリンクフィルムは、前述のとおり、A層/B層/C層の順に、A～C層が他の層を介さずに積層された3種3層の積層構成を含んだ積層構成であり、例えば、A/B/C/B/Aの3種5層積層構成が好ましい。

【0071】

上記積層構成（A/B/C/B/Aの3種5層積層構成など）は共押出により形成される。上記共押出の一般的な方法は、それぞれ所定の温度に設定した複数の押出機に樹脂組成物A～Cをそれぞれ投入し、Tダイ、サーキュラーダイなどから共押出する方法である。この際、マニホールドやフィードブロックを用いて、所定の積層構成とすることが好ましい。また必要に応じて、ギアポンプを用いて供給量を調節してもよく、さらにフィルターを用いて、異物を除去するとフィルム破れが低減できるため好ましい。なお、押出温度は、用いる樹脂組成物A～Cの種類によっても異なり、特に限定されないが、各樹脂組成物の成型温度領域が近接していることが好ましい。即ち、各層の押出温度は近接していることが好ましい。具体的には、樹脂組成物A（A層）の押出温度は200～240が好ましく、樹脂組成物B（B層）の押出温度は180～220、樹脂組成物C（C層）の押出温度は190～220が好ましい。また、各樹脂組成物の合流部やダイの温度は200～220とすることが好ましい。上記共押出したポリマーを、冷却ドラムなどを用いて急冷することにより、未延伸積層フィルム（シート）を得ることができる。

【0072】

本発明のシュリンクフィルムは、収縮特性の観点から、1軸又は2軸に配向したフィルムであり、フィルム中のA層、B層、C層の全ての層が配向していることが好ましい。無配向の場合には、不具合なく良好な収縮性を得ることができない。配向は1軸配向、2軸配向など特に限定されないが、フィルム幅方向（ラベルを筒状にした場合に周方向となる方向）に強く配向した、実質的に幅方向の1軸配向が好ましい。また、フィルムの長手方向（幅方向と直交する方向）に強く配向した実質的に長手方向の1軸配向フィルムであってもよい。

【0073】

上記1軸配向、2軸配向などの配向フィルムは、未延伸積層フィルム（シート）を延伸することにより作製できる。延伸としては、所望の配向に応じて選択でき、長手方向（縦方向；MD方向）および幅方向（横方向；TD方向）の2軸延伸でもよいし、長手、または、幅方向の1軸延伸でもよい。また、延伸方式は、ロール方式、テンター方式、チューブ方式の何れの方式を用いてもよい。延伸条件としては、用いる樹脂組成物A～Cの種類によっても異なり、特に限定されないが、一般的には70～110（好ましくは、80～95）の範囲で、少なくとも長手方向、幅方向のいずれか一方に2～8倍程度の倍率で行うことが好ましい。例えば、長手方向に1～1.5倍（好ましくは1～1.3倍）程度に延伸した後、幅方向に2～6倍（好ましくは3～5.5倍、さらに好ましくは4～5倍）程度延伸することが好ましい。

【0074】

10

20

30

40

50

本発明のシュリンクフィルムにおいて、A層（1層）の厚みは、特に限定されないが、3～15 $\mu\text{m}$ が好ましく、より好ましくは5～10 $\mu\text{m}$ である。A層厚みが15 $\mu\text{m}$ を超えると、A層の収縮応力が高くなりすぎて収縮加工時の層間剥離を抑制できなくなる場合や収縮が急激に起こり仕上がり性が低下する場合がある。一方、3 $\mu\text{m}$ 未満では、収縮が不足する場合やシュリンクフィルムの腰の強さが低下する場合がある。

【0075】

本発明のシュリンクフィルムにおいて、B層（1層）の厚みは、特に限定されないが、0.5～10 $\mu\text{m}$ が好ましく、より好ましくは1～8 $\mu\text{m}$ である。B層厚みが10 $\mu\text{m}$ を超えるとフィルムの腰が低下する場合があり、0.5 $\mu\text{m}$ 未満では接着力の低下が起こる場合がある。

10

【0076】

本発明のシュリンクフィルムにおいて、C層（1層）の厚みは、特に限定されないが、10～70 $\mu\text{m}$ が好ましく、より好ましくは15～50 $\mu\text{m}$ である。C層厚みが70 $\mu\text{m}$ を超えると収縮率が低下する場合があり、10 $\mu\text{m}$ 未満ではA層との間の収縮応力差が大きくなりすぎて収縮加工時の層間剥離を抑制できなくなる場合や収縮が急激に起こり仕上がり性が低下する場合がある。

【0077】

本発明のシュリンクフィルムにおいて、C層厚み（100%）に対する、A層厚み（全A層の合計）の割合は40～150%が好ましく、より好ましくは60～100%である。C層厚みに対してA層厚みが薄すぎると、シュリンクフィルムの収縮が不足（収縮率が低下）する場合やシュリンクフィルムの腰の強さが低下して加工性が低下する場合がある。一方、C層厚みに対してA層厚みが厚すぎると、A層の収縮応力が増大し、A層とC層間の収縮応力差が大きくなりすぎて、本発明のB層を有する場合であっても層間剥離を抑制できない場合がある。なお、本発明はB層を有するため、C層厚みに対するA層厚みを比較的厚くした場合であっても層間剥離を抑制し、収縮性、腰の強さと層間強度を両立しうするため好ましい。

20

【0078】

本発明のシュリンクフィルムにおいて、C層厚み（100%）に対する、B層厚み（全B層の合計）の割合は10～100%が好ましく、より好ましくは20～50%である。C層厚みに対してB層厚みが薄すぎると、層間強度が低下する場合がある。一方、C層厚みに対してB層厚みが厚すぎると、フィルムやラベルの腰が低下する場合がある。

30

【0079】

本発明のシュリンクフィルムの総厚みは、特に限定されないが、20～100 $\mu\text{m}$ が好ましく、より好ましくは20～80 $\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは20～50 $\mu\text{m}$ である。

