

(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2006-51826

(P2006-51826A)

(43) 公開日 平成18年2月23日(2006.2.23)

(51) Int.CI.	F 1	テーマコード (参考)
<b>B32B 27/32</b>	B 32 B 27/32	Z B P C
<b>B32B 27/36</b>	B 32 B 27/36	4 F 1 O O

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願2005-269907 (P2005-269907)	(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
(22) 出願日	平成17年9月16日 (2005.9.16)	(74) 代理人	100107939 弁理士 大島 由美子
(62) 分割の表示	特願2000-207309 (P2000-207309) の分割	(74) 代理人	100100413 弁理士 渡部 温
原出願日	平成12年7月7日 (2000.7.7)	(72) 発明者	西川 良樹 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】 収縮シート状物

## (57) 【要約】

【課題】 生産性に優れたインフレーション法で形成することができ、かつ比較的低温で加工を行っても高い収縮率が得られる収縮シート状物を提供すること。

【解決手段】 収縮シート状物は、ポリオレフィン系樹脂を主成分とする層およびポリ乳酸を主成分とする層を有する。この収縮シート状物の全厚さ中に占めるポリ乳酸を主成分とする層の厚さが 25% 以上、60% 以下である。あるいは、この収縮シート状物を 120 のオイルバスに 10 分間浸漬した際の縦方向 (MD) の収縮率が 30% 以上、横方向 (TD) の収縮率が 40% 以上である。

【選択図】 なし

**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

ポリオレフィン系樹脂を主成分とする層およびポリ乳酸を主成分とする層を有する収縮シート状物であって、該収縮シート状物の全厚さ中に占める前記ポリ乳酸を主成分とする層の厚さが 25 % 以上、 60 % 以下であることを特徴とする収縮シート状物。

**【請求項 2】**

ポリオレフィン系樹脂を主成分とする層およびポリ乳酸を主成分とする層を有する収縮シート状物であって、該収縮シート状物を 120 のオイルバスに 10 分間浸漬した際の縦方向 (MD) の収縮率が 30 % 以上、横方向 (TD) の収縮率が 40 % 以上であることを特徴とする収縮シート状物。 10

**【請求項 3】**

最外層がポリオレフィン系樹脂を主成分とする層であり、該ポリオレフィン系樹脂を主成分とする層の間にポリ乳酸を主成分とする層を少なくとも 1 層有することを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の収縮シート状物。

**【請求項 4】**

ポリオレフィン系樹脂を主成分とする層とポリ乳酸を主成分とする層との間に接着層を有することを特徴とする請求項 1 から 3 のいずれか 1 項に記載の収縮シート状物。

**【請求項 5】**

前記接着層がアクリル変性ポリエチレン系樹脂を主成分とする層であることを特徴とする請求項 4 に記載の収縮シート状物。 20

**【請求項 6】**

前記接着層がエチレン / エポキシ / アルキルアクリレート共重合体を主成分とする層であることを特徴とする請求項 4 に記載の収縮シート状物。

**【請求項 7】**

前記ポリオレフィン系樹脂が線状低密度ポリエチレン樹脂またはエチレン系共重合体であることを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の収縮シート状物。

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0001】**

本発明は熱収縮性を有するシート状物（フィルムまたはシート）に関し、特に容器の収縮包装等に用いられる収縮シート状物に関する。 30

**【背景技術】****【0002】**

従来、収縮包装や収縮結束包装に用いられる材料としては、ポリ塩化ビニル (PVC) フィルムが主流であったが、環境問題等の観点から PVC 以外の種々の材料が検討されている。そこで、コンビニエンスストア等で販売される弁当や惣菜等の収縮包装には、やや軟質のポリオレフィン系樹脂の収縮フィルムが用いられるようになってきた。

**【0003】**

ポリオレフィン系樹脂の収縮フィルムは、燃焼生成ガスやいわゆる環境ホルモンである内分泌擾乱化学物質に関する問題が比較的少なく、また比重が小さいためゴミ重量の削減につながるので望ましい素材であるが、通常の方法では収縮率を大きくすることは困難である。すなわち、ポリオレフィン系樹脂の収縮フィルムの収縮率を大きくするには、例えば架橋樹脂を用いるとか、ゴム弾性の強いエラストマーを用いる必要があり、材料コストが高くなる。また、インフレーション法を用いれば量産性には優れるが、延伸温度を高くする必要があるので、所定の収縮率を得るには収縮温度を高くしなければならない。一方、高温に弱い被包装体を収縮包装したり収縮結束する場合には、60 ~ 120 の低温収縮加工を行う必要がある。従って、比較的低温で高い収縮率を達成するために、設備コストの高いテンター延伸等を用いたり、生産性の劣るチューブラー延伸等が用いられているのが現状である。 40

