

(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2005-193620

(P2005-193620A)

(43) 公開日 平成17年7月21日(2005.7.21)

(51) Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
B 3 2 B 27/36	B 3 2 B 27/36 Z B P	3 E 0 8 6
B 2 9 C 61/06	B 2 9 C 61/06	4 F 1 0 0
B 6 5 D 65/46	B 6 5 D 65/46 B R Q	4 F 2 1 0
C 0 8 L 67/02	B 6 5 D 65/46 B S G	4 J 0 0 2
C 0 8 L 67/04	C 0 8 L 67/02	4 J 2 0 0
審査請求 未請求 請求項の数 11 O L (全 12 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2004-4669 (P2004-4669)

(22) 出願日 平成16年1月9日(2004.1.9)

(特許庁注：以下のものは登録商標)

1. セロテープ

(71) 出願人 592050928

オフィス・メディア株式会社
東京都港区芝大門1丁目3番4号

(74) 代理人 100071825

弁理士 阿形 明

(74) 代理人 100095153

弁理士 水口 崇敏

(72) 発明者 奥田 英雄

東京都港区芝大門1丁目3番4号 オフィス・メディア株式会社内

(72) 発明者 鈴木 正治

東京都港区芝大門1丁目3番4号 オフィス・メディア株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 共押出多層生分解性シュリンクフィルム

(57) 【要約】

【課題】 層剥離がなく、植物系樹脂からなるか或いはそれを主とする層を主としながらバリア性を有し、高い熱収縮性能を有するとともに、透明性やヒートシール性に優れ、生分解しうる共押出多層生分解性シュリンクフィルムを提供する。

【解決手段】 生分解性樹脂からなり、かつ植物系樹脂層又は植物系樹脂を主とする層を主とし、バリア樹脂層又はバリア樹脂を主とする層を含んでなる共押出多層生分解性シュリンクフィルムとする。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

生分解性樹脂からなり、かつ植物系樹脂層又は植物系樹脂を主とする層を主とし、バリア樹脂層又はバリア樹脂を主とする層を含んでなる共押出多層生分解性シュリンクフィルム。

【請求項 2】

植物系樹脂が、ポリ乳酸系樹脂である請求項 1 記載の共押出多層生分解性シュリンクフィルム。

【請求項 3】

ポリ乳酸系樹脂が、ポリ L 乳酸、ポリ D 乳酸及び L 乳酸と D 乳酸の共重合体の中から選ばれた少なくとも 1 種である請求項 2 記載の共押出多層生分解性シュリンクフィルム。 10

【請求項 4】

植物系樹脂を主とする層が、生分解性ポリエステル系樹脂を含む請求項 2 又は 3 記載の共押出多層生分解性シュリンクフィルム。

【請求項 5】

生分解性ポリエステル系樹脂が、脂肪族ジカルボン酸と脂肪族ジオールの重縮合物及びその誘導体の中から選ばれた少なくとも 1 種の脂肪族ポリエステル類である請求項 4 記載の共押出多層生分解性シュリンクフィルム。

【請求項 6】

バリア樹脂が、生分解性芳香族脂肪族ポリエステルである請求項 1 ないし 5 のいずれかに記載の共押出多層生分解性シュリンクフィルム。 20

【請求項 7】

植物系樹脂層又は植物系樹脂を主とする層を内層とし、バリア樹脂層又はバリア樹脂を主とする層を外層とする請求項 1 ないし 6 のいずれかに記載の共押出多層生分解性シュリンクフィルム。

【請求項 8】

植物系樹脂がポリ乳酸系樹脂で、バリア樹脂が生分解性芳香族脂肪族ポリエステルである請求項 7 記載の共押出多層生分解性シュリンクフィルム。

【請求項 9】

2 層又は 3 層構造である請求項 1 ないし 8 のいずれかに記載の共押出多層生分解性シュリンクフィルム。 30

【請求項 10】

植物系樹脂層又は植物系樹脂を主とする層を中間層とする請求項 1 ないし 9 のいずれかに記載の共押出多層生分解性シュリンクフィルム。

【請求項 11】

バリア樹脂層又はバリア樹脂を主とする層を中間層とする請求項 1 ないし 9 のいずれかに記載の共押出多層生分解性シュリンクフィルム。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、植物系であるとともに、バリア性、透明性及びヒートシール性に優れ、高い熱収縮性能を有し、柔軟な感触を与える共押出多層生分解性シュリンクフィルム、中でも包装材料やラベル材などに用いて好適な該シュリンクフィルムに関する。