【0080】

本発明のシュリンクフィルムにおいて、A層は、芳香族ポリエステル系樹脂を主成分とし高収縮性であるため、シュリンクフィルムの収縮性（高収縮率、高収縮応力）が向上し、容器に対する装着性、仕上がり性が良好となる。また、A層が高剛性であるため、フィルムの腰の強さが向上し、例えば、筒状シュリンクラベルを容器に装着する際の装着性が良好であり、「挫屈」などのトラブルが生じにくい。また、A層を表面層として用いる場合にはフィルム表面の印刷適性、耐摩耗性、耐薬品性が向上する。C層は、ポリプロピレン系樹脂を主成分とするため、シュリンクラベルが低比重となり、加えて、ラベルの急激な収縮を抑え収縮挙動を緩やかにすることができ収縮加工時の取扱い性が向上する。本発明のシュリンクフィルムは、上記A層およびC層を積層していることにより、収縮性と加工性に優れ、さらに低比重、腰の強さ、印刷適性などの特性を両立することが可能となる。

40

【0081】

しかしながら、A層の芳香族ポリエステル系樹脂とC層のポリプロピレン系樹脂では、熱収縮挙動、熱収縮応力が大きく異なる（ポリエステル樹脂の収縮応力が大きい）。このため、熱収縮（シュリンク）加工を施した場合には、A層とC層との収縮挙動に違いが生

50

じ、これに起因して両層間に層間剥離が生じやすくなる。上記現象は、シュリンクフィルムを筒状シュリンクラベルとして使用する際のセンターシール部分で特に顕著に生じる。これはセンターシール部分では、一方の表面側がセンターシールにより固定されていることにより、固定されていない表面側の樹脂層の収縮の影響が大きくなるためと考えられる。A層とC層の間に接着層を設けることにより、これらの層の層間強度を向上させる手法は一般的に知られているものの、シュリンク加工後のセンターシール部分での層間剥離を十分に防止できるものは得られていなかった。

#### 【0082】

これに対して、本発明においては、中間層（B層）の主成分としてエチレン-酢酸ビニル系樹脂を用い、B層中の酢酸ビニル成分の含有量を特定範囲に限定していることが特徴である。エチレン-酢酸ビニル系樹脂は、芳香族ポリエステル系樹脂とポリプロピレン系樹脂の共押出の際の200以上の温度条件下でも熱安定性（酸化、分子量低下、架橋、ゲル化、着色、異臭などの抑止）が比較的良好である。また、押出加工適性が良く、極性を有しつつ、良好な粘弾性挙動を示す。さらに、B層中の酢酸ビニル成分の含有量を特定の範囲にすることで、特に、芳香族ポリエステル系樹脂（特にPET系樹脂）及びポリプロピレン系樹脂に対して共に接着力を発揮し、且つ、両樹脂の押出温度で良好な押出加工性を発揮するため、本発明のA層とC層とを積層する系において、押出加工適性と層間強度、収縮加工時の層間剥離抑止性を両立させている。

10

#### 【0083】

上記酢酸ビニル成分の含有量に加えて、さらに、B層の $T(\tan \delta)$ を前述の範囲とすることにより、B層とA、C層の接着性の向上に加えて、70~90（フィルム温度）程度の収縮加工温度においてB層は適度に流動性を有しており、A層やC層の収縮に対して良好な追従性を示すため、収縮加工時の層間剥離を一層抑制することができる。B層の追従性が低い場合には、収縮加工時のA層とB層の収縮変形量の違い等により、特にセンターシール部分で層間剥離が生じる場合がある。

20

#### 【0084】

さらに、本発明においては、A層の芳香族ポリエステル系樹脂として、構成成分の一部を変性した変性芳香族ポリエステル系樹脂を用いているため、ポリエステル樹脂が実質的に非晶性となって、押出加工時の層形成が良好なため、B層との接着性が向上する。また、上記変性芳香族ポリエステル系樹脂の中でも、熱収縮変形の開始温度が比較的低温である特定 $T_g$ のものを使用することによって、熱収縮挙動がポリプロピレン系樹脂と近づくため、より層間剥離を生じにくくなり好ましい。

30

#### 【0085】

[シュリンクラベル（筒状シュリンクラベル）]

本発明のシュリンクフィルムを基材として、その少なくとも一方の面側に印刷層を設けることにより、シュリンクラベルとして好ましく用いることができる。また、上記シュリンクラベルとしては、印刷層の他にも、保護層、アンカーコート層、プライマーコート層、接着剤層（感圧性、感熱性など）などの樹脂層、コーティング層を設けてもよく、さらに、不織布、紙等の層を設けてもよい。本発明のシュリンクラベルの具体的構成としては、例えば、印刷層/A/B/C/B/A、印刷層/A/B/C/B/A/印刷層などの層構成が好ましく例示される。なお、本発明のシュリンクフィルムは、印刷層を設けない場合にも、それ自体でシュリンクラベル用途として用いることも可能である。

40

#### 【0086】

本発明のシュリンクラベルは、少なくとも一方の表面に印刷層（例えば、商品名やイラスト、取り扱い注意事項等を表示した層）を有する。上記印刷層は、印刷インキを塗布することにより形成する。塗布の方法は、生産性、加工性などの観点から、フィルム製膜後に公知慣用の印刷手法を用いて塗布を行うオフラインコートによって設けることが好ましい。印刷手法としては、慣用の方法を用いることができるが、グラビア印刷またはフレキソ印刷が最も好ましい。印刷層の形成に用いられる印刷インキは、例えば顔料、バインダー樹脂、溶剤、その他の添加剤等からなる。上記バインダー樹脂としては、特に限定され

50

ないが、例えば、アクリル系、ウレタン系、ポリアミド系、塩化ビニル - 酢酸ビニル共重合系、セルロース系、ニトロセルロース系などの樹脂を単独あるいは併用して使用できる。上記顔料としては、酸化チタン（二酸化チタン）等の白顔料、銅フタロシアニンプルー等の藍顔料、カーボンブラック、アルミフレーク、雲母（マイカ）、その他着色顔料等が用途に合わせて選択、使用できる。また、顔料として、その他にも、光沢調製などの目的で、アルミナ、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、シリカ、アクリルビーズ等の体質顔料も使用できる。上記溶剤としては、例えば、トルエン、キシレン、メチルエチルケトン、酢酸エチル、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコールなどの有機溶媒や水など通常用いられるものを使用できる。

