

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：95116674

※ 申請日期：95/05/11

※IPC 分類：B32B 7/30, 7/36,

B65D 65/40, G09F 3/04

一、發明名稱：(中文/英文)

熱收縮性薄膜，暨使用該熱收縮性薄膜之成形品，熱收縮性標籤，及使用該成形品或附有該標籤之容器

Heat-shrinkable film, and molded article and heat-shrinkable label using the same, and container using the molded article or having the label attached thereto

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

三菱樹脂股份有限公司

MITSUBISHI PLASTICS, INC. (三菱樹脂株式会社)

代表人：(中文/英文)

神尾章 / AKIRA KANO

住居所或營業所地址：(中文/英文)

日本國東京都千代田區丸の内 2 丁目 5 番 2 號 三菱ビル

Mitsubishi Bldg., 5-2, Marunouchi 2-chome, Chiyoda-ku, Tokyo
100-0005 Japan

國 籍：(中文/英文)

日本 / Japan

三、發明人：(共 6 人)

姓 名：(中文/英文)

(1) 比留間隆 / TAKASHI HIRUMA (比留間隆)

(2) 山田剛幹 / TAKEYOSHI YAMADA

(3) 宮下陽 / YOU MIYASHITA

(4) 澤晃一 / KOUICHI SAWA

(5) 田中一也 / KAZUYA TANAKA

(6) 高木潤 / JYUN TAKAGI

國 籍：(中文/英文)

(1)~(6) 日本 / Japan

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 日本；2005/05/11；2005-138473
2. 日本；2005/12/12；2005-358106
3. 日本；2005/12/28；2005-378969
4. 日本；2005/12/28；2005-379196
- 5.

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

五、中文發明摘要：

本發明之課題在於獲得熱收縮性、耐衝擊性、透明性等機械特性以及收縮完成性優異，且適用於收縮包裝、收縮結束包裝或收縮標籤等用途之熱收縮性薄膜。其係由含有聚乳酸系樹脂(A)與(甲基)丙烯酸系樹脂(B)、或者聚乳酸系樹脂(A)與聚矽氧-丙烯酸複合橡膠(D)為主要成分之混合樹脂所構成，或者具有至少一層該混合樹脂層，且將於80℃溫水中浸漬10秒時之薄膜於主收縮方向之熱收縮率設為20%以上。

六、英文發明摘要：

The present invention relates to a heat-shrinkable film excellent in mechanical properties such as heat shrinkability, impact resistance, transparency, etc., and shrinkage integrity, and suitable for use in shrinkable packaging, shrinkable bundling packaging, shrinkable label, etc.

The heat-shrinkable film of the present invention is composed of a mixed resin containing polylactic acid-based resin (A) and (meth)acrylic-based resin (B) as main components or containing polylactic acid-based resin (A) and silicone-acrylic composite rubber (D) as main components, or has at least one layer of said mixed resin, and has a heat shrinkage rate of 20% or above in the main shrinkage direction after 10 seconds in an 80°C hot water bath.

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：無

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種熱收縮性薄膜、暨使用熱收縮性薄膜之成形品、熱收縮性標籤、及該成形品或附有該標籤之容器；更具體而言，本發明係關於一種收縮性、耐衝擊性、透明性等優異且適用於收縮包裝、收縮結束包裝或收縮標籤等用途之熱收縮性薄膜，暨使用此熱收縮性薄膜之成形品，熱收縮性標籤，及使用該成形品或附有該標籤之容器。

【先前技術】

目前，果汁等清涼飲料、啤酒等酒精飲料等，係以填充入瓶、寶特瓶等容器之狀態而販售。此時，為提高與其他商品之區別或商品之識別性，於容器外側大多附有施加了印刷之熱收縮性標籤。作為該熱收縮性標籤之材料，通常使用聚氯乙烯、聚酯、聚苯乙烯等。

聚氯乙烯系(以下稱為「PVC系」)熱收縮性薄膜係收縮完成性及自然收縮性良好(即自然收縮率小)，習知已廣泛地使用作為熱收縮性標籤。然而，由於其可成為於使用後燃燒處理時發生氯化氫、戴奧辛(dioxin)等有害氣體之產生原因，故就近年來環境保護之觀點而言，正在開發使用用以代替PVC系之材料的熱收縮性薄膜。

又，以苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物(SBS)為主要材料之聚苯乙烯系熱收縮性薄膜，相較於PVC系及聚酯系熱收縮性薄膜，係具有收縮完成性良好之優點，但相反地亦具有韌性較弱、自然收縮性差劣等問題。

對於上述用途，主要使用於室溫下具有剛性、具有低溫收縮性、且自然收縮性良好之聚酯系熱收縮性薄膜。然而，聚酯系熱收縮薄膜，若與 PVC 系熱收縮性薄膜相比較，則有於加熱收縮時易產生收縮不均或褶皺之問題。

而且，若將上述塑膠薄膜廢棄於自然環境中，則由於其化學穩定性而無法分解，因而蓄積垃圾，可能引起環境污染之問題。又，由於上述塑膠薄膜係由石油等化石資源所製造，故將來可能造成化石資源枯竭之問題。

就減輕上述問題之觀點而言，作為對節約化石資源有貢獻之材料，現已知有聚乳酸系樹脂等來自植物之生物分解性塑膠。

該聚乳酸系樹脂係以自玉米或馬鈴薯等的澱粉中所獲得之乳酸為原料之來自植物之塑膠，由於透明性優異，故其於薄膜等中之用途倍受矚目。

然而，聚乳酸系樹脂由於材料本身所具有之脆性，故於直接將其成形為薄片狀或薄膜狀之情形下無法獲得充分之強度，因而難以供應實用。特別是經單軸延伸之單軸收縮性薄膜因其未延伸方向之脆性無法藉由延伸而得到改善，故無法獲得耐衝擊性等之充分的機械特性。又，亦存在於加熱時產生結晶化而無法獲得充分熱收縮性之問題。

作為提高上述聚乳酸系樹脂之耐衝擊性等機械特性之各種方法，已提出有使聚乳酸系樹脂中含有樹脂組成物之方法。例如揭示有：使具有特定重量平均分子量之聚乳酸系樹脂中含有聚甲基丙烯基丙烯酸酯樹脂之方法（參照專

利文獻 1)；於聚乳酸系樹脂中含有除了聚乳酸以外之脂肪族聚酯之方法(參照專利文獻 2)；於聚乳酸系樹脂中含有聚己內酯之方法(參照專利文獻 3)；於聚乳酸系樹脂中含有乙烯-醋酸乙烯酯共聚物等聚烯烴之方法(參照專利文獻 4)、於經調整 L-乳酸與 D-乳酸之共聚合比之聚乳酸系樹脂中含有脂肪族芳香族聚酯之方法(參照專利文獻 5)；於聚乳酸系樹脂中含有乙烯-醋酸乙烯酯共聚物等聚烯烴之方法(參照專利文獻 6)；調整聚乳酸系樹脂之結晶化度，進而藉由摻合脂肪族聚酯系樹脂等而改善收縮完成特性之方法(參照專利文獻 7)等。

然而，上述專利文獻 1 中所記載之聚乳酸系樹脂，係以提高其耐熱性、透明性為主要目的，而有難以適應提高熱收縮性薄膜的收縮完成性之問題。又，上述專利文獻 2 至 4 中所揭示之聚乳酸系樹脂係以維持其透明性之同時改善脆性為目的，其難以應用作為提高熱收縮性薄膜之收縮完成性。

進而，上述專利文獻 5、7 中所記載之聚乳酸系樹脂，雖可抑制熱收縮性薄膜於加熱時之結晶化，但因急劇收縮將產生收縮不均、褶皺、麻點之問題。再者，上述專利文獻 6 中所揭示之聚乳酸系樹脂，作為熱收縮性薄膜而與聚氯乙烯系熱收縮性薄膜相比較，具有尚無法獲得充分之收縮完成性之問題。

更且，作為改良聚乳酸系樹脂脆性之方法，已揭示有：使用包含聚乳酸及改質烯烴化合物的組成物之方法(參照

專利文獻 8)；使用包含以乳酸為主要成分之聚合物、以脂肪族羧酸、及以鏈狀分子二醇為主要成分之脂肪族聚酯可塑劑之經可塑化之聚乳酸組成物之方法(參照專利文獻 9)；使用包含聚乳酸及環氧化二烯系嵌段共聚物之生物分解性樹脂組成物之方法(參照專利文獻 10)；使用包含聚乳酸、脂肪族聚酯、及聚己內酯的乳酸系聚合物組成物之方法(專利文獻 11)；包含結晶性聚乳酸、及自天然橡膠及聚異戊二烯中選擇之至少一種橡膠成分之聚乳酸系樹脂組成物之方法(專利文獻 12)；等方法。

然而，於將上述聚己內酯、改質烯烴化合物、環氧化二烯系嵌段共聚物、天然橡膠、聚異戊二烯等混合入乳酸系樹脂中之情形時，雖可見到改良耐衝擊性之效果，但其結果是顯著損害透明性，例如於將其用於須確認包裝材料等之內容物之用途時，難以稱其為充分之技術。

又，現已知一種藉由將於殼層中含有聚縮醛樹脂及二烯類橡膠、天然橡膠、矽橡膠、聚胺基甲酸乙酯橡膠、或(甲基)丙烯酸甲酯，而於芯層中含有自苯乙烯單元及丁二烯單元中選擇之至少一個之多層構造體等之耐衝擊改良劑，添加入聚乳酸系樹脂中，以提高耐衝擊性之方法(參照專利文獻 13)，但其作為熱收縮薄膜並非充分者。

進而，提案有一種將乙烯系單體與橡膠質聚合物進行接枝聚合所獲得之接枝共聚物添加入聚乳酸系樹脂中之方法(參照專利文獻 14)，但其作為熱收縮薄膜並非充分者。

(專利文獻 1)日本專利特開 2005-036054 號公報

(專利文獻 2)日本專利特開平 9-169896 號公報

(專利文獻 3)日本專利特開平 8-300481 號公報

(專利文獻 4)日本專利特開平 9-151310 號公報

(專利文獻 5)日本專利特開 2003-119367 號公報

(專利文獻 6)日本專利特開 2001-011214 號公報

(專利文獻 7)日本專利特開 2000-280342 號公報

(專利文獻 8)日本專利特開平 09-316310 號公報

(專利文獻 9)日本專利特開 2000-191895 號公報

(專利文獻 10)日本專利特開 2000-219803 號公報

(專利文獻 11)日本專利特開 2001-031853 號公報

(專利文獻 12)日本專利特開 2003-183488 號公報

(專利文獻 13)日本專利特開 2003-286400 號公報

(專利文獻 14)日本專利特開 2004-285258 號公報

【發明內容】

(發明所欲解決之問題)

本發明係有鑒於上述課題而形成者，本發明之目的在於獲得於熱收縮性、耐衝擊性、透明性等機械特性以及收縮完成性方面優異，並適用於收縮包裝、收縮結束包裝或收縮標籤等用途之熱收縮性薄膜。

本發明之另一目的在於獲得使用了適用於收縮包裝、收縮結束包裝或收縮標籤等用途之上述熱收縮性薄膜之成形品，熱收縮性標籤，以及附有上述成形品或熱收縮性標籤之容器。

(解決問題之手段)

本發明之熱收縮性薄膜，其特徵在於：其係由含有聚乳酸系樹脂(A)之混合樹脂所構成，或者至少具有一層該混合樹脂層，且於 80℃ 溫水中浸漬 10 秒時於薄膜主收縮方向上之熱收縮率為 20%以上。

又，作為混合樹脂，除了聚乳酸系樹脂(A)以外，亦可含有(甲基)丙烯酸系樹脂(B)，進而可含有橡膠狀成分(C)；可將混合樹脂中之聚乳酸系樹脂(A)與(甲基)丙烯酸系樹脂(B)之質量比、再者與橡膠狀成分(C)之質量比設定於特定範圍內。

進而，作為混合樹脂，除了聚乳酸系樹脂(A)以外尚可含有聚矽氧-丙烯酸複合橡膠(D)作為主要成分，並可將該聚乳酸系樹脂(A)與聚矽氧-丙烯酸複合橡膠(D)之質量比設定於特定範圍內。

此外，可將此發明之熱收縮性薄膜製成薄片，該薄片具有以下至少 2 層：除了聚乳酸系樹脂(A)以外，亦含有橡膠狀成分(C)之混合樹脂所構成之(I)層；及以聚乳酸系樹脂(A)為主要成分之(II)層。

(發明效果)

根據此發明，可提供一種熱收縮性優異之適用於收縮包裝、收縮結束包裝或收縮標籤等用途之熱收縮性薄膜。

進而，根據此發明，可提供一種適用於收縮包裝、收縮結束包裝或收縮標籤等用途之使用了上述熱收縮性薄膜之成形品，熱收縮性標籤，及使用了上述成形品或附有熱收縮性標籤之容器。

再者，於使用(甲基)丙烯酸系樹脂(B)或橡膠狀成分(C)之情形時，可獲得熱收縮性、透明性、及耐衝擊性等機械特性優異，且收縮完成性優異之熱收縮性薄膜。

進而，於使用依特定比例含有聚矽氧-丙烯酸複合橡膠(D)之混合樹脂之情形時，將形成熱收縮特性、耐衝擊性或透明性等機械特性以及收縮完成性優異者。

進而，作為(I)層，於使用含有聚乳酸系樹脂(A)、(甲基)丙烯酸系樹脂(B)及橡膠狀成分(C)之三成分的混合樹脂，且使用具有特定熱收縮率之薄膜之情形時，將形成熱收縮特性、耐衝擊性或透明性等機械特性以及收縮完成性優異者。

【實施方式】

本發明係關於一種熱收縮性薄膜，其特徵在於：由含有聚乳酸系樹脂(A)之混合樹脂所構成，或者具有至少1層之該混合樹脂層，且於80℃溫水中浸漬10秒時於薄膜主收縮方向上之熱收縮率為20%以上。

該熱收縮性薄膜中，第1及第2熱收縮性薄膜，係除了聚乳酸系樹脂(A)以外，含有(甲基)丙烯酸系樹脂(B)(再者橡膠狀成分(C))作為混合樹脂，且將該混合樹脂中之聚乳酸系樹脂(A)與(甲基)丙烯酸系樹脂(B)(再者橡膠狀成分(C))之質量比設於特定範圍內者。

又，於該熱收縮性薄膜中，第3熱收縮性薄膜係除了聚乳酸系樹脂(A)以外，尚含有聚矽氧-丙烯酸複合橡膠(D)作為混合樹脂，且將該聚乳酸系樹脂(A)與聚矽氧-丙烯酸

複合橡膠(D)之質量比設於特定範圍內。

進而，於該熱收縮性薄膜中，第4熱收縮性薄膜係將本發明之熱收縮性薄膜製成薄片，該薄片具有以下至少2層：除了聚乳酸系樹脂(A)以外，亦含有(甲基)丙烯酸系樹脂(B)與橡膠狀成分(C)之混合樹脂所構成之(I)層；及以聚乳酸系樹脂(A)為主要成分之(II)層。

以下，就第1熱收縮性薄膜至第4熱收縮性薄膜分別加以說明。首先，針對構成該等熱收縮性薄膜之各樹脂加以說明。

再者，本說明書中，所謂「含有作為主要成分」係指在不妨礙構形成各熱收縮性薄膜之各層(意指單層體之一層、或積層體之各層)的樹脂之作用/效果範圍內，容許含有其他成分。進而，該用語並非限制具體含有率，但係占各層之構成成分整體之70質量%以上、較佳80質量%以上、更佳90質量%以上之成分。

