

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2007-91868

(P2007-91868A)

(43) 公開日 平成19年4月12日(2007.4.12)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
C08J 5/18 (2006.01)	C08J 5/18	CFD 4F071
B29C 61/06 (2006.01)	B29C 61/06	ZBP 4F210
G09F 3/04 (2006.01)	G09F 3/04	C
B29C 55/02 (2006.01)	B29C 55/02	
B29K 67/00 (2006.01)	B29K 67:00	

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 14 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2005-282620 (P2005-282620)

(22) 出願日 平成17年9月28日 (2005.9.28)

(71) 出願人 000006172

三菱樹脂株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

(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

Fターム(参考) 4F071 AA43 AA83 AB26 AC10 AE11
 AF16 AF30 AF61 AH06 BA01
 BB06 BB07 BC01
 4F210 AA24 AE01 AG01 AR20 QA02
 QA03 QC03 QC06 RA03 RC02
 RG02 RG04 RG43

(54) 【発明の名称】 熱収縮性フィルム

(57) 【要約】

【課題】ポリ乳酸系重合体を主たる材料とし、非常に高い収縮性を有すると共に、透明性が良好で、且つ、優れたミシン目開封性をもつフルボトルのラベル用熱収縮性フィルムを提供する。

【解決手段】D乳酸とL乳酸の構成割合が95.0:5.0~85.0:15.0または5.0:95.0~15.0:85.0であるポリ乳酸系重合体を主成分とする熱収縮性フィルムであって、80で10秒の温水中における該フィルムの主収縮方向の収縮率が70%以上、主収縮方向と垂直の方向の収縮率が5%以下であり、さらに、主収縮方向と垂直の方向の引き裂き性が100~250N/mmで、かつヘーズが7%以下である。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項1】

D乳酸とL乳酸の構成割合が95.0:5.0~85.0:15.0または5.0:95.0~15.0:85.0であるポリ乳酸系重合体を主成分とする熱収縮性フィルムであって、80で10秒の温水中における該フィルムの主収縮方向の収縮率が70%以上、主収縮方向と垂直の方向の収縮率が5%以下であり、さらに、主収縮方向と垂直の方向の引き裂き性が100~250N/mmで、かつヘーズが7%以下であることを特徴とする熱収縮性フィルム。

【請求項2】

主収縮方向の延伸倍率が4.0~6.0倍の範囲であることを特徴とする請求項1に記載の熱収縮性フィルム。 10

【請求項3】

フルボトル用容器に装着されるラベルに使用されることを特徴とする請求項1または2に記載の熱収縮性フィルム。

【請求項4】

前記フルボトル用容器がガラス瓶、アルミニウム製フルボトル缶、PETボトル容器であることを特徴とする請求項3に記載の熱収縮性フィルム。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ポリ乳酸系重合体を主たる材料とする熱収縮性フィルムに関し、特にフルボトル用容器（ガラス瓶、PETボトル、フルボトル缶）のラベルに使用される熱収縮性ポリ乳酸系フィルムに関する。更に詳しくは非常に高い収縮性を有すると共に、透明性が良好で、且つ、優れたミシン目開封性をもつフルボトルラベル用の熱収縮性フィルムに関する。 20

【背景技術】

【0002】

収縮包装や収縮結束包装、あるいはプラスチック容器のラベル、ガラス瓶の破瓶防止包装やラベル、キャップシール等に広く熱収縮性フィルムが使用されている。その使用目的も単なるディスプレイ効果だけでなく、ファッション性、遮光性、封滅性、衛生性、安全性等も要求される中、容器に対するラベル被覆部位も従来の肩口もしくは胴部のみでなく、容器底部から首部あるいは天部まで容器全体にラベルを被覆して使用するフルボトルラベルとしての用途が増えてきている。 30

また、リサイクルを容易にするため、着色PETボトルは敬遠されていることも遮光性、内容物保護の機能を収縮ラベルに求めている状況も全面被覆ラベル用途の方向を助長している。

【0003】

そこで、このようなフルボトルラベル用途等にはフィルムの機能として、容器首部あるいは天部まで収縮する高収縮性が要求される。

又、環境問題が重視されるようになり、ガラス瓶・PETボトル・金属ボトル缶等のリサイクルが要求されている。このような容器等をリサイクルするに当たっては印刷ラベルと容器を分離する必要があるため、ラベルには主収縮方向と垂直の方向に一定のピッチで開封のためのミシン目を設ける。 40

又、天部キャップを開封する意味でミシン目がダブルで施されたりする。よって、ラベル装着後にミシン目沿いに綺麗に切れるかというミシン目開封性の優れている特性が要求される。

【0004】

ラベル用熱収縮性フィルムの材質としてはポリ塩化ビニル（PVC）、ポリエステル系樹脂、スチレン-ブタジエンブロック共重合体（SBS）からなるフィルムが主たる材料として用いられる。 50