#### 【 0 0 8 7 】

上記印刷層は、特に限定されないが、可視光、紫外線、電子線などの活性エネルギー線硬化性の樹脂層であってもよい。過剰の熱によるフィルムの変形を防ぐ場合などに有効である。例えば、紫外線による硬化の場合、紫外線（UV）ランプ、紫外線LEDや紫外線レーザーなどを用い、波長300～460nmの紫外線（又は近紫外線）で、照射強度150～1000mJ/cm<sup>2</sup>、照射時間0.1～3秒程度の条件で行うことができる。活性エネルギー線硬化性の印刷層である場合には、印刷インキには、上記の他に、光ラジカル重合開始剤及び光カチオン重合開始剤などの光重合開始剤を添加することが好ましい。光ラジカル重合開始剤としては、例えば、ベンゾフェノン系、チオキサントン系、アセトフェノン系、アシルフォスフィン系重合開始剤等が挙げられ、光カチオン重合開始剤としては、例えば、ジアゾニウム塩、ジアリールヨードニウム塩、トリアリールスルホニウム塩、シラノール/アルミニウム錯体、スルホン酸エステル、イミドスルホネートなどが挙げられる。これら光重合開始剤の含有量は、特に限定されないが、印刷インキ全体に対して、0.5～7重量%が好ましく、より好ましくは1～5重量%である。さらに、印刷インキには、生産効率を高める観点から、必要に応じて、増感剤を添加してもよい。その場合の増感剤は、例えば、脂肪族、芳香族アミン、ペペリジンなど窒素を環に含むアミンなどのアミン系増感剤；アリル系、o-トリルチオ尿素などの尿素系増感剤；ナトリウムジエチルジチオホスフェートなどのイオウ化合物系増感剤；アントラセン系増感剤；N,N-ジ置換-p-アミノベンゾニトリル系化合物などのニトリル系増感剤；トリ-n-ブチルホスフィンなどのリン化合物系増感剤；N-ニトロソヒドロキシルアミン誘導体、オキサゾリジン化合物などの窒素化合物系増感剤；四塩化炭素などの塩素化合物系増感剤などが挙げられる。増感剤の含有量としては、特に限定されないが、印刷インキ全体に対して、0.1～5重量%が好ましく、特に好ましくは0.3～3重量%である。

#### 【 0 0 8 8 】

上記印刷層の厚みは、特に限定されないが、例えば0.1～10μm程度である。厚みが0.1μm未満である場合には、印刷層を均一に設けることが困難である場合があり、部分的な「かすれ」が起こったりして、装飾性が損なわれたり、デザイン通りの印刷が困難となる場合がある。また、厚みが10μmを超える場合には、印刷インキを多量に消費するため、コストが高くなったり、均一に塗布することが困難となったり、印刷層がもろくなって、剥離しやすくなったりする。また、印刷層の剛性が高くなり、シュリンク加工時にフィルムの収縮に追従しにくくなる場合がある。

#### 【 0 0 8 9 】

本発明のシュリンクラベルは、例えば、ラベル両端を溶剤や接着剤でシールし筒状にして容器に装着されるタイプの筒状ラベルや、ラベルの一端を容器に貼り付け、ラベルを巻き回した後、他端を一端に重ね合わせて筒状にする巻き付け方式のラベルとして用いることができる。本発明は、筒状ラベルを容器に装着する際のセンターシール部分での層間剥離（装着デラミ）の抑制に最も効果的である観点から、上記の中でも、筒状シュリンクラベルに特に好ましく用いられる。

#### 【 0 0 9 0 】

##### [シュリンクフィルムの物性]

本発明のシュリンクフィルムの収縮加工前における層間強度は、積層フィルムとしての

10

20

30

40

50

物性維持の観点から、 $0.7$  ( $N/15\text{ mm}$ ) 以上が好ましく、より好ましくは  $1.5$  ( $N/15\text{ mm}$ ) 以上である。層間強度が  $0.7$  ( $N/15\text{ mm}$ ) 未満の場合には、印刷や製袋等の加工工程時に、フィルム層同士がはがれて、生産性を低下させたり、品質上の問題となる場合がある。なお、上記層間強度は、T型剥離試験 (JIS K 6854-3 に準拠、引張速度： $200\text{ mm/分}$ ) における、シュリンクフィルム中で最も層間強度の低い層間の強度をいう。

#### 【0091】

本発明のシュリンクフィルム (収縮加工前) の  $90 \sim 10$  秒 (温水処理) における主配向方向 (主に延伸処理を施した方向) の熱収縮率は、 $35\%$  以上が好ましく、より好ましくは  $35 \sim 80\%$ 、さらに好ましくは  $40 \sim 80\%$  である。熱収縮率が上記範囲未満の場合には、ラベルを容器に熱で密着させる工程において、収縮が十分でないため、容器の形に追従困難となり、特に複雑な形状の容器に対して仕上がりが悪くなる場合がある。

10

#### 【0092】

なお、主に1軸延伸されたフィルムの場合には、本発明のシュリンクフィルム (収縮加工前) の  $90 \sim 10$  秒 (温水処理) における上記主配向方向と直交する方向 (低延伸方向又は延伸しない方向) の熱収縮率は、 $-5 \sim 10\%$  が好ましい。

#### 【0093】

本発明のシュリンクフィルムの透明度 (透明性) (ヘイズ値：JIS K 7105、厚み  $40\text{ }\mu\text{m}$  換算) (単位： $\%$ ) は、 $15$  未満が好ましく、より好ましくは  $5.0$  未満、さらに好ましくは  $2.0$  未満である。ヘイズ値が  $15$  以上の場合には、シュリンクフィルムの内側 (ラベルを容器に装着した時に容器側になる面側) に印刷を施し、フィルムを通して印刷を見せるシュリンクラベルの場合、製品とした際に、印刷が曇り、装飾性が低下することがある。ただし、ヘイズが  $15$  以上の場合であっても、フィルムを通して印刷を見せる上記用途以外の用途においては十分に使用可能である。