【背景技術】

【0002】

シュリンクフィルムは、その主な用途として商品の集積、包装、結束用のものがよく知られているが、これには熱収縮性、透明性、ヒートシール性等に優れた樹脂素材が強く要望されている。

この要求特性のうちの熱収縮性は、シュリンク包装の際に、商品ごとに熱シーラーで溶 50

断包装し、熱風又は過熱水蒸気処理を施すシュリンクトンネルに通し、商品の集積、包装、結束を行わせて収縮密着させるのに必要である。

透明性は、それに優れると包装された内部の商品等の被包装物を目視等で容易に確認することができるので重要であり、一般的には光線透過率によって示される。

ヒートシール性は、シュリンクフィルム同士を熱さらには圧力を加えて貼り合わせたり接着したりしうる性能であって、これに優れると各種のフィルム加工製品や包装資材を簡単に作製しうるので重要である。

【0003】

従来、このような性質を有するプラスチックフィルムの多くは、中でも包装資材は、使用後すぐに廃棄されるため、その処理が問題になっている。

すなわち、汎用のプラスチックは廃棄しても安定性が高いために分解されずに残り、環境や生態系等に悪影響を及ぼし、ごみ問題や、河川、海洋、山野等の動植物、例えば魚介類、藻類、野鳥等の棲息に種々問題を引き起こしている。

包装やラベル等に多用されている塩化ビニル系、オレフィン系、スチレン系、スチレン-ブタジエン系、ポリエチレンテレフタレート系樹脂等のシュリンクフィルムもこの例外ではない。

【0004】

その上、塩化ビニル系樹脂はその組成上塩素ガスや該樹脂を含むごみの高温焼却炉処理等で発生するダイオキシンに代表される有害多塩素置換有機物質の発生の問題があって焼却できないし、ポリエチレンやポリプロピレン等のポリオレフィンや、ポリスチレンや、スチレン-ブタジエン系樹脂や、ポリエチレンテレフタレート系樹脂等の汎用プラスチックは焼却時の発熱量が高く、また高分子構造のため発生する二酸化炭素量も非常に多いにも拘わらず、埋め立て処理等の適所の減少や該処理自体の種々の限界から、使用後の廃棄処理はほとんど焼却処理によっているのが現状であり、この焼却処理に伴う大気汚染等の環境保全上の問題がある。

【0005】

そこで、このような問題に対処して焼却処理を施しうるように、塩素等を含まず、焼却時の発熱量や二酸化炭素発生量が少ないプラスチック材料として分解性重合体が注目され、中でもポリ乳酸、生分解性ポリエステル等は焼却時の発熱量や二酸化炭素発生量がポリエチレンの半分程度と少なく、また土中や水中での加水分解等の自然環境下での分解が進行し、微生物や酵素等の働きによる分解を受けることから種々研究されている。

【0006】

これまでの生分解性単層フィルムでは、石油枯渇問題に対処して持続的供給源たりうる植物系樹脂を主とする動向があるものの、バリア性能を求めれば植物系樹脂は適切ではなく、バリア性能のある生分解性樹脂に植物系樹脂をブレンド混入させたものでは透明性やバリア性の低下を免れなかった。

そこで、単層フィルムを複数ラミネートして貼り合わせて多層にし、それぞれの層に異なる機能を持たせた多層フィルムが提案されているが（特許文献1参照）、このラミネート方式では層同士を貼り合わせるために接着剤の使用が余儀なくされ、また、この接着剤自身に生分解性でない成分が含まれていたり、環境ホルモンなどの有害物質の混入の恐れがあるなどの問題がある。

生分解性樹脂についても、多層化して機能性を高めることが試みられているが、各層がポリ乳酸だけであったり、バリア層にバリア樹脂だけを使用したことから、層剥離の問題が生じ、実用化には至っていない。

【0007】

【特許文献1】特開2003-105176号公報（特許請求の範囲その他）

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明は、このような事情の下、層剥離がなく、植物系樹脂からなるか或いはそれを主

10

20

30

40

50

とする層を主としながらバリア性を有し、高い熱収縮性能を有するとともに、透明性やヒートシール性に優れ、生分解しうる共押出多層生分解性シュリンクフィルムを提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者らは、かかる課題を解決すべく鋭意検討した結果、植物系樹脂とバリア樹脂を含む生分解性樹脂のみを用い、植物系樹脂からなるか或いはそれを主とする層を主とする製膜を共押出し成形で行わせることにより、所期の多層シュリンクフィルムが得られることを見出し、この知見に基づいて本発明をなすに至った。

