

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4335934号
(P4335934)

(45) 発行日 平成21年9月30日(2009.9.30)

(24) 登録日 平成21年7月3日(2009.7.3)

(51) Int. Cl.		F I	
B 3 2 B	27/36	(2006.01)	B 3 2 B 27/36
B 3 2 B	27/30	(2006.01)	B 3 2 B 27/30 B
B 2 9 C	61/06	(2006.01)	B 2 9 C 61/06
B 6 5 D	65/40	(2006.01)	B 6 5 D 65/40 A
G 0 9 F	3/04	(2006.01)	G 0 9 F 3/04 C

請求項の数 6 (全 22 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2007-152865 (P2007-152865)	(73) 特許権者	000001339 グンゼ株式会社 京都府綾部市青野町膳所1番地
(22) 出願日	平成19年6月8日(2007.6.8)	(73) 特許権者	000005968 三菱化学株式会社 東京都港区芝4丁目14番1号
(65) 公開番号	特開2008-62640 (P2008-62640A)	(74) 代理人	110000914 特許業務法人 安富国際特許事務所
(43) 公開日	平成20年3月21日(2008.3.21)	(74) 代理人	100086586 弁理士 安富 康男
審査請求日	平成19年7月19日(2007.7.19)	(74) 代理人	100119529 弁理士 諸田 勝保
(31) 優先権主張番号	特願2006-220200 (P2006-220200)	(74) 代理人	100135275 弁理士 岡本 貴夫
(32) 優先日	平成18年8月11日(2006.8.11)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱収縮性多層フィルム及び熱収縮性ラベル

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ポリエステル系樹脂を含む外面層と、ポリスチレン系樹脂を含む中間層とが、変性ポリエステル系エラストマーを含む接着層を介して積層されてなる熱収縮性多層フィルムであって、前記接着層を構成する変性ポリエステル系エラストマーは、ポリエステルとポリアルキレンエーテルグリコールとからなるブロック共重合体を主成分としゴム成分を添加した混合物を、 - エチレン性不飽和カルボン酸で変性した変性物であることを特徴とする熱収縮性多層フィルム。

【請求項2】

中間層を構成するポリスチレン系樹脂は、芳香族ビニル炭化水素 - 共役ジエン共重合体であることを特徴とする請求項1記載の熱収縮性多層フィルム。

【請求項3】

中間層を構成するポリスチレン系樹脂は、芳香族ビニル炭化水素 - 共役ジエン共重合体と芳香族ビニル炭化水素 - 脂肪族不飽和カルボン酸エステル共重合体との混合樹脂であることを特徴とする請求項1記載の熱収縮性多層フィルム。

【請求項4】

芳香族ビニル炭化水素 - 共役ジエン共重合体は、スチレン - ブタジエン - スチレン共重合体及び/又はスチレン - イソブレン - ブタジエン - スチレン共重合体であることを特徴とする請求項2又は3記載の熱収縮性多層フィルム。

【請求項5】

10

20

外面層を構成するポリエステル系樹脂は、ジカルボン酸成分としてテレフタル酸に由来する成分を含み、かつ、ジオール成分としてエチレングリコール及び1,4-シクロヘキサンジメタノールに由来する成分を含むことを特徴とする請求項1、2、3又は4記載の熱収縮性多層フィルム。

【請求項6】

請求項1、2、3、4又は5記載の熱収縮性多層フィルムを用いてなることを特徴とする熱収縮性ラベル。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、容器の熱収縮性ラベルとして用いた場合、装着の際に層間剥離が発生することがなく、耐熱性、耐油性、ミシン目におけるカット性、外観に優れるとともに、印刷工程後の層間強度の低下を防止することが可能な熱収縮性多層フィルム及び該熱収縮性多層フィルムをベースフィルムとする熱収縮性ラベルに関する。

【背景技術】

【0002】

近年、ペットボトルや金属罐等の容器の多くには、熱収縮性樹脂フィルムからなるベースフィルムに印刷等を施した熱収縮性ラベルが装着されている。

このような熱収縮性樹脂フィルムとしては、低温収縮性に優れることからポリスチレン系樹脂からなるものが主流である。しかし、ポリスチレン系樹脂フィルムは、耐熱性が不十分であることから、例えば、コンビニエンスストア等にあるホットウォーマー内で加熱時にペットボトルが倒れたときに収縮してラベルが歪んでしまったり破れてしまったりすることがあるという問題があった。また、ポリスチレン系樹脂フィルムは耐溶剤性が不十分であることから、油分を含む品物の包装に用いた場合に、油分が付着することによって収縮したり溶解したりすることがあるという問題もあった。

【0003】

一方、ポリスチレン系樹脂フィルムに代えて、耐熱性や耐溶剤性に優れたポリエステル系フィルムを熱収縮性ラベルとして用いる試みもなされている。しかしながら、ポリエステル系フィルムは、低温収縮性が悪く、急激に収縮するため容器に装着した際に皺が発生しやすいという問題がある。また、熱収縮性ラベルには、容器をリサイクルするために使用後の容器から容易に熱収縮性ラベルを引き剥がせるように引き剥がしのためのミシン目が設けられていることが多いが、ポリエステル系フィルムは、ミシン目におけるカット性が悪く、容易には熱収縮性ラベルを容器から引き剥がすことができないという問題があった。更に、ポリエステル系フィルムは収縮応力が大きいことから、ホット飲料用ラベルとして使用する場合に、販売時の加熱によってラベルが容器を締めつけることで、内容物の入れ目線が上昇し、容器から漏出等したりするという問題があった。

【0004】

これに対して、特許文献1には、ポリスチレン系樹脂からなる中間層に、オレフィン系樹脂からなる接着層を介してポリエステル系樹脂からなる外面層が積層されてなる硬質多層収縮性フィルムが開示されている。また、特許文献2には、ポリスチレン系樹脂からなる中間層の両側に、特定のモノマーからなるポリエステル系樹脂からなる外面層が積層されたものであって、中間層と外面層とが接着層を介さずに積層されてなるベースフィルムを備えた熱収縮性ラベルが開示されている。更に、特許文献3には、ポリエステル系樹脂からなる表面層、スチレン系樹脂からなる中間層及び接着性樹脂からなる接着層を有する積層フィルムが開示されている。これらの多層フィルムからなる熱収縮性ラベルは、ポリスチレン系樹脂からなる中間層によって低温収縮性とミシン目におけるカット性に優れ、しかも、該中間層がポリエステル系樹脂からなる外面層に覆われているため、耐溶剤性、耐熱性にも優れている。

【0005】

しかしながら、これらの熱収縮性ラベルを実際に容器に装着すると、特許文献1に記載さ

10

20

30

40

50

れた硬質多層収縮性フィルムでは、装着時に中間層と外面層とが剥離してしまったりすることがあり、特許文献2に記載された熱収縮性ラベルでは、装着後に製品の輸送中にフィルム同士が擦れた場合や、人間の爪や物体で引掻かれた場合に中間層と外面層との間で剥離が生じたりすることがあるという問題があった。

また、飲用のPETボトル等に使用する場合には、他社との差異化や、顧客に対するイメージ向上を目的として、印刷によるラベルの装飾が行われているが、印刷工程において使用される印刷用インキは、一般的に有機溶剤を含有することから、印刷、乾燥後の印刷面には、微量の有機溶剤が残留する。これにより、特許文献3に記載された熱収縮性フィルムを用いた場合には、残留溶剤によって、外面層と中間層との接着性が影響を受け、印刷工程後の外面層と中間層との接着強度が、印刷工程を行う前と比較して著しく低下するという問題が新たに生じていた。

10

従って、容器の熱収縮性ラベルとして用いた場合に、装着時において外面層と中間層との剥離が生じることなく、耐熱性、耐油性、ミシン目におけるカット性、外観に優れるとともに、印刷工程において使用される有機溶剤による影響が少なく、印刷工程後も十分な接着強度を有する熱収縮性多層フィルムが求められていた。

【特許文献1】特開昭61-41543号公報

【特許文献2】特開2002-351332号公報

【特許文献3】特開2006-15745号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

20

【0006】

本発明は、上記現状に鑑み、容器の熱収縮性ラベルとして用いた場合、装着の際に層間剥離が発生することがなく、耐熱性、耐油性、ミシン目におけるカット性、外観に優れるとともに、印刷工程後の層間強度の低下を防止することが可能な熱収縮性多層フィルム及び該熱収縮性多層フィルムをベースフィルムとする熱収縮性ラベルを提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明は、ポリエステル系樹脂を含む外面層と、ポリスチレン系樹脂を含む中間層とが、変性ポリエステル系エラストマーを含む接着層を介して積層されてなる熱収縮性多層フィルムであって、前記接着層を構成する変性ポリエステル系エラストマーは、ポリエステルとポリアルキレンエーテルグリコールとからなるブロック共重合体を主成分としゴム成分を添加した混合物を、 C_2 -エチレン性不飽和カルボン酸で変性した変性物である熱収縮性多層フィルムである。

