

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4815214号  
(P4815214)

(45) 発行日 平成23年11月16日(2011.11.16)

(24) 登録日 平成23年9月2日(2011.9.2)

(51) Int.Cl.	F I		
<b>C08J 5/18 (2006.01)</b>	C08J 5/18	CFD	
<b>B29C 61/06 (2006.01)</b>	B29C 61/06	ZBP	
<b>B65D 23/00 (2006.01)</b>	B65D 23/00	BSGH	
<b>B65D 23/02 (2006.01)</b>	B65D 23/02	BSFA	
<b>B65D 25/36 (2006.01)</b>	B65D 23/02	BRQZ	
請求項の数 7 (全 15 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号	特願2005-378969 (P2005-378969)	(73) 特許権者	000006172
(22) 出願日	平成17年12月28日 (2005.12.28)		三菱樹脂株式会社
(65) 公開番号	特開2007-177140 (P2007-177140A)		東京都中央区日本橋本石町一丁目2番2号
(43) 公開日	平成19年7月12日 (2007.7.12)	(74) 代理人	100074206
審査請求日	平成20年12月3日 (2008.12.3)		弁理士 鎌田 文二
		(74) 代理人	100087538
			弁理士 鳥居 和久
		(74) 代理人	100112575
			弁理士 田川 孝由
		(74) 代理人	100117400
			弁理士 北川 政徳
		(72) 発明者	比留間 隆
			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
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 熱収縮性フィルム、並びにこの熱収縮性フィルムを用いた成形品、熱収縮性ラベル、及びこの成形品を用いた、又はこのラベルを装着した容器

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ポリ乳酸系樹脂とシリコンアクリル複合ゴムとを主成分として含有し、このポリ乳酸系樹脂とシリコンアクリル複合ゴムとの質量比が95/5~50/50である混合樹脂からなり、又はこの混合樹脂層を少なくとも1層有し、上記ポリ乳酸系樹脂は、D-乳酸とL-乳酸との共重合体、又はこの共重合体の混合樹脂からなり、D-乳酸とL-乳酸のD/L比が、3/97~15/85、又は85/15~97/3であり、少なくとも一方向に延伸され、かつ80℃温水中に10秒浸漬したときの主収縮方向の熱収縮率が20%以上である熱収縮性フィルム。

【請求項2】

上記混合樹脂層が、上記混合樹脂の総量に対し、5質量%以上30質量%以下の(メタ)アクリル系樹脂を含有する請求項1に記載の熱収縮性フィルム。

【請求項3】

上記混合樹脂層が、上記混合樹脂の総量に対し、5質量%以上30質量%以下のポリ乳酸系樹脂を除く脂肪族ポリエステル系樹脂を含有する請求項1又は2に記載の熱収縮性フィルム。

【請求項4】

雰囲気温度0℃、引張速度100mm/分にて測定した際の主収縮方向に直行する方向の引張破断伸度が、100%以上である請求項1乃至3のいずれかに記載の熱収縮性フィルム。

## 【請求項 5】

請求項 1 乃至 4 のいずれかに記載の熱収縮性フィルムを基材として用いた成形品。

## 【請求項 6】

請求項 1 乃至 4 のいずれかに記載の熱収縮性フィルムを基材として用いた熱収縮性ラベル。

## 【請求項 7】

請求項 5 に記載の成形品又は請求項 6 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】

この発明は、熱収縮性フィルム、並びにこの熱収縮性フィルムを用いた成形品、熱収縮性ラベル、及びこの成形品又はこのラベルを装着した容器に関し、より詳しくは、収縮特性、耐熱性に優れた、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フィルム、並びにこの熱収縮性フィルムを用いた成形品、熱収縮性ラベル、及びこの成形品を用いた、又はこのラベルを装着した容器に関する。

10

## 【背景技術】

## 【0002】

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、瓶又はペットボトルといった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向上のために、容器の外側に印刷が施された熱収縮性ラベルが装着されている。この熱収縮性ラベルの素材としては、ポリ塩化ビニル（PVC）、ポリスチレン、芳香族ポリエステル等が一般的に使用されている。

20

## 【0003】

一方、最近では枯渇性資源の有効活用が重要視され、再生可能資源の利用が重要な課題となっている。現在、その解決策として最も注目されているのが植物原料プラスチックの利用である。この植物原料プラスチックは、非枯渇資源を利用し、プラスチック製造時における枯渇性資源の節約を図ることができるだけでなく、優れたリサイクル性を備えている。

## 【0004】

この植物原料プラスチックの中でも特に、ポリ乳酸系樹脂は澱粉の発酵により得られる乳酸を原料とし、化学工学的に量産可能であり、かつ、透明性・剛性が優れていることから、ポリスチレンや芳香族ポリエステル（ポリエチレンテレフタレート）の代替材料として、フィルム包装材や射出成形分野において注目されている。