そこで、生産性が高く、設備コストの安い、インフレーション法を用いて、低温の収縮 50

でも高い収縮率が得られる収縮フィルムまたはシートが求められている。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

すなわち本発明は上記問題点を解決すべくなされたものであり、本発明の目的は、生産性に優れたインフレーション法で、比較的低温で高い収縮率が得られる収縮シート状物を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明の収縮シート状物は、ポリオレフィン系樹脂を主成分とする層およびポリ乳酸を主成分とする層を有する収縮シート状物であって、該収縮シート状物の全厚さ中に占める前記ポリ乳酸を主成分とする層の厚さが25%以上、60%以下であることを特徴とする。  
10

【0006】

本発明の別の態様の収縮シート状物は、ポリオレフィン系樹脂を主成分とする層およびポリ乳酸を主成分とする層を有する収縮シート状物であって、該収縮シート状物を120のオイルバスに10分間浸漬した際の縦方向(MD)の収縮率が30%以上、横方向(TD)の収縮率が40%以上であることを特徴とする。

【0007】

本発明においては、最外層はポリオレフィン系樹脂を主成分とする層であり、該ポリオレフィン系樹脂を主成分とする層の間にポリ乳酸を主成分とする層を少なくとも1層有することができる。

また、ポリオレフィン系樹脂を主成分とする層とポリ乳酸を主成分とする層との間には接着層を有することができる。

ここで、前記接着層はアクリル変性ポリエチレン系樹脂を主成分とする層であることができる。

また、前記接着層はエチレン/エポキシ/アルキルアクリレート共重合体を主成分とする層であることができる。

また、前記ポリオレフィン系樹脂は線状低密度ポリエチレン樹脂またはエチレン系共重合体であることができる。

【0008】

本発明によれば、ポリオレフィン系樹脂を主成分とする層とポリ乳酸を主成分とする層とを積層することにより、すなわち、これまでには組み合わせてみようとする発想が全くなかつた材料同士を組み合わせることにより、生産性に優れたインフレーション法を利用しつつ、比較的低温で高い収縮率が得られ、かつ破断強度等が改善された柔軟な収縮シート状物を得ることができた。

ポリ乳酸は、生分解性があり環境問題を生じることのない材料であり、またその延伸フィルムやシートは延伸P E Tに近い特性を有し、種々の用途への検討が行われてきた。しかし、ポリ乳酸は生分解性の特性のみが強調され、またこの生分解性に注目するあまり、一般的な樹脂との組み合わせ等については今までのところ全く検討されていない。ところが、従来高価であったポリ乳酸も大量生産のおかげで汎用樹脂に近い価格で入手することが可能となってきた。そこで、本発明者はポリ乳酸の生分解性以外の特性に注目して、かかる特性と一般の樹脂の特性とを共に生かした樹脂や積層体が開発できないものかと研究を続けて本発明を完成させるに至った。本発明の完成により材料選択の範囲が著しく広くなり、材料設計における分野の拡大に貢献することができた。

【発明の効果】

【0009】

本発明によれば、量産性に優れたインフレーション法を用いて、従来の収縮シートまたはフィルムと同等の収縮性を有するシート状物を得ることができ、工業的に極めて有用な技術を提供することができた。

10

20

30

40

50

## 【発明を実施するための形態】

## 【0010】

以下に、本発明を詳細に説明する。

本発明の収縮シート状物は、ポリオレフィン系樹脂を主成分とする層とポリ乳酸を主成分とする層を少なくとも1層ずつ以上有する。

シート状物の包装機械適性、耐水性等を考慮すると、表面と裏面の最外層にポリオレフィン系樹脂を主成分とする層を有することが好ましい。ここでシート状物の包装機械適性とは、シート状物を包装機械に通すときに包装機械のベルト等の部品とシート状物表面との滑り性が良好なこと、および延伸フィルムを収縮させるために用いられる収縮トンネルを通過させるときの耐熱性に優れていること等をいう。ポリオレフィン系樹脂については、このような特性のみならず種々の特性を満足させるためには如何なる混合材料を選択すればよいか、添加剤の使用処方はどうすればよいか等のノウハウが確立されているので、包装機械に適合した材料や処方の選択が容易に行える。したがってポリオレフィン系樹脂を主成分とする層を両外層とすることにより、要求される包装機械適性を容易に満足させることができるので便利である。