【0010】

すなわち、本発明は、以下の共押出多層生分解性シュリンクフィルムを提供するものである。

(1) 生分解性樹脂からなり、かつ植物系樹脂層又は植物系樹脂を主とする層を主とし、バリア樹脂層又はバリア樹脂を主とする層を含んでなる共押出多層生分解性シュリンクフィルム。

(2) 植物系樹脂が、ポリ乳酸系樹脂である前記(1)記載の共押出多層生分解性シュリンクフィルム。

(3) ポリ乳酸系樹脂が、ポリL 乳酸、ポリD 乳酸及びL 乳酸とD 乳酸の共重合体の中から選ばれた少なくとも1種である前記(2)記載の共押出多層生分解性シュリンクフィルム。

(4) 植物系樹脂を主とする層が、生分解性ポリエステル系樹脂を含む前記(2)又は(3)記載の共押出多層生分解性シュリンクフィルム。

(5) 生分解性ポリエステル系樹脂が、脂肪族ジカルボン酸と脂肪族ジオールの重縮合物及びその誘導体の中から選ばれた少なくとも1種の脂肪族ポリエステル類である前記(4)記載の共押出多層生分解性シュリンクフィルム。

(6) バリア樹脂が、生分解性芳香族脂肪族ポリエステルである前記(1)ないし(5)のいずれかに記載の共押出多層生分解性シュリンクフィルム。

(7) 植物系樹脂層又は植物系樹脂を主とする層を内層とし、バリア樹脂層又はバリア樹脂を主とする層を外層とする前記(1)ないし(6)のいずれかに記載の共押出多層生分解性シュリンクフィルム。

(8) 植物系樹脂がポリ乳酸系樹脂で、バリア樹脂が生分解性芳香族脂肪族ポリエステルである前記(7)記載の共押出多層生分解性シュリンクフィルム。

(9) 2層又は3層構造である前記(1)ないし(8)のいずれかに記載の共押出多層生分解性シュリンクフィルム。

(10) 植物系樹脂層又は植物系樹脂を主とする層を中間層とする前記(1)ないし(9)のいずれかに記載の共押出多層生分解性シュリンクフィルム。

(11) バリア樹脂層又はバリア樹脂を主とする層を中間層とする前記(1)ないし(9)のいずれかに記載の共押出多層生分解性シュリンクフィルム。

本発明において、植物系樹脂を主とする層は、植物系樹脂を過半量、好ましくは60質量%以上、より好ましくは80質量%以上、中でも特に80～95質量%含むものであり、また、バリア樹脂を主とする層は、バリア樹脂を過半量、好ましくは55質量%以上、より好ましくは60質量%以上、中でも特に60～90質量%含むものである。

また、「植物系樹脂層又は植物系樹脂を主とする層(植物系樹脂層等ともいう)を主とし、」とは、植物系樹脂層等を、層の厚さを基準として、多層シュリンクフィルム全体に対し、過半の厚さ、好ましくは60%以上、より好ましくは65%以上、中でも特に65～80%の厚さとなることを意味する。

【0011】

本発明の多層シュリンクフィルムにおいて、多層に構成される生分解性樹脂は、植物系樹脂とバリア樹脂を含んでなるものであり、好ましくは植物系樹脂を主とし、バリア樹脂を併用してなるものである。

10

20

30

40

50

植物系樹脂は、植物由来の樹脂であればよく、このようなものとしてはポリ乳酸系樹脂が好ましい。ポリ乳酸系樹脂の例としては、ポリL-乳酸、ポリD-乳酸、L-乳酸とD-乳酸の共重合体、これらの混合体等が挙げられる。

【0012】

ポリ乳酸系樹脂は、さとうきびやさつまいもやとうもろこし等から抽出したデンプンを乳酸発酵し、得られた乳酸を重合させて製造される。

重合法としては、重縮合法、開環重合法等の公知の方法が挙げられる。重縮合法では、例えばD-乳酸、L-乳酸又はこれらの混合物を直接脱水重縮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、例えば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剤等を用いながら、触媒の存在下で開環重合して任意の組成を持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-ラクチド又はこれらの混合物等があり、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、結晶性をもつ所望重合体を得ることができる。