30

## 【0005】

しかし、熱収縮性ラベルの材料としてポリ乳酸を使用した場合、室温において剛性であり、低温収縮性を有し、かつ自然収縮性が良好であるものの、非常に脆い材料であり、更に、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る。また、ポリ乳酸系熱収縮フィルムは、加熱した際、結晶化が進行して、十分な熱収縮特性が得られないという問題もあった。

## 【0006】

上記の問題を解決する手段として、ポリ乳酸系樹脂のL-乳酸とD-乳酸の共重合比を調整したフィルムが知られている（特許文献1参照）。しかしながら、このフィルムは加熱の際の結晶化は抑制できているものの、急激な収縮により斑、皺、アバタを生じるという問題は十分に解決できていない。

40

## 【0007】

また、ポリ乳酸系樹脂の結晶化度を調整し、更に脂肪族ポリエステル系樹脂をブレンドすること等による収縮仕上がり性の改良が試みられている（特許文献2参照）。しかしながら、PVC系熱収縮性フィルムと比べると、未だ十分な収縮仕上がり性とは言い難い。

## 【0008】

さらに、ポリ乳酸系樹脂は、素材自体がもつ脆性のため、単体にシート状やフィルム状

50

等に成形した場合、十分な強度を得られず、実用に供しづらいという問題を抱えている。

【0009】

上記の問題に対し、ポリ乳酸以外の脂肪族ポリエステル（特許文献3参照）、ポリカプロラクトン（特許文献4参照）、エチレン-酢酸ビニル共重合体などの共重合ポリオレフィン（特許文献5参照）等を含む方法が知られている。これらはポリ乳酸系樹脂フィルムの透明性を維持したまま脆性を改良させる目的を主としており、収縮仕上がり性に対しては、まだ不十分な点が残っていた。

【0010】

さらに、ポリ乳酸系樹脂の脆性を改良する手法として、ポリ乳酸と変性オレフィン化合物からなる組成物（特許文献6参照）、乳酸を主成分とする重合体、脂肪族カルボン酸、及び鎖状分子ジオールを主成分とする脂肪族ポリエステルの可塑剤とからなる、可塑化されたポリ乳酸組成物（特許文献7参照）、ポリ乳酸とエポキシ化ジエン系ブロック共重合体からなる生分解性樹脂組成物（特許文献8参照）、ポリ乳酸、脂肪族ポリエステル、及びポリカプロラクトンからなる乳酸系重合体組成物（特許文献9）、結晶性ポリ乳酸と、天然ゴムおよびポリイソプレンから選ばれた少なくとも1種のゴム成分とからなるポリ乳酸系樹脂組成物（特許文献10）等を用いる方法が開示されている。

【0011】

しかしながら、上記のポリカプロラクトン、変性オレフィン化合物、エポキシ化ジエン系ブロック共重合体、天然ゴム、ポリイソプレン等を乳酸系樹脂に混合した場合、耐衝撃性の改良効果は見られるものの、その結果透明性を著しく損なうこととなり、例えば、包装材料等の内容物を確認する必要がある用途に使用するには十分な技術とは言い難い。

【0012】

また、ポリアセタール樹脂とジエンゴム、天然ゴム、シリコンゴム、ポリウレタンゴム、又は（メタ）アクリル酸メチルをシェル層にスチレン単位及びブタジエン単位から選ばれた少なくとも1つをコア層に含む多層構造体等の耐衝撃改良剤を、ポリ乳酸系樹脂に配合することにより耐衝撃性を向上させる手法が知られている（特許文献11参照）が、熱収縮フィルムとしては十分なものではない。

【0013】

さらに、ポリ乳酸系樹脂にゴム質重合体とビニル系単体とをグラフト重合して得られたグラフト共重合体を配合する手法が提案されている（特許文献12参照）が、熱収縮フィルムとしては十分なものではない。

【0014】

【特許文献1】特開2003-119367号公報

【特許文献2】特開2001-11214号公報

【特許文献3】特開平9-169896号公報

【特許文献4】特開平8-300481号公報

【特許文献5】特開平9-151310号公報

【特許文献6】特開平09-316310号公報

【特許文献7】特開2000-191895号公報

【特許文献8】特開2000-219803号公報

【特許文献9】特開2001-031853号公報

【特許文献10】特開2003-183488号公報

【特許文献11】特開2003-286400号公報

【特許文献12】特開2004-285258号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0015】

この発明は、前記課題に鑑みてなされたものであり、この発明の目的は、熱収縮特性、耐衝撃性、透明性等の機械的特性、及び収縮仕上がり性に優れ、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フィルムを得ることにある。

## 【 0 0 1 6 】

この発明のもう一つの目的は、収縮包装、収縮結束包装や収縮ラベル等の用途に適した前記熱収縮性フィルムを用いた成形品、熱収縮性ラベル及び前記成形品又は熱収縮性ラベルを装着した容器を得ることにある。