しかし、PVC、SBSは加熱収縮時の収縮斑やしわが少なく、収縮仕上がり性には優れているものの、絶対的収縮量が不足しており、上記のような用途には適さない。また、PVC、SBS共に自然収縮率が大きい(常温よりやや高い温度、例えば夏場においてフィルムが本来の使用前に収縮してしまうこと)ことから、フィルム設計上の妨げとなっている。そこで、上記用途には一般的にポリエステル系熱収縮性フィルムが使用される。

【0005】

しかし、ポリエステル系熱収縮性フィルムは自然収縮が少なく、高収縮性も得られ易いものの、PVCやSBSの熱収縮性フィルムに比べて、ラベル装着後のミシン目開封性が劣るといった問題がある。

更にPVC、SBS、PET系熱収縮性フィルムは使用後に自然環境下に棄却されるとその安定性のため分解されることなく残留し、景観を損ない、魚、野鳥等の生活環境を汚染する等の問題を引き起こす。

10

【0006】

そこで、高収縮性、ミシン目開封性の優れた品質特性を有し、ゴミの処理等を含む環境問題を生じない分解性重合体からなる材料の一つとしてポリ乳酸系樹脂が挙げられる。ポリ乳酸からなる熱収縮性フィルムについては、例えば、特許文献1において、ポリ乳酸を主成分とする熱可塑性ポリマー組成物からなるラベル用収縮フィルムなどが開示されている。

【0007】

ところで、ポリ乳酸は、素材本来が有する脆性のため、これをそのままシート状やフィルム状に成形した場合、十分な強度が得られず、実用に供し難いという課題を抱えていた。特に一軸延伸して一軸収縮性フィルムをポリ乳酸から製造する場合、延伸しない方向の脆性は延伸によって改善されないため、その方向に衝撃を受けた場裂けやすいという課題があった。

20

【0008】

その改良方法として、ポリ乳酸系重合体に脂肪族ポリエステルをブレンドする方法が知られている。例えば、特許文献2には、ポリ乳酸系重合体に脂肪族ポリエステルをブレンドすることが開示され、特許文献3には、ポリ乳酸系重合体にポリカプロラク톤をブレンドすることが開示され、また、特許文献4にはポリ乳酸系重合体/脂肪族ポリエステルのブレンド系において、ポリ乳酸系重合体のL-乳酸とD-乳酸の組成比を調整することが提案されている。

30

【0009】

更に、特許文献5や特許文献6には、このようなブレンド系において透明性を確保出来るように、ポリ乳酸系重合体/脂肪族ポリエステルのブレンド系からなる層の外側にポリ乳酸系重合体からなる外側層を積層してなる生分解性熱収縮性フィルムが開示されている。

【0010】

【特許文献1】特開平5-212790号公報

【特許文献2】特開平9-169896号公報

【特許文献3】特開平8-300481号公報

40

【特許文献4】特開2001-11214号公報

【特許文献5】特開2001-47583号公報

【特許文献6】特開2004-268372号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

本発明は上記問題点を解決するものであり、ポリ乳酸系重合体を主たる材料とする熱収縮性フィルムに関し、特にフルボトル用容器(ガラス瓶, PETボトル, フルボトル缶)のラベルに使用される熱収縮性フィルムに関するものである。更に詳しくは非常に高い収縮性を有すると共に、透明性が良好で、かつ、優れたミシン目開封性をもつフルボトルの

50

ラベル用熱収縮性フィルムを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明が提案する熱収縮性フィルムは、以下のとおりである。

(1) D乳酸とL乳酸の構成割合が95.0:5.0~85.0:15.0または5.0:95.0~15.0:85.0であるポリ乳酸系重合体を主成分とする熱収縮性フィルムであって、80℃で10秒の温水中における該フィルムの主収縮方向の収縮率が70%以上、主収縮方向と垂直の方向の収縮率が5%以下であり、さらに、主収縮方向と垂直の方向の引き裂き性が100~250N/mmで、かつヘーズが7%以下である。

10

(2) ここで、主収縮方向の延伸倍率が4.0~6.0倍の範囲であることが好ましい。

(3) 本発明の熱収縮性フィルムは、フルボトル用容器に装着されるラベルに使用されることができる。

(4) また、前記フルボトル用容器がガラス瓶、アルミニウム製フルボトル缶、PETボトル容器であることができる。

【発明の効果】

【0013】

本発明においては、非常に高い収縮性を有すると共に、透明性が良好で、且つ、優れたミシン目開封性をもつ熱収縮性フィルムを得ることができ、リターナル瓶等のガラス瓶、アルミニウム製フルボトル缶、PETボトル容器などのフルボトルのラベルに好適に使用できる。

20

【発明を実施するための最良の形態】

【0014】

以下、本発明を詳しく説明する。

(ポリ乳酸系重合体)

上記ポリ乳酸系重合体とは、乳酸、具体的には、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う。すなわち構成単位が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、更にはL-乳酸とD-乳酸の共重合体であるポリ-DL-乳酸があり、またこれらの混合体も含まれる。