10

【0013】

バリア樹脂は、バリア性能（耐透湿性、酸素バリア性等）の良好な生分解性樹脂であれば特に制限されないが、好ましくは芳香族脂肪族系や脂肪族芳香族系のもの、例えば芳香族脂肪族ポリエステル系樹脂、中でもデュポン社製のバイオマックス4024、4026及び4027等の市販樹脂などが挙げられる。この芳香族脂肪族ポリエステル系樹脂としては、融点が150～260、中でも160～220の範囲にあるものが好ましい。

20

【0014】

さらに、その他の生分解性樹脂、例えばポリラクトン系樹脂、脂肪族ポリエステル系樹脂、セルロース系樹脂、ポリビニルアルコール系樹脂、ポリアミノ酸系樹脂、ポリペプチド系樹脂、ポリグリコール酸系樹脂等を本発明の課題達成が損なわれない範囲で必要に応じて適宜用いてもよい。

【0015】

ポリラクトン系樹脂の例としては、ポリε-カプロラクトンのようなポリカプロラクトン、ポリε-バレロラクトンのようなポリバレロラクトン、ポリε-メチル-ε-バレロラクトン、ポリエナントラクトン等が挙げられる。

【0016】

脂肪族ポリエステル系樹脂の例としては、脂肪族ジカルボン酸と脂肪族ジオールの重縮合物、脂肪族ジカルボン酸と脂肪族ジオールを主とする重縮合物、環状酸無水物とオキシラン類との共重合体、生合成系脂肪族ポリエステル、これらの混合体等が挙げられる。

脂肪族ポリエステル系樹脂は、その重合時に少量の鎖延長剤、例えば、ジイソシアネート化合物、エポキシ化合物、酸無水物などを使用して鎖長を伸ばし、より高分子量化することができる。

【0017】

脂肪族ジカルボン酸と脂肪族ジオールの重縮合物における脂肪族ジカルボン酸の例としては、コハク酸、アジピン酸、スベリン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸等が、また、脂肪族ジオールの例としては、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それぞれ挙げられる。

30

40

このような脂肪族ポリエステルの例としては、1,4-ブタンジオールとコハク酸又はアジピン酸の重縮合物であるポリブチレンサクシネート又はポリブチレンアジペートや、これをポリイソシアネートで鎖長を伸ばして高分子量化した誘導体や、1,4-ブタンジオールとコハク酸とアジピン酸の重縮合物であるポリブチレンサクシネート・アジペート共重合体や、これをポリイソシアネートで鎖長を伸ばして高分子量化した誘導体等が挙げられる。

【0018】

環状酸無水物とオキシラン類との共重合体の例としては、無水コハク酸とエチレンオキサイドやプロピレンオキサイドとの共重合体等が挙げられる。

50

生合成系脂肪族ポリエステルの例としては、アルカリゲネスユートロフアスのような菌体内でアセチルコエンチム A (アセチル C o A) により生合成される、主にポリ - ヒドロキシ酪酸からなるものなどが挙げられる。このようなものとしては、プラスチックとしての実用特性向上のために、構造単位としてさらに吉草酸単位を 40% までの比率で有するものが工業的には有利である。このような共重合体はさらに長鎖のヒドロキシアルカノエートを共重合させたものであってもよい。

【0019】

これらの生分解性樹脂を含む層については、耐透湿度やガスバリア性が十分でないものが多いため、バリア樹脂からなるか或いはそれを主とする層、中でもそのバリア樹脂に耐透湿度やガスバリア性の良好な芳香族脂肪族ポリエステルを用いてなるものを外層や中間層として設けるのが好ましい。芳香族脂肪族ポリエステルは、脂肪族ポリエステル中の脂肪族ジカルボン酸部位が部分的に芳香族ジカルボン酸部位で置換されたものであり、生分解性速度を維持するためにジカルボン酸部位に占める芳香族ジカルボン酸部位の割合を 80% 以下に制限するのがよく、さらにはこの割合を 60 ~ 80% の範囲とするのが好ましい。

10

【0020】

本発明の多層シュリンクフィルムにおいて、表裏の各層のうちの植物系樹脂にポリ乳酸系樹脂を用いた場合、硬質なポリ乳酸のみでの製膜とはせず、高い透明性を維持したまま柔軟性を付与しうる生分解性樹脂と組み合わせることが望ましい。