## 【 課題を解決するための手段 】

## 【 0 0 1 7 】

この発明は、ポリ乳酸系樹脂及びシリコンアクリル複合ゴムを主成分として含有し、このポリ乳酸系樹脂とシリコンアクリル複合ゴムとの質量比が95/5～50/50である混合樹脂からなり、又はこの混合樹脂層を少なくとも1層有し、上記ポリ乳酸系樹脂が、D-乳酸とL-乳酸との共重合体、又はこの共重合体の混合樹脂からなり、D-乳酸とL-乳酸のD/L比が、3/97～15/85、又は85/15～97/3であり、少なくとも一方向に延伸され、かつ80℃温水中に10秒浸漬したときのフィルムの主収縮方向の熱収縮率が20%以上である熱収縮性延伸フィルムを用いることにより、上記課題を解決したのである。

10

## 【 発明の効果 】

## 【 0 0 1 8 】

この発明によれば、シリコンアクリル複合ゴムを所定割合で含有する混合樹脂を用い、所定の熱収縮率を有する延伸フィルムを用いるので、熱収縮特性、耐衝撃性や透明性等の機械的特性、及び収縮仕上がり性に優れたものとなる。

## 【 0 0 1 9 】

さらにこの発明によれば、収縮包装、収縮結束包装や収縮ラベル等の用途に適した前記熱収縮性フィルムを用いた成形品、熱収縮性ラベル及び前記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ができる。

20

## 【 発明を実施するための最良の形態 】

## 【 0 0 2 0 】

以下、この発明にかかる熱収縮性フィルム、成形品、熱収縮性ラベル、及びこの成形品又は熱収縮性ラベルを装着した容器（以下、それぞれ「この発明のフィルム」、「この発明の成形品」、「この発明のラベル」、「この発明の容器」という。）について詳細に説明する。

## 【 0 0 2 1 】

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。

30

## 【 0 0 2 2 】

## 〔 熱収縮性フィルム 〕

この発明のフィルムは、ポリ乳酸系樹脂とシリコンアクリル複合ゴムとを主成分として含有する混合樹脂からなるフィルムである。

## 【 0 0 2 3 】

## &lt; ポリ乳酸系樹脂 &gt;

上記ポリ乳酸系樹脂とは、D-乳酸またはL-乳酸の単独重合体、またはそれらの共重合体をいい、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)、さらにはL-乳酸とD-乳酸の共重合体であるポリ(DL-乳酸)があり、また、D-乳酸とL-乳酸との共重合比の異なる複数の上記共重合体の混合樹脂も含まれる。

40

## 【 0 0 2 4 】

上記L-乳酸とD-乳酸との共重合体は、D-乳酸とL-乳酸との共重合比（以下「D/L比」と略する。）が3/97～15/85、又は85/15～97/3であることが好ましく、5/95～15/85、又は85/15～95/5であることがより好ましく、8/92～15/85、又は85/15～92/8であることがさらに好ましく、10

50

／ 90 ～ 15 / 85、又は 85 / 15 ～ 90 / 10 であることが最も好ましい。D - 乳酸の共重合比が 97 より高い、又は 3 未満の場合は、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、印刷適性およ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、加熱時のフィルム収縮特性が低下する傾向がある。さらに、延伸条件を調整することによって結晶化を抑えたフィルムとしても、熱収縮時に加熱により結晶化が収縮より先に進行してしまいその結果、収縮ムラや収縮不足を生じてしまう傾向がある。一方、D - 乳酸の共重合比が 85 未満、又は 15 より高い場合は、結晶性がほぼ完全になくなってしまいうため、その結果加熱収縮後にラベル同士がぶつかった場合に熱にて融着してしまうなどのトラブルが発生しやすくなる。そこで、上記の範囲にポリ乳酸樹脂の D - 乳酸と L - 乳酸との構成比を調整することにより、先記のような問題を生じない収縮特性の優れた熱収縮フィルムを得ることが可能となる。

10

#### 【 0 0 2 5 】

この発明のフィルムにおいては、D / L 比が異なるポリ乳酸系樹脂をブレンドすることも可能であり、かつ、ブレンドした方がポリ乳酸系樹脂の D / L 比をより容易に調整できるので、より好ましい。この場合には、複数の乳酸系重合体の D / L 比を、平均した値が上記範囲内に入るようにすればよい。使用用途に合わせて、D / L 比の異なるポリ乳酸系樹脂を二種以上ブレンドし、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

20

#### 【 0 0 2 6 】

また、上記ポリ乳酸系樹脂は、この発明の効果を損なわない範囲において、乳酸と、  
- 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。

#### 【 0 0 2 7 】

前記 - ヒドロキシカルボン酸単位としては、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 - メチル乳酸、2 - ヒドロキシカプロン酸等の 2 官能脂肪族ヒドロキシカルボン酸やカプロラクトン、ブチロラクトン、バレロラクトン等のラクトン類が挙げられる。