20

#### 【0094】

##### [筒状シュリンクラベルの加工]

本発明のシュリンクフィルムを用いた筒状シュリンクラベルの製造方法は、特に限定されないが、例えば下記の通りである。本発明のシュリンクラベルは、長尺状の幅方向に延伸されたシュリンクフィルムに印刷した後、所定の幅にスリットして、ロール状に巻回し、ラベルが長尺方向に複数個連なったロール状物とされた後、加工に用いられる。これらロール状物のひとつを繰り出しながら、フィルムの主延伸方向 (例えば幅方向) が円周方向となるように円筒状に成形する。具体的には、長尺状のシュリンクラベルを筒状に形成し、ラベルの一方の側縁部に、長手方向に帯状に約  $2 \sim 4\text{ mm}$  幅で、1, 3-ジオキソラン、テトラヒドロフラン (THF) などの溶剤や接着剤 (以下溶剤等) を内面に塗布し、筒状に丸めて、該溶剤等塗布部を、他方の側縁部から  $5 \sim 10\text{ mm}$  の位置に重ね合わせて、他方の側縁部外面に接着 (センターシール) し、長尺筒状のラベル連続体 (長尺筒状シュリンクラベル) を得る。なお、ラベル切除用のミシン目を設ける場合は、所定の長さ及びピッチのミシン目を長手方向に形成する。ミシン目は慣用の方法 (例えば、周囲に切断部と非切断部とが繰り返し形成された円板状の刃物押し当てる方法やレーザーを用いる方法等) により施すことができる。ミシン目を施す工程段階は、印刷工程の後や、筒状加工工程の前後など、適宜選択することができる。

30

40

#### 【0095】

上記筒状シュリンクラベルのセンターシール強度は、 $2\text{ N/15 mm}$  以上が好ましい。シール強度が  $2\text{ N/15 mm}$  未満の場合には、加工工程や製品化した後に、シール部分のはがれて、生産性を低下させたり、ラベル脱落の原因となる場合がある。

#### 【0096】

本発明のシュリンクラベルは、容器に装着し、ラベル付き容器として用いられる。このような容器には、例えば、PETボトルなどのソフトドリンク用ボトル、宅配用牛乳瓶、調味料などの食品用容器、アルコール飲料用ボトル、医薬品容器、洗剤、スプレーなどの化学製品の容器、カップ麺容器などが含まれる。容器の形状としても、円筒状、角形のボ

50

トルや、カップタイプなど様々な形状が含まれる。また、容器の材質としても、PETなどのプラスチック製、ガラス製、金属製などが含まれる。

【0097】

上記ラベル付き容器は、長尺筒状シュリンクラベルを切断後、所定の容器に装着し、加熱処理によって、ラベルを収縮、容器に追従密着させることによって作製できる。具体的には、ロール状にされた上記長尺筒状シュリンクラベルを、自動ラベル装着装置（シュリンクラベラー）に供給し、必要な長さに切断し、筒状シュリンクラベルとした後、該筒状シュリンクラベルを内容物を充填した容器に外嵌し、所定温度の熱風トンネルやスチームトンネルを通過させたり、赤外線等の輻射熱で加熱して熱収縮（シュリンク）させ、容器に密着させて、ラベル付き容器を得る。上記加熱処理（シュリンク加工）は、シュリンクフィルムが70～90となる温度範囲で実施することが好ましい。フィルム温度が70未満では、収縮が不十分となり仕上がりが低下する場合がある。また、90を超える条件では、PETボトルを容器とする場合にボトル上部の未充填部分やキャップなどが熱変形したり、内容物の変性を招く場合がある。このような温度範囲にするためには、例えば、80～100のスチームで処理する（スチームおよび湯気が充填した加熱トンネルを通過させる）方法が例示される。また、加工時間は、生産性、経済性の観点から、4～20秒程度が好ましい。

10

【0098】

本発明のシュリンクフィルムを用いた筒状シュリンクラベルは、上記のようにセンターシール加工を施し、収縮加工（シュリンク加工）により容器に装着した場合に、センターシール部分において層間剥離（装着デラミ）が生じないため好ましい。

20

【0099】

[物性の測定方法ならびに効果の評価方法]

(1) B層中の酢酸ビニル成分の含有量

「B層の総重量に対するエチレン-酢酸ビニル系樹脂の含有量（重量%）」と「上記エチレン-酢酸ビニル系樹脂中の酢酸ビニル成分の含有量（重量%）」の積をもって「B層中の酢酸ビニル成分の含有量」とした（例えば、前者が90重量%、後者が10重量%の場合には、9重量%と算出される）。即ち、酢酸ビニル成分の含有量（重量%）= [B層中のエチレン-酢酸ビニル系樹脂の含有量（重量%）] × [エチレン-酢酸ビニル系樹脂中の酢酸ビニル成分の含有量（重量%）] × 1 / 100で求められる。B層に2種以上のエチレン-酢酸ビニル系樹脂を用いている場合には、各々のエチレン-酢酸ビニル系樹脂について算出した酢酸ビニル成分の含有量の総和とした。

30

なお、「エチレン-酢酸ビニル系樹脂中の酢酸ビニル含有量（重量%）」は、JIS K 7192（1999）（基準試験法1）に準拠して測定した。

【0100】

(2)  $T(\tan^{-1})$ （動的粘弾性測定）

実施例、比較例でB層の原料として用いた樹脂をサンプルとして、以下の条件で動的粘弾性測定を行った。

上記測定より得られた動的粘弾性曲線において、曲線が $\tan^{-1}$ が1未満から1以上に立ち上がる際に $\tan^{-1} = 1$ となる温度を、 $T(\tan^{-1})$ とした。

