

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4953587号
(P4953587)

(45) 発行日 平成24年6月13日(2012.6.13)

(24) 登録日 平成24年3月23日(2012.3.23)

| | | | | |
|--------------|---------------|------------------|------|-------------|
| (51) Int.Cl. | | F I | | |
| C08J | 5/18 | (2006.01) | C08J | 5/18 C F D |
| B32B | 27/36 | (2006.01) | B32B | 27/36 |
| C08L | 67/04 | (2006.01) | C08L | 67/04 Z B P |
| G09F | 3/04 | (2006.01) | G09F | 3/04 C |
| C08L | 101/16 | (2006.01) | C08L | 101/16 |

請求項の数 8 (全 16 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2005-138473 (P2005-138473)
 (22) 出願日 平成17年5月11日(2005.5.11)
 (65) 公開番号 特開2006-316137 (P2006-316137A)
 (43) 公開日 平成18年11月24日(2006.11.24)
 審査請求日 平成20年5月1日(2008.5.1)

(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
 (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

審査官 藤井 勲

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱収縮性フィルム並びに該フィルムを用いた成形品及び容器

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ポリ乳酸系樹脂(A)とアクリル系樹脂(B)とを主成分として含有し、前記アクリル系樹脂(B)が、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と他のビニル単量体との共重合体であり、該ポリ乳酸系樹脂とアクリル系樹脂との質量比が(A)/(B) = 95/5乃至50/50である混合樹脂層を少なくとも1層有し、かつ80℃温水中に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20%以上であり、示差熱走査型熱量計(DSC)を用いて-40℃から250℃まで加熱速度10℃/分で昇温したときにフィルム中に含まれる全ての結晶を融解するのに必要な熱量Hmと、昇温測定中の結晶化により生じる熱量Hcとの差(Hm - Hc)が25J/g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】

前記ポリ乳酸系樹脂(A)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に記載の熱収縮性フィルム。

【請求項3】

前記混合樹脂層がさらに、他のゴム成分を、前記ポリ乳酸系樹脂(A)とアクリル系樹脂(B)との混合樹脂100質量部に対し、10質量部以上80質量部以下含有する請求項1または2のいずれかに記載の熱収縮性フィルム。

【請求項4】

主収縮方向と直交する方向の引張弾性率が1,200MPa以上である請求項1乃至3

いずれかに記載の熱収縮性フィルム。

【請求項 5】

0 環境下の引張試験における引張破断伸度が 100% 以上である請求項 1 乃至 4 いずれかに記載の熱収縮性フィルム。

【請求項 6】

請求項 1 乃至 5 のいずれかに記載の熱収縮性フィルムを基材として用いる成形品。

【請求項 7】

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

【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、ポリスチレン等が用いられている。

【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】

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。

【0004】

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。また、ポリ乳酸系熱収縮フィルム（ポリ乳酸を基材とするもの）も使用されているが、加熱した際に結晶化が進行し、十分な熱収縮特性が得られないという問題もあった。

【0005】

上記ポリ乳酸系熱収縮フィルムの問題を改良する手段として、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報告されている（例えば、特許文献 1 参照）。しかしながら、このフィルムでは、加熱時の結晶化の問題はある程度改善されたが、急激な収縮により斑、皺、アバタ当が発生する場合があります、この問題は未解決のままであった。

【0006】

また、同様にポリ乳酸系樹脂の結晶化度を調整し、さら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り収縮仕上がり特性の改良が試みられている（例えば、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ものであった。

【0007】

ところで、特定の重量平均分子量を有するポリ乳酸系樹脂とポリメタクリルアクリレー

10

20

30

40

50

ト樹脂とを配合してなる延伸フィルムも知られている（例えば、特許文献3参照）。しかしながら、この発明はポリ乳酸系樹脂フィルムの耐熱性と透明性とを向上させることを主目的としており、本発明のように熱収縮性フィルムの収縮仕上がり性の向上を目的とするものではない。