このような生分解性樹脂としては、脂肪族ジカルボン酸と脂肪族ジオールの重縮合物又はその誘導体からなる脂肪族ポリエステル系樹脂が挙げられる。この脂肪族ポリエステル系樹脂の例としては、(イ) 比較的低い融点を持つもの、例えば融点 50 ~ 70、中でも 55 ~ 65 の範囲のポリブチレン・アジペート (市販品に利来化学社製の G 4 2 0 0 がある) やポリカプロラクトン (市販品にダイセル社製のセルグリーンがある)、(ロ) 比較的高い融点を持つもの、例えば融点 80 ~ 130、中でも 90 ~ 120 の範囲のポリブチレン・サクシネート (市販品に利来化学社製のエンポール G 4 4 0 0 や、昭和高分子社製のピオノーレ # 1 0 0 1 がある) やポリブチレン・サクシネート・アジペート (市販品に昭和高分子社製のピオノーレ # 3 0 0 1 がある) などが挙げられる。この混合物は、上記 (イ) と (ロ) の樹脂をタンブラー等を用いて均一にドライブレンドしたり、或いはコンパウンド時に混練りしたりすることによって調製される。これら (イ) や (ロ) の樹脂は 1 種用いてもよいし、2 種以上を組み合わせ用いてもよい。

20

30

【0021】

ポリ乳酸系樹脂とバリア樹脂との多層シュリンクフィルムは、好ましくは共押出インフレーション法により製造される。製膜成形時に成形装置中における内側と外側で別種の樹脂が流通するが、ダイ部分において表裏が一体化される。この成形時には相性の良好でない樹脂層であったとしても、擬似接着され、1 枚フィルムとなる。

しかし、切断面などから層剥離が起こり、包装工程などで十分な生産効率が得られない。また、見栄えも悪くなり、商品価値を著しく低下させる。

【0022】

本発明の多層シュリンクフィルムには、その課題達成を損なわない範囲で、必要に応じ、ブロッキング防止剤、帯電防止剤、可塑剤、防曇剤、酸化防止剤、紫外線防止剤、充填剤、着色剤等の添加剤を含有させてもよい。特に、バリア層にブロッキング防止剤、帯電防止剤、可塑剤、防曇剤、酸化防止剤、紫外線防止剤、着色剤を含有させるのがよい。

40

【0023】

ブロッキング防止剤の例としては、アミド、脂肪酸、金属せっけん、脂肪酸エステル等の滑剤などが挙げられる。これらは 1 種用いてもよいし、また 2 種以上を組み合わせ用いてもよい。

このアミドの例としては、ステアリン酸アミド、オレイン酸アミド、エルカ酸アミドのような脂肪酸アミドや、メチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビスオレイン酸アミドのようなアルキレンビス脂肪酸アミドなどが挙げら

50

れる。

脂肪酸の例としては、ステアリン酸、ベヘニン酸、12 ヒドロキシステアリン酸などが挙げられる。

金属せっけんの例としては、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸マグネシウムなどが挙げられる。

脂肪酸エステル例としては、ステアリルステアレート、ステアリン酸ブチル、ステアリン酸モノグリセリド、硬化ヒマシ油などが挙げられる。

ブロッキング防止剤の含有量は、バリア層100質量部当たり0.1~5質量部、中でも0.1~3質量部の範囲で選ぶのが好ましい。この含有量が0.1質量部未満では添加効果が十分ではないし、また5質量部を超えても添加過多のためブリードなどの問題を引き起こしやすくなる。

10

【0024】

本発明の多層シュリンクフィルムは、使用目的や用途によって異なるが、5~100 μ m、中でも10~80 μ m程度の厚さのものが好ましい。

【0025】

本発明の多層シュリンクフィルムを製造するには、通常のTダイ法によってもよいが、それでは接着剤、例えばホットメルト型接着剤等がフィルムとフィルムの間介在されたり、残留溶剤の心配も拭えないため、共押出しが可能なTダイ法やインフレーション法によるのが望ましい。

共押出フィルム製膜法においては、先ず、ポリ乳酸系樹脂等の植物系樹脂、芳香族脂肪族ポリエステル系樹脂を始めとする生分解性樹脂、必要に応じ用いられる帯電防止剤、ブロッキング防止剤、その他各種添加剤を混合して層形成材を複数それぞれ調製する。

20

生分解性樹脂は、水分を含んだまま加熱されると加水分解されやすく、本来の樹脂機能がそこなわれやすいので、その他添加剤等の水分はあらかじめ1%以下、好ましくは0.5%以下に調整しておくのがよい。