40

（測定装置、測定条件）

装置： Seiko Instruments Inc. 製、「EXSTAR 6000 DMS 6100」

周波数： 1 Hz

測定温度： 常温（30）～120（なお、120まで測定できない場合には、測定可能な温度まで測定した。）

昇温速度： 2 / 分

測定サンプル： 樹脂ペレットを200で溶融し形成した厚さ250～350 μmのシート

【0101】

50

## (3) フィルム層間強度 (T型剥離)

実施例、比較例で作製したシュリンクフィルム (収縮加工前) について層間強度を測定した。

長手方向 (シュリンクフィルムの製膜方向) に 15 mm の幅で、幅方向 (長手方向と直交方向) に長い短冊状のサンプル [ 200 mm (シュリンクフィルム幅方向) × 15 mm (シュリンクフィルム長手方向) ] を採取した。以下で、サンプル幅方向とはシュリンクフィルムの長手方向をさす。

サンプルの長辺方向 (シュリンクフィルムの幅方向) を測定方向として、下記の条件で T 型剥離試験 (JIS K 6854 - 3 に準拠) を行い、層間の剥離荷重を測定した。

剥離荷重の平均値をもって層間強度 (N / 15 mm) として、層間強度が 0.7 (N / 15 mm) 以上を層間強度良好 (○)、0.7 (N / 15 mm) 未満を層間強度不良 (×) と判断した。

(測定条件)

測定装置 : (株) 島津製作所製オートグラフ (AG - IS : ロードセルタイプ 500 N)

温湿度 : 温度 23 ± 2、湿度 50 ± 5 % RH (JIS K 7000 標準温度状態 2 級)

初期チャック間隔 : 40 mm

サンプル幅 : 15 mm

試験回数 : 3 回

引張速度 : 200 mm / 分

ストローク : 150 mm (破断した場合には中断し、その点までのデータを得た。)

前半削除範囲 : 50 mm

感度 : 1

なお、上記層間強度は、積層構造の中で最も層間強度の弱い層間について評価した。

## 【0102】

## (4) 収縮率 (90 10 秒)

実施例、比較例で得られたシュリンクフィルム (収縮加工前) から、測定方向 (主配向方向 : 実施例、比較例ではフィルムの幅方向) に長さ 120 mm (標線間隔 100 mm)、サンプルの幅 5 mm の長方形のサンプル片を作製する。

サンプル片を 90 の温水中で、10 秒熱処理 (無荷重下) し、熱処理前後の標線間隔の差を読み取り、以下の計算式で熱収縮率を算出する。

$$\text{収縮率 (\%)} = (L_0 - L_1) / L_0 \times 100$$

$L_0$  : 熱処理前の標線間隔 (主配向方向)

$L_1$  : 熱処理後の標線間隔 ( $L_0$  と同じ方向)

## 【0103】

## (5) 装着デラミ (収縮加工後のセンターシール部での層間剥離) 抑止性

実施例、比較例で得られたシュリンクフィルム (サイズ : 長手方向 104 mm × 幅方向 235 mm) を、フィルムの幅方向が円周方向となるように筒状に丸めて (筒の円周 : 228 mm)、テトラヒドロフラン (THF) でセンターシール (シール幅 : 4 mm) し、筒状シュリンクラベルを得た。次いで、上記筒状シュリンクラベルを、容器 (胴部の円周 219 mm の円筒状 PET ボトル) に手で装着し、70 の温水中で 30 秒間加熱収縮 (シュリンク加工) して、ラベル付き容器を得た。また、加熱条件を 80 (温水中) 30 秒間、90 (温水中) 30 秒間に変更してラベル付き容器を得た。それぞれの温度条件 (70、80、90) について、24 本ずつのラベル付き容器を作製し、評価に用いた。

上記のラベル付き容器のセンターシール部分を観察し、5 mm (長手方向) × 0.5 mm (幅方向) 以上の「層間剥離 (デラミ)」がない場合には合格品として、以下の基準で装着デラミ抑止性を判定した。なお、剥離は A 層と B 層の間で発生していた。

装着デラミ抑止性良好 (○) : 24 本中、19 本以上が合格品である。

10

20

30

40

50

装着デラミ抑止性不十分 ( ) : 24本中、12本以上18本以下が合格品である。  
 装着デラミ抑止性不良 (x) : 24本中、合格品が11本以下である。

## 【0104】

## (6)ヘイズ値(透明性)

実施例、比較例で得られたシュリンクフィルムについて、JIS K 7105に準拠してヘイズ値の測定を行った。

## 【0105】

## (7)反射率

実施例、比較例で得られたシュリンクフィルムについて、(株)島津製作所製分光光度計 UV2450により(波長:450nm)、拡散反射率を測定した。

10

## 【0106】

## (8)色目

実施例、比較例で得られたシュリンクフィルムにおいて、筒状とした場合に内側になる表面層上にグラビア印刷により印刷インキを塗布し、目視によりフィルムを通して印刷を視認した。以下の基準で評価した。

印刷良好 ( ) : 色目にくすみが見られない

印刷不十分 ( ) : 色目にくすみが見られる

印刷不良 (x) : 白濁のため印刷が不鮮明である

## 【0107】

なお、表1及び表3において、メルトフローレート(MFR)は、温度190、荷重2.16kgで、JIS K6730(1981)に準拠して測定したものである。

20

## 【実施例】

## 【0108】

以下に、実施例に基づいて、本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。実施例でシュリンクフィルムの作製に用いた各層の樹脂組成物の配合、物性および得られたシュリンクフィルムの評価結果を表1に示す。また、実施例および比較例に用いた各成分の詳細を表2に示した。

## 【0109】

## 実施例1

表1に示すように、A層を構成する樹脂組成物Aとして、CHDM変性非晶性芳香族ポリエステル樹脂(イーストマンケミカル製「EMBRACE 21214」)100重量%を用いた。また、B層を構成する樹脂組成物Bとして、エチレン-酢酸ビニル共重合体(三井デュボンポリケミカル(株)製「EVAFLEX V421」)100重量%を用いた。さらに、C層を構成する樹脂組成物Cとして、ポリプロピレン系混合樹脂[プロピレン・ $\alpha$ -オレフィンランダム共重合体(日本ポリプロ(株)製「ウィンテック WFX6」)65重量部、エチレン・ $\alpha$ -オレフィンランダム共重合体(日本ポリエチレン(株)製「カーネル KS340T」)10重量部、脂環式炭化水素樹脂(荒川化学工業(株)製「アルコン P125」)25重量部を混合した樹脂混合物100重量部に対して、フェノール系酸化防止剤(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ製「イルガノックス1010」)0.1重量部をヘンシェルミキサーで混合した後、45mm二軸押出機で造粒した]55重量%と回収原料45重量%の混合原料を用いた。