【特許文献1】特開2003-119367号公報

【特許文献2】特開2000-280342号公報

【特許文献3】特開2005-036054号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明は、上記課題に鑑みてなされたものであり、本発明の目的は熱収縮特性に優れた収縮包装、収縮結束包装、収縮ラベル等の用途に適した熱収縮性フィルムを提供することにある。

【0009】

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、及び容器を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明者らは、ポリ乳酸系樹脂を中心とした種々の樹脂につき鋭意検討した結果、ポリ乳酸系樹脂とアクリル系樹脂との混合物により、上記従来技術の課題を解決し得るフィルムを作製し得ることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0011】

すなわち、本発明の目的は、以下の熱収縮性フィルムにより達成される。

(1) ポリ乳酸系樹脂(A)とアクリル系樹脂(B)とを主成分として含有し、前記アクリル系樹脂(B)が、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と他のビニル単量体との共重合体であり、該ポリ乳酸系樹脂とアクリル系樹脂との質量比が(A)/(B)=95/5乃至50/50である混合樹脂層を少なくとも1層有し、かつ80
温水中に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20%以上であり、示差熱走査型熱量計(DSC)を用いて-40から250まで加熱速度10/分で昇温したときにフィルム中に含まれる全ての結晶を融解するのに必要な熱量H_mと、昇温測定中の結晶化により生じる熱量H_cとの差(H_m-H_c)が25J/g以下であることを特徴とする熱収縮性フィルム。

(2) 前記ポリ乳酸系樹脂(A)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に記載の熱収縮性フィルム。

(3) 前記混合樹脂層がさらに、他のゴム成分を、前記ポリ乳酸系樹脂(A)とアクリル系樹脂(B)との混合樹脂100質量部に対し、10質量部以上80質量部以下含有する請求項1または2のいずれかに記載の熱収縮性フィルム。

(4) 主収縮方向と直交する方向の引張弾性率が1,200MPa以上である請求項1乃至3いずれかに記載の熱収縮性フィルム。

(5) 0環境下の引張試験における引張破断伸度が100%以上である請求項1乃至4いずれかに記載の熱収縮性フィルム。

【0012】

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) 請求項1乃至5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る成形品。

(7) 請求項1乃至5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。

(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。

【発明の効果】

10

20

30

40

50

【0013】

本発明によれば、熱収縮特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を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0014】

以下、発明の熱収縮性フィルム、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。

なお、本明細書において、「主成分として含有する」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。

【0015】

[熱収縮性フィルム]

本発明の熱収縮性フィルム（以下「本発明のフィルム」ともいう。）は、ポリ乳酸系樹脂（A）とアクリル系樹脂（B）との混合樹脂層を少なくとも1層有するフィルムを少なくとも一方向に延伸してなる。

【0016】

<ポリ乳酸系樹脂（A）>

本発明において、ポリ乳酸系樹脂とは、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-乳酸との共重合体であるポリ（DL-乳酸）があり、またこれらの混合物も含まれる。

【0017】

また、本発明で用いられるポリ乳酸系樹脂（A）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-乳酸とL-乳酸との混合比が100：0（すなわちD-乳酸）、又は0：100（すなわちL-乳酸）である乳酸は、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、印刷及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、加熱時のフィルム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。

【0018】

本発明においては、D-乳酸とL-乳酸との共重合比が異なるポリ乳酸系樹脂をブレンドすることがより好ましい。この場合には、複数の乳酸系重合体のD-乳酸とL-乳酸との共重合比の平均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-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スをとることができる。

【0019】

また、本発明で用いられるポリ乳酸系樹脂（A）は、上記D、L-乳酸と、 α -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であってもよい。ここで、共重合させる「 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-乳酸を指す）、グリコール酸、3-ヒ

10

20

30

40

50

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-カルボン酸やカプロラクトン、ブチルラクトン、バレロラクトンなどのラクトン類が挙げられる。また共重合させる「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、共重合させる「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。