【0015】

上記ポリ乳酸系重合体は、縮重合法、開環重合法等の公知の方法で製造することが出来る。例えば、縮重合法では、D-乳酸、L-乳酸またはこれらの混合物を直接脱水縮重合して任意の組成を持つポリ乳酸が得られる。また、開環重合法では、乳酸の環状二量体であるラクチドを、必要に応じて重合調整剤等を用いながら、所定の触媒の存在下で開環重合して任意の組成をもつポリ乳酸が得られる。上記ラクチドには、L-乳酸の二量体であるL-ラクチド、D-乳酸の二量体であるD-ラクチド、D-乳酸と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重合することにより任意の組成、結晶性を持つポリ乳酸を得ることが出来る。

30

【0016】

D-乳酸とL-乳酸の構成割合が100:0もしくは0:100であるポリ乳酸系重合体は非常に高い結晶性樹脂となり融点も高く、耐熱性、機械的物性に優れる傾向となる。しかし、熱収縮性フィルムとして使用する場合には結晶性が非常に高い場合、延伸時に延伸配向結晶化が進行してしまい、熱収縮率を調整することが難しくなり、かつ延伸条件において非結晶状態なフィルムを得ても収縮時の熱にて結晶化が進み収縮仕上がり性が低下してしまう。一方、DL-乳酸の共重合体の場合、その光学異性体の割合が増えるに従って結晶性が低下することが知られている。

40

よって、熱収縮性フィルムとしてポリ乳酸系重合体を使用する場合には適度に結晶性を低下させることが好ましい。

また、上記D体、L体を調整する目的で、D-乳酸とL-乳酸の構成割合が異なる2種類以上のポリ乳酸をブレンドすることも可能である。

【0017】

50

発明フィルムを主に構成する中間層のポリ乳酸系重合体はD-乳酸とL-乳酸の構成割合が95.0:5.0~85.0:15.0または5.0:95.0~15.0:85.0であることが好ましく、94.0:6.0~88.0:12.0または6.0:94.0~12.0:88.0であることがより好ましい。

【0018】

D-乳酸とL-乳酸の構成割合を上記範囲にする事によって、延伸時の配向結晶化を適宜に調整する事が可能となり、また収縮時の結晶化も低減することが出来ることから高い収縮性を得ることが可能となるのである。更に、一方向の収縮のみを必要とする用途では主収縮方向と垂直方向の収縮率が低いことが好ましく、本発明のように結晶性を下げる事によってその垂直方向の収縮率を抑えることが可能となるのである。

10

【0019】

本発明の熱収縮性フィルムを構成するポリ乳酸系重合体は50質量%以上90質量%以下であることがより好ましい。50質量%以上とすればフィルムの腰の低下や自然収縮性の悪化等を引き起こすことがなく、また、90質量%以下とすることで耐破断性を向上させることができる。

【0020】

(脂肪族ポリエステル)

本発明においては、上記ポリ乳酸系重合体に他の脂肪族ポリエステルを混合することがより好ましい。

本発明に使用される脂肪族ポリエステルとしては、ポリ乳酸系重合体を除く生分解性脂肪族ポリエステル、例えば、脂肪族ジオールと脂肪族ジカルボン酸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た脂肪族ポリエステル、合成系脂肪族ポリエステル、菌体内で生合成される脂肪族ポリエステル等が挙げられる。

20

【0021】

脂肪族ジオールと脂肪族ジカルボン酸を縮合して得られる脂肪族ポリエステルは、脂肪族ジオールであるエチレングリコール、1,4-ブタンジオールおよび1,4-シクロヘキサジメタノール等と、脂肪族ジカルボン酸であるコハク酸、アジピン酸、スベリン酸、セバシン酸およびドデカン二酸等の中から、それぞれ1種類以上選んで縮合重合して得られる。必要に応じてイソシアネート化合物等でジャンプアップして所望のポリマーを得ることが出来る。

30

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-バレロラクトン等が代表的に挙げられ、これらから1種類以上選ばれて重合される。

【0022】

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、例えば、無水コハク酸とエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド等との共重合体等が挙げられる。

菌体内で生合成される脂肪族ポリエステルとしては、アルカリゲネスユートロファスを始めとする菌体内でアセチルコエンチームA(アセチルCoA)により生合成される脂肪族ポリエステルが知られている。この脂肪族ポリエステルは、主にポリ-ε-ヒドロキシ酪酸(ポリ3HB)であるが、プラスチックとしての実用特性向上のために、吉草酸ユニット(HV)を共重合し、ポリ(3HB-co-3HV)の共重合体にすることが工業的に有利である。HV共重合比は一般的に0~40%である。さらに長鎖のヒドロキシアリカノエートを共重合してもよい。

40

本原料は耐破断性を付与することを担っているため、ガラス転移温度は0以下、より好ましくは-20以下にあることがより好ましい。

【0023】

本発明における該脂肪族ポリエステルの融点については特に規定しないが、融点が100以上の脂肪族ポリエステルを含ませることによって縦収縮を低減させることが可能となる。特にPETボトル用ラベルやガラス瓶用のラベルの様に縦方向の収縮を出来る限り抑えたい用途の場合には有効である。その理由としては明確に判明してはいないが、脂肪