## 【0011】

本発明においてシート状物とは、シート又はフィルムをいう。JISにおける定義上、シートとは、薄く、一般にその厚さが長さと幅のわりには小さな平らな製品をいい、フィルムとは、長さ及び幅に比べて厚さが極めて小さく、最大厚さが任意に限定されている薄い平らな製品で、通例、ロールの形で供給されるものをいう(JIS K 6900)。したがって、シートの中でも厚さの特に薄いものがフィルムであるといえる。しかし、シートとフィルムとの境界は定かでなく、明確に区別することは困難であるので、上記のとおり、シートとフィルムの両方を含んだ概念として「シート状物」の用語を使用する。

## 【0012】

本発明において使用されるポリ乳酸は、例えば、L-乳酸、D-乳酸またはDL-乳酸単位を主成分とする重合体、またはこれらの重合体の混合物であるが、乳酸の光学異性体(L-乳酸に対しては、D-乳酸が、D-乳酸に対しては、L-乳酸)を共重合することができる。ポリ乳酸は、少量の共重合成分として他のヒドロキシカルボン酸等を含んでいてもよく、また少量の鎖延長剤残基を含んでいてもよい。

ポリ乳酸に共重合される共重合成分等のモノマーとしては、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。

## 【0013】

本発明においては、重合法として、縮合重合法、開環重合法等公知の方法を採用することができる。例えば、縮合重合法では、L-乳酸、D-乳酸、DL-乳酸等を直接脱水縮合重合して、任意の組成を有するポリ乳酸を得ることができる。また、開環重合法(ラクチド法)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節剤、触媒等を適宜選択、使用することによりポリ乳酸系重合体を得ることができる。

## 【0014】

本発明において使用されるポリ乳酸の重量平均分子量(Mw)は6万~70万の範囲であることが好ましく、より好ましくは8万~40万、特に好ましくは10万~30万である。ポリ乳酸系重合体の重量平均分子量が6万以上であれば実用可能なレベルの機械物性や耐熱性等を発現することができ、重量平均分子量が70万以下であれば、溶融粘度が高くなりすぎて成形加工性が劣ることもない。

## 【0015】

ポリ乳酸を主成分とする層には、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、無機充填材、着色剤、顔料等を添加することもできる。さらに、シート状物の面に、コロナ処理を施すことにより接着性等の向上を図ることもできる。

10

20

30

40

40

50

ポリ乳酸を主成分とする層には、滑り剤、酸化防止剤、可塑剤、衝撃改良剤等の各種の添加剤を添加したり、強度や伸びを改良するようなポリマーブレンドの配合を選択することができる。

#### 【0016】

本発明に用いられるポリ乳酸としては、例えば商品名「EcoPLA」(米国カーギル社製)を商業的に入手することもできる。

ポリ乳酸を主成分とする層の厚さは、特に限定されるものではないが、本発明においては、 $2 \sim 50 \mu\text{m}$ の範囲であることが好ましい。

#### 【0017】

本発明に用いられるポリオレフィン系樹脂としては、低密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン/酢酸ビニル共重合体、エチレン/エチルアクリレート共重合体、エチレン/メチルアクリレート共重合体、およびこれらの共重合体、ブレンドしたものや架橋物等が挙げられるが、本発明はこれらに限定されるものではない。ポリオレフィン系樹脂の種類は、収縮シート状物に要求される特性等に応じて、適宜選択されることが可能、例えばシート状物の強度が重視される場合には、線状低密度ポリエチレン樹脂を、シート状物の粘着性や熱融着性が重視される場合には、エチレン/酢酸ビニル共重合体やアクリル変性ポリエチレン等のエチレン系共重合体を選択することが好ましい。

本発明においては、ポリオレフィン系樹脂に必要に応じて、酸化防止剤、スリップ剤、防曇剤等の各種添加剤を適量添加することができる。

ポリオレフィン系樹脂を主成分とする層の厚さは、特に制限されるものではないが、例えば、 $2 \sim 50 \mu\text{m}$ の範囲であることが好ましい。