[構成第1熱收縮性薄膜～第4熱收縮性薄膜之各樹脂]
<聚乳酸系樹脂(A)>

本發明中，所謂聚乳酸系樹脂係指D-乳酸或L-乳酸之均聚物或該等之共聚物，具體而言，係結構單元為D-乳酸之聚(D-乳酸)、結構單元為L-乳酸之聚(L-乳酸)、再者L-乳酸與D-乳酸之共聚物之聚(DL-乳酸)，而且亦可含有該等之混合物。

又，於本發明中所使用之聚乳酸系樹脂(A)為D-乳酸與L-乳酸之混合物之情形時，D-乳酸與L-乳酸之混合比(以

下簡稱為「D/L 比」)，以 D-乳酸/L-乳酸之值計，可為 99.8/0.2 以下或 0.2/99.8 以上，較佳 99.5/0.5 以下或 0.5/99.5 以上，更佳 99/1 以下或 1/99 以上，再更佳 97/3 以下或 3/97 以上，特佳 95/5 以下或 5/95 以上，最佳 92/8 以下或 8/92 以上。

進而，D/L 比可為 75/25 以上或 25/75 以下，較佳 85/15 以上或 15/85 以下，更佳 80/20 以上或 20/80 以下，特佳的是 90/10 以上或 10/90 以下。

於 D/L 比大於上述上限值之情形時，例如於 $D/L = 100/0$ (即 D-乳酸) 或 $0/100$ (即 L-乳酸) 之情形時，將顯示出非常高之結晶性，且有熔點高、耐熱性及機械物理性質優異之傾向。然而，於使用作為熱收縮性薄膜之情形時，通常由於伴隨有印刷及使用溶劑之製袋步驟，故為提高印刷適應性及溶劑密封性則須適度降低構成材料本身之結晶性。又，於結晶性過高之情形時，有於延伸時產生配向結晶化且並加熱時之薄膜收縮性降低之傾向。再者，即使為藉由調整延伸條件而抑制結晶化之薄膜，於熱收縮時由加熱所造成之結晶化將於收縮前進行，結果有產生收縮不均或收縮不足之傾向。根據該等情況，本發明中所使用之聚乳酸系樹脂之 D/L，最好為於上述範圍內。

另一方面，於 D/L 低於上述下限值之情形時，由於結晶性幾乎完全消失，結果於加熱收縮後標籤彼此碰觸之情形時，易發生由於熱而熔接、或者耐斷裂性大幅度降低等之困擾。

亦即，若 D/L 比為上述上限值以下，則更易於獲得熱收縮性或收縮完成性等收縮特性良好之熱收縮性薄膜，又，若 D/L 比為上述下限值以上，則更易於抑制收縮不均，而可獲得收縮特性優異之熱收縮薄膜。

本發明中，為了更易於調整聚乳酸系樹脂(A)之 D/L 比，亦可摻合 D-乳酸與 L-乳酸之共聚合比為不同之聚乳酸系樹脂。於此情形時，若將複數個乳酸系聚合物之 D-乳酸與 L-乳酸之共聚合比之平均值設為上述範圍內即可。配合使用用途，可藉由將二種以上之 D-乳酸與 L-乳酸的共聚合比不同之聚乳酸系樹脂摻合，並調整結晶性，而獲得耐熱性與熱收縮特性之平衡。

又，本發明中所使用之聚乳酸系樹脂(A)，亦可為以如下為主要成分者：上述 L-乳酸或 D-乳酸、與除乳酸以外之 α -羥基羧酸以及二醇與二羧酸之共聚物；或者 L-乳酸或 D-乳酸與除了乳酸以外之 α -羥基羧酸或二醇與二羧酸之共聚物。

此處，作為使其聚合之「 α -羥基羧酸」，可列舉如：乳酸之光學異構體（係指相對於 L-乳酸為 D-乳酸、相對於 D-乳酸為 L-乳酸）、乙醇酸、3-羥基丁酸、4-羥基丁酸、2-羥基正丁酸、2-羥基-3,3-二甲基丁酸、2-羥基-3-甲基丁酸、2-甲基丁酸、2-羥基己內酯酸、2-羥基己酸等之二官能脂肪族羥基-羧酸或者己內酯、丁內酯、戊內酯等內酯類。

又，作為使其聚合之「二醇」可列舉如：乙二醇、1,4-

丁二醇、1,4-環己烷二甲醇等脂肪族二醇。又，作為使其聚合之「二羧酸」，可列舉：丁二酸、己二酸、辛二酸、癸二酸及十二烷二酸等脂肪族二羧酸。

對於乳酸與自 α -羥基羧酸、脂肪族二醇、及脂肪族二羧酸中選出之共聚合對象單體之共聚物中的共聚合比並無特別限定，但若乳酸所占比例愈高，則對於石油資源之消耗愈少，故較佳。

具體而言，上述乳酸系共聚物中之乳酸、與上述共聚合對象單體之共聚合比，為乳酸：共聚合對象單體 = 95：5 ~ 10：90，較佳 90：10 ~ 10：90，更佳 80：20 ~ 20：80，特佳 30：70 ~ 70：30。若共聚合比在上述範圍內，則可獲得剛性、透明性、耐衝擊性等物理性質之平衡性為良好之薄膜。

再者，上述乳酸均聚物及上述乳酸系共聚物，可單獨使用亦可混合使用。

本發明中所使用之聚乳酸系樹脂(A)係可藉由採用縮合聚合法、開環聚合法等公知的聚合法而製造。例如，若採用縮合聚合法，則可將 D-乳酸、L-乳酸、或該等之混合物進行直接脫水縮合聚合而獲得具有任意組成之聚乳酸系樹脂(A)。

又，開環聚合法(交酯法)中，可藉由使用屬於乳酸之環狀二聚物之交酯及根據需要使用聚合調整劑等，於特定觸媒存在下進行開環聚合，而獲得具有任意組成之聚乳酸系樹脂(A)。上述交酯中，有屬於 L-乳酸之二聚物之 DL-交

酯，根據需要可藉由將該等混合後使其聚合，而獲得具有任意組成、及結晶性之聚乳酸系樹脂(A)。

作為上述交酯，可列舉：屬於 L-乳酸的二聚物之 L-交酯、屬於 D-乳酸的二聚物之 D-交酯、屬於 D-乳酸與 L-乳酸的二聚物之 DL-交酯。根據需要，可藉由將該等混合後使其聚合，而獲得具有任意組成和結晶性之乳酸均聚物。

本發明中所使用之聚乳酸系樹脂(A)之重量(質量)平均分子量為 20,000 以上，較佳 40,000 以上，更佳 50,000 以上，再更佳 60,000 以上，特佳 100,000 以上；上限為 400,000 以下，較佳 350,000 以下，更佳 300,000 以下，再更佳 250,000 以下。若重量(質量)平均分子量為上述下限值以上，則可獲得適度之樹脂凝聚力，可抑制薄膜之強伸度不足或者脆化，而且可防止機械強度下降等之不良情況。另一方面，若重量(質量)平均分子量為上述上限值以下，則可降低熔融黏度，就提升製造、生產性之觀點而言為佳。

又，上述聚乳酸系樹脂(A)係以提高使其耐熱性等為目的，而可含有少量之其他共聚合成分。作為其他共聚合成分，可列舉如：對苯二甲酸等之芳香族羧酸、雙酚 A 之環氧乙烷加成物等之芳香族二醇等。又，以增加分子量為目的，亦可含有少量之鏈延長劑，例如二異氰酸酯化合物、環氧化合物、酸酐、酸氯化物等。

上述聚乳酸系樹脂(A)若具有特定域克軟化點(Vicat

softening point)，則所得之熱收縮性薄膜之收縮性變為良好，故較佳。該維卡軟化點之下限溫度較佳為 50℃ 以上，更佳 55℃ 以上；上限溫度較佳為 95℃ 以下，更佳 85℃ 以下。

若該維卡軟化點之下限溫度為 50℃ 以上，則即使將所得之含有熱收縮性空孔之薄膜放置於略高於常溫之溫度下，例如夏季，亦可抑制其自然收縮。另一方面，若其上限溫度為 95℃ 以下，則可將薄膜進行低溫延伸，因而可被延伸薄膜賦予良好之收縮性。

作為上述聚乳酸系樹脂之市售品，例如可列舉：「Nature Works」(Cargill Dow 公司製造)、「LACEA」(三井化學(股)製造)等。

<(甲基)丙烯酸系樹脂(B)>

其次，針對(甲基)丙烯酸系樹脂(B)加以說明。該(甲基)丙烯酸系樹脂(B)由於與聚乳酸系樹脂(A)具有相溶化性，故可藉由與聚乳酸系樹脂(A)摻合而調整對收縮性產生影響之玻璃轉移溫度，因而係可有效提高收縮完成性之樹脂。再者，本說明書中，所謂「(甲基)丙烯酸」，意指「丙烯酸或甲基丙烯酸」。

本發明中所使用之所謂(甲基)丙烯酸系樹脂(B)，係指甲基丙烯酸甲酯均聚物、或(甲基)丙烯酸甲酯與其他乙烯單體之共聚物。作為該乙烯單體，例如：(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸環己酯、(甲基)丙烯酸苯酯、(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸 2-乙基

己基酯、(甲基)丙烯酸 2-羥乙酯等(甲基)丙烯酸酯類；(甲基)丙烯酸等不飽和酸類；苯乙烯， α -甲基苯乙烯，丙烯腈，甲基丙烯腈，順丁烯二酸酐，苯基順丁烯二醯亞胺，環己基順丁烯二醯亞胺等。

又，該共聚物中可再含有：聚丁二烯或丁二烯/(甲基)丙烯酸丁酯共聚物，聚(甲基)丙烯酸丁酯共聚物等彈性體成分或戊二酸酐單元、戊二醯亞胺單元。其中，就剛性、成形性之觀點而言，可適當使用包含二種以上之選自屬於甲基丙烯酸甲酯之均聚物的聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸所組成族群之共聚物。特別是若摻合入聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)，則可提高(甲基)丙烯酸系樹脂(B)之玻璃轉移溫度，結果可緩和於收縮時之急速收縮開始，且獲得良好之收縮完成性，故為特佳。

最好本發明中所使用之(甲基)丙烯酸系樹脂(B)之重量(質量)平均分子量為 20,000 以上，較佳 40,000 以上，更佳 60,000 以上；且為 400,000 以下，較佳 350,000 以下，更佳 300,000 以下。

若(甲基)丙烯酸系樹脂(B)之重量(質量)平均分子量為 20,000 以上，則可抑制薄膜強伸度之不足或者脆化。另一方面，若(甲基)丙烯酸系樹脂(B)之重量(質量)平均分子量為 400,000 以下，則可降低其熔融黏度，就提高製造、生產性之觀點而言為較佳。

作為上述(甲基)丙烯酸系樹脂(B)之市售品，例如可列

舉：「Sumipex」(住友化學(股)製造)、「Acrypet」(三菱Rayon(股)製造)、「Parapet」(Kuraray(股)製造)、「Altuglas」(Atofina Japan 公司製造)、「Delpet」(旭化成化學(股)製造)等。

<橡膠狀成分(C)>

所謂本發明中所使用之橡膠狀成分(C)，係指用以提高自上述聚乳酸系樹脂(A)與(甲基)丙烯酸系樹脂(B)之混合樹脂中所獲得之薄膜的耐衝擊性，並為除了聚乳酸系樹脂(A)以外之橡膠成分；較佳為使其含量設於不損害該薄膜之熱收縮性、剛性之範圍內。

作為上述橡膠狀成分(C)，具體可列舉：除了上述聚乳酸系樹脂(A)以外之乳酸系共聚物、脂肪族聚酯、芳香族脂肪族聚酯、芳香族聚酯、二醇與二羧酸與上述乳酸均聚物之共聚物、芯-殼構造型橡膠、乙烯-醋酸乙烯酯共聚物(EVA)、乙烯-(甲基)丙烯酸共聚物(EAA 等)、乙烯-丙烯酸乙酯共聚物(EEA)、及乙烯-(甲基)丙烯酸甲酯共聚物(EMA)等。該等中，亦可適當使用芯-殼構造型橡膠。

作為上述脂肪族聚酯，可列舉：將聚羥基羧酸、脂肪族二醇與脂肪族二羧酸進行縮合所獲得之脂肪族聚酯；將環狀內酯類進行開環聚合而獲得之脂肪族聚酯；合成系脂肪族聚酯等。

作為上述聚羥基羧酸，可列舉：3-羥基丁酸、4-羥基丁酸、2-羥基正丁酸、2-羥基-3,3-二甲基丁酸、2-羥基-3-甲基丁酸、2-甲基乳酸、2-羥基己內酯酸等羥基羧酸之均

聚物或共聚物。

作為將上述脂肪族二醇與脂肪族二羧酸進行縮合而獲得之脂肪族聚酯，可列舉：將自以下說明的脂肪族二醇及脂肪族二羧酸中分別選出一種或二種以上而進行縮合，或者根據需要以異氰酸酯化合物等來大幅提高分子量而獲得所期望之高分子的聚合物。

作為將上述脂肪族二醇與脂肪族二羧酸縮合而獲得之脂肪族聚酯，可列舉：由乙二醇、丙二醇、1,4-丁二醇、己二醇、辛二醇、環戊二醇、環己二醇、1,4-環己烷二甲醇等脂肪族二醇或該等之酐或衍生物，與自丁二酸、己二酸、辛二酸、癸二酸、十二烷二酸等脂肪族二羧酸或該等之酸酐或衍生物中分別選擇一種以上，藉由縮合聚合而獲得者。此時，根據需要，可藉由以異氰酸酯化合物等使鏈延長，而獲得所期望之聚合物。作為上述脂肪族聚酯，例如可購得：「Bionolle」（昭和高分子(股)製造）、商品名「Plamate」（大日本油墨化學工業(股)製造）或商品名「GS-PLA」（三菱化學(股)製造）等。

作為使上述環狀內酯類開環聚合之脂肪族聚酯，可列舉：將作為環狀單體之 ϵ -己內酯、 δ -戊內酯、 β -甲基- δ -戊內酯等中選擇一種以上並進行聚合者。又，作為上述合成系脂肪族聚酯，可列舉：丁二酸酐等環狀酸酐與環氧乙烷或環氧丙烷等環氧烷類之共聚物等。具體而言，可購入商品名「Celgreen」（Daicel 化學工業(股)製造）或商品名「Tonopolymer」（日本 Union Carbide 公司製造）。

其次，作為芳香族脂肪族聚酯，可使用藉由於脂肪族鏈之間導入芳香環而使結晶性降低者。作為芳香族脂肪族聚酯，例如可列舉：芳香族二羧酸與脂肪族二羧酸與脂肪族二醇縮合而成者；脂肪族二醇或其衍生物、或者芳香族二醇或該衍生物與脂肪族二羧酸或其衍生物縮合而成者等。

作為上述芳香族二羧酸，例如可列舉：間苯二甲酸、對苯二甲酸、2,6-萘二羧酸、對苯二羧酸等，最適合使用對苯二甲酸。

又，作為脂肪族二羧酸，例如可列舉：丁二酸、己二酸、辛二酸、癸二酸、十二烷二酸等，最適合使用己二酸。

進而，作為脂肪族二醇，可列舉上述者。又，作為芳香族二醇，可列舉雙酚 A 之環氧乙烷加成物等。

再者，芳香族二羧酸、脂肪族二羧酸或脂肪族二醇可分別使用二種以上。

作為上述芳香族脂肪族聚酯之代表物，可列舉：丁二醇己二酸與對苯二甲酸酯之共聚物、聚己二酸丁烯酯與對苯二甲酸酯之共聚物等。作為丁二醇己二酸酯與對苯二甲酸酯之共聚物，可購入：Easter Bio(Eastman Chemicals 公司製造)，又，作為聚己二酸丁烯酯與對苯二甲酸酯之共聚物，可購入：Ecoflex(BASF 公司製造)。