50

族ポリエステルは収縮前フィルム中で結晶化しているため、ポリ乳酸系重合体が収縮する温度領域、60 ~ 100 の範囲ではこの脂肪族ポリエステルは収縮時においても結晶状態を保つこととなり、その結果柱のような役割を果たすことによって縦収縮を抑える役割を果たしているのではないかと推測される。

【0024】

なお、本発明に用いる脂肪族ポリエステルはガラス転移温度が0 以下にあることが好ましく、この範囲であれば共重合体であっても構わない。例えば芳香族ジカルボン酸成分を含む芳香族脂肪族ポリエステルやカーボネート基を持つ脂肪族ポリエステルカーボネート（例えば、1,4-ブタンジオール/コハク酸重合体にカーボネート基を持つ構造など）など生分解性を持つ樹脂が好適に用いられる。

10

【0025】

（乳酸系共重合ポリエステル）

本発明においては、上記の脂肪族ポリエステルとして、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またはポリエーテルポリオールから選ばれる少なくとも1種と乳酸系樹脂とが共重合された乳酸系共重合ポリエステルも使用することができる。

【0026】

本発明に好適に用いられる乳酸系共重合ポリエステルにおいて、乳酸系樹脂と共重合される、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あるいは、ポリエーテルポリオールについて説明する。その製造方法については特に限定されないが、ジカルボン酸とジオールを脱水縮合した構造をもつポリエステルまたは、ポリエーテルポリオールであり、脱水・脱グリコール縮合やエステル交換反応により製造することができる。

20

【0027】

乳酸系共重合ポリエステルの製造方法については特に限定されないが、具体的にはジカルボン酸とジオールを脱水縮合したポリエステルまたは、ポリエーテルポリオールにラクタイドを、開環重合触媒の存在下に、開環共重合並びにエステル交換反応させて得る方法や、ジカルボン酸とジオールを脱水縮合したポリエステルまたは、ポリエーテルポリオールとポリ乳酸をエステル交換反応させて得る方法がある。

【0028】

乳酸系共重合ポリエステルを含有する場合の好ましい配合量は、樹脂組成物中、10 ~ 50質量%、好ましくは15 ~ 40質量%である。10質量%以上とすれば耐衝撃性の改良効果を十分に得ることができ、また、50質量%以下であればフィルムが過剰に軟質化することもない。

30

【0029】

また、本発明においてポリ乳酸系重合体に対して、脂肪族ポリエステルと乳酸系共重合ポリエステルとを混合して使用しても構わない。

【0030】

（可塑剤）

更には、本発明のフィルムには特定の特性を示す可塑剤を添加することも可能である。

40

本発明に用いる可塑剤は、SP値が8.5 ~ 9.5 (cal/cm³)^{1/2} の範囲にあるものを使用することが好ましい。

特にポリ乳酸系重合体と脂肪族ポリエステルの混合系に本規定範囲の可塑剤を添加することによって、耐破断性を向上させることができる。

なお、本発明のSP値とは、Fedors法 [Polym. Eng. Sci. 14 (2) 152, (1974)] によって算出される値である。

【0031】

本発明に用いることのできる可塑剤の例としては、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

50

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などの脂肪酸エステル系が挙げられ、また、ジイソニルフタレート、ジイソデシルフタレート、ジ(2-エチルヘキシル)フタレートなどのフタル酸エステル系が挙げられる。さらに、トリ(2-エチルヘキシル)トリメリテートなどのトリメリット酸エステル系などが利用できる。

【0032】

更に本規定の可塑剤は、ポリ乳酸系重合体を主成分とする樹脂組成物(他の脂肪族ポリエステルとの混合も含む)の混合物100質量部に対して、0.5以上5質量部添加されることが好ましく、0.5以上3.0質量部添加されることがより好ましい。

10

【0033】

(積層)

本発明においては、単層構成であっても、他の層との積層構成であってもよいが、ポリ乳酸系重合体と他の脂肪族ポリエステルとの混合物を主成分とする層を中間層とし、ポリ乳酸系重合体を最外層とした積層フィルムにする事が好ましい。

ポリ乳酸系重合体に他の脂肪族ポリエステルを混合した場合、フィルム表面の耐熱性は低下してしまい、ラベル用途などではラベリング後のフィルムが熱い状態で接触した場合には熱による融着を生じる恐れがある。

従ってポリ乳酸系重合体の外層を設けることによりフィルム表面の耐熱性を向上させることが可能となる。

20

【0034】

また、ポリ乳酸系重合体と脂肪族ポリエステルは延伸時の変形挙動が異なるので、両樹脂の混合体を延伸する場合に平面あれを起こすことによってヘーズが大幅に低下してしまう。これは含まれるポリ乳酸系重合体以外の成分が増えるに従って大きくなり、透過光の拡散が起きるためヘーズが上昇し透明感が低下する。