30

以下に本発明を詳述する。

【0008】

本発明者らは、ポリスチレン系樹脂を含む中間層に、接着層を介してポリエステル系樹脂を含む外面層が積層された熱収縮性多層フィルムをベースフィルムとする熱収縮性ラベルにおいて、上記中間層と外面層とを、変性ポリエステル系エラストマーを含む接着層を介して接着することにより、層間剥離が生じることがなく安定して装着できることを見出した。また、このような構成とした場合、印刷工程後の層間強度の低下を抑制できることについても見出し、本発明を完成するに至った。

40

【0009】

本発明の熱収縮性多層フィルムは、ポリスチレン系樹脂を含む中間層と、ポリエステル系樹脂を含む外面層とが、変性ポリエステル系エラストマーを含む接着層を介して積層されたものである。

【0010】

上記変性ポリエステル系エラストマーとは、ポリエステル系エラストマーを変性剤を用いて変性させたものである。

上記ポリエステル系エラストマーは、飽和ポリエステル系エラストマーであることが好ま

50

しく、特に、ポリアルキレンエーテルグリコールセグメントを含有する飽和ポリエステル系エラストマーであることが好ましい。

上記ポリアルキレンエーテルグリコールセグメントを含有する飽和ポリエステル系エラストマーとしては、例えば、ハードセグメントである芳香族ポリエステルと、ソフトセグメントであるポリアルキレンエーテルグリコールや脂肪族ポリエステルとからなるブロック共重合体が好ましい。更に、ソフトセグメントとしてポリアルキレンエーテルグリコールを有するポリエステルポリエーテルブロック共重合体がより好ましい。

【 0 0 1 1 】

上記ポリエステルポリエーテルブロック共重合体としては、(i) 炭素原子数 2 ~ 1 2 の脂肪族及び / 又は脂環族ジオールと、(i i) 芳香族ジカルボン酸及び / 又は脂肪族ジカルボン酸又はそのアルキルエステルと、(i i i) ポリアルキレンエーテルグリコールとを原料とし、エステル化反応又はエステル交換反応により得られたオリゴマーを重縮合させたものが好ましい。

10

【 0 0 1 2 】

上記炭素原子数 2 ~ 1 2 の脂肪族及び / 又は脂環族ジオールとしては、例えば、ポリエステルの原料、特にポリエステル系エラストマーの原料として一般に用いられるものを用いることができる。具体的には例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチレングリコール、1, 4 - ブタンジオール、1, 4 - シクロヘキサンジオール、1, 4 - シクロヘキサンジメタノール等が挙げられる。これらの中では、1, 4 - ブタンジオール又はエチレングリコールが好ましく、特に 1, 4 - ブタンジオールが好ましい。これらのジオールは単独で用いてもよく、2 種以上を併用してもよい。

20

【 0 0 1 3 】

上記芳香族ジカルボン酸としては、ポリエステルの原料、特にポリエステル系エラストマーの原料として一般的に用いられているものを用いることができる。具体的には例えば、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、2, 6 - ナフタレンジカルボン酸等が挙げられる。これらの中では、テレフタル酸又は 2, 6 - ナフタレンジカルボン酸が好ましく、特にテレフタル酸が好ましい。これらの芳香族ジカルボン酸は単独で用いてもよく、2 種以上を併用してもよい。

【 0 0 1 4 】

上記芳香族ジカルボン酸のアルキルエステルとしては、上記芳香族ジカルボン酸のジメチルエステルやジエチルエステル等が挙げられる。なかでも、ジメチルテレフタレート及び 2, 6 - ジメチルナフタレンジカルボキシレートが好ましい。

30

【 0 0 1 5 】

上記脂肪族ジカルボン酸としては、シクロヘキサンジカルボン酸等が好ましく、そのアルキルエステルとしては、ジメチルエステルやジエチルエステル等が好ましい。また、上記の成分以外に 3 官能のアルコールやトリカルボン酸又はそのエステルを少量共重合させてもよく、更に、アジピン酸等の脂肪族ジカルボン酸又はそのジアルキルエステルを共重合成分として用いてもよい。

【 0 0 1 6 】

上記ポリアルキレンエーテルグリコールとしては、例えば、ポリエチレングリコール、ポリ(1, 2 - 及び / 又は 1, 3 - プロピレンエーテル) グリコール、ポリ(テトラメチレンエーテル) グリコール、ポリ(ヘキサメチレンエーテル) グリコール等が挙げられる。

40

【 0 0 1 7 】

上記ポリアルキレンエーテルグリコールの数平均分子量の好ましい下限は 4 0 0、好ましい上限は 6 0 0 0 である。4 0 0 以上とすることで、共重合体のブロック性が高くなり、6 0 0 0 以下とすることで、系内での相分離が起こり難く、ポリマー物性が発現しやすくなる。より好ましい下限は 5 0 0、より好ましい上限は 4 0 0 0、更に好ましい下限は 6 0 0、更に好ましい上限は 3 0 0 0 である。なお、本明細書において、数平均分子量とはゲル浸透クロマトグラフィー(G P C) で測定されたものをいう。また、上記 G P C のキャリブレーションは、例えば、の P O L Y T E T R A H Y D R O F U R A N キャリブレーションは、例えば、の P O L Y T E T R A H Y D R O F U R A N キャリブレーション

50

ションキット（英国 POLYMER LABORATORIES 社製）を使用することにより行うことができる。

【 0 0 1 8 】

上記ポリエステル系エラストマーの市販品としては、「プリマロイ」（三菱化学社製）、「ペルブレン」（東洋紡績社製）、「ハイトレル」（東レ・デュボン社製）等が挙げられる。

【 0 0 1 9 】

上記ポリエステル系エラストマーとして、ポリエステルとポリアルキレンエーテルグリコールとからなるポリエステルポリエーテルブロック共重合体を用いる場合、ポリアルキレンエーテルグリコール成分の含有量は、好ましい下限が 5 重量%、好ましい上限が 90 重量%である。5 重量%以上であると、柔軟性及び耐衝撃性に優れるものとなり、90 重量%以下であると、硬度及び機械強度に優れるものとなる。より好ましい下限は 30 重量%、より好ましい上限は 80 重量%であり、更に好ましい下限は 55 重量%である。

なお、ポリアルキレンエーテルグリコール成分の含有量は核磁気共鳴スペクトル法（NMR）を用い、水素原子の化学シフトとその含有量に基づいて算出することができる。

【 0 0 2 0 】

上記変性ポリエステル系エラストマーを得るための変性反応は、例えば、上記ポリエステル系エラストマーに変性剤としての、 α -エチレン性不飽和カルボン酸を反応させることによって行われる。上記変性反応に際してはラジカル発生剤を使用するのが好ましい。

上記変性反応においては、ポリエステル系エラストマーに、 α -エチレン性不飽和カルボン酸やその誘導体が付加するグラフト反応が主として起こるが、分解反応も起こる。その結果、変性ポリエステル系エラストマーは、分子量が低下して溶融粘度が低くなる。

また、上記変性反応においては、通常、他の反応として、エステル交換反応等も起こるものと考えられ、得られる反応物は、一般的には、未反応原料等を含む組成物となるが、この場合、得られる反応物中の変性ポリエステル系エラストマーの含有率の好ましい下限は 10 重量%、より好ましい下限は 30 重量%であり、変性ポリエステル系エラストマーの含有率が 100 重量%であることが更に好ましい。

【 0 0 2 1 】

上記、 α -エチレン性不飽和カルボン酸としては、例えば、アクリル酸、マレイン酸、フマル酸、テトラヒドロフマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸等の不飽和カルボン酸；コハク酸 2 - オクテン - 1 - イル無水物、コハク酸 2 - ドデセン - 1 - イル無水物、コハク酸 2 - オクタデセン - 1 - イル無水物、マレイン酸無水物、2, 3 - ジメチルマレイン酸無水物、プロモマレイン酸無水物、ジクロロマレイン酸無水物、シトラコン酸無水物、イタコン酸無水物、1 - ブテン - 3, 4 - ジカルボン酸無水物、1 - シクロペンテン - 1, 2 - ジカルボン酸無水物、1, 2, 3, 6 - テトラヒドロフタル酸無水物、3, 4, 5, 6 - テトラヒドロフタル酸無水物、exo - 3, 6 - エポキシ - 1, 2, 3, 6 - テトラヒドロフタル酸無水物、5 - ノルボルネン - 2, 3 - ジカルボン酸無水物、メチル - 5 - ノルボルネン - 2, 3 - ジカルボン酸無水物、endo - ビシクロ [2 . 2 . 2] オクト - 5 - エン - 2, 3 - ジカルボン酸無水物、ビシクロ [2 . 2 . 2] オクト - 7 - エン - 2, 3, 5, 6 - テトラカルボン酸無水物等の不飽和カルボン酸無水物が挙げられる。これらのなかでは、反応性が高いことから、酸無水物が好ましい。