30

40

## 【0110】

220に加熱した押出機aに上記樹脂組成物A、200に加熱した押出機bに上記樹脂組成物B、200に加熱した押出機cには上記樹脂組成物Cを投入した。上記3台の押出機を用いて、熔融押出を行った。押出機cから押出される樹脂が中心層、押出機bから押出される樹脂が中心層の両側となり、押出機aから押出される樹脂がさらにその両側となるように合流ブロックを用いて合流させ、Tダイ(スリット間隔:1mm)より押出した後、25に冷却したキャストドラム上で急冷して、3種5層積層未延伸フィルム(厚み:200 $\mu$ m)を得た。未延伸フィルムの積層厚み比は、表面層/中間層/中心層/中間層/表面層(A/B/C/B/A)=2/1/6/1/2であった。

50

次に、厚みを調整した未延伸フィルムを、幅方向に90°で5倍延伸することにより、主に1軸方向に収縮するシュリンクフィルムを得た。製膜速度を調節して、フィルムの総厚みが40 $\mu$ m(層厚み比:2/1/6/1/2)のシュリンクフィルムを得た。

なお、評価には、40時間以上回収(自己回収)を続けながら製膜を行った後のシュリンクフィルムを用いた。

得られたシュリンクフィルムは、表1に示すとおり、層間強度に優れ、さらに、装着デラミ抑止性にも優れていた。

【0111】

実施例2~9

表1、2に示すとおり、各層原料の樹脂種を変更して、実施例1と同様にして、シュリンクフィルムを得た。

得られたシュリンクフィルムは、表1に示すとおり、層間強度に優れ、さらに、装着デラミ抑止性にも優れていた。

【0112】

比較例1~6

表1、2に示すとおり、各層原料の樹脂種を変更して、実施例1と同様にして、シュリンクフィルムを得た。

得られたシュリンクフィルムは、収縮加工を施した際に装着デラミが生じた。

比較例6は実施例に比べ層間強度は大きいにもかかわらず、装着デラミは防止できなかった。

【0113】

また、実施例1で得られたシュリンクフィルムの片面に、大日本インキ工業(株)製「ファインラップNTV」をグラビア印刷し、2 $\mu$ mの厚みで印刷層を形成し、シュリンクラベルを得た。

さらに、前述の装着デラミ抑止性に記載の方法と同様にして、ラベル付き容器を得た。

得られたシュリンクラベルは表面印刷性に優れており、ラベル付き容器は優れた仕上がりであった。

【0114】

10

20

【表 1】

実施例	使用原料*1			B層樹脂の詳細			評価									
	表面層(A層)	中間層(B層)	中心層(C層)	酢酸ビニル成分の含有量 重量%	T (tan δ ≥ 1) °C	引伸率 (MFR) g/10分	収縮率 (90°C/10秒)	フィルム 層間強度	70°C/30秒浸漬		80°C/30秒浸漬		90°C/30秒浸漬			
	合格本数	判定	合格本数	判定	合格本数	判定	合格本数	判定	合格本数	判定	合格本数	判定	合格本数	判定	合格本数	判定
実施例1	EMBRACE 21214	EVAFLEX V421		28	75	4	59	2.7 O	21	O	24	O	24	O	24	O
実施例2	E02	EVAFLEX V421		28	75	4	55	2.0 O	19	O	24	O	24	O	24	O
実施例3	IMG200	EVATATE K2010		25	80	3	48	2.0 O	20	O	22	O	24	O	24	O
実施例4	FBS11	EVATATE K2010		25	80	3	40	2.1 O	21	O	22	O	24	O	24	O
実施例5	SkyGreen	V220		20	89	2	40	2.0 O	19	O	19	O	22	O	22	O
実施例6	EMBRACE 21214	V220		20	89	2	42	1.6 O	20	O	22	O	23	O	23	O
実施例7	EMBRACE 21214	EVAFLEX V421		28	75	4	44	2.1 O	20	O	21	O	23	O	23	O
実施例8	E02(50重量%) + MGG200(50重量%)	V210(40重量%) + EVAFLEX EV170 (60重量%)	PP*2 (55重量%) + 回収原料 (45重量%)	24	79	2	41	1.9 O	19	O	20	O	24	O	24	O
実施例9	EMBRACE 21214 (50重量%) + MGG200(50重量%)	EVAFLEX EV170 (80重量%) + スチレン-L FS240 (20重量%)		26	81	2	40	1.8 O	21	O	22	O	19	O	19	O
比較例1	EMBRACE 21214	V206		6	106	2	39	0.1 x	0	x	0	x	0	x	0	x
比較例2	EMBRACE 21214	V210		10	101	2	40	2.3 O	0	x	0	x	10	x	10	x
比較例3	EMBRACE 21214	V215		15	98	2	45	1.4 O	0	x	12	△	15	△	15	△
比較例4	EMBRACE 21214	EVAFLEX EV170		33	67	2	44	2.2 O	22	O	18	△	16	△	16	△
比較例5	EMBRACE 21214	EVAFLEX 40LX		41	52	2	44	1.5 O	9	x	3	x	0	x	0	x
比較例6	EMBRACE 21214	EVAFLEX V460		19	93	2.6	47	4.6 O	6	x	10	x	16	△	16	△

(\*1) 実施例1~7、比較例1~6のA層、B層中の使用原料の配合量はいずれも100重量%である。  
 (\*2) PPIは、ウレタン系硬化防止剤(チバ・スチール社製「イカガ」1010j)を0、1重量部混合したもの。