#### 【0018】

本発明においては上記層以外に必要に応じて適宜、接着層、中間層、再生層等を設けることができる。例えば、各層間の接着力が不十分である場合には接着層を形成することができ、ポリオレフィン系樹脂を主成分とする層とポリ乳酸を主成分とする層との間等に接着層を形成することができる。本発明においては、最外層にポリオレフィン系樹脂を主成分とする層を有し、この層の間にポリ乳酸を主成分とする層(中層)を有し、かつ最外層と中層との間にはそれぞれ接着層を有する構成、すなわち、最外層/接着層/中層/接着層/最外層の少なくとも5層の層構成が好ましい。もちろん5層以上の層構成となってよい。

#### 【0019】

接着層に用いられる接着剤としては、ビニル系、アクリル系、ポリアミド系、ポリエステル系、ゴム系、ポリウレタン系等の接着剤を一般に用いることができるが、生分解性の接着剤、例えば、でんぶん、アミロース、アミロペクチン等の多糖類、膠、ゼラチン、カゼイン、ゼイン、コラーゲン等の蛋白質類やポリペプチド類、未加硫天然ゴム、あるいは脂肪族ポリエステル等を用いることもできる。

#### 【0020】

本発明においては、アクリル変性ポリエチレン系樹脂からなる接着剤が好ましく、例えばエチレン/エチルアクリレート共重合体、エチレン/メチルメタクリレート共重合体、エチレン/アクリル酸共重合体、エチレン/メタクリル酸共重合体等が挙げられるが、アクリル変性比率が高いものほど好ましい。本発明においては接着剤として、エチレン/エポキシ/アルキルアクリレート共重合体を用いると、十分な層間接着力が得られるので特に望ましい。

接着層の厚さは、特に制限されるものではないが、約 $1 \sim 3 \mu\text{m}$ の範囲であることが好ましい。

#### 【0021】

本発明において、収縮シート状物を構成する各層の厚さ比率は特に制限されるものではないが、収縮シート状物の全厚さ中に占めるポリ乳酸を主成分とする層の厚さは約25%~60%の範囲であることが好ましい。25%以上であれば十分な収縮率が得られ、60

10

20

30

40

50

%以下であれば通常の使用範囲ではフィルムが破れることはない。

#### 【0022】

本発明の収縮シート状物は一般的なインフレーション法による製造方法に基づいて製造することができるが、ダイス口径に対する最終バルブ径を5倍以上、すなわちプローアップ比を5倍以上にすることが望ましい。プローアップ比が5倍未満では横方向の十分な収縮率が得られないことがある。

#### 【実施例】

#### 【0023】

以下に実施例を用いて本発明を具体的に示すが、本発明はこれらにより何ら制限されるものではない。

#### 【0024】

##### 実施例1

ポリオレフィン系樹脂として三井・デュポンポリケミカル社製のエチレン／メタクリル酸共重合体（E M A A）である（商品名「ニュクレルN 1 1 0 8 C」）を用い、L-乳酸：D-乳酸 = 96 : 4（重量比）であり重量平均分子量が約20万のポリ乳酸を用いて、ポリオレフィン系樹脂を主成分とする層（A）の厚さが6μm、ポリ乳酸を主成分とする層（C）の厚さが6μmで、層構成がポリオレフィン系樹脂を主成分とする層（A）／ポリ乳酸を主成分とする層（C）である総厚さ12μmの収縮シート状物をインフレーション法により作製した。ただし、その押出し温度を190℃、プローアップ比率を6倍として、作製した。

#### 【0025】

##### 実施例2

実施例1において、ポリオレフィン系樹脂を主成分とする層の厚さ、ポリ乳酸を主成分とする層の厚さ、および層構成を表1に示すように変更した以外は実施例1と同様にして、総厚さ12μmの収縮シート状物を作製した。

#### 【0026】

##### 実施例3

実施例1において、ポリオレフィン系樹脂の種類とポリオレフィン系樹脂を主成分とする層の厚さおよびポリ乳酸を主成分とする層の厚さを表1に示すように変更し、また、表1の層構成に示すように更に接着層または中間層（B）としてE M A Aから形成される層を1.5μm厚となるように形成した以外は実施例1と同様にして収縮シート状物を作製した。