作為上述二醇與二羧酸與聚乳酸系樹脂之共聚物之結構，可列舉：無規共聚物、嵌段共聚物、接枝共聚物等，可為其中任一結構。其中，就薄膜耐衝擊性、透明性之觀點而言，較佳為嵌段共聚物、接枝共聚物。作為無規共聚

物之具體例可列舉：「GS-Pla」（三菱化學(股)製造，商品名)，作為嵌段共聚物或接枝共聚物之具體例，可列舉：「Plamate」（大日本油墨化學工業(股)製造，商品名)。

上述聚乳酸系樹脂與二醇與二羧酸之共聚物之製造方法，並無特別限定，例如可列舉：將具有使二醇與二羧酸脫水縮合之結構的聚酯或聚醚多元醇，與交酯進行開環聚合或酯交換反應而獲得共聚物之方法。又，可列舉：將具有使二醇與二羧酸脫水縮合之結構的聚酯或聚醚多元醇與聚乳酸系樹脂進行脫水/脫二醇縮合或者酯交換反應而獲得共聚物之方法。

作為上述橡膠狀成分(C)而使用之除了聚乳酸系樹脂(A)以外之乳酸系共聚物、脂肪族聚酯、芳香族脂肪族聚酯、及芳香族聚酯之重量平均分子量，最好其下限值為50,000以上，較佳100,000以上；且上限值為400,000以下，較佳300,000以下，更佳250,000以下範圍內。若下限值為50,000以上，則不易發生機械強度劣化等問題。另一方面，若上限值為400,000以下，則可降低熔融黏度，就提高製造、生產性之觀點而言為較佳。

又，上述所謂芯-殼構造橡膠係指具有芯部與殼部之二層以上之多層結構的橡膠狀成分。該芯-殼構造橡膠由於其提高耐衝擊性之效果佳，且藉由與(A)成分之複合而微分散於(A)成分中，故可在幾乎不損害乳酸系樹脂之透明性之情形下大幅度提高耐衝擊性。

作為上述芯-殼構造型橡膠，可列舉：甲基丙烯酸-丁二

烯共聚物、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物等之二烯系芯-殼構造型聚合物，甲基丙烯酸酯-苯乙烯-丙烯腈共聚物等之丙烯酸系芯-殼構造型聚合物。其中較適宜使用與聚乳酸系樹脂之相溶性良好、且可獲得薄膜之耐衝擊性、透明性均衡之聚矽氧-甲基丙烯酸-甲基甲基丙烯酸共聚物。具體而言，可購入：「Metabren C、E、W」（三菱 Rayon(股)製造）、「Kaneace」（Kaneka(股)製造）等。

作為上述乙烯-醋酸乙烯酯共聚物(EVA)、乙烯-(甲基)丙烯酸共聚物(EAA)、乙烯-(甲基)丙烯酸乙酯共聚物(EMA)、乙烯-(甲基)丙烯酸甲酯共聚物(EMMA)，適合使用除了乙烯以外之共單體含量為 10 質量%以上、較佳 20 質量%以上、更佳 40 質量%以上，且為 90 質量%以下、較佳 80 質量%以下、更佳 70 質量%以下、特佳 60 質量%以下者。若除了乙烯以外之共單體之含量為 10 質量%以上，則可獲得充分提高薄膜耐斷裂性之效果，亦可維持透明性。若為 90 質量%以下，則可良好地維持薄膜整體之剛性、耐熱性。於該等中，更適宜使用乙烯-醋酸乙烯酯共聚物(EVA)。

作為上述乙烯-醋酸乙烯酯共聚物(EVA)，可購得：「EVAFLEX」（三井杜邦聚合物化學(股)製造，商品名）、「Novatec EVA」（三菱化學(股)製造，商品名）、「Ebersrene」（大日本油墨化學工業(股)製造，商品名）、「Evatate」（住友化學(股)製造，商品名）、「Soabren」（日本合成化學(股)製造，商品名）等。

作為上述乙烯-丙烯酸共聚物(EAA)，可購得：「Novatec

EAA」(三菱化學(股)製造，商品名)等。再者，作為乙烯-(甲基)丙烯酸共聚物(EMA)，可購得：「Noafloy AC」(三井杜邦聚合物化學(股)製造，商品名)等。再者，作為乙烯-甲基(甲基)丙烯酸共聚物(EMMA)，可購得：「Acryft」(住友化學(股)製造，商品名)等。

<聚矽氧-丙烯酸複合橡膠(D)>

其次，針對上述聚矽氧-丙烯酸複合橡膠(D)加以說明。

該聚矽氧-丙烯酸複合橡膠(D)係為了提高聚乳酸系樹脂(A)之耐衝擊性而調配者，該聚矽氧-丙烯酸複合橡膠(D)由於其低溫特性優異而且提高耐衝擊性效果佳，且藉由與丙烯酸之複合化而微分散於乳酸系樹脂(A)中，故可在幾乎不損害乳酸系樹脂之透明性之情形下大幅度提高耐衝擊性。

該聚矽氧-丙烯酸複合橡膠(D)係具有芯-殼構造者。作為其具體例，可列舉：芯部由矽氧烷化合物與(甲基)丙烯酸系單體所構成之共聚物、殼部由(甲基)丙烯酸系單體所構成之均聚物或共聚物者。

作為上述矽氧烷化合物，可列舉：二甲基矽氧烷等。又，作為芯部中所使用之(甲基)丙烯酸系單體，可列舉：(甲基)丙烯酸丁酯、丙烯酸二-乙基己酯等。再者，作為殼部中所使用之(甲基)丙烯酸系單體，可列舉：(甲基)丙烯酸甲酯等。

若使用上述具有芯-殼構造之聚矽氧-丙烯酸複合橡膠，則由於殼部具有由(甲基)丙烯酸系單體所構成聚合

物，故其與芯部之(甲基)丙烯酸系單體之親和性高，且與設置於聚矽氧-丙烯酸複合橡膠外側之聚乳酸系樹脂之親和性高。因此，上述聚矽氧-丙烯酸複合橡膠可於其芯-殼構造穩定之情形下存在，又，亦可於上述混合樹脂內穩定地保持分散狀態。

作為上述聚矽氧-丙烯酸複合橡膠之具體例，可列舉：三菱 Rayon(股)製造之 Metabren S-2001。

<玻璃轉移溫度(Tg)>

含有本發明中所使用之聚乳酸系樹脂(A)之混合樹脂，與聚乳酸系樹脂單獨使用之情形相比，係可使玻璃轉移溫度(Tg)向高溫區域移動(shift)。具體而言，含有本發明中所使用之聚乳酸系樹脂(A)之混合樹脂之 Tg 為 40℃ 以上，較佳 45℃ 以上，更佳 50℃ 以上，且為 100℃ 以下，較佳 90℃ 以下，更佳 85℃ 以下。若 Tg 為 40℃ 以上，則可抑制自然收縮，若 Tg 為 100℃ 以下，則可於低溫下進行延伸，而獲得充分之收縮特性。作為將 Tg 調整於上述範圍內之方法，例如有除了使用本發明中所規定之聚乳酸系樹脂(A)之方法以外，亦有將(甲基)丙烯酸系樹脂(B)以特定量混合之方法。混合樹脂之 Tg 可使用例如示差掃描熱量儀(DSC)進行測定。

<其他添加成分>

本發明中，在不顯著損害本發明效果之範圍內，亦可再含有至少一種以上之下述物質：聚乙烯系樹脂、聚丙烯系樹脂、聚苯乙烯系樹脂(通用聚苯乙烯(GPPS)、橡膠改質

耐衝擊性聚苯乙烯(HIPS)、聚苯乙烯-聚丁二烯-聚苯乙烯嵌段共聚物(SBS)、聚苯乙烯-聚異戊二烯-聚苯乙烯嵌段共聚物(SIS)、聚苯乙烯-聚(乙烯/丁烯)嵌段-聚苯乙烯共聚物(SEBS)、聚苯乙烯-聚(乙烯/丙烯)嵌段-聚苯乙烯共聚物(SEPS)、聚苯乙烯-聚(乙烯-乙烯/丙烯)嵌段-聚苯乙烯共聚物(SEEPS)、苯乙烯-羧酸共聚物等)、聚醯胺系樹脂、聚甲醛系樹脂等熱可塑性樹脂(以下稱為「其他熱可塑性樹脂」)等。

又，本發明中，在不損害本發明效果之範圍內，以提高耐衝擊性、透明性、成形加工性及熱收縮性薄膜之諸多特性為目的下，可根據需要添加可塑劑。作為該可塑劑，可列舉：脂肪酸酯系可塑劑、鄰苯二甲酸酯系可塑劑、偏苯三甲酸酯系可塑劑等。

作為上述脂肪酸酯系可塑劑之具體例，可列舉：己二酸二丁酯、己二酸二異丁酯、己二酸二異壬酯、己二酸二異癸酯、己二酸二(2-乙基己基)酯、己二酸二(正辛基)酯、己二酸二(正癸基)酯、己二酸二丁基乙二醇酯、癸二酸二丁酯、癸二酸二(2-乙基己基)酯、壬二酸二(正己基)酯、壬二酸二(2-乙基己基)酯、十二烷二酸二(2-乙基己基)酯等。

又，作為上述鄰苯二甲酸酯系可塑劑之具體例，可列舉：鄰苯二甲酸二異壬酯、鄰苯二甲酸二異癸酯、鄰苯二甲酸二(2-乙基己基)酯等。再者，作為上述偏苯三甲酸酯系可塑劑之具體例，可列舉：偏苯三甲酸三(2-乙基己基)

酯等。

除了上述熱可塑性樹脂或可塑劑以外，在不損害本發明效果之範圍內，以改進/調整成形加工性、生產性及熱收縮性薄膜之諸多特性為目的下，根據需要可添加添加劑（以下稱為「其他之各種添加劑」）。例如：自薄膜邊緣等修剪廢料等中產生之再循環樹脂或二氧化矽，滑石、高嶺土、碳酸鈣等無機粒子；氧化鈦、碳黑等顏料；阻燃劑、耐候性安定劑，耐熱安定劑，防靜電劑，熔融黏度改良劑，交聯劑，潤滑劑，核劑，抗老化劑等。

[各熱收縮性薄膜]

其次，針對第 1 至第 4 熱收縮性膜分別加以說明。

再者，本說明書中所謂「薄膜主收縮方向」意指縱方向（長度方向）與橫方向（寬度方向）中熱收縮率較大之方向，例如於裝附於瓶上之情形時，意指相當於其外周方向之方向，所謂「薄膜之直交方向」，意指與主收縮方向成直交之方向。

<熱收縮率>

第 1 至第 4 熱收縮性薄膜之熱收縮率，係判斷寶特瓶之收縮標籤用途等之於較短時間（約數秒～數十秒）內對收縮加工步驟之適應性的指標。目前，作為附加寶特瓶標籤貼附用途之在工業上使用最多的收縮加工機，係使用水蒸汽作為進行收縮加工的加熱媒介之稱作蒸汽收縮機。再者，由對被覆對象的熱影響等方面而言，熱收縮性薄膜須在盡可能低的溫度下進行充分之熱收縮。然而，於溫度依

存性高、隨溫度變化而收縮率極為不同之薄膜之情形下，由於對應於蒸汽收縮機內之溫度不均易產生收縮運動不同之部位，故產生收縮不均、褶皺、麻點等，且有收縮完成之外觀惡化的傾向。

就亦包含該等工業生產性之觀點而言，若於 80℃ 溫水中浸漬 10 秒時之於薄膜主收縮方向之熱收縮率為 20% 以上，則可於收縮加工時間內充分地緊密附著在被覆對象物上，且不產生不均、褶皺、麻點而獲得良好之收縮完成外觀，故較佳。

又，於將本發明之薄膜作為熱收縮性標籤使用之情形時，與薄膜主收縮方向成直交方向之熱收縮率，較佳為於 80℃ 溫水中浸漬 10 秒時為 10% 以下，更佳 5% 以下，特佳 3% 以下。若於 80℃ 溫水中浸漬 10 秒時之與薄膜主收縮方向成直交方向之熱收縮率為 10% 以下，則不易發生與收縮後之主收縮方向成直交方向之尺寸本身變短、或者收縮後易產生印刷花紋或文字歪斜等、於方形瓶之情形時發生縱方向拉伸等困擾，故較佳。

<第 1 熱收縮性薄膜>

本發明之第 1 熱收縮性薄膜(以下亦稱「第 1 薄膜」)，係包含聚乳酸系樹脂(A)與(甲基)丙烯酸系樹脂(B)之混合樹脂層，或者將具有至少一層該混合樹脂層之薄膜沿一個軸方向加以延伸而形成之薄膜。

(聚乳酸系樹脂(A)與(甲基)丙烯酸系樹脂(B)之混合比)

以構成第 1 薄膜之混合樹脂層為主要成分之混合樹

脂，重要的是將上述聚乳酸系樹脂(A)與(甲基)丙烯酸系樹脂(B)之質量比設於 $(A)/(B)=95/5\sim 50/50$ 範圍內。若(甲基)丙烯酸系樹脂(B)相對於混合樹脂總質量(100質量%)之含有率為5質量%以上，則可充分獲得提高薄膜之收縮性、收縮完成性、透明性之效果。另一方面，若(甲基)丙烯酸系樹脂(B)之含有率為50質量%以下，則在不使薄膜之耐衝擊性顯著降低，可維持低溫下之延伸性，於實用溫度範圍(約 70°C 至 90°C 左右)內可獲得充分之熱收縮率，故較佳。第1薄膜中所使用之混合樹脂更佳為將上述聚乳酸系樹脂(A)與(甲基)丙烯酸系樹脂(B)之質量比 $(A)/(B)$ 設在 $90/10\sim 60/40$ 之範圍內。

(橡膠成分(C)之添加量)

又，於第1薄膜中可加入上述橡膠成分(C)。該橡膠成分(C)之添加量係相對於聚乳酸系樹脂(A)與(甲基)丙烯酸系樹脂(B)之混合樹脂整體，為3質量%以上，較佳9質量%以上，更佳13質量%以上，再更佳16質量%以上，且為45質量%以下，較佳43質量%以下，更佳41質量%以下。若橡膠成分(C)之添加量為13質量%以上、45質量%以下之範圍內，則不損害薄膜之剛性及透明性，因而可適於使用作為熱收縮標籤。

(其他成分)

進而，根據需要，亦可於第1薄膜中添加上述其他添加成分。

(層構成)

第 1 薄膜之構成可為單層，亦可形成以賦予薄膜表面光滑性、耐熱性、耐溶劑性、易接著性等表面機能特性為目的之積層結構。例如，於以聚乳酸系樹脂(A)與(甲基)丙烯酸系樹脂(B)為主要成分之(I)層上積層樹脂組成或添加劑為不同之(II)層及(III)層之情形時，可列舉：
(I)/(II)、(II)/(I)/(II)、(II)/(I)/(III)、
(II)/(I)/(III)/(II)等之層構成例。又，各層之積層比，可根據用途、目的進行適時調整。

(厚度)

第 1 薄膜之總厚度並無特別限定，但就透明性、收縮加工性、原料成本等觀點而言，以較薄者為佳。具體而言，延伸後之薄膜總厚度為 $80\ \mu\text{m}$ 以下，較佳 $70\ \mu\text{m}$ 以下，更佳 $50\ \mu\text{m}$ 以下，特佳 $40\ \mu\text{m}$ 以下。又，薄膜總厚度之下限並無特別限定，但若考慮薄膜之操作性，則以 $20\ \mu\text{m}$ 以上為佳。

(ΔH_m 與 ΔH_c)