【表 2】

表1中の表記	総成	メーカー	樹脂グレード	備考
A層原料				
EMBRACE 21214	CHDM変性非晶性芳香族ポリエステル樹脂	イースマンケミカル	EMBRACE 21214	Tg=74°C
E02	NPG変性非晶性芳香族ポリエステル樹脂	ヘルポリエステルプロダクツ(株)	E02	Tg=74°C
MGG200	2,2-ジアキル-1,3-プロパンジオール変性非晶性芳香族ポリエステル樹脂	ヘルポリエステルプロダクツ(株)	MGG200	Tg=64°C
FBS11	CHDM変性非晶性芳香族ポリエステル樹脂	ヘルポリエステルプロダクツ(株)	FBS11	Tg=65°C
	CHDM変性非晶性芳香族ポリエステル樹脂	SKケミカル	SkyGreen	Tg=74°C
B層原料				
V206	エチレン-酢酸ビニル共重合体	宇部丸善ポリエチレン(株)	V206	ビカト軟化点=85°C
V210	エチレン-酢酸ビニル共重合体	宇部丸善ポリエチレン(株)	V210	ビカト軟化点=74°C
V215	エチレン-酢酸ビニル共重合体	宇部丸善ポリエチレン(株)	V215	ビカト軟化点=68°C
V220	エチレン-酢酸ビニル共重合体	宇部丸善ポリエチレン(株)	V220	ビカト軟化点=62°C
EVAFLEX V421	エチレン-酢酸ビニル共重合体	三井テクノポリケミカル	EVAFLEX V421	ビカト軟化点<30°C
EVAFLEX V460	エチレン-酢酸ビニル共重合体	三井テクノポリケミカル	EVAFLEX V460	ビカト軟化点=66°C
EVAFLEX EV170	エチレン-酢酸ビニル共重合体	三井テクノポリケミカル	EVAFLEX EV170	ビカト軟化点=33°C
EVAFLEX 40LX	エチレン-酢酸ビニル共重合体	三井テクノポリケミカル	EVAFLEX 40LX	ビカト軟化点=42°C
EVA TATE K2010	エチレン-酢酸ビニル共重合体	住友化学(株)	EVA TATE K2010	ビカト軟化点=52°C
	LLDPE	住友化学(株)	スミタケ-L FS240	
C層原料				
ウインテック WFX6	プロピレン-α-オレフィン共重合体	日本アプロ(株)	ウインテック WFX6	
カーネルKS340T	エチレン-α-オレフィン共重合体	日本アプロ(株)	カーネルKS340T	
7RコンP125	脂環式炭化水素樹脂	荒川化学工業(株)	7RコンP125	

(表 2)

【0116】

実施例 10 ~ 22

A層を構成する樹脂組成物として、ヘルポリエステルプロダクツ(株)製「MGG200」100重量%を用い、B層、C層を構成する樹脂組成物としては、表3に示す配合比の混合原料を用いて、実施例1と同様にしてシュリンクフィルム〔層厚み比：表面層/中間層/中心層/中間層/表面層(A/B/C/B/A)=2/1/6/1/2、総厚み：4

10

20

30

40

50

0 μm]を得た。なお、表3中の、PET、PP、EVAは以下の通りである。

PET：ベルポリエステルプロダクツ(株)製「MGG200」

EVA：実施例10～21においては、住友化学(株)製「EVATATE K2010

」

実施例22においては、三井デュボンポリケミカル製「EVAFLEXV42

1」

PP：「ウィンテックWFX6」を65重量部、「カーネルKS340T」を10重量部、「アルコンP125」を25重量部混合した樹脂組成物100重量部に対して、フェノール系酸化防止剤(チバ・スペシャリティ・ケミカルズ製「イルガノックス1010」)を0.1重量部混合したもの

なお、実施例10～22においては、回収は行っていない。

【0117】

得られたシュリンクフィルムは、表3に示すとおり何れも層間強度に優れ、さらに収縮後の装着デラミ抑止性にも優れていた。

しかし、実施例17～21は発色が悪く、色目がくすんでいた。実施例22は白濁し、印刷が不鮮明なものであった。

【0118】

【表 3】

実施例	中心層(○層)										中間層(□層)										樹脂層の詳細										評価					
	中心層配合比(質量%)					中間層配合比(質量%)					T (tanδ ≥1)	MFR (MFR)	色目	反射率	ヘイズ	収縮率 (90°C/10秒)	フィルム 厚さ	70°C30秒浸漬		80°C30秒浸漬		90°C30秒浸漬														
	PET	PP	EVA	0	100	PET	PP	EVA	0	100								重量%	重量%	重量%	重量%	重量%	合格本数(本)	判定	合格本数(本)	判定	合格本数(本)	判定								
	0	100	0	0	100	0	0	0	100	25	80	3.0	5.3	12	50	N/A	23	24	24	24	24	24														
実施例10	0	100	0	0	100	0	0	0	100	25	80	3.0	5.3	12	50	N/A	23	24	24	24	24	24														
実施例11	0	80	20	0	100	0	0	0	100	25	80	3.0	6.5	12	58	1.7	23	24	24	24	24	24														
実施例12	20	72	8	5	91.9	5	3.1	91.9	23	80	2.9	11.6	13	48	1.6	24	24	22	22	22	22															
実施例13	22.5	69	8.5	6	94	6	0	94	24	80	2.9	14.2	13	55	1.3	24	24	23	23	23	23															
実施例14	22.5	69	8.5	9	91	9	0	91	23	80	2.8	14.1	12	55	1.4	24	24	24	24	24	24															
実施例15	22.5	69	8.5	0	97	0	3	97	24	80	3.0	10.1	13	53	1.2	24	24	24	24	24	24															
実施例16	22.5	69	8.5	0	94	0	6	94	24	80	3.0	9.8	13	52	1.2	23	23	24	24	24	24															
実施例17	20	80	0	0	100	0	0	100	25	80	3.0	8.2	14	51	0.8	24	24	24	24	24	24															
実施例18	22.5	69	8.5	0	100	0	0	100	25	80	3.0	10.0	15	56	1.4	23	23	22	22	23	23															
実施例19	22.5	69	8.5	3	97	3	0	97	24	80	2.9	11.6	15	56	1.1	24	24	22	22	23	23															
実施例20	22.5	69	8.5	0	91	0	9	91	23	81	2.9	11.3	15	52	1.2	24	24	24	24	24	24															
実施例21	21.5	70.3	8.2	2.5	96	2.5	1.5	96	24	80	2.9	10.4	15	50	1.6	24	24	22	22	22	22															
実施例22	15	79.3	6.7	17.5	108.5	17.5	10.85	71.65	20	80	3.3	19.1	15	50	1.9	24	24	22	22	22	22															