次いで、複数の層形成材をそれぞれ、その成形温度近辺に加熱調整し、共押出フィルム製膜成形に付し、加熱溶融、押し出されたシュリンクフィルムとし、これを冷却する。

【0026】

融点差のある複数の層形成材を用いて多層を形成するため、各層形成材は通常ホッパーからダイまで別々の押出し機で供給される。

30

ダイ部分では装置内で溶融樹脂が重なる部分があるため、低融点側も高融点側の溶融温度に引きずられて高くなる傾向があるが、それはダイより吐出されて、インフレーション法の場合はエアリングにより冷却され、Tダイ法の場合は冷却ローラーを通ることにより是正される。この冷却効率を高めるために低融点側が外側になるように設定するのが好ましい。また、低融点側を、上記の低融点樹脂にそれよりやや高い融点をもつ樹脂をブレンドした混合系とすることにより、高融点側の影響でゲル化することなく品質を保持することができる。

【0027】

各層には、層剥離を防ぐためにそれぞれの機能をそこなわない範囲で同じ樹脂をブレンドするか、或いは互に相性のよい生分解性樹脂をブレンドするのが望ましい。この後者の場合の例としては、(イ)比較的低い融点を持つもの、例えば融点50~70、中でも55~65の範囲のポリブチレン・アジペートやポリカプロラクトンと、(ロ)比較的高い融点を持つもの、例えば融点80~130、中でも90~120の範囲のポリブチレン・サクシネートやポリブチレン・サクシネート・アジペートとのブレンドが挙げられる。このブレンドは、上記(イ)と(ロ)の樹脂をタンブラー等を用いて均一にドライブレンドしたり、或いはコンパウンド時に混練りしたりすることによって調製される。

40

【0028】

シュリンクフィルムの特性である熱収縮は、収縮率が120% /分で縦横ともに40%以上であれば良好であるとされる。このような収縮率を達成するには、インフレーション成形により、ブロー比を2.5~5.0、中でも3.0~5.0の範囲とするのが望まし

50

い。

ポリ乳酸系樹脂層では、ポリ乳酸の割合が増大する程収縮率が高くなる傾向があり、ポリ乳酸の配合割合を少なくすると収縮しにくくなる。

バリア樹脂層について熱収縮特性を良好とするには、インフレーション成形による他、軟質化させた配合組成とするのが望ましい。

【0029】

ポリ乳酸系樹脂とバリア樹脂を含む多層シュリンクフィルムでは、熱収縮性、耐層剥離性等の物性を良好とするには、好ましくは共押出インフレーション法による成形で製造される。成形装置中の内側、外側を別種の樹脂が流通するが、ダイ部分において表裏が一体化される。相性の良好でない樹脂層については、この成形時には擬似接着されて1枚フィルムになるが、切断面等から層剥離が起こり、包装工程等で十分な生産効率が得られないし、また、見栄えも悪くなり、商品価値を減ずることになる。

10

【0030】

本発明の多層シュリンクフィルムにおいては、その使用目的や使用対象等に応じ、必要とされる熱収縮率は適宜変動される。例えば、包装される商品や包装工程により要求される熱収縮率の程度が異なってくる。熱収縮率の小さいシュリンクフィルムは、インフレーション法での成形による場合、成形条件としてブロー比を0.5～3.0、中でも0.6～2.5にするのがよい。このような低熱収縮性シュリンクフィルムは、ピロー包装、上包装、キャラメル包装等に用いられる。

【0031】

本発明の多層シュリンクフィルムにおいては、そのトータルのバリア特性がバリア樹脂のみの単層フィルムより高くしうる。

20

例えば、透過度の同じフィルムを複数枚積層した多層フィルムのバリア度は次の数式 $1/N^r$

(ここで、Nは1枚のフィルムの透過度、rはフィルムの枚数である)

で表わされる。

この式によれば、Nが1/100とすると、この透過度のフィルムを2枚積層したフィルムの透過度は、 $N^2 = 1/10000$ と小さくなり、バリア性が向上する。

【0032】

バリア樹脂は、選択された樹脂グレード(例えば高DMT含量グレード)によっては硬質化し、融点が高まることで生分解速度が遅くなるので、必要に応じ、軟質化するために、より軟質の同系樹脂(例えば低DMT含量グレードの樹脂)をブレンドして軟質化することで適宜の柔軟度をもたせることができ、また、軟質化により融点が下がることで生分解速度を速くすることができる。なお、DMTはジメチルテレフタレートを意味する。