従ってこのフィルム表面上での透過光の拡散を抑制する方法は、表面あれを抑えることであり、透明性の高いポリ乳酸系重合体の外層を設けることにより可能となる。

【0035】

また、積層構成とした場合の外層でのポリ乳酸系重合体量は90質量%以上、好ましくは95質量%以上、より好ましくは100質量%である。ポリ乳酸系重合体量が90質量%以下では上記フィルムと同様な延伸時の表面あれが顕著となり外層としての役割を果たすことが出来なくなるからである。

30

【0036】

外層の厚みは表面あれの凹凸の大きさよりも上回る程度の厚みを設けることが必要であり、具体的には1 μ m以上、好ましくは2 μ m以上あれば透明性の改良効果としては十分であるが、滑り性や耐熱融着性を付与することも考慮した場合には、3 μ m以上が好ましく、4 μ m以上ある方がより好ましい。

【0037】

(無機粒子)

本発明の熱収縮性フィルムにおいて、無機粒子を添加することで滑り性を付与することができる。具体的な無機粒子としては、シリカ、タルク、カオリンなどの無機粒子があげられる。平均粒径は0.5~5 μ m程度が好ましい。添加量は、最外層樹脂100質量部に対して、0.01部以上5.0部以下で添加する事が好ましく、0.05部以上3.0部以下で添加することがより好ましい。

40

熱収縮性フィルムを積層構成にする場合には、最外層に無機粒子を添加すればよい。このような無機粒子は延伸時に表面に移行して表面をあらすことによって、滑り性を付与する機能を持っている。しかし、この表面への移行の度合いは延伸条件に依存するのであるが、主に横一軸延伸フィルムではその、延伸による面積倍率が多くならず、その結果、滑り性が十分に付与できず、その結果無機粒子を多めに入れるという処方をせざるを得ない場合がある。しかし入れすぎると透明性が低下したり、添加した無機粒子が凝集してしま

50

い、その凝集物が押出時フィルム表面にでてしまい外観不良となってしまうおそれがある。そこで、最外層を調整することによって、最小限の添加量で最大限の効果を見いだせることが好ましい。

【0038】

(製法)

次に、本発明のフィルムの製造方法を具体的に説明するが下記製造法には何ら限定されない。

上記内容で配合されたポリ乳酸系重合体と脂肪族ポリエステルを主成分とする混合体を押出機によって溶融させ、押出機の途中のベント溝や注入溝からの液添加により可塑剤を所定の量添加して押出す製造方法が一般的である。押出に際しては、Tダイ法、チューブラ法などの既存のどの方法を採用してもよい。その際に分解による分子量の低下を考慮し温度設定をする必要がある。

10

【0039】

これらの混合物には諸物性を調整する目的で、熱安定剤、光安定剤、光吸収剤、滑剤、可塑剤、無機充填剤、着色剤、顔料等を添加することも出来る。

溶融押出された樹脂は、冷却ロール、空気、水等で冷却された後、熱風、温水、赤外線、マイクロウエーブ等の適当な方法で再加熱され、ロール法、テンター法、チューブラ法等により、1軸または2軸に延伸される。

【0040】

延伸温度は混合比やポリ乳酸の結晶性等また熱収縮性フィルムの要求用途に応じて変える必要があり、70~95の範囲で制御されるが本用途のように主収縮方向の収縮率を高くするという面からは高倍率、低温延伸が好ましい。延伸倍率は主収縮方向においては4.0~6.0倍、好ましくは4.0~5.0倍延伸する。主収縮と直交する方向は縦収縮を抑える必要があるので1.0~1.1倍、好ましくは1.0~1.05倍の範囲で適宜延伸される。

20

【0041】

(収縮率)

本発明の熱収縮性フィルムにおける好ましい主収縮方向の収縮率は80 温水で10秒間の熱収縮率が70%以上、好ましくは、70~85%であり、主収縮方向と垂直の方向の収縮率は80 温水で10秒間の熱収縮率が5%以下、好ましくは3%以下である。主収縮方向の収縮率が70%未満であると、容器の形状によるが首部もしくは天部が収縮不足となる可能性がある。また、主収縮方向と垂直の方向の収縮率が5%より大きいと、該方向の収縮が目立ち収縮仕上がり性を悪化する。

30

【0042】

(ミシン目開封性)

また、ミシン目開封性(ラベル収縮装着後にミシン目沿いに綺麗に切れるか否か)はフィルムの主収縮方向と垂直の方向の引き裂き性(JIS K7128 C法においては、主収縮方向に相当)が100~250N/mmの範囲であり、より好ましくは150~200N/mmであることが必要である。100N/mm未満では容器がPETボトルの場合、落下時にミシン目からラベルが破袋する可能性がある。250N/mm以上では十分なミシン目開封性が得られず、好ましくない。

40

【0043】

更に、透明性については、ラベルのボトル側内面に全面印刷されることが多く、更には高収縮部の透明性も要求される為、収縮前のフィルムヘーズは7%以下、好ましくは5%である。