上記、 α -エチレン性不飽和カルボン酸は、変性すべきポリアルキレンエーテルグリコールセグメントを含有する共重合体や変性条件に応じて適宜選択することができ、また、2 種以上を併用してもよい。なお、上記、 α -エチレン性不飽和カルボン酸は有機溶剤等に溶解して使用することもできる。

【 0 0 2 2 】

上記ラジカル発生剤としては、例えば、t - ブチルヒドロパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、2, 5 - ジメチルヘキサン - 2, 5 - ジヒドロパーオキシド、2, 5 - ジメチル - 2, 5 - ビス (ターシャリーブチルオキシ) ヘキサン、3, 5, 5 -

10

20

30

40

50

トリメチルヘキサノイルパーオキシド、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート、ベンゾイルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、1,3-ビス(*t*-ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン、ジブチルパーオキシド、メチルエチルケトンパーオキシド、過酸化カリウム、過酸化水素等の有機及び無機の過酸化物、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(イソブチルアミド)ジハライド、2,2'-アゾビス[2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)プロピオンアミド]、アゾジ-*t*-ブタン等のアゾ化合物、ジクミル等の炭素ラジカル発生剤等が挙げられる。

上記ラジカル発生剤は、変性反応に使用するポリエステル系エラストマーの種類、
、
-エチレン性不飽和カルボン酸の種類及び変性条件に応じて適宜選択することができ、また、2種以上を併用してもよい。更に、ラジカル発生剤は有機溶剤等に溶解して使用する
10
こともできる。

【0023】

上記、
-エチレン性不飽和カルボン酸の配合量の好ましい下限は、ポリエステル系エラストマー100重量部に対して0.01重量部、好ましい上限は30.0重量部である。0.01重量部以上とすることで、変性反応を充分に行うことができ、30.0重量部以下とすることで、経済的に有利なものとなる。より好ましい下限は0.05重量部、より好ましい上限は5.0重量部、更に好ましい下限は0.10重量部、更に好ましい上限は1.0重量部である。

【0024】

上記ラジカル発生剤の配合量の好ましい下限は、ポリエステル系エラストマー100重量部に対して0.001重量部、好ましい上限は3.00重量部である。0.001重量部以上とすることで、変性反応が起きやすくなり、3.00重量部以下とすることで、変性時の低分子量化(粘度低下)による材料強度の低下が起こりにくくなる。
20

より好ましい下限は0.005重量部、より好ましい上限は0.50重量部、更に好ましい下限は0.010重量部、更に好ましい上限は0.20重量部であり、特に好ましい上限は0.10重量部である。

【0025】

上記変性ポリエステル系エラストマーを得るための変性反応としては、熔融混練反応法、溶液反応法、懸濁分散反応等の公知の反応法を使用することができるが、通常は安価であることから熔融混練反応法が好ましい。
30

【0026】

上記熔融混練反応法による方法では、上述した各成分を所定の配合比にて均一に混合した後、熔融混練を行う。各成分の混合には、ヘンシェルミキサー、リボンブレンダー、V型ブレンダー等を使用することができ、熔融混練には、バンパリーミキサー、ニーダー、ロール、一軸又は二軸等の多軸混練押出機等を使用することができる。

【0027】

上記熔融混練を行う場合の混練温度の好ましい下限は100、好ましい上限は300である。上記範囲内とすることで、樹脂の熱劣化を防止することができる。より好ましい下限は120、より好ましい上限は280、更に好ましい下限は150、更に好ましい上限は250である。
40

【0028】

上記変性ポリエステル系エラストマーには、天然ゴム、合成ゴム(例えば、ポリイソブレンゴム)等のゴム成分及びプロセスオイル等の軟化剤を共存させてもよい。上記軟化剤を共存させることで、ゴム成分の可塑化促進や得られる熱可塑性樹脂組成物の流動性を向上させることができる。上記軟化剤は、パラフィン系、ナフテン系、芳香族系のいずれであってもよい。また、本発明の効果を損なわない範囲において、該樹脂成分及びゴム成分に上記以外の樹脂やゴム、フィラー、添加剤等他の成分を添加してもよい。

【0029】

上記フィラーとしては、例えば、炭酸カルシウム、タルク、シリカ、カオリン、クレー、ケイソウ土、珪酸カルシウム、雲母、アスベスト、アルミナ、硫酸バリウム、硫酸アルミ
50

ニウム、硫酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭素繊維、ガラス繊維、ガラス球、硫化モリブデン、グラファイト、シラスバルーン等を挙げられる。

また、添加剤としては、例えば、耐熱安定剤、耐候安定剤、着色剤、帯電防止剤、難燃剤、核剤、滑剤、スリップ剤、ブロッキング防止剤等が挙げられる。

【0030】

上記耐熱安定剤としては、例えば、フェノール系、リン系、硫黄系等の公知のものを使用することができる。上記耐候安定剤としてはヒンダードアミン系、トリアゾール系等の公知のものを使用することができる。上記着色剤としてはカーボンブラック、チタンホワイト、亜鉛華、ベンガラ、アゾ化合物、ニトロソ化合物、フタロシアニン化合物等が挙げられる。また、帯電防止剤、難燃剤、核剤、滑剤、スリップ剤、ブロッキング防止剤等についていづれも公知のものが使用可能である。

10

【0031】

上記変性ポリエステル系エラストマーの変性率（グラフト量）の好ましい下限は0.01重量%、好ましい上限は10.0重量%である。0.01重量%以上であることで、ポリエステルとの親和性が高くなり、10.0重量%であることで、変性時の分子劣化による強度低下を小さくすることができる。より好ましい下限は0.03重量%、より好ましい上限は7.0重量%であり、更に好ましい下限は0.05重量%、更に好ましい上限は5.0重量%である。

【0032】

上記変性ポリエステル系エラストマーの変性率（グラフト量）は、 H^1 -NMR測定により得られるスペクトルから、下記の式（1）に従って求めることができる。なお、上記 H^1 -NMR測定に使用する機器としては、例えば、「GSX-400」（日本電子社製）等を用いることができる。

20

【0033】

グラフト量（重量%）= $100 \times (C \div 3 \times 98) / \{ (A \times 148 \div 4) + (B \times 72 \div 4) + (C \div 3 \times 98) \}$ (1)

式（1）中、Aは7.8～8.4ppmにおける積分値、Bは1.2～2.2ppmにおける積分値、Cは2.4～2.9ppmにおける積分値を表す。

【0034】

上記変性反応によって得られる変性ポリエステル系エラストマーを含有する反応物のJIS-D硬度の好ましい下限は10、好ましい上限は80である。10以上とすることで、機械的強度が向上し、80以下とすることで、柔軟性及び耐衝撃性が向上する。より好ましい下限は15、より好ましい上限は70、更に好ましい下限は20、更に好ましい上限は60である。なお、上記JIS-D硬度は、JIS K 6253に準拠して方法でデュロメータタイプDを用いることにより測定することができる。

30

【0035】

上記中間層を構成するポリスチレン系樹脂としては、例えば、芳香族ビニル炭化水素-共役ジエン共重合体、又は、芳香族ビニル炭化水素-共役ジエン共重合体と芳香族ビニル炭化水素-脂肪族不飽和カルボン酸エステル共重合体との混合樹脂等が挙げられる。

上記芳香族ビニル炭化水素-共役ジエン共重合体を用いると、低温雰囲気下でフィルムが破断しにくく、取り扱い性に優れた熱収縮性多層フィルムとなる。

40

また、芳香族ビニル炭化水素-共役ジエン共重合体と芳香族ビニル炭化水素-脂肪族不飽和カルボン酸エステル共重合体との混合樹脂を用いると、低温収縮性に優れた熱収縮性多層フィルムとなる。

【0036】

上記芳香族ビニル炭化水素-共役ジエン共重合体としては特に限定されず、例えば、芳香族ビニル炭化水素としてはスチレン、o-メチルスチレン、p-メチルスチレン等が、共役ジエンとしては1,3-ブタジエン、2-メチル-1,3-ブタジエン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、1,3-ヘキサジエン等が挙げられる。これらはそれぞれ単独で用いられてもよいし、2種以上を併用してもよい。なかでも

50

、特に低温収縮性やミシン目におけるカット性に優れることから、スチレン - ブタジエン - スチレン共重合体 (S B S 樹脂) が好適である。また、よりフィッシュアイの少ないフィルムを作製するためには、共役ジエンとして 2 - メチル - 1 , 3 - ブタジエン (イソブレン) を用いたスチレン - イソブレン - スチレン共重合体 (S I S 樹脂) や、スチレン - イソブレン - ブタジエン - スチレン共重合体 (S I B S 樹脂) 等を用いることが好ましい。