30

#### 【 0 0 2 8 】

また、前記ジオール単位としては、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等が挙げられる。また、前記ジカルボン酸単位としては、例えば、コハク酸、アジピン酸、スベリン酸、セバシン酸及びドデカン二酸等が挙げられる。

#### 【 0 0 2 9 】

乳酸と、  
- ヒドロキシカルボン酸等との共重合体における共重合比は特に限定されないが、乳酸の占める割合が高いほど、石油資源の消費が少ないため好ましく、また後述するピカット軟化点の範囲を超えない程度の割合で共重合すると好ましい。具体的には乳酸と、  
- ヒドロキシカルボン酸、脂肪族ジオール、又は脂肪族ジカルボン酸との共重合体の共重合比は乳酸：  
- ヒドロキシカルボン酸、脂肪族ジオール、又は脂肪族ジカルボン酸 = 95 : 5 ～ 10 : 90、好ましくは 90 : 10 ～ 20 : 80、さらに好ましくは 80 : 20 ～ 30 : 70 である。共重合比が上記範囲内であれば、剛性、透明性、耐衝撃性などの物性バランスの良好なフィルムを得ることができる。

40

#### 【 0 0 3 0 】

上記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

50

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、溶解粘度を下げることができ、製造、生産性向上の観点からは好ましい。

【0031】

上記ポリ乳酸系樹脂の重合法としては、縮合重合法、開環重合法など、公知の方法を採用することも可能である。例えば縮合重合法であれば、D-乳酸、L-乳酸、または、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。

10

【0032】

上記ポリ乳酸系樹脂の市販品としては、例えば、「Nature Works」（Nature Works LLC社製）、「LACEA」（三井化学（株）製）などが挙げられる。

【0033】

<シリコンアクリル複合ゴム>

20

次に、上記のシリコンアクリル複合ゴムについて説明する。

このシリコンアクリル複合ゴムは、ポリ乳酸系樹脂の耐衝撃性を向上させるために配合されるものである。このシリコンアクリル複合ゴムは低温特性に優れている上に耐衝撃性向上効果が高く、アクリルとの複合化により乳酸系樹脂中に微分散するため、乳酸系樹脂の透明性をほとんど損なうことなく耐衝撃性を大幅に向上することができる。

【0034】

このシリコンアクリル複合ゴムは、コアシェル構造を有するものである。その具体例としては、コア部がシロキサン化合物と（メタ）アクリル系単量体との共重合体からなり、シェル部が（メタ）アクリル系単量体の単独重合体又は共重合体からなるものが挙げられる。

30

【0035】

上記シロキサン化合物としては、ジメチルシロキサン等が挙げられる。また、コア部に用いられる（メタ）アクリル系単量体としては、ブチル（メタ）アクリレート、2エチルヘキシルアクリレート等が挙げられる。さらに、シェル部に用いられる（メタ）アクリル系単量体としては、（メタ）アクリル酸メチル等が挙げられる。

【0036】

なお、本明細書において、「（メタ）アクリル」とは、「アクリル又はメタクリル」を意味する。

【0037】

上記のコアシェル構造を有するシリコンアクリル複合ゴムを用いると、シェル部に（メタ）アクリル系単量体からなる重合体を有するので、コア部の（メタ）アクリル系単量体との親和性が高く、かつ、シリコンアクリル複合ゴムの外側に配されるポリ乳酸系樹脂との親和性が高い。このため、上記シリコンアクリル複合ゴムは、そのコアシェル構造が安定して存在することができ、また、上記混合樹脂内で、安定的に分散状態を保持することができる。

40

【0038】

上記シリコンアクリル複合ゴムの具体例としては、三菱レイヨン（株）製メタプレンス-2001が挙げられる。

【0039】

上記シリコンアクリル複合ゴムの配合量としては、ポリ乳酸系樹脂とシリコンアク

50

リル複合ゴムとの質量比（ポリ乳酸系樹脂／シリコンアクリル複合ゴム）で、95／5～50／50が好ましく、90／10～60／40がより好ましく、85／15～70／30がさらに好ましい。かかる範囲でシリコンアクリル複合ゴムを配合することにより、ポリ乳酸系樹脂の透明性をほとんど損なうことなく耐衝撃性を向上することができる。

【0040】

<混合樹脂への添加物>

さらにこの発明では、上記混合樹脂中に、この発明の効果を著しく阻害しない範囲で、（メタ）アクリル系樹脂、ポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂、ポリスチレン系樹脂（GPPS（汎用ポリスチレン）、HIPS（耐衝撃性ポリスチレン）、SBS（スチレン-ブタジエン共重合体）、SIS（スチレン-イソプレン共重合体）、SEBS（スチレン-エチレン-ブチレン-スチレン共重合）、SEPS（スチレン-エチレン-プロピレン-スチレン共重合体）、スチレン-カルボン酸共重合体等）、ポリアミド系樹脂、ポリオキシメチレン系樹脂などの熱可塑性樹脂を少なくとも1種以上さらに含有することができる。