第 1 薄膜中，於使用示差掃描型熱量儀(DSC)以 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ 之加熱速度自 -40°C 升溫至 250°C 時，重要的是將熔解薄膜中所含之全部結晶所需的熱量 ΔH_m 、與因升溫測定中結晶化所產生的熱量 ΔH_c 之差($\Delta H_m - \Delta H_c$)，調整為 $25\ \text{J/g}$ 以下，較佳 $20\ \text{J/g}$ 以下，更佳 $15\ \text{J/g}$ 以下，最佳 $10\ \text{J/g}$ 以下之範圍內。

此處， ΔH_m 係使用示差掃描型熱量儀(DSC)以 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ 之加熱速度自 -40°C 升溫至 250°C 時薄膜中所含全部結晶

熔解之熱量，其係表示薄膜結晶化程度之尺度，亦包含升溫測定時產生之結晶化之影響。因此，可藉由減去來自升溫測定時結晶化之結晶化熱量 ΔH_c ，而得知原來的薄膜結晶化程度。若上述 $(\Delta H_m - \Delta H_c)$ 為 25 J/g 以下，則可充分抑制加熱收縮所致之結晶化，除了易於調整至上述熱收縮範圍內以外，亦不易引起薄膜長期機械強度之低下，故實用性佳。再者，於第 1 薄膜係積層構成之情形時，若薄膜全部層之 $(\Delta H_m - \Delta H_c)$ 於上述範圍內即可；就耐熱性、耐溶劑性之觀點而言，表面層較佳為將結晶性稍微調高。

(熱收縮率)

重要的是，第 1 薄膜於 80°C 溫水中浸漬 10 秒時之薄膜主收縮方向之熱收縮率，為如上所述之 20% 以上，更佳 25% 以上，再更佳 30% 以上。繼而，其上限以 65% 為佳。

又，第 1 薄膜於 60°C 溫水中浸漬 10 秒時之薄膜主收縮方向之熱收縮率以 25% 以下為佳。而且，於 60°C 溫水中浸漬 10 秒時之薄膜主收縮方向之熱收縮率、與於 80°C 溫水中浸漬 10 秒時之薄膜主收縮方向之熱收縮率之差值為 20% 以上、70% 以下，較佳 20% 以上、60% 以下，更佳 20% 以上、50% 以下。

於第 1 薄膜中，為了將薄膜之熱收縮率設於上述範圍內，重要的是將構成薄膜的混合樹脂之混合比、及/或 $(\Delta H_m - \Delta H_c)$ 調整為第 1 薄膜中所規定範圍內，進而可藉由將延伸倍率控制於 2 倍以上、10 倍以下，將延伸溫度

控制於 60℃ 以上、110℃ 以下，將熱處理溫度控制於 60℃ 以上、100℃ 以下範圍內，而進行調整。

(拉伸彈性率)

關於第 1 薄膜之韌性(常溫下之剛性)方面，與薄膜主收縮方向成直交方向之拉伸彈性率較佳為 1200 MPa 以上，更佳 1400 MPa，特佳 1600 MPa 以上。又，通常所使用之熱收縮性薄膜之拉伸彈性率之上限值為 3000 MPa 左右，較佳 2900 MPa 左右，更佳 2800 MPa 左右。若與薄膜主收縮方向成直交方向之拉伸彈性率為 1200 MPa 以上，則可提高薄膜整體之韌性(常溫下之剛性)，特別是於將薄膜厚度變薄之情形時，於藉由標籤機將製袋薄膜覆蓋於寶特瓶等容器上時，亦不易產生覆蓋偏斜、或者薄膜彎曲等易使產率低下等之問題，故為較佳。再者，於本說明書中所謂薄膜之主收縮方向，意指縱方向與橫方向中延伸方向較大之方向，例如於附於瓶上之情形時，相當於其外周方向之方向。

(透明性)

第 1 薄膜之透明性，例如於依據 JIS K7105 來測定厚度 50 μm 薄膜之情形時，薄膜之濁度(haze)較佳為 10% 以下，更佳 7% 以下，更佳 5% 以下。若濁度為 10% 以下，則可獲得薄膜之透明性，因而可發揮出顯示效果。

(耐衝擊性)

第 1 薄膜之耐衝擊性係根據拉伸斷裂伸長率進行評價，於 0℃ 環境下之拉伸試驗中，特別是在標籤用途中薄

膜之拉伸(流動)方向(MD)上之延伸率為 100%以上，較佳 150%以上，更佳 200%以上。若於 0℃ 環境下之拉伸斷裂伸長率為 100%以上，則於印刷/製袋等步驟時不易產生薄膜斷裂等問題，故較佳。又，即使於伴隨印刷/製袋等步驟之加速而對薄膜所施加之張力增加之時，若拉伸斷裂伸長率為 100%以上，則難以斷裂，故為較佳。

(製造法)

第 1 薄膜可藉由公知的方法而製造。作為薄膜之形態可為平面狀、管狀之任一者，但就生產性(可於原始薄膜之寬度方向上取得數個製品)或可於內面印刷之方面而言，以平面狀為佳。作為平面狀薄膜之製造方法，例如可列示：使用複數個擠出機將樹脂溶融，自 T 模具進行共擠出，以冷硬軋輥將其冷卻固化，於縱方向上進行輥延伸，於橫方向上進行拉幅延伸，使其退火並冷卻(於實施印刷之情形時係對其面進行電暈放電處理)，藉由捲取機捲取而獲得薄膜之方法。又，亦可應用將藉由管式法(tubular process)所製造之薄膜切開而成為平面狀之方法。

延伸倍率於用於外包裝用等在二方向上收縮之用途時，縱方向之延伸倍率約為 2 倍以上、10 倍以下，橫方向之延伸倍率約為 2 倍以上、10 倍以下，較佳縱方向為 3 倍以上、6 倍以下，橫方向為 3 倍以上、6 倍以下。另一方面，於用於熱收縮性標籤用等主要在單方向上收縮之用途時，倍率比最好選定在相當於主收縮方向之方向上為 2 倍以上、10 倍以下，較佳 4 倍以上、8 倍以下，與其成直

交方向上為 1 倍以上、2 倍以下(所謂 1 倍係指未延伸之情形)，較佳 1.1 倍以上、1.5 倍以下之實際上屬於單軸延伸之範疇內。以上述範圍內之延伸倍率進行延伸之二軸延伸薄膜，於與主收縮方向成直交方向之熱收縮率並不變得過大，例如於作為熱收縮標籤使用之情形時，可抑制薄膜於貼附於容器上時於容器高度方向上亦進行熱收縮、亦即抑制縱方向拉緊現象，故為較佳。

延伸溫度須根據所使用樹脂之玻璃轉移溫度或熱收縮性薄膜所要求之特性而改變，將其控制於約 60°C 以上，較佳 70°C 以上，上限為 100°C 以下，較佳 90°C 以下之範圍內。又，延伸倍率可根據所使用樹脂之特性、延伸手段、延伸溫度、目標製品形態等，於主收縮方向上，在 1.5 倍以上、10 倍以下，較佳 3 倍以上、7 倍以下，更佳 3 倍以上、5 倍以下之範圍內，於單軸或二軸方向上適當決定。又，於橫方向上進行單軸延伸之情形時，以改良薄膜機械物性等為目的，亦可有效地於縱方向上賦予約 1.05 倍以上、1.8 倍以下之弱延伸。繼而，根據需要，以降低自然收縮率或改進熱收縮特性等為目的，將經延伸之薄膜於約 50°C 以上、100°C 以下之溫度下進行熱處理或鬆弛處理後，於分子配向尚未緩和之時間內迅速冷卻而製成熱收縮性薄膜。

又，第 1 薄膜可根據需要對其實施電暈處理、印刷、塗佈、蒸鍍等表面處理或表面加工，進而可實施使用各種溶劑或加熱密封之包裝加工或打孔加工等。

可根據被包裝物，將第 1 薄膜加工成平面狀至圓筒狀等而供於包裝。於需要對寶特瓶等圓筒狀容器進行印刷之情形時，首先於自輥上捲取之寬幅平面薄膜之一面上印刷所需圖像，繼而將其切成所需寬度，同時以印刷面為內側之方式將其折疊後進行中封(center seal)(密封部之形狀為所謂的信封貼)而製成圓筒狀即可。作為中封方法，一般認為係使用有機溶劑之接著方法、加熱密封之方法、使用接著劑之方法、使用脈衝密封機之方法。其中，就生產性、外表美觀之觀點而言，適合採用使用有機溶劑之接著方法。

<第 2 熱收縮性薄膜>

本發明之第 2 熱收縮性薄膜(以下亦稱「第 2 薄膜」)，係包含聚乳酸系樹脂(A)與(甲基)丙烯酸系樹脂(B)之混合樹脂層，或者將具有至少一層該混合樹脂層之薄膜沿單軸方向進行延伸而形成之薄膜。

(聚乳酸系樹脂(A)與(甲基)丙烯酸系樹脂(B)之混合比)

第 2 薄膜中之混合樹脂中，上述聚乳酸系樹脂(A)與(甲基)丙烯酸系樹脂(B)之質量比，可為(A)/(B)=91/9 以下，較佳 83/17 以下，更佳 77/23 以下，又，可為 33/67 以上，較佳 64/36 以下，更佳 62/38 以上。若(甲基)丙烯酸系樹脂(B)之含量大於上述範圍，則可獲得提高薄膜之收縮性、收縮完成性、透明性之效果。另一方面，若該含量小於上述範圍，則可在不顯著降低薄膜耐衝擊性下，維持低溫下之延伸性及收縮特性，又，可充分獲得實用溫度

範圍內(約 70~90℃ 程度)之熱收縮率。

(橡膠成分(C)之添加量)

可於第 2 薄膜中添加上述橡膠成分(C)。該橡膠成分(C)之添加量係相對於聚乳酸系樹脂(A)與(甲基)丙烯酸系樹脂(B)之混合樹脂之整體，為 3 質量%以上，較佳 9 質量%以上，更佳 13 質量%以上，特佳 16 質量%以上，且為 45 質量%以下，較佳 43 質量%以下，更佳的是 41 質量%以下。若橡膠成分(C)之添加量在 13 質量以上%、45 質量%以下之範圍內，則可在不損害薄膜之剛性及透明性之情形下，使用作為熱收縮標籤。

(其他添加成分)

進而，亦可根據需要，於第 2 薄膜中添加上述其他添加成分。

(層結構)

第 2 薄膜之結構可為單層，亦可形成用以對薄膜表面賦予光滑性、耐熱性、耐溶劑性、易附著性等新機能之積層結構。例如，於包含聚乳酸系樹脂(A)及(甲基)丙烯酸系樹脂(B)、或者包含聚乳酸系樹脂(A)及(甲基)丙烯酸系樹脂(B)及橡膠成分(C)之(I)層上，積層樹脂組成或添加劑不同之(II)層、(III)層之情形時，作為構成例，可列舉：(I)/(II)之二層構造、(II)/(I)/(II)、(II)/(I)/(III)之三層構造、或者(II)/(I)/(III)/(II)之四層構造等。又，各層之積層厚度比係可根據用途、目的而任意設定。

(厚度)

第 2 薄膜之總厚度並無特別限定，但就透明性、收縮加工性、原料成本等觀點而言，以較薄者為佳。具體而言，延伸後之薄膜總厚度之上限為 $80\ \mu\text{m}$ 以下，較佳 $70\ \mu\text{m}$ 以下，更佳 $50\ \mu\text{m}$ 以下。又，熱收縮性薄膜總厚度之下限並無特別限定，但若考慮薄膜之操作性，則以 $20\ \mu\text{m}$ 以上為佳。

(製造方法)

第 2 薄膜可藉由公知的方法而製造。該熱收縮性薄膜之形態可為平面狀、管狀之任一者。平面狀薄膜由於可於其寬度方向上取得數個製品，又可於內面上進行印刷，故較佳。例如，平面狀薄膜之製造方法係使用複數個擠出機使樹脂熔融，且自 T 模具進行共擠出，以冷硬軋輥將其冷卻固化。其後，於縱方向上進行輥延伸，於橫方向上進行拉幅延伸，使其退火並冷卻（於實施印刷之情形時係對該印刷面進行電暈放電處理），藉由捲取機予以捲取。又，亦可將藉由管式法所製造之薄膜切開而形成平面狀薄膜。

延伸倍率於用於外包裝用等沿二方向上收縮之用途時，縱方向之延伸倍率為 2 倍以上、10 倍以下，橫方向之延伸倍率為 2 倍以上、10 倍以下，較佳縱方向為 3 倍以上、6 倍以下，橫方向為 3 倍以上、6 倍以下。以該等範圍內之延伸倍率進行延伸之二軸延伸薄膜中，與主收縮方向成直交方向之熱收縮率並不變得過大，例如於使用作為熱收縮標籤之情形時，可抑制薄膜於貼附在容器上時於容器高度方向上亦進行熱收縮、亦即可抑制縱方向拉緊現

象。另一方面，於用於熱收縮性標籤用等主要於單方向上進行收縮之用途時，係將相當於主收縮方向之方向上之延伸倍率選定於 2 倍以上、10 倍以下，較佳 4 倍以上、8 倍以下；與其成直交方向上選定為 1 倍以上、2 倍以下（所謂 1 倍係指未延伸之情形），較佳 1.01 倍以上、1.5 倍以下之實際上屬於單軸延伸之範疇內之延伸倍率。

又，延伸溫度須根據所使用樹脂等之玻璃轉移溫度或熱收縮性薄膜中所要求特性而加以調節，其下限可控制於約 60°C 以上，較佳 70°C 以上，上限可控制於 100°C 以下，較佳 90°C 以下之範圍內。另一方面，延伸倍率可根據所使用樹脂等之特性、延伸方法、延伸溫度、目標製品形態等加以調整，於主收縮方向上為 1.5 倍以上、10 倍以下，較佳 3 倍以上、7 倍以下，更佳 3 倍以上、5 倍以下之範圍內，且於單軸或二軸方向上適當決定。進而，於沿橫方向上進行單軸延伸之情形時，以改良薄膜機械物性等為目的，亦有效地於縱方向上以 1.05 倍以上、1.8 倍以下之程度進行延伸。

又，經延伸之薄膜，根據需要，以降低自然收縮率或改良熱收縮特性等為目的，於 50°C 以上、100°C 以下之溫度下進行熱處理或鬆弛處理後，於分子配向尚未緩和之時間內迅速冷卻，藉此形成熱收縮性薄膜。進而，根據需要可對第 1 薄膜實施電暈處理、印刷、塗佈、蒸鍍等之表面處理或表面加工、使用各種溶劑或加熱密封之製袋加工或打孔加工等。

第 2 薄膜可根據被包裝物加工成平面狀至圓筒狀等而供於包裝。例如有於需要在寶特瓶等圓筒狀容器內進行印刷之情形時，首先於捲取於輥上之寬幅平面薄膜的一面上印刷所需之圖像，且將其切成特定之寬度，並以印刷面成為內側之方式將其折疊後進行中封（密封部之形狀為所謂的信封貼）而製成圓筒狀的方法。作為該中封之方法，一般認為是使用有機溶劑、加熱密封、接著劑、脈衝密封機所進行之接著方法等。該等之中，就生產性、外表美觀之觀點而言，可採用使用有機溶劑之接著方法。

（熱收縮率）

第 2 薄膜係如上所述，於 80℃ 溫水中浸漬 10 秒時之薄膜主收縮方向之熱收縮率下限值可為 20% 以上，較佳 30% 以上，上限值為 70% 以下，較佳 65% 以下。一般而言，熱收縮性薄膜係由對被覆對象之熱影響等方面而言，須於盡可能低的溫度下進行充分熱收縮。因此，若為於上述條件下之熱收縮率為 20% 以上、70% 以下之薄膜，可使其於收縮加工時間內充分地緊密接著於被覆對象物上，且獲得不產生不均、褶皺、麻點之良好的收縮完成外觀。