【 0 0 3 7 】

上記芳香族ビニル炭化水素 - 共役ジエン共重合体として、S B S 樹脂、S I S 樹脂又は S I B S 樹脂を用いる場合には、1 種の樹脂を単独で用いてもよく、複数の樹脂を組み合わせて用いてもよい。複数で用いる場合にはドライブレンドしてもよく、ある特定の組成にて押出機を用いて練り上げペレタイズしたコンパウンド樹脂を用いてもよい。

このような樹脂を単独又は複数で用いて、スチレン含有量が 6 5 ~ 9 0 重量%、共役ジエン含有量が 1 0 ~ 3 5 重量%の組成とすることが好ましい。このような組成の樹脂は、特に低温収縮性やミシン目におけるカット性に優れる。一方、共役ジエン含有量が 1 0 重量%未満であると、フィルムにテンションをかけたときに切れ易くなり、印刷等のコンバーティングやラベルとして使用するときフィルムが思いもよらず破断することがある。共役ジエン含有量が 3 5 重量%を超えると、成形加工時にゲル等の異物が発生しやすくなることがある。

【 0 0 3 8 】

上記芳香族ビニル炭化水素 - 脂肪族不飽和カルボン酸エステル共重合体としては特に限定されず、例えば、芳香族ビニル炭化水素としてはスチレン、o - メチルスチレン、p - メチルスチレン等が、不飽和カルボン酸エステルとしては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル等が挙げられる。これらはそれぞれ単独で用いられてもよいし、2 種以上を併用してもよい。

【 0 0 3 9 】

上記芳香族ビニル炭化水素 - 脂肪族不飽和カルボン酸エステル共重合体として、スチレン - アクリル酸ブチル共重合体を用いる場合、スチレン含有量が 6 0 ~ 9 0 重量%、アクリル酸ブチル含有量が 1 0 ~ 4 0 重量%であるものを用いることが好ましい。このような組成の芳香族ビニル炭化水素 - 脂肪族不飽和カルボン酸エステル共重合体を用いることで、ミシン目カット性に優れる熱収縮性ラベルを得ることができる。

【 0 0 4 0 】

上記中間層として、芳香族ビニル炭化水素 - 共役ジエン共重合体と芳香族ビニル炭化水素 - 脂肪族不飽和カルボン酸エステル共重合体との混合樹脂を用いる場合、混合樹脂中の上記芳香族ビニル炭化水素 - 共役ジエン共重合体の配合量の好ましい下限は 2 0 重量%、好ましい上限は 1 0 0 重量%である。2 0 重量%未満であると低温伸度が低くなり、冷蔵保存時に誤って落下した時に熱収縮性ラベルが破れてしまうことがある。より好ましい下限は 3 0 重量%である。

【 0 0 4 1 】

本発明の熱収縮性多層フィルムにおいて、上記中間層は、紫外線吸収剤を含有することが好ましい。このように、紫外線吸収剤を含有することで、紫外線カット性を付与することができ、特に日光や蛍光灯から発せられる紫外線 (波長 3 8 0 n m 以下) のカット性に優れるため、容器の内容物の劣化を防止して、保管性を高めることができる。

また、ポリスチレン系樹脂を含む中間層のみに紫外線吸収剤を含有させることで、ポリエステル系樹脂に紫外線吸収剤を含有させた場合の熱劣化やロール汚染等の問題を解決することができる。また、紫外線吸収剤の含有量が少ない場合でも、所望の紫外線カット性を達成できることから、コスト面でも有利なものとなる。

【 0 0 4 2 】

上記紫外線吸収剤としては特に限定されず、例えば、2 , 4 - ジヒドロキシベンゾフェノン、2 , 2 ' , 4 , 4 ' - テトラヒドロキシベンゾフェノン、2 - ヒドロキシ - 4 - メト

10

20

30

40

50

キシベンゾフェノン、2 - ヒドロキシ - 4 - メトキシベンゾフェノン - 5 - スルホン酸、
 2 - ヒドロキシ - 4 - n - オクトキシベンゾフェノン等のベンゾフェノン系紫外線吸収剤
 ; 2 - (2' - ヒドロキシ - 4' - n - オクトキシフェニル) ベンゾトリアゾール、2 -
 (2' - ヒドロキシ - 5' - n - メトキシフェニル) ベンゾトリアゾール、2 - (2' -
 ヒドロキシ - 3' - tert - ブチル - 5' - メチルフェニル) - 5 - クロロベンゾトリア
 ザゾール、2 - (2' - ヒドロキシ - 3' , 5' - ジ - tert - ブチルフェニル) - 5
 - クロロベンゾトリアゾール、2 - (2' - ヒドロキシ - 5' - tert - オクチルフェ
 ニル) ベンゾトリアゾール、2 - [2' - ヒドロキシ - 3' - (3' ' , 4' ' , 5' ' ,
 , 6' ' - テトラヒドロフタルイミドメチル) - 5' - メチルフェニル] ベンゾトリアゾ
 ール等のベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤 ; 2 , 4 - ジ - tert - ブチルフェニル -
 3 , 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシベンゾエート等のベンゾエート系紫外線
 吸収剤 ; p - tert - ブチルフェニルサリシレート等のサリシレート系紫外線吸収剤 ;
 エチル - 2 - シアノ - 3 , 3 - ジフェニルアクリレート、オクチル - 2 - シアノ - 3 , 3
 - ジフェニルアクリレート等のシアノアクリレート系紫外線吸収剤等が挙げられる。
 なかでも、紫外線吸収性と耐熱性とのバランスに優れることから、2 - (2' - ヒドロキ
 シ - 5' - n - メトキシフェニル) ベンゾトリアゾール、2 - (2' - ヒドロキシ - 3'
 - tert - ブチル - 5' - メチルフェニル) - 5 - クロロベンゾトリアゾールが好まし
 い。

10

【 0 0 4 3 】

上記紫外線吸収剤の含有量は、中間層の厚みにもよるが、ベース樹脂やリターン材等中間
 層を構成する材料 1 0 0 重量部に対して、好ましい下限が 1 重量部、好ましい上限が 1 0
 重量部である。1 重量部未満であると、紫外線カット性が不十分となり、容器のシュリン
 クラベルとして使用した場合に、内容物の劣化を防止できないことがあり、1 0 重量部を
 超えると、熱収縮性多層フィルムの機械的強度が低下し、印刷等のコンバーティングやシ
 ュリンクラベルとして使用する場合に、破断等が発生することがある。上記紫外線吸収剤
 の含有量のより好ましい下限は 2 重量部、より好ましい上限は 8 重量部である。

20

【 0 0 4 4 】

上記外面層を構成するポリエステル系樹脂は、ジカルボン酸とジオールとを縮重合させる
 ことにより得ることができるものである。

上記ジカルボン酸としては特に限定されず、例えば、o - フタル酸、テレフタル酸、イソ
 フタル酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、オクチルコハク酸、シク
 ロヘキサンジカルボン酸、ナフタレンジカルボン酸、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸
 、デカメチレンカルボン酸、これらの無水物及び低級アルキルエステル等が挙げられる。
 上記ジオールとしては特に限定されず、例えば、エチレングリコール、1 , 3 - プロパン
 ジオール、1 , 4 - ブタンジオール、ジエチレングリコール、1 , 5 - ペンタンジオール
 、1 , 6 - ヘキサンジオール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、テト
 ラエチレングリコール、1 , 2 - プロパンジオール、1 , 3 - ブタンジオール、2 , 3 -
 ブタンジオール、ネオペンチルグリコール (2 , 2 - ジメチルプロパン - 1 , 3 - ジオー
 ル) 、1 , 2 - ヘキサンジオール、2 , 5 - ヘキサンジオール、2 - メチル - 2 , 4 - ペ
 ンタンジオール、3 - メチル - 1 , 3 - ペンタンジオール、2 - エチル - 1 , 3 - ヘキサ
 ンジオール等の脂肪族ジオール類 ; 2 , 2 - ビス (4 - ヒドロキシシクロヘキシル) プロ
 パン、2 , 2 - ビス (4 - ヒドロキシシクロヘキシル) プロパンのアルキレンオキサイド
 付加物、1 , 4 - シクロヘキサンジオール、1 , 4 - シクロヘキサジメタノール等の脂
 環式ジオール類等が挙げられる。

30

40

【 0 0 4 5 】

上記ポリエステル系樹脂としては、なかでも、ジカルボン酸成分としてテレフタル酸に由
 来する成分を含み、かつ、ジオール成分としてエチレングリコール及び 1 , 4 - シクロヘ
 キサンジメタノールに由来する成分を含むものが好適である。このようなポリエステル系
 樹脂を用いることにより、得られる本発明の熱収縮性多層フィルムに特に高い耐熱性と耐
 溶剤性を付与することができる。

50

また、特に高い耐熱性と耐溶剤性を付与する場合には、エチレングリコールに由来する成分の含有量が60～80モル%、1,4-シクロヘキサジメタノールに由来する成分の含有量が10～40モル%であるものを用いることが好ましい。このようなポリエステル系樹脂は、更に、ジエチレングリコールに由来する成分を0～20モル%含有していてもよい。