10

【0041】

特に、（メタ）アクリル系樹脂は、ポリ乳酸系樹脂と相溶化するため、ポリ乳酸系樹脂とブレンドすることによって収縮特性に影響を及ぼすガラス転移温度を調整することが可能となり、収縮仕上がり性を向上させるのに有効な樹脂となる。

【0042】

上記（メタ）アクリル系樹脂の中でも、メタクリル系樹脂が好ましい。このメタクリル系樹脂とは、メタクリル酸メチル単独重合体、又はメタクリル酸メチルを50重量%以上と、他のビニル単量体との共重合体をいう。このビニル単量体としては、メタクリル酸エステル類、アクリル酸エステル類、不飽和酸類、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、無水マレイン酸、フェニルマレイミド、シクロヘキシルマレイミド等が挙げられる。

20

【0043】

上記メタクリル酸エステル類の具体例としては、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル等が挙げられる。

【0044】

また、上記アクリル酸エステル類の具体例としては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸フェニル、アクリル酸ベンジル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸2-ヒドロキシエチル等が挙げられる。さらに、上記不飽和酸類の例としては、メタクリル酸、アクリル酸等が挙げられる。

30

【0045】

また、上記のメタクリル系樹脂を構成する共重合体には、ポリブタジエン、ブタジエン-アクリル酸ブチル共重合体、ポリアクリル酸ブチル共重合体等のエラストマー成分や、無水グルタル酸単位、グルタルイミド単位をさらに含んでも良い。

【0046】

これらの中でも、剛性、成形性の観点から、メタクリル酸メチルの単独重合体であるポリメチルメタクリレート（PMMA）、及びメタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸、メタクリル酸から選ばれる2種以上からなる共重合体が好適に用いられる。

40

【0047】

この発明においてポリメチルメタクリレート（PMMA）が最も好適に用いられる。本樹脂をブレンドすることによって、メタクリル系樹脂のガラス転移温度を高くすることが可能であり、その結果、収縮時での急激な収縮開始を緩和し、良好な収縮仕上がり性が得られる。

【0048】

50

上記(メタ)アクリル系樹脂の含有量は、5質量%以上、好ましくは10質量%以上、さらに好ましくは15質量%以上であり、かつ30質量%以下、好ましくは25質量%以下、より好ましくは20質量%以下である。(メタ)アクリル系樹脂の含有量が5質量%以上であれば、ガラス転移温度を高温側にシフトさせ、収縮開始温度を収縮温度域に近づけることができるため、緩やかな収縮カーブが得られ、その結果、収縮仕上がり性を向上させることができる。一方、前記含有量が30質量%以下であれば、フィルムの耐衝撃性の顕著な低下を抑えられるため好ましい。

【0049】

上記(メタ)アクリル系樹脂の市販品としては、例えば、「スミペックス」(住友化学(株)製)、「アクリベット」(三菱レイヨン(株)製)、「パラベット」((株)クラレ製)、「アルテグラス」(アトフィナ・ジャパン社製)、「デルベット」(旭化成(株)製)などが挙げられる。

10

【0050】

さらにこの発明では、上記混合樹脂中に、この発明の効果を著しく阻害しない範囲で、耐衝撃性、透明性、成形加工性および熱収縮性フィルムの諸特性を向上させる目的で、シリコンアクリル複合ゴム以外の軟質性樹脂を添加してもよい。

【0051】

上記軟質性樹脂としては、ポリ乳酸系樹脂を除く脂肪族ポリエステル系樹脂、芳香族脂肪族ポリエステル系樹脂、ジオールとジカルボン酸と乳酸系樹脂との共重合体、コアシェル構造型ゴム、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)等が挙げられる。

20

【0052】

上記軟質性樹脂の中でも特にポリ乳酸系樹脂を除く脂肪族ポリエステル系樹脂が好ましい。このポリ乳酸系樹脂を除く脂肪族ポリエステル系樹脂とは、脂肪族ジカルボン酸またはその誘導体と脂肪族多価アルコールとを主成分とする脂肪族ポリエステルである。脂肪族ポリエステル系樹脂を構成する脂肪族ジカルボン酸残基としては、コハク酸、アジピン酸、スベリン酸、セバシン酸、ドデカン二酸等から誘導される残基が挙げられる。また脂肪族多価アルコール残基としては、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等から誘導される脂肪族ジオール残基が挙げられる。

30

【0053】

この発明において好適に用いられる脂肪族ジカルボン酸残基はコハク酸残基またはアジピン酸残基であり、脂肪族多価アルコール残基は1,4-ブタンジオール残基である。

【0054】

さらに、この発明において好適に用いられる脂肪族ジカルボン酸は、その融点が100以上170以下にあることが好ましい。融点をその範囲に調整することによって通常収縮が行われる60から100の範囲でも、その脂肪族ポリエステルは結晶状態を保つことが可能となり、その結果、収縮時に柱のような役割を担うことによって、さらに良好な収縮仕上がり性を得ることが可能となる。