【実施例】

【0044】

以下に実施例を示すが、これらにより本発明は何ら制限を受けるものではない。なお、実施例に示す測定値および評価は次のように行った。ここで、フィルムの引取り(流れ)方向をMD、その直交方向をTDと記載する。

50

【0045】

1) 熱収縮率

フィルムより、各々MDおよびTDに100mm巾の標線を入れたサンプルを切りだし、80℃温水バスに10秒間浸漬し収縮量を測定した。熱収縮率は、収縮前の原寸に対する収縮量の比率を%値で表示した。

【0046】

2) 引き裂き強度(フィルムの主収縮方向と垂直の方向の引き裂き性)

JIS K7128 C法に準拠し、引張速度100mm/分で雰囲気温度23℃におけるフィルムの主収縮方向の引き裂き強度を測定した。

【0047】

3) 全ヘーズ

JIS K6714に準拠し、フィルムを測定した。

【0048】

4) 収縮仕上がり性(蒸気シュリンカー)

フィルムを円筒状にして500mL PETボトルの首部まで全面に被せ、蒸気シュリンクトンネルを通過させてボトルに装着し、収縮外観を評価した。蒸気シュリンクトンネルの温度は80~85℃にて実施した。

フィルム被覆後は下記基準にて評価した。

○ : シワ、アバタ、首部近辺に収縮不足の何れも発生しない。

△ : 首部近辺に収縮不足は見られないが若干縦引け、シワが見られる。

× : 特に首部近辺に収縮不足による波打・シワの発生が顕著に見られる。

【0049】

5) ミシン目開封性

フィルムMDに0.7×0.7mmピッチでミシン目を入れたフィルムを円筒状にして280mL PETボトルの首部まで全面に被せ、85℃の温水バスに10秒浸漬し、収縮装着後のミシン目縦裂け性を評価した。ミシン目に沿って、下部まで問題なく切れるものを(○)、ミシン目に沿ってある程度切れるが下部まで到達する前にリングの皮むき状態になるものを(△)、殆どミシン目に沿って切れず、リングの皮むき状態になるものを(×)とした。

【0050】

[実施例1]

乳酸系重合体1(カーギル・ダウ社製「Nature Works 4050」、L-乳酸/D-乳酸=94.5/5.5、重量平均分子量:20万)40質量%、乳酸系重合体2(カーギル・ダウ社製「Nature Works 4060」、L-乳酸/D-乳酸=88.0/12.0、重量平均分子量20万)40質量%、ポリカプロラク톤(ダイセル化学社製「セルゲーリンPH-7」、融点:61℃、ガラス転移温度:-58℃)12質量%、ポリブチレンサクシネート(昭和高分子社製「ピオノーレ1010」、融点:114℃、ガラス転移温度:-32℃)8質量%からなる樹脂を中間層として、前記乳酸系重合体1を40質量%、前記乳酸系重合体2を60質量%とした混合樹脂(粒径1.6μmのアルミナシリカが0.15%添加されている)を外層原料として、中間層、外層の混合原料を別々の押出機にて190~210℃にて混練し、中間層を構成する混合樹脂100質量部に対してジ(2-エチルヘキシル)アゼレート(DOZ:SP値8.96)を3質量部ベント溝より添加し、200℃でTDダイ内で合流させ、表層/中間層/裏層の2種3層構造からなる溶融体を約36℃のキャストイングロールにて急冷し、未延伸シートを得た。この未延伸シートをMDに60℃で1.02倍のロール延伸、次いで、TDに68℃で4.7倍延伸し、厚さ50μmの熱収縮性フィルム(積層比:5μm/40μm/5μm)を得た。得られた熱収縮性フィルムの評価結果を表1に示す。

なお、この場合TDが主収縮方向となる。

【0051】

10

20

30

40

【表 1】

(表 1)	延伸倍率		収縮率 (%)		収縮仕上がり	引裂き強度 (N/mm)	ミシン目開封性	全へース (%)	総合評価
	主収縮方向と垂直な方向	主収縮方向	主収縮方向と垂直な方向	主収縮方向					
実施例 1	1.02	4.7	-2.0	72	○	188	○	4.9	○
実施例 2	1.10	4.5	4.0	70	○	199	○	5.3	○
実施例 3	1.02	5	1.0	75	○	171	○	4.6	○
比較例 1	1.02	3.8	3.0	65	×	170	○	4.9	×
比較例 2	1.18	4.7	8.0	70	△	204	○	5.2	×
比較例 3	1.02	4.7	4.0	70	○	178	○	9.5	×
比較例 4	1.05	5	0.0	40	×	342	×	3.0	×
比較例 5	1.02	5	0.0	72	○	360	×	4.5	×
比較例 6	1.20	6	0.0	40	×	112	○	5.8	×

10

20

30

40

【0052】

[実施例 2]