上記外面層を構成するポリエステル系樹脂としては、上述した組成を有するポリエステル系樹脂を単独で用いてもよく、上述した組成を有する2種以上のポリエステル系樹脂を併用してもよい。

【0046】

上記ポリエステル系樹脂としては、結晶融解温度が240 以下のものを用いることが好ましい。熱収縮性ラベルの製造においては、延伸耳のトリミング片やリサイクルフィルムをリターン材として再度使用することが一般的に行われている。通常、このようなリターン材は中間層の原料としてポリスチレン系樹脂と混合されるが、ポリスチレン系樹脂とポリエステル系樹脂とは、融点等の性質が異なるため、ポリスチレン系樹脂の成形に適した温度でフィルム成形を行った場合、ポリエステル系樹脂が未熔融の状態で押し出されることがあった。ところが、結晶融解温度の比較的低い又は結晶融解温度を持たないポリエステル系樹脂を用いることで、成形後のフィルムにポリエステル系樹脂の未熔融物が異物となって生じることを防止することができる。これに対して、結晶融解温度が240 を超えると、リターン材として成形する場合、フィルムにポリエステル系樹脂の未溶解物が異物となって残存し、外観不良が発生したり、印刷時にインクが飛んで印刷不良が生じたりする等の不具合が発生することがある。より好ましくは220 以下である。

【0047】

本発明の熱収縮性多層フィルムには、必要に応じて、酸化防止剤、熱安定剤、滑剤、帯電防止剤、アンチブロッキング剤等の添加剤を添加してもよい。特に、熱安定剤や酸化防止剤を添加することでゲルの発生を抑制することができる。

【0048】

フィルム全体の厚さが45 μmである場合、上記中間層の厚さの好ましい下限は22 μm、好ましい上限は37 μmである。22 μm未満であると、十分なミシン目におけるカット性が得られないことがあり、37 μmを超えると、十分な耐熱性が得られないことがある。より好ましい下限は26 μm、より好ましい上限は36 μmである。

上記外面層の厚さの好ましい下限は3 μm、好ましい上限は10 μmである。3 μm未満であると、十分な耐油性や耐熱性が得られないことがあり、10 μmを超えると、十分なミシン目におけるカット性が得られないことがある。より好ましい下限は4 μm、より好ましい上限は8 μmである。

上記接着層の厚さの好ましい下限は0.7 μm、好ましい上限は1.5 μmである。0.7 μm未満であると、十分な接着強度が得られないことがあり、1.5 μmを超えると、熱収縮特性が悪化することがある。より好ましい下限は0.8 μm、より好ましい上限は1.3 μmである。

【0049】

本発明の熱収縮性多層フィルム全体の厚さの好ましい下限は30 μm、好ましい上限は60 μmである。熱収縮性多層フィルム全体の厚さを上記範囲内とすることで、経済性に優れるとともに、取り扱いやすいものとなる。各層の厚さは、外面層の厚さを3～10 μmとして、中間層及び接着層の厚さを増減させることにより、フィルム全体の厚さを30～60 μmとすることが好ましい。

【0050】

本発明の熱収縮性多層フィルムの熱収縮特性については、主収縮方向(たて又はよこ方向のうち、より大きく収縮する方向)の70 度の温水中での10秒間の熱収縮率が10～50%であり、80 度の温水中での10秒間の熱収縮率が25～80%であることが好ましい。なお、上記熱収縮率とは、熱収縮性多層フィルムをたて100mm×よこ100mmの大きさに切り取り、70 又は80 度の温水槽に10秒間浸漬した後、収縮前の原寸に

10

20

30

40

50

対する収縮量の比率を%で表した値のことである。また、たて方向とは主延伸方向と垂直な方向、よこ方向とは主延伸方向のことをいう。

【0051】

本発明の熱収縮性多層フィルムを製造する方法としては特に限定されないが、共押出法により各層を同時に成形する方法が好適である。例えば、Tダイによる共押出では、積層の方法として、フィードブロック方式、マルチマニホールド方式、又は、これらを併用した方法のいずれであってもよい。具体的には例えば、外面層を構成する樹脂としてポリエステル系樹脂、中間層を構成する樹脂としてポリスチレン系樹脂、接着層を構成する樹脂として変性ポリエステル系エラストマーをそれぞれ押出機に投入し、多層ダイスにより、シート状に押し出し、引き取りロールにて冷却固化した後、1軸又は2軸に延伸する方法を用いることができる。延伸温度はフィルムを構成している樹脂の軟化温度や熱収縮性多層フィルムに要求される収縮特性によって変更する必要があるが、延伸温度の好ましい下限は75、好ましい上限は120、より好ましい下限は80、より好ましい上限は115である。

10

【0052】

本発明の熱収縮性多層フィルムをベースフィルムとして使用することにより、熱収縮性ラベルを得ることができる。このような熱収縮性ラベルもまた本発明の1つである。本発明の熱収縮性ラベルは、上記熱収縮性多層フィルムをベースフィルムとして、必要に応じて、印刷層等の他の層を積層してもよい。

【0053】

容器に熱収縮性ラベルを装着する方法としては、通常、溶剤を用いて熱収縮性フィルムの端部間を接着してチューブ状に加工(センターシール加工)し熱収縮性ラベルとした後、容器を覆った状態で加熱して収縮させる方法が採用されている。

20

【0054】

図1に、本発明の熱収縮性ラベルを用いた場合の、一連の装着工程におけるセンターシール部付近の状態を示す模式図を、図2に、従来の多層フィルムをベースフィルムとする熱収縮性ラベルを用いた場合の、一連の装着工程におけるセンターシール部付近の状態を示す模式図を示した。

本発明者らが、従来の多層フィルムをベースフィルムとする熱収縮性ラベルを用いた場合の装着不良の状況を詳細に調査したところ、特許文献2に記載された熱収縮性ラベルでは、図2(a)に示したように、センターシール後、熱収縮させた後に、熱収縮後に製品の輸送中にフィルム同士が擦れた場合や、人間の爪や物体で引掻かれた場合に中間層1と外面層2との間で剥離が生じることが判った(なお、比較のために図2(a)においては、フィルムの端部において剥離した図となっているが、実際にはフィルムの端部のみならず、中央部分等においても剥離は生じ得る)。また、特許文献1に記載された熱収縮性フィルムからなる熱収縮性ラベルでは、図2(b)に示したように、センターシール後、熱収縮させたときに、センターシール側の外面層2と接着層3'との間で剥離が生じることが判った。

30

【0055】

特許文献2に記載された熱収縮性ラベルでは、中間層1と外面層2とは接着層を介さずに直接積層されている。特許文献2においては、特定のモノマーからなるポリエステル系樹脂を含む外面層を用いることにより、中間層1と外面層2との親和性を高めて接着強度を高めたとしているが、実際には、層間の接着強度は高くはなく、中間層1と外面層2との層間で剥離してしまったものと考えられる。

40

一方、特許文献1に記載された熱収縮性フィルムでは、中間層1と外面層2とをオレフィン系樹脂からなる接着層3'を介して積層していることから、層間の接着強度は高いはずである。センターシール方式では、溶剤を用いて熱収縮性フィルムの端部間を接着する。このとき、溶剤としては外面層に用いたポリエステル系樹脂を溶解させるものを用い、外面層の一部を溶解して貼り合わせる。特許文献1において接着層として用いたオレフィン系樹脂は、ポリエステル系樹脂を溶解させる溶剤に対しては極めて耐溶剤性が高く、ほと

50

んど溶解したり膨潤したりすることがない。そのため、センターシール時に外面層の一部が溶解しても、溶剤は熱収縮性ラベルの内部にまでは浸透することがなく、溶解した外面層とその内側の接着層との接着力が低下し、熱収縮時に応力がかかったときには、外面層1と接着層3'との間で剥離してしまったものと考えられる。

【0056】

これに対して、本発明の熱収縮性ラベルでは、図1に示したように、センターシール後、熱収縮させたときでも層間剥離は生じなかった。

本発明の熱収縮性ラベルでは、中間層1と外面層2とを変性ポリエステル系エラストマーを含む接着層3を介して積層していることから、層間の接着強度は極めて高い。また、この接着層3を構成する樹脂は、ポリエステル系樹脂を溶解させる溶剤に対して溶解又は膨潤するものであることから、センターシール時には、溶剤が熱収縮性ラベルの内部にまで浸透し、全体として接着がなされる。このため、各層間の接着力はセンターシール部においてより向上することから、層間剥離が起こらないものと考えられる。

【発明の効果】

【0057】

本発明によれば、容器の熱収縮性ラベルとして用いた場合、装着時に層間剥離が発生することがなく、耐熱性、耐油性、ミシン目におけるカット性、外観に優れるとともに、印刷工程後の層間強度の低下を防止することが可能な熱収縮性多層フィルム及び該熱収縮性多層フィルムをベースフィルムとする熱収縮性ラベル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】