40

【0055】

上記ポリ乳酸系樹脂を除く脂肪族ポリエステル系樹脂の含有量は、5質量%以上、好ましくは10質量%以上、さらに好ましくは15質量%以上であり、かつ30質量%以下、好ましくは25質量%以下、より好ましくは20質量%以下である。上記ポリ乳酸系樹脂を除く脂肪族ポリエステル系樹脂の含有量が5質量%以上であれば、延伸方向と垂直方向の収縮を抑える効果を発現し、収縮仕上がり性を改善でき、また30質量%以下であれば透明性の低下を抑えることができる。

【0056】

この発明において、耐衝撃性、透明性、成形加工性および熱収縮性フィルムの諸特性を向上させる目的でこの発明の効果を著しく阻害しない範囲で、可塑剤をさらに添加しても

50

よい。この可塑剤としては、脂肪酸エステル系可塑剤、フタル酸エステル系可塑剤、トリメリット酸エステル系可塑剤などが挙げられる。

【0057】

上記脂肪酸エステル系可塑剤の具体例としては、ジブチルアジペート、ジイソブチルアジペート、ジイソノニルアジペート、ジイソデシルアジペート、ジ(2-エチルヘキシル)アジペート、ジ(n-オクチル)アジペート、ジ(n-デシル)アジペート、ジブチルジグリコールアジペート、ジブチルセバケート、ジ(2-エチルヘキシル)セバケート、ジ(n-ヘキシル)アゼレート、ジ(2-エチルヘキシル)アゼレート、ジ(2-エチルヘキシル)ドデカンジオネート等が挙げられる。

【0058】

また、上記フタル酸エステル系可塑剤の具体例としては、ジイソノニルフタレート、ジイソデシルフタレート、ジ(2-エチルヘキシル)フタレート等が挙げられる。さらに、上記トリメリット酸エステル系可塑剤の具体例としては、トリ(2-エチルヘキシル)トリメリテート等が挙げられる。

【0059】

さらにまた、本発明では、上記ポリ乳酸系樹脂とシリコンアクリル複合ゴムの混合樹脂中に、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、溶融粘度改良剤、架橋剤、滑剤、核剤、老化防止剤などの添加剤を適宜添加できる。

【0060】

<フィルムの製造方法>

この発明のフィルムは、上記混合樹脂を用いて、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。

【0061】

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溶融し、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、横方向にテントー延伸をし、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挙げられる。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挙げられる。

【0062】

上記延伸における延伸倍率は、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3倍以上7倍以下、より好ましくは3倍以上5倍以下であり、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1.01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。

【0063】

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100以下、好ましくは90以下の範囲で制御される。

10

20

30

40

50

## 【0064】

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。

## 【0065】

また、この発明のフィルムは、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。

## 【0066】

## &lt;フィルム構成&gt;

この発明のフィルムの層構成は、単層であっても構わないし、また、フィルム表面に滑り性、耐熱性、耐溶剤性、易接着性等の表面機能特性を付与する目的で、積層構成としてもよい。すなわち、混合樹脂層を少なくとも1層有する積層体であってもよい。例えばこの発明の混合樹脂からなる層(I)に、樹脂組成または添加剤の異なる層(II)や(III)を積層した場合には、(I)/(II)、(II)/(I)/(II)、(II)/(I)/(III)、(II)/(I)/(III)/(II)などの層構成例が挙げられる。また、各層の積層比は用途、目的に応じて適時調整することができる。

## 【0067】

この発明のフィルムにおいて、好適な層構成は層(II)がポリ乳酸系樹脂を主成分とする層の場合である。特に(II)層を構成するポリ乳酸系樹脂のD/L比は、層(I)を構成するポリ乳酸系樹脂のD/L比と異なることが好ましい。(I)層と(II)層において、D/L比を変化させ結晶性を異なるように調整することにより、より良好な収縮仕上がり性を実現させることができる。

## 【0068】

上記の積層体を形成する方法としては、共押出法、各層のフィルムを形成した後に、重ね合わせて熱融着する方法、接着剤等で接合する方法等が挙げられる。

## 【0069】

この発明のフィルムの総厚みは、単層であっても積層であっても、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 μm以下がよく、好ましくは70 μm以下であり、さらに好ましくは50 μm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 μm以上であることが好ましい。