於第 2 薄膜中，為了將於 80℃ 溫水中浸漬 10 秒時之主收縮方向之熱收縮率調整於上述範圍內，最好以本發明中所揭示之方式來調整樹脂組成，同時將延伸溫度調整於下述範圍內。例如，於欲進一步增加熱收縮率之情形時，可採用增加聚乳酸系樹脂(A)之光學異構體之比率、增加(甲基)丙烯酸系樹脂(B)之含量、提高延伸倍率、降低延伸溫

度等方法。

又，於將第2薄膜使用作為熱收縮性標籤之情形時，與主收縮方向成直交方向上之熱收縮率，較佳係於80℃溫水中浸漬10秒時為10%以下，更佳5%以下，再更佳3%以下。若係與主收縮方向成直交方向之熱收縮率為10%以下之熱收縮性薄膜，則可抑制收縮後與主收縮方向成直交方向之尺寸本身之縮短，或者抑制收縮後印刷花紋或文字之偏斜等，又，於方形瓶之情形時，亦可抑制縱方向拉緊等困擾之產生。

(儲存彈性模數)

本發明中，對於儲存彈性模數(E')，重要的是將於使用黏彈性分光計、10 Hz 振動頻率、0.1%應變之條件下進行測定時與主收縮方向成直交方向上於70℃下之儲存彈性模數(E')，調整至100 MPa以上、1.5 GPa以下。若於70℃下之儲存彈性模數(E')為100 MPa以上，則於收縮溫度範圍內保持其強度，故即使於廣泛之收縮條件下其收縮完成亦良好，可獲得美觀之外觀，就包含工業生產性之觀點而言亦為佳。再者，上述儲存彈性模數(E')之上限值並無特別限定，但若為1.5 GPa以下，則低溫收縮性並不受到損害故為較佳，更佳為1.2 GPa以下，再更佳1.0 GPa以下。

於第2薄膜中，為了增加於70℃下之儲存彈性模數(E')，較佳為以本發明所揭示之方式來調整樹脂組成或製造方法。作為其具體調整方法，可列舉：降低聚乳酸系

樹脂(A)之光學異構體之比率、提高(甲基)丙烯酸系樹脂(B)之含量、減少可塑劑之添加量、提高延伸溫度、提高熱處理溫度等方法。又，為了減小於 70℃ 下之儲存彈性模數(E')，可列舉：提高聚乳酸系樹脂(A)之光學異構體比率、降低(甲基)丙烯酸系樹脂(B)之含量、增加可塑劑之添加量、降低延伸溫度、降低熱處理溫度等方法。

(延伸彈性率)

第 2 薄膜於與薄膜主收縮方向成直交方向之延伸彈性率之下限值，較佳為 1.2 GPa 以上，更佳 1.4 GPa 以上，再更佳的是 1.6 GPa 以上。通常所使用之熱收縮性薄膜之延伸彈性率之上限值為 3.0 GPa 左右，較佳 2.9 GPa 左右，更佳 2.8 GPa 左右。若上述延伸彈性率為 1.2 GPa 以上，則可提高作為薄膜整體之韌性(常溫下之剛性)。藉此，特別是於使薄膜厚度變薄之情形時，於以標籤機等將製袋薄膜覆蓋於寶特瓶等容器上時，將可抑制覆蓋偏斜、因薄膜彎曲等而導致產率易於降低等問題。上述延伸彈性率，可依據 JIS K7127，於 23℃ 之條件下進行測定。

於第 2 薄膜中，為了將延伸彈性率設為上述範圍內，較佳為以本發明所揭示之方式來調整樹脂組成或製造方法。作為其具體調整方法，為了提高延伸彈性率，例如可列舉：提高(甲基)丙烯酸系樹脂(B)之含量、降低橡膠狀成分(C)之含量等方法。

(透明性)

第 2 薄膜之透明性，例如於依據 JIS K7105 來測定厚度

50 μm 薄膜之情形時，薄膜之濁度較佳為 10% 以下，更佳 7% 以下，再更佳 5% 以下。若濁度為 10% 以下，則可獲得薄膜之透明性，而可發揮出顯示效果。

於第 2 薄膜中，為了將濁度設為上述範圍內，較佳為以本發明所揭示之方式來調整樹脂組成或製造方法。作為其具體調整方法，可列舉：相對於聚乳酸系樹脂(A)而降低(甲基)丙烯酸系樹脂(B)及橡膠狀成分(C)之含量、使各原料之折射率相接近、藉由提高各自原料之相溶性或提高混練效率而減小分散粒子直徑、降低延伸倍率、略微提高延伸溫度等方法。

(拉伸斷裂伸長率)

根據拉伸斷裂伸長率來評價第 2 薄膜之耐衝擊性，於 23°C 環境下之延伸試驗中，特別是於熱收縮標籤用途時薄膜之回縮(流動)方向(MD，即與主收縮方向成直交方向)上之延伸率為 100% 以上，較佳 150% 以上，更佳 200% 以上。若於 23°C 環境下之拉伸斷裂伸長率為 100% 以上，則於印刷/包裝等製程時不易產生薄膜斷裂等問題，故為較佳。又，即使於伴隨印刷/包裝等步驟之加速而對薄膜所施加之張力增加時，若拉伸斷裂伸長率為 100% 以上，則難以斷裂，故為較佳。又，較佳之拉伸斷裂伸長率之上限值，並無特別限定，但為了以充分之速度製造薄膜，最好為 500% 左右。

於第 2 薄膜中，為了將於 23°C 環境下之拉伸試驗中之伸長率設為上述範圍內，較佳為以本發明所揭示之方式來

構成樹脂組成或製造方法。作為其具體調整方法，例如可列舉：降低構成薄膜之(甲基)丙烯酸系樹脂(B)之含量、提高橡膠狀成分(C)之含量、於回縮(流動)方向上進行1.01倍以上之延伸等方法。第2薄膜之拉伸斷裂伸長率，可依據JIS K7127，於200 mm/分之延伸速度下進行測定。

<第3之熱收縮性薄膜>

本發明之第3熱收縮性薄膜(以下亦稱為「第3薄膜」)，係由含有聚乳酸系樹脂(A)及聚矽氧-丙烯酸複合橡膠(D)作為主要成分之混合樹脂所構成之薄膜。

(聚矽氧-丙烯酸複合橡膠(D)之調配量)

於第3薄膜中，作為聚矽氧-丙烯酸複合橡膠(D)之調配量，以聚乳酸系樹脂(A)與聚矽氧-丙烯酸複合橡膠(D)之質量比(聚乳酸系樹脂(A)/聚矽氧-丙烯酸酯複合橡膠(D))計，較佳為95/5~50/50，更佳90/10~60/40，再更佳85/15~70/30。可藉由於相關之範圍內調配聚矽氧-丙烯酸複合橡膠，而在幾乎不損害聚乳酸系樹脂之透明性之情形下提高其耐衝擊性。

((甲基)丙烯酸系樹脂(B)之添加量)

又，可於第3薄膜中添加上述(甲基)丙烯酸系樹脂(B)。該(甲基)丙烯酸系樹脂(B)之含量，係相對於混合樹脂之總量，為5質量%以上，較佳10質量%以上，更佳15質量%以上，且為30質量%以下，較佳25質量%以下，更佳20質量%以下。若(甲基)丙烯酸系樹脂之含量為5質量%以上，則可使玻璃轉移溫度向高溫側移動，可使收縮開

始溫度接近於收縮溫度範圍，故獲得較平緩之收縮曲線，其結果為可改善收縮完成性。另一方面，若上述含量為30質量%以下，則可抑制薄膜耐衝擊性之顯著降低，故為較佳。

((C)成分)

再者，於不明顯損害本發明效果之範圍內，可使第3薄膜之上述混合樹脂中含有(C)成分。

(軟質性樹脂之添加)

進而，於不明顯損害本發明效果之範圍內，以提高耐衝擊性、透明性、成形加工性及熱收縮性之薄膜諸多特性為目的，可於第3薄膜之上述混合樹脂中添加除了聚矽氧-丙烯酸酯複合橡膠以外之軟質性樹脂。

作為上述軟質性樹脂，可列舉：除了聚乳酸系樹脂以外之脂肪族聚酯系樹脂、芳香族脂肪族聚酯系樹脂、二醇與二羧酸與乳酸系樹脂之共聚物、芯-殼構造型橡膠、及乙烯-醋酸乙烯酯共聚物(EVA)、乙烯-丙烯酸共聚物(EAA)、乙烯-丙烯酸乙酯共聚物(EEA)、乙烯-(甲基)丙烯酸共聚物(EMA)、乙烯-甲基(甲基)丙烯酸共聚物(EMMA)等。

上述軟質性樹脂中，以除了聚乳酸系樹脂外之脂肪族聚酯系樹脂為特佳。所謂該除了聚乳酸系樹脂以外之脂肪族聚酯系樹脂，係指以脂肪族二羧酸或其衍生物及脂肪族多元醇為主要成分之脂肪族聚酯。作為構成脂肪族聚酯系樹脂之脂肪族二羧酸殘基，可列舉自丁二酸、己二酸、辛二酸、癸二酸、十二烷二酸等衍生出之殘基。又，作為脂肪

族多元醇殘基，可列舉自乙二醇、1,4-丁二醇、1,4-環己烷二甲醇等衍生出之脂肪族二醇殘基。

於第 3 薄膜中所適合使用之脂肪族二羧酸殘基為丁二酸殘基或己二酸殘基，而脂肪族多元醇殘基為 1,4-丁二醇殘基。

進而，於第 3 薄膜中所適合使用之脂肪族二羧酸，其熔點較佳為 100°C 以上、170°C 以下。於藉由將熔點調整於其範圍內而進行通常收縮之 60°C ~ 100°C 之範圍內，其脂肪族聚酯亦可保持結晶狀態，其結果為可藉由在收縮時發揮如柱樣之作用，而可獲得更良好之收縮完成性。

除了上述聚乳酸系樹脂以外之脂肪族聚酯系樹脂之含量為 5 質量%以上，較佳 10 質量%以上，更佳 15 質量%以上，且為 30 質量%以下，較佳 25 質量%以下，更佳 20 質量%以下。若除了上述聚乳酸系樹脂以外的脂肪族聚酯系樹脂之含量為 5 質量%以上，則可表現出抑制與延伸方向成垂直方向上的收縮之效果，且改善收縮完成性，又，若為 30 質量%以下，則可抑制透明性之低下。

(製造方法)

第 3 薄膜係可使用上述混合樹脂，依公知的方法而製造。作為薄膜之形態，可為平面狀、管狀之任一者，但就生產性(可於原始薄膜寬度方向上獲得數個製品)或可於內面進行印刷之方面而言，以平面狀為佳。

作為平面狀薄膜之製造方法，例如可列舉：使用複數個擠出機使樹脂熔融，自 T 模具進行共擠出，且以冷硬軋輥

將其冷卻固化，於縱方向上進行輥延伸，於橫方向上進行拉幅延伸，使其退火並冷卻，且於實施印刷之情形時對該面進行電暈放電處理，之後藉由捲取機捲取而獲得薄膜之方法。又，亦可使用將藉由管式法所製造之薄膜切開成為平面狀之方法。

上述延伸中之延伸倍率，於用於外包裝用等在二方向上收縮之用途時，縱方向延伸倍率為 2 倍以上、10 倍以下，橫方向延伸率為 2 倍以上、10 倍以下，較佳縱方向延伸倍率為 3 倍以上、6 倍以下，橫方向延伸倍率為 3 倍以上、6 倍以下。另一方面，於用於熱收縮性標籤用等主要在一方向上收縮之用途時，於相當於主收縮方向上最好選定為 2 倍以上、10 倍以下，較佳 3 倍以上、7 倍以下；與其成直交方向上為 1 倍以上、2 倍以下（所謂 1 倍係指未延伸之情形），較佳 1.01 倍以上、1.5 倍以下之實際上在單軸延伸範疇內之倍率比。以上述範圍內之延伸倍率進行延伸之二軸延伸薄膜，與主收縮方向成直交方向上之熱收縮率並不變得過大，例如於使用作為收縮標籤之情形時，可抑制薄膜於貼附於容器上時於容器高度方向上亦進行熱收縮、亦即可抑制縱方向拉緊現象，故為較佳。

延伸溫度須根據所使用樹脂之玻璃轉移溫度或熱收縮性薄膜所要求之特性而改變，可將延伸溫度控制於約 60℃ 以上，較佳 70℃ 以上，上限為 100℃ 以下，較佳 90℃ 以下之範圍內。

其次，延伸薄膜係根據需要，以降低自然收縮率或改良

熱收縮特性之等為目的，於約 50℃ 以上、100℃ 以下之溫度下進行熱處理或鬆弛處理，之後於分子配向尚未緩和之時間內迅速冷卻，而形成熱收縮性薄膜。

又，第 3 薄膜可根據需要對其實施電暈處理、印刷、塗佈、蒸鍍等表面處理或表面加工，進而實施使用各種溶劑或加熱密封之製袋加工或打孔加工等。

(層構成)

第 3 薄膜之層構成可為單層，又，亦可以為了對薄膜表面賦予光滑性、耐熱性、耐溶劑性、易附著性等表面機能特性為目的而製成積層構成。亦即，可為具有至少 1 層混合樹脂層之積層體。例如，於由該發明之混合樹脂所構成之層 (I) 上積層樹脂組成或添加劑不同之層 (II) 或層 (III) 之情形時，可列舉：(I)/(II)、(II)/(I)/(II)、(II)/(I)/(III)、(II)/(I)/(III)/(II) 等層結構例。又，可根據用途、目的，適時調整各層之積層比。

於第 3 薄膜中，存在有合適的層結構係層 (II) 以聚乳酸系樹脂為主要成分之層的情形。特佳為構成 (II) 層之聚乳酸系樹脂之 D/L 比與構成層 (I) 之 D/L 比不同。(I) 層與 (II) 層中，可藉由以改變 D/L 比而使結晶性不同之方式進行調整，而實現更為良好之收縮完成性。

作為形成上述積層體之方法，可列舉：共擠出法、於形成各層薄膜後相互重疊而進行熱熔著之方法、以接著劑等進行接合之方法等。

第 3 薄膜之總厚度並無特別限定，可為單層亦可為積層

者，就透明性、收縮加工性、原料成本等觀點而言，以較薄者為佳。具體而言，延伸後之薄膜總厚度以 $80\ \mu\text{m}$ 以下為宜，較佳 $70\ \mu\text{m}$ 以下，更佳 $50\ \mu\text{m}$ 以下。又，薄膜總厚度之下限並無特別限定，若考慮薄膜之操作性，則以 $20\ \mu\text{m}$ 以上為佳。

(收縮率)

第 3 薄膜，重要的是，如上所述於 80°C 溫水中浸漬 10 秒時之主收縮方向之熱收縮率為 20% 以上。更佳的熱收縮率為 30% 以上。

此可作為判斷於寶特瓶收縮標籤用途等之於較短時間(約數秒至數十秒)內對收縮加工步驟的適應性之指標。目前，作為寶特瓶之附著標籤用途之於工業上使用最多的收縮加工機，係使用水蒸汽作為進行收縮加工之加熱媒介之所謂蒸汽收縮機。進而，就對被覆對象之熱影響等方面而言，須將熱收縮性薄膜於盡可能低的溫度下進行充分之熱收縮。然而，於溫度依存性較高、隨溫度變化而收縮率極端不同之薄膜的情形下，由於對應於蒸汽收縮機內之溫度不均而易產生收縮運動不同之部位，故有收縮不均、褶皺、麻點等產生而收縮完成之外觀變差之傾向。就亦包含該等工業生產性之觀點而言，若於 80°C 溫水中浸漬 10 秒時之薄膜主收縮方向之熱收縮率為 20% 以上，則可於收縮加工時間內充分地緊密接著於被覆對象上，且可獲得不產生不均、褶皺、麻點之良好收縮完成外觀，故為較佳。據此，第 3 薄膜較佳係於 80°C 之熱收縮率為 20% 以上、70%