【0058】

以下に実施例を掲げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

【0059】

(実施例1)

外面層を構成する樹脂として、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エチレングリコールに由来する成分を67モル%、1,4-シクロヘキサジメタノールに由来する成分を33モル%含有するポリエステル系樹脂を用いた。

中間層を構成する成分として、スチレン-ブタジエン共重合体(スチレン78重量%、ブタジエン22重量%：ピカット軟化点72、MFR5.6g/10分)を用いた。

接着層を構成する樹脂として、数平均分子量2000のポリテトラメチレンエーテルグリコールを65重量部含有するポリエステルエラストマー80重量部と水素添加スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体(クレイトン社製、G1641H)20重量部との混合物に対し、無水マレイン酸を0.5重量部、及び、ナイパーBMTK40(日本油脂社製)0.15重量部を温度230で反応させることにより得られた変性ポリエステル系エラストマーを用いた。

これらの樹脂をバレル温度が160~230の押出機に投入し、250の多層ダイスからシート状に押し出し、25の引き取りロールにて冷却固化した。次いで、予熱ゾーン110、延伸ゾーン90、固定ゾーン80のテンター延伸機内で延伸倍率6倍にて延伸した後、巻き取り機で巻き取ることにより、熱収縮性多層フィルムを得た。

得られた熱収縮性多層フィルムは、総厚みが45 μ mであり、外面層(6 μ m)/接着層(1 μ m)/中間層(31 μ m)/接着層(1 μ m)/外面層(6 μ m)の5層構成からなるものであった。

【0060】

(実施例2)

実施例1で得られた熱収縮性多層フィルムを用い、溶剤が水100重量部、エチルアルコール200重量部、n-メチルピロリドン2重量部の混合溶剤からなり、ビヒクルが水性アクリル樹脂からなる白と藍の2色の印刷インキを用いて、グラビア印刷機で、熱収縮性多層フィルムの片面に2色印刷を施した。印刷図柄は、熱収縮性多層フィルムの流れ方向に非印刷部が4mmの幅で間欠的にある格子図柄を使用した。

次いで、印刷面が内面になるように設定し、熱収縮性多層フィルムの両端を重ね合わせながら、1, 3 - ジオキソラン 100 重量部に対して、シクロヘキサン 50 重量部の混合溶剤を用いて、折り径 107 mm のチューブ状にセンターシールし、扁平に折り畳み、筒状の熱収縮性ラベルを得た。

【0061】

(実施例 3)

外面層を構成する樹脂として、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エチレングリコールに由来する成分を 70 モル%、1, 4 - シクロヘキサジメタノールに由来する成分を 20 モル%、およびジエチレングリコールに由来する成分を 10 モル% 含有するポリエステル系樹脂を用いた以外は実施例 1 と同様にして熱収縮性多層フィルムを得た。

10

【0062】

(実施例 4)

実施例 3 で得られた熱収縮性多層フィルムを用いた以外は実施例 2 と同様にして、筒状の熱収縮性ラベルを得た。

【0063】

(実施例 5)

外面層を構成する樹脂として、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エチレングリコールに由来する成分を 70 モル%、ジエチレングリコールに由来する成分を 10 モル%、1, 4 - シクロヘキサジメタノールに由来する成分を 20 モル% 含有するポリエステル系樹脂を用いた。

20

中間層を構成する樹脂として、スチレン - イソプレン - ブタジエン共重合体とスチレン - ブタジエン共重合体とをコンパウンドしたコンパウンド樹脂 A (スチレン 84.5 重量%、イソプレン 1.5 重量%、ブタジエン 14 重量% : ビカット軟化点 70、MFR 9.0 g / 10 分) を用いた。

接着層を構成する樹脂として、数平均分子量 2000 のポリテトラメチレンエーテルグリコールを 65 重量部含有するポリエステルエラストマー 80 重量部と水素添加スチレン - ブタジエン - スチレンブロック共重合体 (クレイトン社製、G1641H) 20 重量部との混合物に対し、無水マレイン酸を 0.5 重量部、及び、ナイパー BMTK40 (日本油脂社製) 0.15 重量部を温度 230 で反応させることにより得られた変性ポリエステル系エラストマーを用いた。

30

これらの樹脂を用いて実施例 1 と同様にして、外面層 (4 μm) / 接着層 (1 μm) / 中間層 (35 μm) / 接着層 (1 μm) / 外面層 (4 μm) の 5 層構成からなる熱収縮性多層フィルムを得た。

【0064】

(実施例 6)

実施例 5 で得られた熱収縮性多層フィルムを用いた以外は実施例 2 と同様にして、筒状の熱収縮性ラベルを得た。

【0065】

(比較例 1)

接着層を構成する樹脂として、ポリブチレンテレフタレート (ウィンテックポリマー社製、ジュラネックス 500FP) を用いた以外は、実施例 1 と同様にして熱収縮性多層フィルムを得た。

40

【0066】

(比較例 2)

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エチレングリコールに由来する成分を 67 モル%、1, 4 - シクロヘキサジメタノールに由来する成分を 33 モル% 含有するポリエステル系樹脂を用いて、単層の熱収縮性フィルムとする以外は、実施例 1 と同様にして厚みが 45 μm の熱収縮性フィルムを得た。

【0067】

50

(比較例3)

スチレン-ブタジエン共重合体(スチレン78重量%、ブタジエン22重量%：ピカット軟化点72、MFR5.6g/10分)を用いて、単層の熱収縮性フィルムとする以外は、実施例1と同様にして厚みが45μmの熱収縮性フィルムを得た。

【0068】

(比較例4)

外面層を構成する樹脂として、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エチレングリコールに由来する成分を67モル%、1,4-シクロヘキサジメタノールに由来する成分を33モル%含有するポリエステル系樹脂を用いた。

中間層を構成する樹脂としてスチレン-ブタジエン共重合体(スチレン78重量%：ブタジエン22重量%：ピカット軟化点72、MFR5.6g/10分)を用いた。

接着層を構成する樹脂として無水マレイン酸変性直鎖状低密度ポリエチレン(LLDPE)を用いた。

これらの樹脂を用いて実施例1と同様にして、外面層(6μm)/接着層(1μm)/中間層(31μm)/接着層(1μm)/外面層(6μm)の5層構成からなる熱収縮性多層フィルムを得た。

【0069】

(比較例5)

外面層を構成する樹脂として、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エチレングリコールに由来する成分を67モル%、1,4-シクロヘキサジメタノールに由来する成分を33モル%含有するポリエステル系樹脂を用いた。

中間層を構成する樹脂としてスチレン-ブタジエン共重合体(スチレン78重量%：ブタジエン22重量%：ピカット軟化点72、MFR5.6g/10分)を用いた。

これらの樹脂を用いて実施例1と同様にして、外面層(6μm)/中間層(33μm)/外面層(6μm)の3層構成からなる熱収縮性多層フィルムを得た。

【0070】

(比較例6)

接着層を構成する樹脂として、スチレン-ブタジエン共重合体(スチレン78重量%、ブタジエン22重量%：ピカット軟化点72、MFR5.6g/10分)50重量%と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エチレングリコールに由来する成分を67モル%、1,4-シクロヘキサジメタノールに由来する成分を33モル%含有するポリエステル系樹脂50重量%との混合樹脂を用いる以外は、実施例1と同様にして厚みが45μmの熱収縮性多層フィルムを得た。

【0071】

(実験例1)

接着層を構成する樹脂として、無水マレイン酸変性スチレン-ブタジエンブロック共重合体水素添加物(スチレン含量30重量%、無水マレイン酸付加量0.5重量%、MFR4.0g/10分、比重0.91)を用いた以外は、実施例1と同様にして熱収縮性多層フィルムを得た。

【0072】

(評価)

実施例2、4、6で得られた熱収縮性ラベル、並びに、比較例及び実験例で得られた熱収縮性フィルムを用いて実施例2と同様の方法で得られた熱収縮ラベルについて、以下の方法で装着性・外観、耐熱性、ミシン目におけるカット性及び耐油性を評価した。また、実施例1、3、5、比較例1、4~6及び実験例1で得られた熱収縮性フィルムについて、以下の方法で印刷加工前後の層間強度を評価した。

結果を表1に示した。

【0073】

(1) 装着性・外観

得られた熱収縮性ラベルを、直径約65mmの丸(多角)型の500mlのPETボトル

10

20

30

40

50

に被せ、フジアステック社製「SH-5000」のスチームトンネルを用い、設定温度80-85-95、トンネル通過時間8秒で収縮させ、装着させた。なお、各熱収縮性ラベルには、予めミシン目を入れた。

各々100個についてペットボトルへの装着を行った後、更に、爪を用いて引掻いた後、センターシール部を中心に熱収縮性ラベル全体の装着状態を目視にて観察し、以下の基準により装着性・外観を評価した。