## 【0070】

## &lt;物理的・機械的特性&gt;

## (収縮率)

この発明のフィルムは、80 温水中に10秒間浸漬させた際の主収縮方向の熱収縮率が20%以上であることが重要であり、より好ましくは30%以上である。

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。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。さらに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。しかしながら、温度依存性が高く、温度によって極端に収縮率が異なるフィルムの場合、蒸気シュリンカー内の温度斑に対して収縮挙動の異なる部位が発生し易いため、収縮斑、皺、アバタなどが発生し収縮仕上がり外観が悪くなる傾向にある。これら工業生産性も含めた観点から、80 温水中に10秒間浸漬させた際のフィルム主収縮方向の熱収縮率が20%以上であれば、収縮加工時間内に十分に被覆対象物に密着でき、かつ斑、皺、アバタが発生せず良好な収縮仕上がり外観を得ることができるため好ましい。このことよりこの発明のフィルムは、80 の熱収縮率が20%以上70%以下であることがより好ましい。

10

20

30

40

50

なお、「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。

【0071】

また、この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の温水中で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

【0072】

なお、上記の熱収縮の上限は記載されていないが、熱収縮によって、延伸前のフィルムの長さより短くなることはないので、熱収縮の上限は、延伸前のフィルム長となる収縮率である。

【0073】

[透明性]

この発明のフィルムの透明性は、厚み50 $\mu$ mのフィルムをJIS K7105にて測定した場合、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。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。

20

【0074】

[引張破断伸度]

この発明のフィルムの耐衝撃性は、引張破断伸度により評価できる。この引張破断伸度は、雰囲気温度0、引張速度100mm/分における引張試験において、特にラベル用途ではフィルムの引き取り(流れ)方向(MD)、すなわち、主収縮方向に直行する方向で伸び率が100%以上、好ましくは150%以上、さらに好ましくは200%以上である。雰囲気温度0、引張速度100mm/分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と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。上限については特に限定されないが、現在の工程スピードを考えた場合、500%ほどあれば十分だと考えられ、伸びを付与しすぎようとするとその反面フィルムの剛性が低下してしまう傾向となる。

30

【0075】

[成形品、熱収縮性ラベル、容器]

この発明のフィルムは、被包装物によってフラット状から円筒状等に加工し包装に供することができる。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の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。

40

【0076】

また、この発明のフィルムは、フィルムの熱収縮特性、収縮仕上がり性、透明性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、その他機能層を積層して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の基材として用いることができる。そして、得られる成形品は、容器等として使用できる。

【0077】

50

さらに、特にこの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）用熱収縮性ラベルの基材として用いることができる。この場合、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。この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。

#### 【0078】

また、この発明のフィルムは、優れた低温収縮性、収縮仕上り性を有するため、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この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プラスチック包装体（容器）の熱収縮性ラベル素材として好適に利用できる。

#### 【0079】

上記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（HIPS）、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、シリコー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。

#### 【実施例】

#### 【0080】

以下にこの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（又はMD）、その直角方向を「横」方向（又はTD）と記載する。

#### 【0081】

<測定方法>

#### （1）熱収縮率

フィルムを縦100mm、横100mmの大きさに切り取り、80℃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、縦方向または横方向について、収縮前の原寸に対する収縮量の比率を%値で表示した。

#### 【0082】

#### （2）ヘーズ

JIS K 7105にてフィルムのヘーズ値を測定した。

#### 【0083】

#### （3）引張破断伸度

得られたフィルムを主収縮方向と直交する方向（縦方向）に110mm、主収縮方向に15mmの大きさに切り出し、JIS K 6732に準拠し、引張速度100mm/minで、雰囲気温度0℃におけるフィルムの主収縮方向と直交する方向（縦方向）での引張伸度を測定し、十回の測定値の平均値を表に示した。

#### 【0084】

#### （4）収縮仕上がり性

10mm間隔の格子目を印刷したフィルムをMD170mm×TD114mm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500mLの円筒型ペットボト

10

20

30

40

50

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秒間で通過させることにより、容器に被覆させた。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、70~90の範囲とした。

【0085】

フィルム被覆後は下記基準で評価した。

：収縮が十分でシワ、アバタ、白化、格子目の歪みが全く生じない

：収縮が十分だが、シワ、アバタ、白化、格子目の歪みがごく僅かに生じるが、実用上問題にならない

：収縮が十分だが、シワ、アバタ、白化、格子目の歪みがごく僅かに生じ、用途によっては問題となる

×：収縮が不十分、又はシワ、アバタ、格子目の歪みが顕著に生じる

【0086】

また、各実施例、比較例で使用した原材料は、下記の通りである。

(ポリ乳酸系樹脂)

・ポリ乳酸系樹脂...Nature Works LLC社製 商品名：Nature Works 4050、L体/D体量=95/5、以下、「A-1」と略する。

・ポリ乳酸系樹脂...Nature Works LLC社製 商品名：Nature Works 4060、L体/D体量=88/12、以下、「A-2」と略する。

・ポリ乳酸系樹脂...Nature Works LLC社製 商品名：Nature Works 4032D、L体/D体量=98.5/1.5、以下、「A-3」と略する。

【0087】

(シリコンアクリル複合ゴム)