乳酸系重合体 1 (カーギル・ダウ社製「NatureWorks 4050」、L-乳酸 / D-乳酸 = 94.5 / 5.5、重量平均分子量: 20万) 25質量%、乳酸系重合体 2 (カーギル・ダウ社製「NatureWorks 4060」、L-乳酸 / D-乳酸 = 88.0 / 12.0、重量平均分子量 20万) 55質量%、ポリカプロラク톤 (ダイセル化学社製「セルゲーリン PH-7」、融点: 61、ガラス転移温度: -58) 12質量%、ポリブチレンサクシネート (昭和高分子社製「ビオノーレ 1010」、融点: 114

50

、ガラス転移温度：-32）8質量%からなる樹脂を中間層として、前記乳酸系重合体1を40質量%、前記乳酸系重合体2を60質量%とした混合樹脂（粒径1.6μmのアルミナシリカが0.15%添加されている）を外層原料として、中間層、外層の混合原料を別々の押出機にて190～210にて混練し、中間層を構成する混合樹脂100質量部に対してジ（2-エチルヘキシル）アゼレート（DOZ：SP値8.96）を5質量部ベント溝より添加し、200でTダイ内で合流させ、表層/中間層/裏層の2種3層構造からなる溶融体を約36のキャストイングロールにて急冷し、未延伸シートを得た。この未延伸シートをMDに60で1.10倍のロール延伸、次いで、TDに65で4.5倍延伸し、厚さ50μmの熱収縮性フィルム（積層比：5μm/40μm/5μm）を得た。得られた熱収縮性フィルムの評価結果を表1に示す。

10

なお、この場合TDが主収縮方向となる。

【0053】

[実施例3]

乳酸系重合体1（カーギル・ダウ社製「NatureWorks 4050」、L-乳酸/D-乳酸=94.5/5.5、重量平均分子量：20万）20質量%、乳酸系重合体2（カーギル・ダウ社製「NatureWorks 4060」、L-乳酸/D-乳酸=88.0/12.0、重量平均分子量20万）40質量%、乳酸系共重合ポリエステル（大日本インキ社製「プラメートPD150」、重量平均分子量：11万）40質量%からなる樹脂を中間層として、前記乳酸系重合体1を40質量%、前記乳酸系重合体2を60質量%とした混合樹脂（粒径1.6μmのアルミナシリカが0.15%添加されている）を外層原料として、中間層、外層の混合原料を別々の押出機にて190～210にて混練し、中間層を構成する混合樹脂100質量部に対してジ（2-エチルヘキシル）アゼレート（DOZ：SP値8.96）を3質量部ベント溝より添加し、200でTダイ内で合流させ、表層/中間層/裏層の2種3層構造からなる溶融体を約36のキャストイングロールにて急冷し、未延伸シートを得た。この未延伸シートをMDに60で1.02倍のロール延伸、次いで、TDに68で5.0倍延伸し、厚さ50μmの熱収縮性フィルム（積層比：5μm/40μm/5μm）を得た。得られた熱収縮性フィルムの評価結果を表1に示す。

20

なお、この場合TDが主収縮方向となる。

【0054】

[比較例1]

実施例1と同じ構成の樹脂を同様の方法で未延伸シートを得た。この未延伸シートをMDに60で1.02倍のロール延伸、次いで、TDに65で3.8倍延伸し、厚さ50μmの熱収縮性フィルム（積層比：5μm/40μm/5μm）を得た。得られた熱収縮性フィルムの評価結果を表1に示す。

30

なお、この場合TDが主収縮方向となる。

【0055】

[比較例2]

実施例2と同じ構成の樹脂を同様の方法で未延伸シートを得た。この未延伸シートをMDに60で1.18倍のロール延伸、次いで、TDに65で4.7倍延伸し、厚さ50μmの熱収縮性フィルム（積層比：5μm/40μm/5μm）を得た。得られた熱収縮性フィルムの評価結果を表1に示す。

40

なお、この場合TDが主収縮方向となる。

【0056】

[比較例3]

乳酸系重合体1（カーギル・ダウ社製「NatureWorks 4050」、L-乳酸/D-乳酸=94.5/5.5、重量平均分子量：20万）50質量%、乳酸系重合体2（カーギル・ダウ社製「NatureWorks 4060」、L-乳酸/D-乳酸=88.0/12.0、重量平均分子量20万）25質量%、ポリブチレンサクシネート/アジペート（昭和高分子製「ピオノーレ3003」、融点：94、ガラス転移温度：-45

50

) 25質量%からなる樹脂を中間層として、前記乳酸系重合体1を40質量%、前記乳酸系重合体2を60質量%とした混合樹脂(粒径1.6 μ mのアルミナシリカが0.15%添加されている)を外層原料として、中間層、外層の混合原料を別々の押出機にて190~210にて混練し、中間層を構成する混合樹脂100質量部に対してジ(2-エチルヘキシル)アゼレート(DOZ:SP値8.96)を3質量部ベント溝より添加し、200でTダイ内で合流させ、表層/中間層/裏層の2種3層構造からなる溶融体を約36のキャストイングロールにて急冷し、未延伸シートを得た。この未延伸シートをMDに60で1.02倍のロール延伸、次いで、TDに68で4.7倍延伸し、厚さ50 μ mの熱収縮性フィルム(積層比:5 μ m/40 μ m/5 μ m)を得た。得られた熱収縮性フィルムの評価結果を表1に示す。