(表 3)

10

20

30

40

【産業上の利用可能性】

【0119】

本発明のシュリンクフィルムは、ポリプロピレン系樹脂からなる樹脂層を有するため、比重が小さく軽量でシュリンクラベルとして用いたときには回収時に比重の違いを利用してPETボトルなどと容易に分別ができる。さらに、芳香族ポリエステル系樹脂からなる樹脂層を有することにより、収縮特性、強度特性(腰の強さ)、印刷適性(表面層として

50

用いた場合)にも優れている。なおかつ、各層の層間強度が高く、製造工程、流通過程において、層間剥離によるトラブルが生じない。さらに、筒状シュリンクラベル用途における熱収縮加工時にセンターシール部分での層間剥離が生じない。このため、PETボトルなどの容器に装着する筒状シュリンクラベルとして有用である。

## 【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/JP2008/003986
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> B32B27/28(2006.01)i, B32B27/36(2006.01)i, G09F3/04(2006.01)i  According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) B32B27/28, B32B27/36, 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 1996-2009 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2009 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2009  Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E, X E, A  Y A  Y A	JP 2008-307896 A (Mitsubishi Plastics, Inc.), 25 December, 2008 (25.12.08), Par. Nos. [0006], [0019] to [0026], [0076] to [0079], [0105] to [0106], [0140] (Family: none)  JP 2006-326952 A (Mitsubishi Plastics, Inc.), 07 December, 2006 (07.12.06), Par. Nos. [0044], [0045], [0065] to [0069], [0077] & EP 1839849 A1 & WO 2006/075634 A1  JP 2006-123482 A (Mitsubishi Plastics, Inc.), 18 May, 2006 (18.05.06), Par. Nos. [0016] to [0021] & EP 1752285 A1 & US 2008/0026170 A1 & WO 2005/118288 A1	1-4, 7 5, 6  1-4, 7 5, 6  1-4, 7 5, 6
<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 15 January, 2009 (15.01.09)		Date of mailing of the international search report 27 January, 2009 (27.01.09)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/003986

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 2006-315416 A (Mitsubishi Plastics, Inc.), 24 November, 2006 (24.11.06), Par. Nos. [0036] to [0046] (Family: none)	1-4,7 5,6
A	JP 9-70927 A (NKK Corp.), 18 March, 1997 (18.03.97), Par. No. [0011] (Family: none)	1-7
A	JP 2000-334897 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 05 December, 2000 (05.12.00), Par. Nos. [0110], [0115] (Family: none)	1-7
A	JP 60-244547 A (Kureha Chemical Industry Co., Ltd.), 04 December, 1985 (04.12.85), Page 3, upper left column, line 13 to upper right column, line 1 (Family: none)	1-7

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JP2008/003986									
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. B32B27/28(2006.01)i, B32B27/36(2006.01)i, G09F3/04(2006.01)i											
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. B32B27/28, B32B27/36, 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>1971-2009年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2009年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2009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	1971-2009年	日本国実用新案登録公報	1996-2009年	日本国登録実用新案公報	1994-2009年
日本国実用新案公報	1922-1996年										
日本国公開実用新案公報	1971-2009年										
日本国実用新案登録公報	1996-2009年										
日本国登録実用新案公報	1994-2009年										
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)											
C. 関連すると認められる文献											
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号									
E, X E, A	JP 2008-307896 A (三菱樹脂株式会社) 2008. 12. 25, 【0006】、【0019】 - 【0026】、【0076】 - 【0079】、【0105】 - 【0106】、【0140】 (ファミリリーなし)	1-4, 7 5, 6									
Y A	JP 2006-326952 A (三菱樹脂株式会社) 2006. 12. 07, 【0044】、【0045】、 【0065】 - 【0069】、【0077】 & EP 1839849 A1 & WO 2006/075634 A1	1-4, 7 5, 6									
Y A	JP 2006-123482 A (三菱樹脂株式会社) 2006. 05. 18, 【0016】 - 【0021】 & EP 1752285 A1 & US 2008/0026170 A1 & WO 2005/118288 A1	1-4, 7 5, 6									
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。											
* 引用文献のカテゴリー		の日の後に公表された文献									
「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		「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									
「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		「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									
「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)		「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									
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献		「&」同一パテントファミリー文献									
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願											
国際調査を完了した日 15. 01. 2009		国際調査報告の発送日 27. 01. 2009									
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 山崎 利直	4S 2932								
		電話番号 03-3581-1101 内線 3474									

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 0 8 / 0 0 3 9 8 6
C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y A	JP 2006-315416 A (三菱樹脂株式会社) 2006. 11. 24, 【0036】—【0046】 (ファミリーなし)	1-4, 7 5, 6
A	JP 9-70927 A (日本鋼管株式会社) 1997. 03. 18, 【0011】 (ファミ リールなし)	1-7
A	JP 2000-334897 A (富士写真フイルム株式会社) 2000. 12. 05, 【0110】、【0115】 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 60-244547 A (呉羽化学工業株式会社) 1985. 12. 04, 第3頁左上 欄第13行—右上欄第1行 (ファミリーなし)	1-7

## フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, 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, IS, JP, KE, KG, KM, 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, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(72)発明者 梅田 英明

日本国大阪府大阪市鶴見区今津北4丁目3番27号 株式会社フジシール内

(72)発明者 宮崎 彰

日本国三重県名張市八幡字口入野1300番3 株式会社フジシール名張工場内

Fターム(参考) 4F100 AK02 AK07B AK07C AK07D AK42A AK42B AK42C AK42D AK42E AK62  
AK66 AK68B AK68D AL03 AL06A AL06B AL06C AL06D AL06E BA05  
BA06 BA10A BA10E BA13 BA16 BA27 CA06 EH202 EJ373 GB15  
HB31A JA05A JA05E JK06 JK07B JK07D JK08 YY00A YY00B YY00C  
YY00D YY00E

(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。