・シリコンアクリル複合ゴム...三菱レイヨン(株)社製 商品名：メタブレンS2001、コアシェル構造アクリル-シリコン共重合体、以下、「S2001」と略する。

【0088】

(アクリル系樹脂)

・アクリル系樹脂...三菱レイヨン(株)社製 商品名：アクリペットVH01、メチルメタクリル酸樹脂)、以下、「VH01」と略する。

(脂肪族ポリエステル)

・脂肪族ポリエステル...三菱化学(株)社製 商品名：GS-Pla AZ91T(ポリブチレンサクシネート)以下、「GSPla」と略する。

【0089】

(実施例1~7、比較例1~3)

表1に示すポリ乳酸系樹脂、シリコンアクリル複合ゴム、その他の樹脂や添加物を混合して得られた混合樹脂を2軸押出機(三菱重工業(株)製)に投入し、設定温度200で熔融混合し、設定温度200の口金より押出した後、50のキャストロールで引き取り、冷却固化させて未延伸シートを得た。

次いで、ロール縦延伸機により、表1の条件下で縦方向に延伸をし、その後にフィルムテナー(京都機械(株)製)にて、表1の条件下で横方向に延伸をして、熱収縮性フィルムを得た。得られたフィルムの評価結果を表1に示す。

【0090】

10

20

30

40

【表 1】

			実施例							比較例			
			1	2	3	4	5	6	7	1	2	3	
原材料	第一層	ポリ乳酸系樹脂	A-1 (質量部)	75	20	10	20	20	20	30			70
			A-2 (質量部)		55	50	30	50	50	30			
			A-3 (質量部)								75	100	
			D/L比	5/95	10/90	11/89	9/91	10/90	10/90	8.5/91.5	1.5/98.5	1.5/98.5	5/95
	シリコンアクリル複合ゴム	S2001 (質量部)	25	25	40	30	20	20	30	25			
		その他				20		10	10				
	第二層	ポリ乳酸系樹脂	A-1 (質量部)							25			
			A-2 (質量部)							75			
			D/L比							10/90			
	延伸条件	縦延伸	延伸温度(°C)	60	60	60	66	60	63	63	60	60	60
倍率(倍)			1.05	1.05	1.05	1.05	1.05	1.05	1.05	1.05	1.05	1.05	
横延伸		予熱温度(°C)	68	68	68	78	68	72	72	68	68	68	
		延伸温度(°C)	63	63	63	73	63	69	69	63	63	63	
		倍率(倍)	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0		
フィルム厚み(μm)			50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	
評価	熱収縮率(%)	縦	4	1	2	-2.5	0.5	-2	0	5	4	4	
		横	34	37	37	41	43	40	40	30	34	36	
	ヘイズ値(%)		4.6	4.5	4.9	4.5	5.1	5.2	4.4	4.6	4.6	40~50	
	引張破断伸度(%) (0°C)		352	318	376	247	334	225	287	352	45	89	
	収縮仕上がり性		○	○	○	◎	○	◎	◎	×	△	○	

10

20

## 【0091】

表 1 よりこの発明で規定されるフィルムは、熱収縮特性、引張破断伸度、透明性等の機械的特性と収縮仕上がり性とを兼ね備えていた。これに対し、D/L比がこの発明の範囲外である場合(比較例 1)には、収縮仕上がり性が劣っていた。また、シリコンアクリル複合ゴムを含まない場合(比較例 2 及び 3)には、耐衝撃性に劣っていた。

これより、この発明のフィルムは、熱収縮特性、耐衝撃性、透明性等の機械的特性と収縮仕上がり性に優れた熱収縮性フィルムであることが分かる。

## フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
<b>B 6 5 D 65/40</b>	<b>(2006.01)</b>	B 6 5 D 25/36	
<b>G 0 9 F 3/04</b>	<b>(2006.01)</b>	B 6 5 D 65/40	D
<b>C 0 8 L 67/04</b>	<b>(2006.01)</b>	G 0 9 F 3/04	C
<b>C 0 8 L 83/10</b>	<b>(2006.01)</b>	C 0 8 L 67/04	
<b>C 0 8 L 33/10</b>	<b>(2006.01)</b>	C 0 8 L 83/10	
<b>C 0 8 L 101/16</b>	<b>(2006.01)</b>	C 0 8 L 33/10	
		C 0 8 L 101/16	

- (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
- (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 澤 晃一  
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 田中 一也  
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 福井 美穂

- (56)参考文献 特開2004-285258(JP,A)  
特開2004-2776(JP,A)  
特開2000-280342(JP,A)  
特表平7-504227(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
- |         |                       |
|---------|-----------------------|
| C 0 8 J | 5 / 1 8               |
| C 0 8 L | 1 / 0 0 - 1 0 1 / 1 6 |
| B 3 2 B | 2 7 / 0 0 - 2 7 / 4 2 |