【0020】

本発明で用いられるポリ乳酸系樹脂(A)は、縮合重合法、開環重合法など公知の重合法を採用することにより作製することができる。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(A)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(A)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(A)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。

【0021】

本発明で用いられるポリ乳酸系樹脂(A)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、溶融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。

【0022】

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。

【0023】

次に、上記ポリ乳酸系樹脂(A)と混合するアクリル系樹脂(B)について説明する。本発明で用いるアクリル系樹脂とは、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と、他のビニル単量体との共重合体である。該ビニル単量体としては、例えば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のメタクリル酸エステル類；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のアクリル酸エステル類；メタクリル酸、アクリル酸などの不飽和酸類；スチレン、-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である。また、この共重合体には、ポリブタジエン又はブタジエン/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など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よい。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タクリル酸メチル樹脂(PMMA)、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、及びメタクリル酸からなる群から選ばれる2種以上からなる共重合体が好適に用いられる。

【0024】

本発明で用いられるアクリル系樹脂(B)の重量(質量)平均分子量は、20,000

10

20

30

40

50

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、かつ400,000以下、好ましくは350,000以下、さらに好ましくは300,000以下であることが望ましい。アクリル系樹脂(B)の重量(質量)平均分子量が20,000以上であれば、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、アクリル系樹脂(B)の重量(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ができ、製造、生産性向上の観点から好ましい。

【0025】

上記アクリル系樹脂(B)の市販品としては、例えば、「スミペックス」(住友化学社製)、「アクリペット」(三菱レイヨン社製)、「パラペット」(クラレ社製)、「アルテュグラス」(アトフィナ・ジャパン社製)、「デルペット」(旭化成社製)などが挙げられる。

10

【0026】

本発明の主成分をなす混合樹脂は、前記したポリ乳酸系樹脂(A)とアクリル系樹脂(B)の質量比を、(A)/(B)=95/5乃至50/50の範囲内とすることが重要である。混合樹脂の総質量(100質量%)に対してアクリル系樹脂(B)の含有率が5質量%以上であれば、フィルムの収縮特性、収縮仕上がり性、透明性を向上させる効果を十分得ることができる。一方、アクリル系樹脂(B)の含有率が50質量%以下であれば、フィルムの耐衝撃性が顕著に低下させず、低温での延伸性を維持でき、実用温度域(70乃至90程度)で十分な熱収縮率が得られるため好ましい。本発明に用いられる混合樹脂は、前記したポリ乳酸系樹脂(A)とアクリル系樹脂(B)の質量比を(A)/(B)=90/10乃至60/40の範囲内とすることがより好ましい。

20

【0027】

また、本発明においては、フィルムの耐衝撃性を向上させるために、熱収縮性とフィルムの剛性を損なわない範囲内で、上記混合樹脂以外の他のゴム成分を添加することが好ましい。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(A)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)などが好適に使用される。この中でもコアシェル構造ゴムがより好適に使用できる。

30

【0028】

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が挙げられる。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体重合体や共重合体が挙げられる。

【0029】

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及び脂肪族ジカルボン酸の中からそれぞれ一種類あるいは二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代表的なものとして挙げるができる。また、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代表的なものとして挙げるができる。

40

【0030】

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

50

る - カプロラクトン、 - バレロラクトン、 - メチル - - バレロラクトンなどの開環重合体が代表例として挙げられる。環状モノマーは一種だけでなく、複数種を選択して共重合することもできる。

【 0 0 3 1 】

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事ができる。

【 0 0 3 2 】

上記ポリ乳酸系樹脂（A）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、- カプロラクトン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

【 0 0 3 3 】

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。

【 0 0 3 4 】

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

【 0 0 3 5 】

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との共重合体、ポリブチレンアジペートとテレフタレートと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との共重合体としてE a s t e r B i o (E a s t m a n C h e m i c a l s 社製)、またポリブチレンアジペートとテレフタレートとの共重合体として、E c o f l e x (B A S F 社製)を商業的に入手することができる。