以下。

又，於將第 3 薄膜之薄膜使用作為熱收縮性標籤之情形時，與薄膜主收縮方向成直交方向之熱收縮率，於 80℃ 溫水中浸漬 10 秒時，較佳為 10% 以下，更佳 5% 以下，再更佳 3% 以下。若係與薄膜主收縮方向成直交方向之熱收縮率為 10% 以下之薄膜，則難以產生收縮後與主收縮方向成直交方向之尺寸本身變短、或者收縮後產生印刷花紋或文字歪斜等、或者於方形瓶之情形下縱方向拉伸等困擾，故為較佳。

再者，上述熱收縮之上限雖未有記載，但因為不產生因熱收縮而導致較延伸前之薄膜長度變短之情形，故熱收縮之上限係延伸前之薄膜長度之收縮率。

(透明性)

第 3 薄膜之透明性，於依據 JIS K7105 測定厚度 50 μm 薄膜之情形時，薄膜之濁度較佳為 10% 以下，更佳 7% 以下，再更佳 5% 以下。若濁度為 10 以下%，則可獲得薄膜之透明性，從而發揮出顯示效果。

(拉伸斷裂伸長率)

根據拉伸斷裂伸長率來評價第 3 薄膜之耐衝擊性。該拉伸斷裂伸長率於環境氣體溫度為 0℃、拉伸速度為 100 mm/分之拉伸試驗中，特別是於標籤用途時之薄膜回縮(流動)方向(MD)、亦即與主收縮方向成直交方向上之伸長率為 100% 以上，較佳 150 以上%，更佳 200% 以上。若於環境氣體溫度為 0℃、拉伸速度為 100 mm/分下之拉伸斷裂伸長

率為 100%以上，則不易於印刷/包裝等步驟時發生薄膜斷裂等問題，故為較佳。又，即使於伴隨印刷/包裝等步驟之加速而增加對薄膜所施加張力時，若拉伸斷裂伸長率為 150%以上，則不易斷裂，故為較佳。對於上限無特別限定，但於考慮到目前製程速度之情形時，一般認為 500%左右即為充分，若將其過度延伸，則反而有薄膜剛性下降之傾向。

<第 4 熱收縮性薄膜>

本發明之第 4 熱收縮性薄膜(以下亦稱「第 4 薄膜」)，係具有由含有聚乳酸系樹脂(A)、(甲基)丙烯酸系樹脂(B)、及橡膠狀成分(C)之混合樹脂所構成之(I)層，以及以聚乳酸系樹脂(A)為主要成分之(II)層之至少 2 層，且至少於一方向上被延伸，具有特定收縮率之薄膜。

((甲基)丙烯酸系樹脂(B)之添加量)

於第 4 薄膜中之(甲基)丙烯酸系樹脂(B)之添加量，係相對於構成(I)層之混合樹脂之總量，較佳為 5 質量%以上，更佳 10 質量%以上，再更佳 15 質量%以上。又，其添加量，較佳為 30 質量%以下，更佳 25 質量%以下，再更佳 20 質量%以下。若(甲基)丙烯酸系樹脂(B)之含量為 5 質量%以上，則可充分獲得提高薄膜之收縮性、收縮完成性、透明性之效果。另一方面，若為 30 質量%以下，則薄膜之耐衝擊性並不顯著降低，可維持低溫下之延伸性及收縮特性，可於使用溫度範圍(70~90℃左右)內充分獲得熱收縮率，故為較佳。

(橡膠狀成分(C)之添加量)

第 4 薄膜中之橡膠狀成分(C)之添加量，係相對於構成上述(I)層之混合樹脂之總量，為 5 質量%以上，較佳 10 質量%以上，更佳 15 質量%以上，且為 50 質量%以下，較佳 40 質量%以下，更佳 30 質量%。若為 5 質量%以上，則可發揮改進耐衝擊性之效果，若為於 50 質量%以下，則可在不損害薄膜之剛性、透明性之情形下使用作為熱收縮標籤。

(其他添加成分)

進而，根據需要，亦可添加上述其他之添加成分。具體而言，可將上述其他熱可塑性樹脂混合入構成上述(I)層之混合樹脂中。又，在不損害發明效果之範圍內，亦可將除了上述其他熱可塑性樹脂等以外之其他樹脂混合入構成上述(II)層之樹脂中。

進而，在不顯著損害第 4 薄膜之效果之範圍內，以提高耐衝擊性、透明性、成形加工性及熱收縮性之薄膜諸特性為目的下，亦可於上述(I)層或(II)層中添加上述各種可塑劑。

於添加上述可塑劑之情形時，特佳為僅添加至(I)層中。亦可於(II)層中添加可塑劑，但此情形下，因擔心經過一段時間後可塑劑之析出，故難以添加可表現效果之充分量。所謂經過一段時間後因可塑劑析出所造成擔心之特性，具體可列舉如薄膜之黏連或滑動性之改變、外觀不良等。

第 4 薄膜中，除上述成分外，可在不損害第 4 薄膜之效果之範圍內，適當添加上述其他各種添加劑。

(積層構造)

若第 4 薄膜之構成如上述所述般具有由含有聚乳酸系樹脂(A)、(甲基)丙烯酸系樹脂(B)及橡膠狀成分(C)之混合樹脂所構成(I)層以及以上述(A)層為主要成分之(II)層之至少 2 層，則層結構並無特別限定。除了(I)層以外，藉由與以聚乳酸系樹脂為主要成分之(II)層之積層，則可容易地調整熱收縮性薄膜之特性，特別是收縮性。

對於第 4 薄膜，為了提高其收縮性，可藉由積層具有不同 D 體含有率之(I)層及(II)層，而進一步提高收縮性及耐斷裂性。

作為具體之 D/L 比，於上述關係下，構成(I)層之乳酸系樹脂之 D/L 比較佳為 5/95~15/85、或 85/15~95/5，更佳 7/93~13/87、或 87/13~93/7。又，構成(II)層之乳酸系樹脂之 D/L 比較佳為 5/95~10/90、或 90/10~95/5，更佳 6/94~9/91、或 91/9~94/6。如上所述，可藉由調整(I)層與(II)層之 D/L 比，可將結晶化度抑制於適度範圍內，而可抑制伴隨結晶化的收縮不均等不良情況，同時實現更為良好之收縮完成性。

再者，所謂「具有(I)層與(II)層之至少 2 層」，不僅指鄰接於(I)層而將(II)層積層於單面或兩面之形態，還包含以於(I)層與(II)層之間賦予接著性之改良或者障壁性、隱藏性、絕熱性等為目的之下，而具有第 3 層之情

形。較佳可列舉：具有(I)層作為中間層、具有(II)層作為表面層之2種3層之層結構((II)層/(I)層/(II)層)；或者於中間層與表面層之間具有接著層之3種5層之層結構((II)層/接著層/(I)層/接著層/(II)層)等之層結構。

第4薄膜中，最適宜之積層結構係「(II)層/(I)層/(II)層」之2種3層結構。藉由將以聚乳酸系樹脂(A)為主要成分之(II)層作為表面層，將使表面調整更易於進行。
(厚度)

於第4薄膜中，各層之積層比並無特別限定，但相對於整體厚度，(I)層之比例較佳為50%以上、95%以下，更佳60%以上90%以下。若(I)層於上述範圍內，則薄膜之耐斷裂性、收縮完成性變良好。

第4薄膜之總厚度並無特別限定，就透明性、收縮加工性、原料成本等觀點而言，以較薄者為佳。具體而言，延伸後之薄膜總厚度為80 μm 以下，較佳70 μm 以下，更佳50 μm 以下。又，薄膜總厚度之下限並無特別限定，考慮到薄膜之操作性，較佳為20 μm 以上。

(製造方法)

第4薄膜可依公知的方法而製造。薄膜之形態可為平面狀、管狀之任一者，但就生產性(可於原始薄膜寬度方向上獲得數個製品)或可於內面進行印刷之方面而言，較佳為平面狀。作為平面狀薄膜之製造方法，例如可例示：使用複數個擠出機使樹脂熔融，自T模具進行共擠出，以冷硬軋輥將其冷卻固化，於縱方向上進行輥延伸，於橫方向

上進行拉幅延伸，使其退火並冷卻，（於實施印刷之情形時係對該面進行電暈放電處理），之後藉由捲取機捲取而獲得薄膜之方法。又，亦可採用將藉由管式法所製造之薄膜切開形成平面狀之方法。

延伸倍率於用於外包裝用等於二方向上收縮之用途時，縱方向之延伸倍率為 2 倍以上、10 倍以下，橫方向之延伸倍率為 2 倍以上、10 倍以下，較佳縱方向為 3 倍以上、6 倍以下，橫方向為 3 倍以上、6 倍以下。另一方面，於用於熱收縮性標籤用等主要於一方向上收縮之用途時，於相當於主收縮方向上最好選定為 2 倍以上、10 倍以下，較佳 4 倍以上、8 倍以下，與其成直交之方向上為 1 倍以上、2 倍以下、較佳 1.01 倍以上、1.5 倍以下之實際上屬於單軸延伸之範疇內之倍率比。再者，所謂 1 倍，係指未延伸之情形。

以上述範圍內之延伸倍率進行延伸之二軸延伸薄膜，於與主收縮方向成直交方向之熱收縮率並不變得過大，例如於作為熱收縮標籤而使用之情形時，可抑制於貼附著於容器上時薄膜沿容器高度方向上亦進行熱收縮，亦即縱方向拉緊現象，故為較佳。

延伸溫度須根據所使用樹脂之玻璃轉移溫度或熱收縮性薄膜所要求之特性而改變，控制於約 60°C 以上，較佳 70°C 以上，上限為 100°C 以下，較佳 90°C 以下之範圍內。又，延伸倍率可根據所使用樹脂之特性、延伸手段、延伸溫度、目標製品之形態等，在主收縮方向上為 1.5 倍以

上、10 倍以下，較佳 3 倍以上、7 倍以下，更佳 3 倍以上、5 倍以下之範圍內，且於一軸或二軸方向上適當地決定。又，於橫方向上進行單軸延伸之情形時，以改良薄膜之機械物性等為目的之下，亦可有效賦予於縱方向上為 1.05 倍以上、1.8 倍以下之弱延伸。繼而，經延伸之薄膜，根據需要，以降低自然收縮率或改良熱收縮特性等為目的，於 50℃ 以上、100℃ 以下之溫度下進行熱處理或鬆弛處理後，於分子配向尚未緩和之時間內迅速冷卻而形成熱收縮性薄膜。

(加工)

又，第 4 薄膜，可根據需要實施電暈處理、印刷、塗佈、蒸鍍等表面處理或表面加工，進而，可實施使用各種溶劑或加熱密封之製袋加工或打孔加工等。

第 4 薄膜，可根據被包裝物而加工成平面狀至圓筒狀等而供於包裝。於須在寶特瓶等圓筒狀容器上進行印刷之情形時，可首先於捲取於輥上之寬幅平面薄膜之一面上印刷所需要之圖像，繼而將其切成所需之寬度，同時以印刷面成為內側之方式將其折疊後進行中封而製成圓筒狀。於此情形下，密封部之形狀係所謂信封貼。

作為該中封之方法，可使用以下方法：使用有機溶劑之接著方法、使用加熱密封之方法、使用接著劑之方法、使用脈衝密封機之接著方法等。其中就生產性、外表美觀之觀點而言，適合採用使用有機溶劑之接著方法。

(收縮率)

第 4 薄膜係如上所述，於 80℃ 溫水中浸漬 10 秒時之主收縮方向之熱收縮率為 20% 以上。更佳的熱收縮率為 30% 以上。此可作為判斷寶特瓶之收縮標籤用途之對較短時間（約數秒至數十秒）內的收縮加工步驟之適應性的指標。

目前，作為於在寶特瓶上附著標籤之工業上使用最多之收縮加工機，係使用水蒸汽作為進行收縮加工之加熱媒介之所謂蒸汽收縮機。進而，對被覆對象之熱影響等方面而言，熱收縮性薄膜須在盡可能低的溫度下進行充分之熱收縮。然而，於溫度依存性較高、隨溫度變化收縮率極端不同之薄膜之情形時，因對應於蒸汽收縮機內之溫度不均易產生收縮運動不同之部位，故有產生收縮不均、褶皺、麻點等而收縮完成外觀變差之傾向。就亦包含該等工業生產性之觀點而言，若於 80℃ 溫水中浸漬 10 秒時之薄膜主收縮方向之熱收縮率為 20% 以上，則可於收縮加工時間內充分緊密接著於被覆對象上，且不產生不均、褶皺、麻點而獲得良好收縮完成外觀，故為較佳。因此，較佳係第 4 薄膜於 80℃ 下之熱收縮率為 20% 以上、70% 以下。

再者，上述熱收縮之上限並未有記載，由於並不因熱收縮而導致較延伸前之薄膜長度變短，故熱收縮之上限係延伸前之薄膜長度之收縮率。

另一方面，藉由將與薄膜主收縮方向成垂直方向之收縮率抑制為較低，可獲得更為優良之收縮完成性。於將第 4 薄膜使用作為熱收縮性標籤之情形時，與薄膜主收縮方向成直交方向之熱收縮率較佳為於 80℃ 溫水中浸漬 10 秒後

為 5%以下，更佳 4%以下，再更佳 3%以下。若係與薄膜主收縮方向成直交方向之熱收縮率為 5%以下之薄膜，則收縮後與薄膜主收縮方向成直交方向之尺寸本身變短，不易產生收縮後易產生印刷花紋或文字之偏斜等、或者於方形瓶之情形時之縱方向拉伸等困擾，故為較佳。再者，於此情形時之熱收縮率之下限為 0%。

(透明性)

第 4 薄膜之透明性，例如於依據 JIS K7105 測定厚度 50 μm 薄膜之情形時，薄膜之濁度較佳為 10 以下%，更佳 7 以下%，再更佳 5%以下。若濁度為 10%以下，則可獲得薄膜之透明性，從而發揮出顯示效果。

(拉伸斷裂伸長率)

第 4 薄膜之耐衝擊性係根據拉伸斷裂伸長率進行評價，於在 0°C 環境下進行的拉伸試驗中，特別是於標籤用途時，薄膜之回縮(流動)方向(MD)上之伸長率為 100%以上，較佳 150%以上，更佳 200%以上。若於 0°C 環境下之拉伸斷裂伸長率為 100%以上，則於印刷/包裝等製程時，難以發生薄膜斷裂等問題，故為較佳。又，即使於伴隨印刷/包裝等製程之加速而增加對薄膜所施加張力時，若拉伸斷裂伸長率為 150%以上，則不易斷裂，故為較佳。

對於上限並無特別限定，但於考慮到目前之製程速度之情形時，一般認為以 500%左右即為充分，若欲將其過度延伸，則反而有薄膜剛性(拉伸彈性率)下降之傾向。

[用途]

〈成形品、熱收縮性標籤以及容器〉

上述第 1 至第 4 熱收縮性薄膜，可根據被包裝物而加工成平面狀至圓筒狀等而供於包裝。於須在寶特瓶等圓筒狀容器中進行印刷之情形時，可首先於捲取於輥上之寬幅平面之薄膜的一面上印刷所需要之圖像，繼而將其切成所需之寬度，同時以印刷面為內側之方式將其折疊後進行中封（密封部之形狀為所謂信封貼）而製成圓筒狀。作為中封方法，一般採用以下方法：使用有機溶劑之接著方法、使用加熱密封之方法、使用接著劑之方法、使用脈衝密封機之方法。其中就生產性、外表美觀之觀點而言，適合採用使用有機溶劑之接著方法。