30

【0033】

本発明の多層シュリンクフィルムは、包装資材として用いる場合、製造から包装、包装品の輸送や倉庫等での保管、販売店の店頭、実際に中身の商品が使われるまでのライフサイクル内で限度を超える分解やそれに伴う劣化を生じないようにバリア樹脂量或いはDMT含有バリア樹脂中のDMT含量をコントロールするのがよい。

【0034】

また、本発明の多層シュリンクフィルムは、流通過程で、適用される商品や流通経緯や製造拠点等の環境や気候などにより、生分解性樹脂が分解されやすい条件下(例えば加水分解条件下)に置かれ或いは曝される場合にも、比較的分解速度の遅いバリア樹脂層で比較的分解されやすい植物系樹脂層を保護或いは支持することができる。これは、多層シュリンクフィルムを2層以上とし、植物系樹脂層を内層とし、バリア樹脂層を外層(好ましくは表裏共に)とすることにより一層堅持され、特に植物系樹脂がポリ乳酸の場合、そのガラス転移点(55～65)を超え、多湿条件下に置かれたとき、比較的短時間で加水分解されるので、有効である。

40

【発明の効果】

【0035】

50

本発明の多層シュリンクフィルムは、植物系樹脂とバリア樹脂等を共押出しによるインフレーション法やＴダイ法で製膜されたものであるので、接着剤や粘着剤を要さず、有害物質の発生のおそれがなく、焼却処分することができ、層剥離がなく、バリア性を有し、高い熱収縮性能を有するとともに、透明性やヒートシール性に優れ、生分解しうるという利点がある。

【発明を実施するための最良の形態】

【００３６】

本発明の多層シュリンクフィルムは、生分解性樹脂だけで構成され、生分解性樹脂には植物系樹脂を主とし、バリア樹脂が併用され、これらを共押出し成形で製膜してなるものが好ましく、また、植物系樹脂層又は植物系樹脂を主とする層における植物系樹脂としてポリ乳酸系樹脂、中でもポリ乳酸を用い、バリア樹脂層におけるバリア樹脂として芳香族脂肪族ポリエステル系樹脂、中でもＤＭＴ含有芳香族脂肪族ポリエステル系樹脂を用いたものが好ましく、このようなものとしては、ポリ乳酸系樹脂層、中でもポリ乳酸層を内層とし、芳香族脂肪族ポリエステル系樹脂層、中でもＤＭＴ含有芳香族脂肪族ポリエステル系樹脂層を外層とするものが、比較的分解されやすいポリ乳酸を比較的分解速度の遅い芳香族脂肪族ポリエステル系樹脂で保護しうるので、特に好ましい。

【００３７】

次に、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によって何ら制限されるものではない。

なお、各例の多層シュリンクフィルム試料の物性評価は次のようにして行った。

【００３８】

(１) 熱収縮性

多層シュリンクフィルム試料を裁断してＭＤ、ＴＤともに長さ１００ｍｍの試験片を作成する。この試験片を１２０℃のグリセリン浴に３０秒浸漬して収縮させた後、その収縮後のＭＤ、ＴＤの寸法を求め、ＭＤ及びＴＤについて、それぞれ次式により収縮率を求め、以下のとおり評価した。