10

なお、この場合TDが主収縮方向となる。

【0057】

[比較例4]

ジカルボン酸成分がテレフタル酸、ジオール成分がエチレングリコールであり、共重合成分が1,4-シクロヘキサジメタノール32モル%である共重合ポリエステル樹脂に平均粒径2.4 μ mの無定形シリカ(富士シリシア社製「サイリシア320」)を0.05質量%加えた共重合ポリエステル樹脂とジカルボン酸成分がテレフタル酸、ジオール成分が1,4-ブタンジオールであるポリブチレンテレフタレート樹脂を85:15の割合で混合した原料を押出機にて250~270にて混練して得られた溶融体を約36のキャストイングロールにて急冷し、未延伸シートを得た。この未延伸シートをMDに70で1.05倍のロール延伸、次いで、TDに84で5.0倍延伸し、厚さ50 μ mの熱収縮性フィルムを得た。得られた熱収縮性フィルムの評価結果を表1に示す。

20

なお、この場合TDが主収縮方向となる。

【0058】

[比較例5]

ジカルボン酸成分がテレフタル酸、ジオール成分がエチレングリコールであり、共重合成分が1,4-シクロヘキサジメタノール32モル%である共重合ポリエステル樹脂に平均粒径2.4 μ mの無定形シリカ(富士シリシア社製「サイリシア320」)を0.05質量%加えた共重合ポリエステル樹脂とジカルボン酸成分がテレフタル酸、ジオール成分が1,4-ブタンジオールであり、共重合成分がイソフタル酸7.5モル%である共重合ポリブチレンテレフタレート樹脂を85:15の割合で混合した原料を押出機にて250~270にて混練して得られた溶融体を約36のキャストイングロールにて急冷し、未延伸シートを得た。この未延伸シートをMDに70で1.02倍のロール延伸、次いで、TDに78で5.5倍延伸し、厚さ50 μ mの熱収縮性フィルムを得た。得られた熱収縮性フィルムの評価結果を表1に示す。

30

なお、この場合TDが主収縮方向となる。

【0059】

[比較例6]

表2に示す粘弾性特性を有する、スチレン-ブタジエンブロック共重合体からなる樹脂1および樹脂2、並びにスチレン-ブチルアクリレート共重合体からなる樹脂3を用意した。そして、スチレン-ブタジエンブロック共重合体からなる樹脂1が60wt%、樹脂2が40wt%の混合樹脂を中間層の原料とし、スチレン-ブタジエンブロック共重合体からなる樹脂1が40wt%、樹脂2が40wt%、およびスチレン-ブチルアクリレート共重合体からなる樹脂3が20wt%の混合樹脂を両外層の原料とし、各混合原料を別々の押出機で溶融し、Tダイにて押出した表層/中間層/裏層の2種3層構造からなる溶融体をキャストロールで冷却し厚さ300 μ mの未延伸シートを得た。この未延伸シートをMDに90で1.20倍のロール延伸、次いで、TDに90で6倍延伸し、厚さ50 μ mの熱収縮性フィルム(積層比:6.25 μ m/37.5 μ m/6.25 μ m)を得た。得られた熱収縮性フィルムの評価結果を表1に示す。

40

なお、この場合TDが主収縮方向となる。

50

【 0 0 6 0 】

【 表 2 】

(表2)

No.	樹脂組成	粘弾性特性		
		貯蔵弾性率 (40℃)	貯蔵弾性率 (0℃)	損失弾性率のピーク温度
樹脂1	スチレン-ブタジエン ブロック共重合体	$2.6 \times 10^9 \text{ Pa}$	$2.8 \times 10^9 \text{ Pa}$	62℃
樹脂2		$0.3 \times 10^9 \text{ Pa}$	$0.4 \times 10^9 \text{ Pa}$	-45℃/105℃
樹脂3	スチレン-ブチルアクリレート共重合体	$1.8 \times 10^9 \text{ Pa}$	$2.2 \times 10^9 \text{ Pa}$	78℃

10

【 0 0 6 1 】

表1から明らかのように、実施例1、2、3はいずれも特性的に優れていることが判る。これに対して、比較例1は収縮率が低いため、仕上がりで首部に収縮不足による波打が見られた。比較例2は縦収縮率が高いため、仕上がりで引け及びシワが見られた。比較例3は透明性に問題があった。比較例4、5のPET系収縮フィルムはミシン目開封性があまり良くない。比較例6のSBS系の熱収縮性フィルムは、ミシン目開封性には優れているが完全な収縮不足であった。

20

フロントページの続き

(51) Int. Cl.

B 2 9 L 7/00 (2006.01)

F I

B 2 9 L 7:00

テーマコード(参考)