上述第 1 至第 4 熱收縮性薄膜，係薄膜之收縮性、收縮完成性、透明性等優異，故其用途並無特別限定，根據需要，藉由將印刷層、蒸鍍層及其他機能層進行積層，可作為瓶（吹塑瓶）、盤、便當盒、配菜容器、乳製品容器等各種成形品而使用。特別是將上述第 1 至第 4 熱收縮性薄膜作為食品容器（例如，清涼飲料水用或食品用之 PET 瓶、玻璃瓶，較佳為 PET 瓶）之熱收縮性標籤使用之情形時，即使係複雜形狀（例如：中心凹陷之圓柱、具有稜角之四角柱、五角柱、六角柱等）亦可緊密接著於該形狀上，可獲得無褶皺或麻點等附加了美觀標籤之容器。該成形品或經附加該標籤之容器，可藉由採用通常之成形法而製造。又，亦可藉由將上述成形品與由其他材料所構成之成形品加以組合，而作為容器使用。

上述第 1 至第 4 熱收縮性薄膜由於具有優異之低溫收縮性、收縮完成性，故除了如於高溫下加熱則可產生變形般之塑膠成形品之熱收縮性標籤材料之外，還可適於利用作為使用了熱膨脹率或吸水性等與上述第 1 至第 4 熱收縮性薄膜極為不同之材料、例如自金屬、瓷器、玻璃、紙、聚乙烯、聚丙烯、聚丁烯等聚烯烴系樹脂、聚甲基丙烯酸酯系樹脂、聚碳酸酯系樹脂、聚對苯二甲酸乙二酯、聚對苯二甲酸丁二酯等聚酯系樹脂、聚醯胺系樹脂中選擇之至少一種作為其構成材料的包裝體(容器)之熱收縮性標籤材料。

作為上述第 1 至第 4 熱收縮性薄膜中可使用之構成塑膠包裝體之材料，除上述樹脂外，還可列舉：聚苯乙烯、橡膠改質耐衝擊性聚苯乙烯(HIPS)、苯乙烯-丙烯酸丁酯共聚物、苯乙烯-丙烯腈共聚物、苯乙烯-順丁烯二酸酐共聚物、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(ABS)、(甲基)丙烯酸-丁二烯-苯乙烯共聚物(MBS)、聚氯乙烯系樹脂、苯酚樹脂、尿素樹脂、三聚氰胺樹脂、環氧樹脂、不飽和聚酯樹脂、聚矽氧樹脂等。該等塑膠包裝體，既可為 2 種以上樹脂類之混合物，亦可為積層體。

(實施例)

以下，採用實施例針對本發明加以說明。

再者，實施例中所表示之測定值及評價，係以如下之方式進行。於實施例中，將積層薄膜之回縮(流動)方向，記作「縱」方向(或 MD)，將其直交方向記作「橫」方向(或

TD)。

[評價]

(1)熱收縮率

以縱方向為 100 mm、橫方向為 100 mm 之尺寸切取薄膜，於 60℃ 或 80℃ 溫水浴下浸漬 10 秒，測定收縮量。熱收縮率係縱方向或橫方向中之收縮量較大者相對於收縮前原尺寸之收縮量比率，以 % 值表示。

(2) $\Delta H_m - \Delta H_c$

使用 Perkin-Elmer 公司製造之示差掃描熱量儀 DSC-7，依據 JIS K7121，將 10 mg 試料以 10℃/分之加熱速度自 -40℃ 升溫至 250℃。根據所得熱量圖(thermo graph)，求出熔化全部結晶所需熱量 ΔH_m 、及伴隨升溫測定中之結晶化而產生之熱量 ΔH_c 。

◎： $\Delta H_m - \Delta H_c$ 為 15 J/g 以下

○： $\Delta H_m - \Delta H_c$ 為超過 15 J/g、25 J/g 以下

×： $\Delta H_m - \Delta H_c$ 為超過 25 J/g

(3)動態黏彈性測定

以縱方向為 60 mm、橫方向為 4 mm 之大小切取測定對象之薄膜，使用黏彈性分光計(IT 計測(股)製造，DVA-200)，於 10 Hz 振動頻率、0.1%偏斜、1℃/分之升溫速度、2.5 cm 夾盤間距、0 至 150℃ 測定溫度範圍之條件下，針對縱方向進行測定，再測定於 70℃ 下之儲存彈性模數。

(4)濁度值

依據 JIS K7105，測定 50 μ m 薄膜厚度下之薄膜濁度

值。

(5) 拉伸斷裂伸長率

依據 JIS K7127，於 23°C 溫度、下述試驗速度之條件下，針對與薄膜主收縮方向成直交之方向（縱方向）進行測定。

- 第 1 薄膜、第 3 薄膜、第 4 薄膜…試驗速度：100 mm/分

- 第 2 薄膜…試驗速度：200 mm/分

再者，於第 3 薄膜及第 4 薄膜中，將所得薄膜以與薄膜主收縮方向成直交方向（縱方向）上為 110 mm、於主收縮方向上為 15 mm 之尺寸切出後使用，於 0°C 環境溫度下進行測定，且求出十次測定值之平均值。

(6) 拉伸彈性率

依據 JIS K7127，於 23°C 溫度條件下，針對與薄膜主收縮方向成直交方向（縱方向）進行測定。

(7) 收縮完成性

<<對於第 1 薄膜>>

以縱方向為 100 mm、橫方向為 298 mm 之尺寸切取印刷有 10 mm 間距之格子網之薄膜，將橫方向兩端重疊 10 mm 後，以四氫呋喃（THF）溶劑進行接著，製作圓筒狀薄膜。將該圓筒狀薄膜附著於 1.5 L 容量之圓筒型寶特瓶上，使其於蒸汽加熱方式之長度為 3.2 m（3 區）之收縮通道中不旋轉，而於約 4 秒內通過。各區之通道內之環境溫度，係以蒸汽閥調整蒸汽量而將溫度設於 70~85°C 範圍內。覆蓋薄膜後，依據下述標準進行評價。

◎：收縮充分，幾乎不產生褶皺、麻點、格子網之歪斜。

○：收縮充分，產生極少之褶皺、麻點、格子網之歪斜。

×：收縮不充分，或者顯著產生褶皺、麻點、格子網之歪斜。

<<對於第 2 薄膜>>

以縱方向(MD)170 mm×橫方向(TD)114 mm之尺寸切取印刷有 10 mm 間距之格子網之薄膜，將橫方向(TD)兩端重疊 10 mm 且以四氫呋喃(THF)溶劑進行接著，而製造圓筒狀薄膜。藉由將該圓筒狀薄膜附著於 500 mL 容量之圓筒型寶特瓶上，使其於蒸汽加熱方式之長度 3.2 m(3 區)之收縮通道中不旋轉並於約 4 秒內通過，而被覆於容器上。各區之通道內之環境溫度係以蒸汽閥調整蒸汽量且設於 60～90℃範圍內。此時之環境溫度，示於下述。

被覆條件 1…65℃/80℃/80℃

被覆條件 2…90℃/90℃/60℃

被覆條件 3…75℃/85℃/85℃

覆蓋薄膜後，依據下述標準進行評價。

◎：收縮充分，完全不產生褶皺、麻點、白化、格子網之歪斜。

○：收縮充分，雖產生極少之褶皺、麻點、白化、格子網之歪斜，但不影響實際使用。

△：收縮充分，但產生極少之褶皺、麻點、白化、格子網之歪斜，根據用途而出現問題。

×：收縮不充分，或顯著產生褶皺、麻點、格子網之歪

斜。

<<對於第 3 薄膜>>

以 MD170 mm×TD114 mm 之尺寸切取印刷有 10 mm 間距之格子網之薄膜，將 TD 兩端重疊 10 mm 且以四氫呋喃(THF)溶劑進行接著，製成圓筒狀薄膜。藉由將該圓筒狀薄膜附著於 500 mL 容量之圓筒型寶特瓶上，且使其於蒸汽加熱方式之長度為 3.2 m(3 區)之收縮通道中不旋轉，並於約 4 秒內通過，而覆蓋於容器上。各區之通道內之環境溫度係以蒸汽閥調整蒸汽量而設於 70~90℃ 範圍內。

覆蓋薄膜後，依據下述標準進行評價。

◎：收縮充分，且完全不產生褶皺、麻點、白化、格子網之歪斜。

○：收縮充分，雖產生極少之褶皺、麻點、白化、格子網之歪斜，但不影響實際使用。

△：收縮充分，但產生極少之褶皺、麻點、白化、格子網之歪斜，根據用途有時產生問題。

×：收縮不充分，或者顯著產生褶皺、麻點、格子網之歪斜。

<<對於第 4 薄膜>>

以 MD170 mm×TD114 mm 之尺寸切取印刷有 10 mm 間距之格子網之薄膜，將 TD 兩端重疊 10 mm，且以四氫呋喃(THF)溶劑進行接著，製成圓筒狀薄膜。藉由將該圓筒狀薄膜附著於 500 mL 容量之圓筒型寶特瓶上，使其於蒸汽加熱方式之長度為 3.2 m(3 區)之收縮通道中不旋轉，並於約 4

秒內通過，而覆蓋於容器上。各區之通道內環境溫度係以蒸汽閥調整蒸汽量而設於 70~85℃ 範圍內。

覆蓋薄膜後，依據下述標準進行評價。

◎：收縮充分，完全不產生褶皺、麻點、白化、格子網之歪斜。

○：收縮充分，雖產生極少之褶皺、麻點、白化、格子網之歪斜，但不影響實際使用。

△：收縮充分，但產生極少之褶皺、麻點、白化、格子網之歪斜，根據用途有時產生問題。

×：收縮不充分，或者顯著產生褶皺、麻點、格子網之歪斜。

[原材料]

又，於各實施例、比較例中所使用之原材料，係如下所述。

(聚乳酸系樹脂(A))

聚乳酸系樹脂…Nature Works LLC 公司製造，商品名「Nature Work NW4050」，L 體/D 體量 = 95/5，以下簡稱為「PLA1」。

聚乳酸系樹脂…Nature Works LLC 公司製造，商品名「Nature Work NW4032」，L 體/D 體量 = 99.5/0.5，以下簡稱為「PLA2」。

聚乳酸系樹脂…Nature Works LLC 公司製造，商品名「Nature Work NW4060」，L 體/D 體量 = 88/12，以下簡稱為「PLA3」。

((甲基)丙烯酸系樹脂(B))

聚甲基丙烯酸甲酯樹脂…住友化學(股)製造，商品名「Sumipex LG21」，以下簡稱為「PMMA1」。

聚甲基丙烯酸甲酯樹脂…三菱 Rayon(股)製造，商品名「Acrypet VH01」，以下簡稱為「PMMA2」。

丙烯酸系樹脂…三菱 Rayon(股)製造，商品名：Acrypet VH01(甲基甲基丙烯酸樹脂)，以下簡稱為「VH01」。

(橡膠狀成分(C))

芯-殼構造型丙烯酸-聚矽氧共聚物…三菱 Rayon(股)製造，商品名「Metabren S2001」，以下簡稱為「橡膠 1」。

聚乳酸-脂肪族聚酯系樹脂…大日本油墨化學(股)製造，商品名「Plamate PD150」，以下簡稱為「橡膠 2」。

乙烯-聚乙醇醇系樹脂…三井-杜邦聚合物化學(股)製造，商品名「EVAFLEX EV45LX」，以下簡稱為「橡膠 3」。

脂肪族聚酯系樹脂…Daicel 化學工業(股)製造，商品名「Celgreen PH7」，以下簡稱為「橡膠 4」。

脂肪族聚酯系樹脂…昭和高分子(股)製造，商品名「Bionolle 1010」，以下簡稱為「橡膠 5」。

脂肪族聚酯系樹脂…昭和高分子(股)製造，商品名「Bionolle 3003」，以下簡稱為「橡膠 6」。

脂肪族聚酯樹脂…三菱化學(股)製造，商品名「GS-Pla AZ91T(聚丁二酸丁烯酯)」，以下簡稱為「橡膠 7」。

(聚矽氧-丙烯酸酯複合橡膠(D))

聚矽氧-丙烯酸酯複合橡膠…三菱 Rayon(股)製造，商

品名：Metabren S2001、苾-殼構造丙烯酸-聚矽氧共聚物，以下簡稱為「S2001」。

(添加劑)

聚酯系可塑劑…大日本油墨化學工業(股)製造，商品名「DOZ」，以下簡稱為「可塑劑」。

疏水性二氧化矽粒子…富士 Silysia 化學(股)製造，商品名「Sylophobic 100」，以下簡稱為「二氧化矽粒子」。

[對第 1 薄膜之實施例]

(實施例 1)

如表 1 所示，將 PLA1：50 質量%、PMMA2：25 質量%、橡膠 1：25 質量%之混合樹脂投入三菱重工業(股)製造之二軸擠出機中，於設定溫度 200℃ 下進行熔融混合，藉由 T 金屬環模具擠出，之後以 50℃ 之澆鑄輥取出，使其冷卻固化，獲得寬 300 mm、厚 250 μ m 之未延伸薄片。繼而，藉由三菱重工業(股)製造之薄膜拉幅機，於 90℃ 之預熱溫度、85℃ 之延伸溫度下，於橫方向單軸方向上延伸 5.0 倍，獲得厚度為 50 μ m 之熱收縮性薄膜。

將全部評價項目為(◎)之薄膜評價為(◎)，將含有(○)之薄膜評價為(○)，將有一個為(×)之薄膜評價為(×)。評價結果示於表 1。

(實施例 2)

如表 1 所示，除了將實施例 1 中之橡膠 1 變為橡膠 2，且將組成比變為 PLA1：60 質量%、PMMA1：15 質量%、橡膠 2：25 質量%以外，其他以與實施例 1 同樣之方式獲得

熱收縮性薄膜。評價所得薄膜之結果，示於表 1。

(實施例 3)

如表 1 所示，除了不含有實施例 1 中之橡膠 1，將組成比變為 PLA1：60 質量%、PMMA1：40 質量%以外，其他以與實施例 2 同樣之方式獲得熱收縮性薄膜。評價所得薄膜之結果，示於表 1。

(實施例 4)

如表 1 所示，除了使其含於有實施例 1 中之 PLA2，將組成比變為 PLA1：30 質量%、PLA2：20 質量%、PMMA1：25 質量%、橡膠 1：25 質量%以外，其他以與實施例 1 同樣之方式獲得熱收縮性薄膜。評價所得薄膜之結果，示於表 1。

(實施例 5)

如表 1 所示，除了將在與實施例 4 中有相同組成比之混合樹脂層(表 1 中表示為「中層」)之兩面上，使用 2 種 3 層之分流管，將相對於 PLA1：90 質量%及 PMMA1：10 質量%之混合樹脂 100 質量份、添加 0.3 質量份之二氧化矽粒子的混合樹脂層(於表 1 中表示為「外層」)進行共擠出，而將其厚度比調整為外層：中層：外層 = $30\ \mu\text{m}$ ： $190\ \mu\text{m}$ ： $30\ \mu\text{m}$ 以外，其他以與實施例 3 同樣之方式獲得熱收縮性薄膜。評價所得積層薄膜之結果，示於表 1。

(實施例 6)

如表 1 所示，除了將實施例 1 中之橡膠 1 變為橡膠 3，且將組成比變為 PLA1：45 質量%、PMMA1：25 質量%、橡

膠 3：30 質量%以外，其他以與實施例 1 同樣之方式獲得熱收縮性薄膜。評價所得薄膜之結果，示於表 3。

(比較例 1)

如表 1 所示，除了將於實施例 1 中之組成比變為 PLA1：75 質量%、橡膠 1：25 質量%，進而變為不含有 PMMA1 之外，其他以與實施例 1 同樣之方式獲得熱收縮性薄膜。評價所得薄膜之結果，示於表 1。