30

【 0 0 3 6 】

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、透明性の観点から、ブロック共重合体、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「G S - P l a」（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。

【 0 0 3 7 】

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又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又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

【 0 0 3 8 】

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以下の範囲であるこ

50

とが望ましい。

【0039】

また、コアシェル構造ゴムとしては、メタクリル酸 - 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 - メタクリル酸 - メチルメタクリル酸共重合体、シリコーン - メタクリル酸 - 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 - メタクリル酸 - メチルメタクリル酸共重合体がより好適に用いられる。

10

【0040】

具体的には、「メタブレンC、S、E、W」（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。

【0041】

また、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、エチレン以外のモノマー含有量が10質量%以上、好ましくは20質量%以上であり、かつ70質量%以下、好ましくは60質量%以下のものが好適に使用される。エチレン以外のモノマー含有量が10質量%以上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。一方、70質量%以下であればフィルム全体の剛性、耐熱性を良好に維持できるため、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）がより好適に使用される。

20

【0042】

具体的には、エチレン - 酢酸ビニル共重合体（EVA）としては「EVA FLEX」（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）などが商業的に入手できる。

30

【0043】

上記ゴム成分の添加量はポリ乳酸系樹脂（A）とアクリル系樹脂（B）の混合樹脂100質量部に対し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質量部以上であり、かつ80質量部以下、好ましくは75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望ましい。ゴム成分の添加量が10質量部以上80質量部以下の範囲であれば、フィルムの剛性及び透明性を損なわず、熱収縮ラベルとして好適に使用することができる。

【0044】

さらに本発明では、本発明の効果を著しく阻害しない範囲で、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、HIPPS、SBPS、SIS、SEBS、SEPS、SEEPS、スチレン - カルボン酸共重合体など）、ポリアミド系樹脂などの熱可塑性樹脂を少なくとも1種以上更に有することができる。

40

【0045】

本発明では、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、可塑剤、老化防止剤な

50

どの添加剤を適宜添加できる。

【0046】

本発明のフィルム構成は、単層であっても構わないし、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。例えば、ポリ乳酸系樹脂(A)とアクリル系樹脂(B)とを主成分とする(I)層に、樹脂組成又は添加剤の異なる(II)層及び(III)層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。

【0047】

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、より好ましくは50 μ m以下、さらに好ましくは40 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。

【0048】

<物理的・機械的特性>

本発明においては、示差熱走査型熱量計(DSC)を用いて-40 から250 まで加熱速度10 /分で昇温したときにフィルム中に含まれる全ての結晶を融解するのに必要な熱量 H_m と、昇温測定中の結晶化より生じる熱量 H_c との差($H_m - H_c$)が25 J/g以下であることが重要であり、好ましくは20 J/g以下、さらに好ましくは15 J/g以下、最も好ましくは10 J/g以下の範囲に調整することが望ましい。ここで、 H_m は示差熱走査型熱量計(DSC)を用いて-40 から250 まで加熱速度10 /分で昇温したときにフィルム中に含まれる全ての結晶が融解する熱量であり、フィルムの結晶化の程度を示す尺度ではあるが、昇温測定時に生じる結晶化の影響も含まれている。そこで、昇温測定時の結晶化に由来する結晶化熱量 H_c を差し引くことで、本来のフィルムの結晶化の程度を知ることができる。前記($H_m - H_c$)が25 J/g以下であれば、加熱収縮による結晶化を十分に抑制でき、上記熱収縮範囲内に調整し易いほか、フィルムの経時的な機械的強度低下が起こり難いため、実用上好ましい。なお、該フィルムが積層構成である場合は、フィルム全層の($H_m - H_c$)が上記範囲であればよく、表面層は耐熱性、耐溶剤性の観点から、結晶性を多少高めに調整することが好ましい。