#### 【0027】

##### 実施例4

実施例1において、ポリオレフィン系樹脂の種類とポリオレフィン系樹脂を主成分とする層の厚さおよびポリ乳酸を主成分とする層の厚さを表1に示すように変更し、また、表1の層構成に示すように更に接着層または中間層（B）としてポリエチレン／グリシジルメタクリレート／メチルアクリレート共重合体（P E / G M A / M A）である商品名「ボンドファースト7N」（住友化学社製）から形成される層を1.5μm厚となるように形成した以外は実施例1と同様にして収縮シート状物を作製した。

#### 【0028】

##### 比較例1

実施例1において、表1に示すように、ポリオレフィン系樹脂の種類とポリオレフィン系樹脂を主成分とする層の厚さを変更し、および層構成を表1に示すようにポリ乳酸を主成分とする層を設けず、接着層または中間層としてP E / G M A / M Aから形成される層を厚さ6μmとなるように設けた以外は実施例1と同様にして、総厚さ12μmの収縮シート状物を作製した。

#### 【0029】

##### 参考例

表1に示すように、市販のチューブラー延伸によるポリオレフィン系樹脂の収縮シート

10

20

30

40

50

状物を参考のため準備した。

【0030】

得られた実施例1～4および比較例1、参考例の収縮シート状物について、収縮率を測定した。すなわち、収縮シート状物を120℃の温度に一定に保ったオイルバスに10分間浸漬して、縦方向(MD)および横方向(TD)の収縮率をそれぞれ測定した。なお、MDの収縮率が30%以上、TDの収縮率が40%以上であれば実用上問題がない。得られた結果を表1に示す。

【0031】

【表1】

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	参考例
ポリオレフィン系樹脂層(A)	種類	EMAA	EMAA	EVA	LLDPE	EVA	チューブラー
	厚さ(μm)	6	3	2.5	2.5	3	延伸収縮フィルム(*1)
接着層または中間層(B)	種類	なし	なし	EMAA	PE/GMA/MA	LLDPE	
	厚さ(μm)	なし	なし	1.5	1.5	6	
ポリ乳酸層(C)の厚さ(μm)		6	6	4	4	なし	
シート状物の層構成	A/C	A/C/A	A/B/C/B/A	A/B/C/B/A	A/B/C/B/A	A/B/A	
シート状物の全厚さ(μm)	12	12	12	12	12	12	12
MD方向の収縮率(%) (120°C×10秒)	45	45	44	37	10	50	
TD方向の収縮率(%) (120°C×10秒)	53	55	48	42	13	60	

EMAA:エチレン/メタクリル酸共重合体(商品名「ニュクレルN1108C」、三井・デュポン・ポリケミカル社製)

EVA:エチレン/酢酸ビニル共重合体(商品名「NUC-8420」、日本ユニカー社製)

LLDPE:線状低密度ポリエチレン(商品名「モアテックQ238CN」、出光石油化学社製)

PE/GMA/MA:ポリエチレン/グリジルメタクリレート/メチルアクリレート共重合体(商品名「ボンドファースト7M」、住友化学社製)

注 \*1:チューブラー延伸収縮フィルム(市販のポリオレフィン系収縮フィルム)

**【 0 0 3 2 】**

表1から明らかなように、実施例1～4はインフレーション法により製造することができ、かつ120℃の温度でも参考例として挙げた市販品のものと同程度のMD方向の収縮率およびTD方向の収縮率を有することが分かった。

**【 0 0 3 3 】**

一方、比較例1の収縮シート状物では実用に供することができず、十分な収縮率を有するシート状物とはできなかった。また、実施例1～4の収縮シート状物について、滑り性、耐熱性、強度等の各種物性について評価を行ったところ、実施例1、実施例2および3の収縮シート状物については粘着性、熱融着性に優れており、実施例4の収縮シート状物については、強度において優れたシート状物であり、このようにポリオレフィン系樹脂の種類を適宜選択することにより、所望の特性を容易に付加できることが分かった。なお、ポリ乳酸からなる層のみの収縮シート状物をインフレーション法により形成してみたが、破断強度が弱く実用的でない収縮シート状物であった。

## フロントページの続き

F ターム(参考) 4F100 AK03A AK03C AK04A AK04C AK04D AK04E AK04G AK06A AK06C AK25D  
AK25E AK25G AK41B AK53D AK53E AK53G AK68 AK71D AK71E AK71G  
AL01A AL01C AL01D AL01E AL01G AL06D AL06E AL06G BA05 BA06  
BA10A BA10C DD31 GB15 GB23 JK08 YY00B