○：層間剥離や、皺が全く認められなかった。

×：1個でも、層間剥離や、皺が認められた。

【0074】

(2) 耐熱性

得られた熱収縮性ラベルを装着したペットボトル(層間剥離や皺がなく装着できたもの)30個を130℃に保温したホットプレート上に15分間静置した後、目視にて熱収縮性ラベルの状態を観察して、以下の基準により耐熱性を評価した。

○：熱収縮性ラベルに皺や破れは全く認められなかった。

×：1個でも、熱収縮性ラベルに皺や破れが認められた。

【0075】

(3) ミシン目におけるカット性

得られた熱収縮性ラベルを装着したペットボトル(層間剥離や皺がなく装着できたもの)30個について、手にてミシン目から破いて熱収縮性ラベルを取り外した。このときの状態を観察して、以下の基準により耐熱性を評価した。

○：容易のミシン目が破れて熱収縮性ラベルを取り外すことができた。

×：手ではかたくて取り外しにくいものがあった。

【0076】

(4) 耐油性

得られた熱収縮性ラベルを装着したペットボトル(層間剥離や皺がなく装着できたもの)30個の熱収縮性ラベル上に食用油を塗布した後、目視にて熱収縮性ラベルの状態を観察して、以下の基準により耐油性を評価した。

○：熱収縮性ラベルに皺や破れは全く認められなかった。

×：1個でも、熱収縮性ラベルに皺や破れが認められた

【0077】

(5) 印刷前後の層間強度

下記の条件で、得られた熱収縮性多層フィルム(フィルム幅：500mm)にグラビア印刷法によるエンドレス印刷を行った。

使用インキ：NEW LPスーパー 白(東洋インキ社製)

インキ粘度：ザーンカップ#3で17秒(ザーンカップ法)

印刷版：版深度30µm、線数175線のダイレクトレーザー製版により作製した版

印刷回数：3回

印刷速度：150m/min

【0078】

グラビア印刷を行った後、得られた印刷フィルムの白色印刷部分の任意の10点の箇所から、適当な大きさのサンプルを切り出した。次いで、外面層を含む層を剥離層とし、中間層を含む層を被剥離層として、図3に示すようにフィルム端部の一部分を層間剥離した後、たて10mm×よこ100mmの測定用サンプルを切り出した。なお、上記サンプルの「たて」はフィルムの流れ方向、「よこ」は幅方向を表す。

そして、得られたサンプルを引張速度200mm/minで、図4に示すように180度方向に剥離させたときの強度を剥離試験機(Pee ling TESTER HEIDON-17、新東科学社製)を用いて測定した。なお、図3、図4では接着層を省略した。

【0079】

10

20

30

40

【表 1】

	装着性・外観	耐熱性	カット性	耐油性	層間強度(N/10mm)	
					印刷前	印刷後
実施例1	—	—	—	—	1.3	1.5
実施例2	○	○	○	○	—	—
実施例3	—	—	—	—	1.2	1.4
実施例4	○	○	○	○	—	—
実施例5	—	—	—	—	1.2	1.3
実施例6	○	○	○	○	—	—
比較例1	×	○	○	○	0.4	0.3
比較例2	×	○	×	○	—	—
比較例3	○	×	○	×	—	—
比較例4	×	○	○	○	0.7	0.5
比較例5	×	○	○	○	0.2	0.2
比較例6	×	○	○	○	0.3	0.3
実験例1	○	○	○	○	1.2	0.8

【0080】

(実施例7)

外面層を構成する樹脂として、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エチレングリコールに由来する成分を67モル%、1,4-シクロヘキサジメタノールに由来する成分を33モル%含有するポリエステル系樹脂を用いた。

中間層を構成する樹脂として、スチレン-ブタジエン共重合体(スチレン78重量%、ブタジエン22重量%：ビカット軟化点72、MFR5.6g/10分)100重量部に対して、紫外線吸収剤として2-(2'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾールを2.5重量部添加したものをを用いた。

接着層を構成する樹脂として、数平均分子量2000のポリテトラメチレンエーテルグリコールを65重量部含有するポリエステルエラストマー80重量部と水素添加スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体(クレイトン社製、G1641H)20重量部との混合物に対し、無水マレイン酸を0.5重量部、及び、ナイパーBMTK40(日本油脂社製)0.15重量部を温度230で反応させることにより得られた変性ポリエステル系エラストマーを用いた。

これらの樹脂をバレル温度が160~250の押出機に投入し、250の多層ダイスから5層構造のシート状に押し出し、30の引き取りロールにて冷却固化した。次いで、予熱ゾーン110、延伸ゾーン90、熱固定ゾーン80のテンター延伸機内で延伸倍率6倍にて延伸した後、巻き取り機で巻き取ることにより、熱収縮性多層フィルムを得た。得られた熱収縮性多層フィルムは総厚みが45μmであり、外面層(6μm)/接着層(1μm)/中間層(31μm)/接着層(1μm)/外面層(6μm)の5層構成からなる熱収縮性多層フィルムであった。

【0081】

(実施例8)

外面層を構成する樹脂として、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エチレングリコールに由来する成分を70モル%、ジエチレングリコールに由来する成分を10モル%、1,4-シクロヘキサジメタノールに由来する成分を20モル%含有するポリエステル系樹脂を用いた。

中間層を構成する樹脂として、スチレン-イソプレン-ブタジエン共重合体とスチレン-

10

20

30

40

50

ブタジエン共重合体とをコンパウンドしたコンパウンド樹脂A（スチレン84.5重量%、イソプレン1.5重量%、ブタジエン14重量%：ピカット軟化点70、MFR9.0g/10分）100重量部に対して、紫外線吸収剤として2-(2'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾールを2.0重量部添加したものをを用いた。

接着層を構成する樹脂として、数平均分子量2000のポリテトラメチレンエーテルグリコールを65重量部含有するポリエステルエラストマー80重量部と水素添加スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体（クレイトン社製、G1641H）20重量部との混合物に対し、無水マレイン酸を0.5重量部、及び、ナイパーBMTK40（日本油脂社製）0.15重量部を温度230で反応させることにより得られた変性ポリエステル系エラストマーを用いた。

これらの樹脂を用いて実施例7と同様にして、外面層（4μm）/接着層（1μm）/中間層（35μm）/接着層（1μm）/外面層（4μm）の5層構成からなる熱収縮性多層フィルムとした。

【0082】

（実施例9）

外面層を構成する樹脂として、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エチレングリコールに由来する成分を67モル%、1,4-シクロヘキサジメタノールに由来する成分を33モル%含有するポリエステル系樹脂を用いた。

中間層を構成する樹脂として、スチレン-ブタジエン共重合体（スチレン78重量%、ブタジエン22重量%：ピカット軟化点72、MFR5.6g/10分）100重量部に対して、紫外線吸収剤として2-(2'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾールを7.5重量部添加したものをを用いた。

接着層を構成する樹脂として、数平均分子量2000のポリテトラメチレンエーテルグリコールを65重量部含有するポリエステルエラストマー80重量部と水素添加スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体（クレイトン社製、G1641H）20重量部との混合物に対し、無水マレイン酸を0.5重量部、及び、ナイパーBMTK40（日本油脂社製）0.15重量部を温度230で反応させることにより得られた変性ポリエステル系エラストマーを用いた。

これらの樹脂を用いて実施例7と同様にして、外面層（6μm）/接着層（1μm）/中間層（31μm）/接着層（1μm）/外面層（6μm）の5層構成からなる熱収縮性多層フィルムとした。

【0083】

（比較例7）

外面層を構成する樹脂として、スチレン-ブタジエン共重合体（スチレン78重量%、ブタジエン22重量%：ピカット軟化点72、MFR5.6g/10分）からなるポリスチレン系樹脂を用いた。

中間層を構成する樹脂として、スチレン-ブタジエン共重合体（スチレン78重量%、ブタジエン22重量%：ピカット軟化点72、MFR5.6g/10分）100重量部に対して、紫外線吸収剤として2-(2'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾールを2.5重量部添加したものをを用いた。

これらの樹脂を用いて実施例7と同様にして、外面層（7μm）/中間層（31μm）/外面層（7μm）の3層構成からなる熱収縮性多層フィルムとした。

【0084】

（比較例8）

外面層を構成する樹脂として、スチレン-ブタジエン共重合体（スチレン78重量%、ブタジエン22重量%：ピカット軟化点72、MFR5.6g/10分）からなるポリスチレン系樹脂を用いた。

10

20

30

40

50

中間層を構成する樹脂として、スチレン-ブタジエン共重合体（スチレン78重量%、ブタジエン22重量%：ピカット軟化点72、MFR5.6g/10分）100重量部に対して、紫外線吸収剤として2-(2'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾールを7.5重量部添加したものをを用いた。

これらの樹脂を用いて実施例7と同様にして、外面層(7μm)/中間層(31μm)/外面層(7μm)の3層構成からなる熱収縮性多層フィルムとした。

【0085】

(比較例9)