【0049】

本発明のフィルムは80 温水中に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20%以上であることが重要であり、より好ましくは25%以上、さらに好ましくは30%以上である。

なお、本明細書において「主収縮方向」とは、縦方向(長手方向)と横方向(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。

【0050】

また、60 温水中に10秒間浸漬したときのフィルム主収縮方向の熱収縮率と、80 温水中に10秒間浸漬したときのフィルム主収縮方向の熱収縮率との差が20%以上70%以下、好ましくは、20%以上60%以下、さらに好ましくは20%以上50%以下であることが望ましい。

【0051】

上記熱収縮率は、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ものである。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

10

20

30

40

50

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。本発明のフィルムは、60 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25%以下であり、かつ80 の温水中で10秒間浸漬したときの熱収縮率が25%以上65%以下であることがより好ましい。

【0052】

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、フィルム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。80 の温水中で10秒間浸漬したときのフィルム主収縮方向と直交する方向の熱収縮率が10%以下であれば、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。

【0053】

本発明において、フィルムの熱収縮率を上記範囲内とするためには、フィルムを構成する混合樹脂の混合比及び/又は(Hm Hc)を本発明で規定される範囲内で調整することが重要であるが、さらに延伸倍率を2倍以上10倍以下、延伸温度を60 以上110 以下、熱処理温度を60 以上100 以下の範囲で制御することにより調整可能である。

【0054】

本発明のフィルムの腰(常温での剛性)は、フィルム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。

【0055】

本発明のフィルムの透明性は、例えば、厚み50 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が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。

【0056】

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100%以上、好ましくは150%以上、さらに好ましくは200%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100%以上あれば破断しづらく、好ましい。

【0057】

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。

【 0 0 5 8 】

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、熱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、いわゆる縦引き現象を抑えることができるため好ましい。

【 0 0 5 9 】

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。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。

【 0 0 6 0 】

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。

【 0 0 6 1 】

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。

【 0 0 6 2 】

[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又は食品用のPETボトル、ガラス瓶、好ましくはPETボトル）用

10

20

30

40

50

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。本発明の成形品及び容器は、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。

【0063】

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。

10

【0064】

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。

20

【実施例】

【0065】

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。

【0066】

（1）熱収縮率

フィルムを縦100mm、横100mmの大きさに切り取り、60℃、及び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。

30

【0067】

（2） $H_m - H_c$

パーキンエルマー社製の示差走査熱量計DSC-7を用い、JIS K 7121に準じて、試料10mgを、加熱速度10℃/分で-40℃から250℃まで昇温した。得られたサーモグラフから全結晶を融解するのに必要な熱量 H_m と、昇温測定中の結晶化に伴い発生する熱量 H_c を求めた。

○： $H_m - H_c$ が15 J/g以下のもの

△： $H_m - H_c$ が15 J/gを超え、25 J/g以下のもの

×： $H_m - H_c$ が25 J/gを超えるもの

40

【0068】

（3）収縮仕上がり性

10mm間隔の格子目を印刷したフィルムを縦100mm、横298mmの大きさに切り取り、横方向の両端を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。

○：収縮が十分でシワ、アバタ、格子目の歪みが全く生じない。

50

：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。

×：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。

【0069】

(4) 引張破断伸度

JIS K7127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。

【0070】

(実施例1)

表1に示すように、カーギルダウ社製 低結晶性ポリ乳酸樹脂 商品名『Nature Works NW4050』(L体/D体量=95/5)(以下「PLA1と略称する」)：50質量%と、住友化学社製 メタクリル酸メチル樹脂 商品名『スミペックス LG21』(以下「PMMAと略称する」)：25質量%と、三菱レイヨン社製 コアシェル構造アクリル-シリコーン共重合体 商品名『メタブレン S2001』(以下「ゴム1」と略称する)：25質量%との混合樹脂を三菱重工業株式会社製2軸押出機に投入し、設定温度200で熔融混合し、Tダイ口金により押出した後、50のキャストロールで引き取り、冷却固化させて幅300mm、250μmの未延伸シートを得た。次いで、三菱重工株式会社製フィルムテナーにて、予熱温度90、延伸温度85で横一軸方向に5.0倍に延伸し厚さ50μmの熱収縮性フィルムを得た。