収縮率(%) = { (収縮前の寸法) - (収縮後の寸法) } / (収縮前の寸法) × 100

：ＭＤ、ＴＤ共に収縮率４０％以上

：ＭＤとＴＤのどちらか一方のみが収縮率４０％以上で他方が収縮率４０％未満（但し、ボトル等の容器のシュリンクラベル用としては最適となる場合がある）

×：ＭＤ、ＴＤ共に収縮率４０％未満（但し、微収縮性能が要求されるキャラメルタイプの包装用としては最適となる場合がある）

【００３９】

(２) 耐層剥離性

多層シュリンクフィルム試料の表面にセロテープを貼り付け、それを引っ張って製膜させた層同士間の剥離の有無を調べ、以下のとおり評価した。

：層間剥離が全くなく、一体化されている。

：層間剥離が容易には起こらないが、フィルムが伸び縮みしたときに層間に白濁が認められる。

×：層間剥離が容易に起こり、個別のフィルムとなる。

【００４０】

(３) 透明性（ヘイズ）

ＪＩＳ Ｋ 7105 に準拠してヘイズを求め以下のとおり評価した。

：１５未満

：１５以上３０未満

×：３０以上

【００４１】

(４) ヒートシール性

ＪＩＳ Ｚ 1711 に準拠してヒートシール強度を求め以下のとおり評価した。

：８以上

10

20

30

40

50

： 4 以上 8 未満

×： 4 未満

【 0 0 4 2 】

(5) 生分解性

試料を、好気性又は嫌気性条件下でコンポスト化して、生分解した際の程度に応じ以下のとおり評価した。

：好気性、嫌気性のいずれの条件下でも生分解が良好に進行する。

：好気性条件下では生分解が良好に進行する。

×：好気性、嫌気性のいずれの条件下でも生分解が良好に進行しない。

【 実施例 1 】

10

【 0 0 4 3 】

表 1 に示すとおり、各種生分解性樹脂を各組成割合で有する内層及び外層（各層の成分含量は質量％である）からなる多層フィルム（幅 110 cm、内層の厚さは 25 μm、外層の厚さは 15 μm）を、各層に相当する層形成材を所定量用い、植物系樹脂層に相当する層形成材の成形温度 180、バリア層に相当する層形成材の成形温度 200、ダイ温度 190、ブロー比 3.5、成形速度 50 m / 分の成形条件下で共押出インフレーション成形処理に付し、得られた溶融フィルムをインラインとして設置したエアリング装置にて冷却して得た。この試料について、その物性を調べ、評価した結果も表 1 に示す。

【 実施例 2 】

【 0 0 4 4 】

20

表 1 に示すとおり、内層及び外層の組成を変えた以外は実施例 1 と同様にして多層フィルムを得た。この試料について、その物性を調べ、評価した結果も表 1 に示す。

【 実施例 3 】

【 0 0 4 5 】

表 1 に示すとおり、内層及び外層の組成を変えた以外は実施例 1 と同様にして多層フィルムを得た。この試料について、その物性を調べ、評価した結果も表 1 に示す。

【 実施例 4 】

【 0 0 4 6 】

表 1 に示すとおり、内層及び外層の組成を変えた以外は実施例 1 と同様にして多層フィルムを得た。この試料について、その物性を調べ、評価した結果も表 1 に示す。

30

【 0 0 4 7 】

【 表 1 】

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
内層	レイシアH440	60	70	80	90
	ポリブチレン・サクシネート	40	20	0	0
	ポリブチレン・サクシネート・アジペート	0	10	20	10
外層	バイオマックス4024	90	80	70	60
	エコフレックス	0	10	10	10
	ポリブチレン・サクシネート・アジペート	10	10	20	30
物性	熱収縮性	○	○	○	○
	耐層剥離性	○	○	○	○
	透明性	○	○	○	○
	ヒートシール性	○	○	○	○
	生分解性	△	△	○	○

40

【 0 0 4 8 】

表 1 中の生分解性樹脂のうち、前述されていないものについては次のとおりである。

レイシアH440：商品名、三井化学社製、ポリ乳酸系樹脂

エコフレックス：商品名、BASF社製、ジオール ジカルボン酸系生分解性樹脂

【 0 0 4 9 】

表 1 より、実施例 1 ～ 4 の多層フィルムは、耐層剥離性、透明性、バリア性、熱収縮性、ヒートシール性が良好であり、生分解性は好気性下で良好であり、嫌気性下でも生分解

50

性樹脂の種類を選択すれば良好であることが分る。

 フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード(参考)
// C 0 8 L 101/16	C 0 8 L 67/04	
B 2 9 K 105:02	C 0 8 L 101/16	
B 2 9 L 9:00	B 2 9 K 105:02	
	B 2 9 L 9:00	

F ターム(参考) 3E086 AB01 AD16 BA04 BA15 BB02 BB05 BB21 BB51 BB67 BB90
 CA40
 4F100 AK01A AK01B AK01C AK41A AK41B AL05A BA02 BA03 BA06 BA07
 BA10A BA10B BA10C EH20 EH202 EJ50 EJ502 GB15 GB90 JA03
 JA03A JA03B JC00A JC00B JC00C JD02B JD02C JK13 JK17
 4F210 AA24 AE01 AG01 AG03 AH54 RA03 RC02 RG02 RG05 RG09
 RG43
 4J002 CF03X CF18W GG02
 4J200 AA06 BA05 BA10 BA14 CA01 DA17 EA04 EA11