外面層を構成する樹脂として、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エチレングリコールに由来する成分を67モル%、1,4-シクロヘキサジメタノールに由来する成分を33モル%含有するポリエステル系樹脂を用いた。

中間層を構成する樹脂として、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エチレングリコールに由来する成分を67モル%、1,4-シクロヘキサジメタノールに由来する成分を33モル%含有するポリエステル系樹脂100重量部に対して、紫外線吸収剤として2-(2'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾールを2.5重量部添加したものをを用いた。

これらの樹脂を用いて実施例7と同様にして、外面層(7μm)/中間層(31μm)/外面層(7μm)の3層構成からなる熱収縮性多層フィルムとした。

【0086】

(実験例2)

外面層を構成する樹脂として、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エチレングリコールに由来する成分を67モル%、1,4-シクロヘキサジメタノールに由来する成分を33モル%含有するポリエステル系樹脂を用いた。

中間層を構成する樹脂として、スチレン-ブタジエン共重合体（スチレン78重量%、ブタジエン22重量%：ピカット軟化点72、MFR5.6g/10分）100重量部に対して、紫外線吸収剤として2-(2'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾールを2.5重量部添加したものをを用いた。

これらの樹脂を用いて実施例7と同様にして、外面層(7μm)/中間層(31μm)/外面層(7μm)の3層構成からなる熱収縮性多層フィルムとした。

【0087】

(評価)

実施例7~9、比較例7~9及び実験例2で製造した熱収縮性多層フィルムについて、以下の方法により評価を行った。結果を表2に示した。

【0088】

(1)紫外線透過率

得られた熱収縮性多層フィルムについて、分光光度計(U-3410、日立製作所社製)を用い、紫外線(波長:200~380nm)の透過率を測定した。スキャンスピードは120nm/minとした。なお、紫外線透過率が200~380nmの全ての領域で1%未満であれば、十分な紫外線カット性を有するものと考えられる。また、表2には、200~380nmにおける紫外線透過率の最大値を記載した。

【0089】

(2)ブリードアウトの有無

得られた熱収縮性多層フィルムについて、温度23、湿度55%の雰囲気下で製膜直後から1週間保管した後、フィルム表面を指で拭くことにより、ブリードアウトの有無を以下の基準により評価した。

○：指に付着する物質はなかった。

×：粉末状の物質が指に付着した。

【0090】

10

20

30

40

50

(3) ロールの汚染

共押出終了後、引き取り機の冷却ロールの汚れを目視で観察し、紫外線吸収剤のブリードに由来する曇りが見られるかどうかを観察した。

○：曇りは全く認められなかった。

×：曇りが認められた。

【0091】

(4) ミシン目におけるカット性

熱収縮性多層フィルムを223mm幅にスリットし、その両端を重ね合わせながら、1,3 ジオキソラン100重量部に対し、シクロヘキサン50重量部の混合溶剤を用いて、折径107mmのチューブ状にセンターシールし、扁平に折り畳み、筒状のシュリンクラベルを得た。

次いでシュリンクラベルを蒸気トンネルを用いて装着させたペットボトル(層間剥離や皺がなく装着できたもの)30個について、手にてミシン目から破いてシュリンクラベルを取り外した。このときの状態を観察して、以下の基準により耐熱性を評価した。

○：容易にミシン目が破れてシュリンクラベルを取り外すことができた。

×：手ではかたくて取り外しにくいものがあった。

【0092】

(5) 耐油性

(4)と同様にしてシュリンクラベルを装着した容器30個のシュリンクラベル上に食用油を塗布した後、目視にてシュリンクラベルの状態を観察して、以下の基準により耐油性を評価した。

○：シュリンクラベルに皺や破れは全く見られなかった。

×：シュリンクラベルに皺や破れが見られた。

【0093】

(6) 層間強度(密着性)

熱収縮性多層フィルムを長さ100mm×幅10mmのサイズにカットし、引張速度200mm/minで、図4に示すように180度方向に剥離させたときの強度を剥離試験機(Peeling TESTER HEIDON-17、新東科学社製)を用いて測定した。以下の基準により中間層と外面層との密着性を評価した。

○：層間強度が0.5N/10mm以上

×：層間強度が0.5N/10mm未満

【0094】

【表2】

	紫外線透過率(%) (200~380nmにおいて 最大値を示す波長)	ブリードアウト の有無	ロールの 汚染	ミシン目の カット性	耐油性	密着性
実施例7	0.3(380nm)	○	○	○	○	○
実施例8	0.6(380nm)	○	○	○	○	○
実施例9	0	○	○	○	○	○
比較例7	2.3(280nm)	○	○	○	×	—
比較例8	0	×	○	○	×	—
比較例9	1.3(380nm)	○	×	×	○	—
実験例2	0.2(380nm)	○	○	○	○	×

—：測定不可

【産業上の利用可能性】

【0095】

本発明によれば、容器の熱収縮性ラベルとして用いた場合、装着時に層間剥離が発生することがなく、耐熱性、耐油性、ミシン目におけるカット性、外観に優れるとともに、印刷

工程後の層間強度の低下を防止することが可能な熱収縮性多層フィルム及び該熱収縮性多層フィルムをベースフィルムとする熱収縮性ラベルを提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0096】

【図1】本発明の熱収縮性ラベルを用いた場合の、一連の装着工程におけるセンターシール部付近の状態を示す模式図である。

【図2】従来の多層フィルムをベースフィルムとする熱収縮性ラベルを用いた場合の、一連の装着工程におけるセンターシール部付近の状態を示す模式図である。

【図3】印刷前後の層間強度評価におけるフィルムの剥離状態を示す模式図である。

【図4】印刷前後の層間強度評価、層間強度（密着性）評価におけるフィルムの剥離状態を示す模式図である。

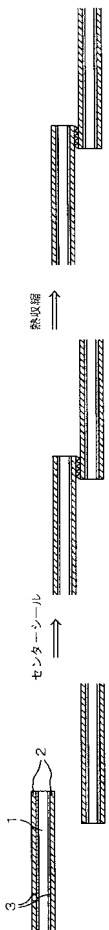
10

【符号の説明】

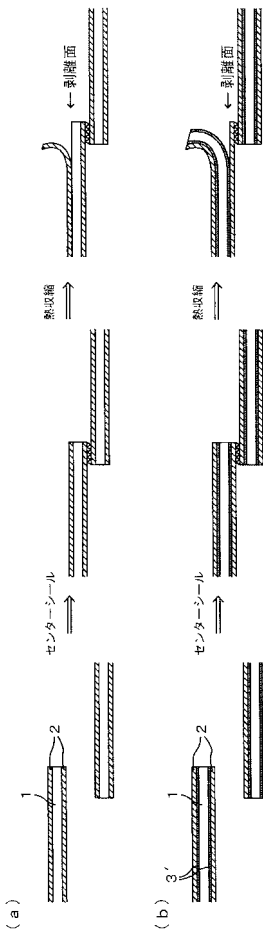
【0097】

- 1 中間層
- 2 外面層
- 3、3' 接着層

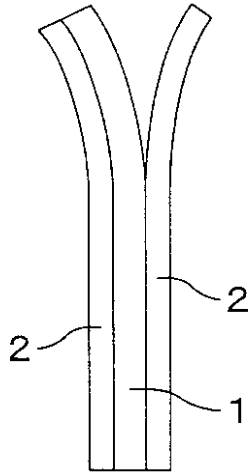
【図1】



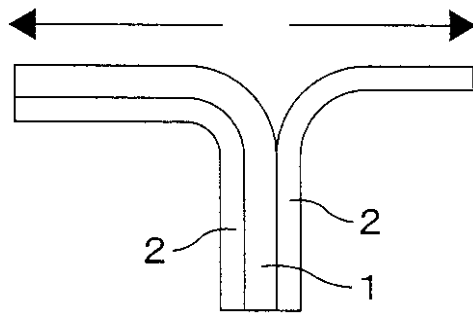
【図2】



【 図 3 】



【 図 4 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I
B 2 9 K 21/00	(2006.01)	B 2 9 K 21:00
B 2 9 K 25/00	(2006.01)	B 2 9 K 25:00
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
B 2 9 L 9/00	(2006.01)	B 2 9 L 9:00

- (72)発明者 丸市 直之
滋賀県守山市森川原町163番地 ゲンゼ株式会社研究開発センター内
- (72)発明者 野 崎 孝典
滋賀県守山市森川原町163番地 ゲンゼ株式会社研究開発センター内
- (72)発明者 森川 陽
滋賀県守山市森川原町163番地 ゲンゼ株式会社プラスチックカンパニー内
- (72)発明者 中川 淳
三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株式会社内

審査官 岸 進

- (56)参考文献 特開2006-159903(JP,A)
特開2004-001252(JP,A)
特開2004-276600(JP,A)
特開平10-080977(JP,A)
特開平10-130451(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

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