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。

【0071】

(実施例2)

表1に示すように、実施例1においてゴム1を大日本インキ化学工業社製 商品名「プラマト PD150」(以下「ゴム2」と略称する)と変更し、組成比をPLA1：60質量%、PMMA：15質量%、ゴム2：25質量%と変更した以外は、実施例1と同様に熱収縮性フィルムを得た。得られたフィルムを評価した結果を表2に示す。

【0072】

(実施例3)

表1に示すように、実施例1においてゴム1を含有せず、組成比をPLA1：60質量%、PMMA：40質量%と変更した以外は、実施例2と同様に熱収縮性フィルムを得た。得られたフィルムを評価した結果を表2に示す。

【0073】

(実施例4)

表1に示すように、実施例1において、更にカーギルダウ社製 高結晶性ポリ乳酸樹脂 商品名『Nature Works NW4032』(L体/D体量=99/1)(以下「PLA2と略称する」)を含有させ、組成比をPLA1：30質量%、PLA2：20質量%、PMMA：25質量%、ゴム1：25質量%と変更した以外は、実施例1と同様に熱収縮性フィルムを得た。得られたフィルムを評価した結果を表2に示す。

【0074】

(実施例5)

表1に示すように、実施例4において、同組成比の混合樹脂層(表1では「中層」と示す)の両面にPLA1：90質量%とPMMA：10質量%との混合樹脂100質量部に対し、富士シリシア化学社製 疎水性シリカ粒子 商品名『サイロホービック100』を0.3質量部添加した混合樹脂層(表1では「外層」と示す)を2種3層のフィードブロックを用いて共押し出しを行い、その厚み比を外層：中層：外層=30μm：190μm：30μmに調整した以外は、実施例3と同様に熱収縮性フィルムを得た。得られた積層フィルムを評価した結果を表2に示す。

【0075】

(実施例6)

表1に示すように、実施例1においてゴム1を三井・デュポンポリケミカル(株)社製

10

20

30

40

50

エチレン - 酢酸ビニル共重合体 商品名「エバフレックス EV45LX」(以下「ゴム3」と略称する)と変更し、組成比をPLA1：45質量%、PMMA：25質量%、ゴム2：30質量%と変更した以外は、実施例1と同様に熱収縮性フィルムを得た。得られたフィルムを評価した結果を表2に示す。

【0076】

(比較例1)

表1に示すように、実施例1において、組成比をPLA1：75質量%、ゴム1：25質量%に変更し、さらにPMMAを含まないように変更した以外は、実施例1と同様に熱収縮性フィルムを得た。得られたフィルムを評価した結果を表2に示す。

【0077】

(比較例2)

表1に示すように、実施例4において、組成比をPLA1：55質量%、PLA2：20質量%、ゴム1：25質量%に変更し、さらにPMMAを含まないように変更した以外は、実施例4と同様に熱収縮性フィルムを得た。得られたフィルムを評価した結果を表2に示す。

【0078】

(比較例3)

表1に示すように、実施例1において、組成比をPLA1：35質量%、PMMA：40質量%、ゴム1：25質量%に変更した以外は、実施例1と同様に熱収縮性フィルムを得ようと試みたが、シートを延伸する途中で破断してしまった。

【0079】

(比較例4)

表1に示すように、実施例1において、組成比をPLA1：73質量%、PMMA：2質量%、ゴム1：25質量%に変更した以外は、実施例1と同様に熱収縮性フィルムを得た。得られたフィルムを評価した結果を表2に示す。

【0080】

【表1】

| | | 実施例 | | | | | | 比較例 | | | |
|----|------|-----|----|----|----|----|----|-----|----|----|----|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 1 | 2 | 3 | 4 |
| 中層 | PLA1 | 50 | 60 | 60 | 30 | 30 | 45 | 75 | 55 | 35 | 73 |
| | PLA2 | | | | 20 | 20 | | | 20 | | |
| | PMMA | 25 | 15 | 40 | 25 | 25 | 25 | | | 40 | 2 |
| | ゴム1 | 25 | | | 25 | 25 | | 25 | 25 | 25 | 25 |
| | ゴム2 | | 25 | | | | | | | | |
| | ゴム3 | | | | | | 30 | | | | |
| 外層 | PLA1 | | | | | 90 | | | | | |
| | PMMA | | | | | 10 | | | | | |

【0081】

【表 2】

| | | 実施例 | | | | | | 比較例 | | | |
|---------------------------------|------|-----|-----|----|-----|-----|-----|-----|-----|-------------------|-----|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 1 | 2 | 3 | 4 |
| 熱収縮率 (%) | 60°C | 7 | 1 | 8 | 1 | 0 | 6 | 3 | 4 | 破断に より延 伸不可 | 2 |
| | 80°C | 68 | 50 | 78 | 63 | 68 | 65 | 16 | 17 | | 21 |
| $\Delta H_m - \Delta H_c$ (J/g) | | 5 | 11 | 6 | 12 | 13 | 6 | 29 | 34 | | 26 |
| 収縮仕上がり性 | | ◎ | ◎ | ○ | ○ | ◎ | ◎ | × | × | | × |
| 低温引張破断伸度(%) | | 188 | 202 | 4 | 222 | 154 | 223 | 432 | 343 | | 386 |
| 総合評価 | | ◎ | ◎ | ○ | ○ | ◎ | ◎ | × | × | | × |

10

【0082】

表2より本発明で規定するポリ乳酸系樹脂(A)とアクリル系樹脂(B)の質量比を有する実施例1乃至6のフィルムは、収縮仕上がり性に関しては比較例よりも優れていた。これに対し、アクリル系樹脂(B)を含有しない場合(比較例1、2)には、収縮仕上がり性に劣り、ポリ乳酸系樹脂(A)又はアクリル系樹脂(B)が本発明で規定する範囲外で含有する場合には(比較例3、4)延伸性が悪くなったり、収縮仕上がり性に劣ったりすることが分かった。さらに、ゴム成分を含む場合(実施例1、2、4~6)とゴム成分を含まない場合(実施例3)とを比較すると、ゴム成分を含む場合にはゴム成分を含まない場合よりも低温破断伸度(すなわち耐衝撃性)が良好であることが分かった。

20

これより、本発明のフィルムは、熱収縮特性に優れた収縮包装、収縮結束包装、熱収縮性ラベル等の用途に適した熱収縮性フィルムであることが分かる。

【産業上の利用可能性】

【0083】

本発明のフィルムは、熱収縮特性に優れた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。

30

フロントページの続き

| (51) Int.Cl. | | | F I | |
|----------------|--------------|------------------|---------|-------|
| B 2 9 C | 61/02 | (2006.01) | B 2 9 C | 61/02 |
| B 2 9 K | 33/00 | (2006.01) | B 2 9 K | 33:00 |
| B 2 9 K | 67/00 | (2006.01) | B 2 9 K | 67:00 |
| B 2 9 L | 7/00 | (2006.01) | B 2 9 L | 7:00 |

(56)参考文献 特開2004-010842(JP,A)
特開2005-036054(JP,A)
特開2004-002776(JP,A)
特開平07-256753(JP,A)
特開2000-280342(JP,A)
特表平07-504227(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 8 J 3 / 0 0 - 1 3 / 0 8
C 0 8 L 1 / 0 0 - 1 0 1 / 1 4
C 0 8 J 5 / 0 0 - 5 / 0 2
C 0 8 J 5 / 1 2 - 5 / 2 2