(比較例 2)

如表 1 所示，除了將實施例 4 中之組成比變為 PLA1：55 質量%、PLA2：20 質量%、橡膠 1：25 質量%，進而變為不含有 PMMA1 以外，其他以與實施例 4 相同之方式獲得熱收縮性薄膜。評價所得薄膜之結果，示於表 1。

(比較例 3)

如表 1 所示，除了將實施例 1 中之組成比變為 PLA1：35 質量%、PMMA1：40 質量%、橡膠 1：25 質量%之外，其他欲以與實施例 1 相同之方式嘗試獲得熱收縮性薄膜，但薄片在延伸中斷裂。

(比較例 4)

如表 1 所示，除了將實施例 1 中之組成比變為 PLA1：73 質量%、PMMA1：2 質量%、橡膠 1：25 質量%以外，其他以與實施例 1 相同之方式獲得熱收縮性薄膜。評價所得薄膜之結果，示於表 1。

[表 1]

				實施例						比較例			
				1	2	3	4	5	6	1	2	3	4
原 材 料	中 層	(A) 成分	PLA1(質量份)	50	60	60	30	30	45	75	55	35	73
			PLA2(質量份)				20	20			20		
		(B) 成分	PAMM1(質量份)	25	15	40	25	25	25			40	2
		(C) 成分	橡膠 1(質量份)	25			25	25		25	25	25	25
			橡膠 2(質量份)		25								
			橡膠 3(質量份)						30				
	外 層	(A) 成分	PLA1(質量份)					90					
		(B) 成分	PAMM1(質量份)					10					
		二氧化矽粒子(質量份)						0.3					
物 理 性 質 · 評 價	熱收縮率		60℃ (%)	7	1	8	1	0	6	3	4	因 斷 裂	2
			80℃ (%)	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 ×	而 無 法	26 ×
	收縮完成性			◎	◎	○	○	◎	◎	×	×		×
	低溫拉伸斷裂伸長度(%)			188	202	4	222	154	223	432	343	延 伸	386
	綜合評價			◎	◎	○	○	◎	◎	×	×		×

(結果)

根據表 1，具有第 1 薄膜中所規定的聚乳酸系樹脂(A)與(甲基)丙烯酸系樹脂(B)之質量比的實施例 1 至 6 之薄膜，關於收縮完成性方面，均較比較例更為優異。相對於此，於不含有(甲基)丙烯酸系樹脂(B)之情形下(比較例 1、2)，收縮完成性差劣，於含有第 1 薄膜中所規定範圍外之聚乳酸系樹脂(A)或(甲基)丙烯酸系樹脂(B)之情形時，可知(比較例 3、4)之延伸性變差，或者收縮完成性變差。進而，若將含橡膠成分之情形(實施例 1、2、4～



6)與不含橡膠成分之情形(實施例 3)進行比較，則可知含橡膠成分之情形較不含橡膠成分之情形，其低溫拉伸斷裂伸長度(即耐衝擊性)更為良好。

由此可知，第 1 薄膜係熱收縮特性優異之適用於收縮包裝、收縮結束包裝、熱收縮性標籤等用途之熱收縮性薄膜。

[對於第 2 薄膜之實施例]

(實施例 7~10、比較例 5~7)

將作為表 2 中所表示之(I)層用樹脂的(A)成分、(B)成分及(C)成分之混合樹脂投入二軸擠出機(三菱重工業(股)製造)中，於 200℃設定溫度下進行熔融混合，藉由 T 金屬環模具進行擠出，之後以 50℃之澆鑄輥取出，使其冷卻固化，獲得寬 300 mm、厚 250 μm 之未延伸薄片。其次，藉由三菱重工業(股)製造之薄膜拉幅機，於 90℃預熱溫度、75℃延伸溫度下，於橫方向一軸方向上延伸 5.0 倍，而獲得厚度為 50 μm 之熱收縮性薄膜。所得薄膜之物性及評價結果，示於表 2。

又，表 2 中所表示之(II)層用樹脂，係含有聚乳酸系樹脂及二氧化矽粒子者，以於上述(I)層之混合樹脂層之兩面上形成(II)層用樹脂層之方式，使用 2 種 3 層的分流管之共擠出法，而製造形成各自有特定厚度比之未延伸積層薄片。藉由與上述相同之方法，將該未延伸積層薄片製成厚度為 50 μm 之熱收縮性薄膜。

[表 2]

				實施例				比較例		
				7	8	9	10	5	6	7
原 材 料	(Ⅰ) 層	(A)成分	PLA1(質量份)	100	100	100	100	100	100	
			PLA2(質量份)							100
			D/L 比	5/95	5/95	5/95	5/95	5/95	5/95	0.5/99.5
		(B)成分	PAMM2(質量份)	65	35	100	115	15	250	
		(C)成分	橡膠 1(質量份)	55	35	50				
			橡膠 4(質量份)				15			
			橡膠 5(質量份)				20			
			橡膠 6(質量份)					30		
		其他	可塑劑(質量份)	12		8	8	4		
	(Ⅱ) 層	PLA1 (質量份)				100	40			
		D/L 比					5/95			
		PLA3 (質量份)					60			
		D/L 比					12/88			
		二氧化矽粒子(質量份)					0.3			
層 構 成			(Ⅰ)		(Ⅱ)/(Ⅰ)/(Ⅱ)		(Ⅰ)			
	厚度比	(Ⅱ)層			30	30				
		(Ⅰ)層	250	250	190	190	250	250	250	
		(Ⅱ)層			30	30				
物 理 性 質 · 評 價	80℃之收縮率 (%)			50	45	43	45	40	因 斷 裂 而 無 法 延 伸	4
	70℃之儲存彈性模數(E')(MPa)			550	120	800	820	40		1100
	拉伸斷裂伸長度 (%)			262	322	230	300	420		243
	收縮完成性	(被覆條件 1)		○	○	○	○	△		×
		(被覆條件 2)		○	○	◎	◎	○		×
		(被覆條件 3)		○	○	○	◎	△		×
	濁度 (%)			3	3	3	3	3		27
延伸彈性率 (GPa)			2.3	2.3	2.4	2.6	2.3	2.9		

(結果)

根據表 2，具有第 2 薄膜中所規定之組成、熱收縮率及儲存彈性模數(E')之薄膜，其透明性、拉伸斷裂伸長率、透明性及收縮完成性優異。相對於此，於(甲基)丙烯酸系樹脂為較少之情形時(比較例 5)，儲存彈性模數(E')及收縮完成性較差，相反於(甲基)丙烯酸系樹脂為較多之情形時(比較例 6)，薄膜斷裂，因而無法測定機械特性或收縮完成性。進而，於並不含有(甲基)丙烯酸系樹脂之情形

下(比較例 7)，收縮率低，收縮完成性差劣。

由此可知，第 2 薄膜之薄膜，係熱收縮性、透明性、及耐衝擊性等機械特性優異，且收縮完成性優異者。

[對第 3 薄膜之實施例]

(實施例 11~17，比較例 8~10)

將表 3 中所表示之將聚乳酸系樹脂(A)、聚矽氧-丙烯酸酯複合橡膠(D)、或其他樹脂添加物混合所獲得之混合樹脂，投入二軸擠出機(三菱重工業(股)製造)中，於 200℃之設定溫度下進行溶融混合，自 200℃設定溫度之金屬環中模具擠出，之後以 50℃之澆鑄輥抽出，將其冷卻固化，獲得未延伸薄片。

繼而，藉由縱方向輥延伸機，於表 3 之條件下進行縱方向延伸，其後藉由薄膜拉幅機(京都機械(股)製造)，於表 3 之條件下進行橫方向延伸，獲得熱收縮性薄膜。所得薄膜之評價結果，示於表 3。

[表3]

			實施例										比較例			
			11	12	13	14	15	16	17	8	9	10				
原料	第一層	聚乳酸系樹脂 (A)	PLA1(質量份)	75	20	10	20	20	20	30						
			PLA3(質量份)		55	50	30	50	50	30						
			PLA2(質量份)										75	100		
			D/L 比	5/95	10/90	11/89	9/91	10/90	10/90	10/90	8.5/91.5	1.5/98.5	1.5/98.5	5/95		
	第二層	聚矽氧-丙烯酸 複合樹脂(D) (甲基)丙烯酸 系樹脂(B)	S2001(質量份)	25	25	40	30	20	20	30	25					
			VH01(質量份)				20		10	10	10					
			橡膠狀成分(C)					10	10						30	
	第三層	聚乳酸系樹脂	PLA1(質量份)								25					
			PLA3(質量份)									75				
	延伸條件	縱方向延伸	D/L 比	延伸溫度(℃)	60	60	60	66	60	63	63	60	60	60	60	60
倍率(倍)				1.05	1.05	1.05	1.05	1.05	1.05	1.05	1.05	1.05	1.05	1.05	1.05	
預熱溫度(℃)				68	68	68	78	68	72	72	72	68	68	68	68	
延伸溫度(℃)				63	63	63	73	63	69	69	69	63	63	63	63	
橫方向延伸		D/L 比	延伸溫度(℃)	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	
			倍率(倍)	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	
			薄膜厚度(μm)	4	1	2	-2.5	0.5	-2	0	5	4	4	4	4	
評價		熱收縮率(%)	縱方向	34	37	37	41	43	40	40	30	34	34	36	36	
			橫方向	4.6	4.5	4.9	4.5	5.1	5.2	4.4	4.6	4.6	4.6	40~50	40~50	
			拉伸斷裂伸長度(%) (0℃)	352	318	376	247	334	225	287	352	45	45	89	89	
收縮完成性			○	○	○	◎	○	◎	◎	×	△	○	○			

(結果)

根據表 3，包含第 3 薄膜中所規定組成等之薄膜，兼具熱收縮性、拉伸斷裂伸長率、透明性等機械特性及收縮完成性。相對於此，在 D/L 比為於本發明之範圍外之情形下（比較例 8），其收縮完成性差。又，於並不含聚矽氧-丙烯酸複合橡膠之情形時（比較例 9 以及 10），其耐衝擊性較差。

由此可知，第 3 薄膜係熱收縮性、耐衝擊性、透明性等機械特性及收縮完成性優異之熱收縮性薄膜。

[對於第 4 薄膜之實施例]

(實施例 18~21、比較例 11~12、參考例)

將作為表 4 中所表示(I)層用樹脂之聚乳酸系樹脂(A)、(甲基)丙烯酸系樹脂(B)、及橡膠狀成分(C)混合，獲得混合樹脂(於比較例之情形時，係自聚乳酸系樹脂(A)至橡膠狀成分(C)中選出 2 種之混合樹脂)，又，如表 4 所示，獲得以聚乳酸系樹脂(A)為主要成分之樹脂作為(II)層用樹脂，將各自投入各個二軸擠出機(三菱重工業(股)製造)中，使其於設定溫度 200℃ 下進行熔融混合，藉由設定溫度 200℃ 之 2 種 3 層金屬環，以成為「(II)/(I)/(II)」之結構之方式進行擠出，之後藉由 50℃ 之澆鑄軋輥拉出，將其冷卻固化，獲得寬度 300 mm、厚度 200 μ m 之未延伸薄片。

繼而，藉由輥縱方向延伸機，於表 4 之條件下沿縱方向進行延伸，其後藉由薄膜拉幅機(三菱重工業(股)製造)，

於表 4 之條件下沿橫方向進行延伸，獲得熱收縮性薄膜。
所得薄膜之評價結果，示於表 4。

[表 4]

				實 施 例				比 較 例		參 考 例	
				18	19	20	21	11	12		
原 材 料	(Ⅰ) 層	(A) 成分	PLA1(質量份)	10	10	55	10	15	15	40	
			PLA3(質量份)	45	45		45	60	65	15	
			D/L 比	10.7	10.7	5.0	10.7	12.0	12.0	6.9	
		(B) 成分	PAMM2(質量份)	20	20	20	20		20	20	
			(C) 成分	橡膠 1(質量份)	25		25	25	25		
				橡膠 6(質量份)		25					25
	(Ⅱ) 層	(A) 成分	PLA1(質量份)	50	50	50	40	50	50	40	
			PLA3(質量份)	50	50	50	40	50	50	15	
			D/L 比	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5	6.9	
		(B) 成分	PMMA2(質量份)				20			20	
			(C) 成分	橡膠 6(質量份)							25
延 伸 條 件	縱 方 向 延 伸	延 伸 溫 度 (℃)	66	66	66	66	60	66	65		
		倍 率 (倍)	1.05	1.05	1.05	1.05	1.05	1.05	1.05		
	橫 方 向 延 伸	預 熱 溫 度 (℃)	78	78	78	78	68	78	75		
		延 伸 溫 度 (℃)	73	73	73	73	63	73	71		
		倍 率 (倍)	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0		
薄 膜 厚 度 (μ m)			50	50	50	50	50	50	50		
評 價	熱 收 縮 率 (%)	縱 方 向	-2	-3	0	-3	7	-1	-2		
		橫 方 向	40	40	41	39	44	40	42		
	濁 度 值 (%)			3.6	3.9	3.5	3.8	4.2	4.7	11.9	
	拉 伸 斷 裂 伸 長 度 (%) (0℃)			288	257	267	210	295	6	220	
	收 縮 完 成 性			○	○	○	○	×	○	○	

(結果)

由表 4 可知，以第 4 薄膜中所規定的組成所構成之薄膜，其耐衝擊性、透明性及收縮完成性均為良好。相對於此，於其中不含(甲基)丙烯酸系樹脂(B)的薄膜之情形時(比較例 11)，其收縮完成性差，又，於不含橡膠狀成分(C)之情形時(比較例 12)，其耐衝擊性差。進而，根據實施例 18~21 及參考例，藉由調整(I)層與(II)層中所含

聚乳酸系樹脂(A)之 D/L 比，將獲得良好之透明性。

由此可知，第 4 薄膜係熱收縮性薄膜之熱收縮特性、耐衝擊性或透明性等機械特性、以及收縮完成性優異，且適用於收縮包裝、收縮完成包裝或收縮標籤等用途之熱收縮性薄膜。

(產業上之可利用性)

本發明之薄膜係熱收縮特性優異之薄膜，故可用於各種收縮包裝、收縮完成、收縮標籤等各種用途。

再者，本發明係引用於 2005 年 5 月 11 日所申請之日本專利申請 2005-138437、於 2005 年 12 月 12 日所申請之日本專利申請 2005-358106、於 2005 年 12 月 28 日所申請之日本專利申請 2005-378969 及日本專利申請 2005-379196 中之說明書、申請專利範圍、圖示及摘要之各自全部內容，並將其作為本發明說明書之揭示。

十、申請專利範圍：

1. 一種熱收縮性薄膜，其特徵在於，係由以質量比 $(A)/(B) = 95/5 \sim 50/50$ 含有聚乳酸系樹脂(A)及(甲基)丙烯酸系樹脂(B)之混合樹脂所構成，或者具有至少一層該混合樹脂層，且於 80°C 溫水中浸漬 10 秒時之薄膜主收縮方向之熱收縮率為 20%以上。

2. 如申請專利範圍第 1 項之熱收縮性薄膜，其中，於使用示差掃描型熱量儀(DSC)以 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 之加熱速度自 -40°C 升溫至 250°C 時，將薄膜中所含之全部結晶熔解所需的熱量 ΔH_m 、與因升溫測定中之結晶化所產生熱量 ΔH_c 之差 $(\Delta H_m - \Delta H_c)$ 為 25 J/g 以下。

3. 如申請專利範圍第 1 項之熱收縮性薄膜，其中，於混合樹脂中之聚乳酸系樹脂(A)與(甲基)丙烯酸系樹脂(B)之質量比為 $(A)/(B) = 83/17 \sim 33/67$ 。

4. 如申請專利範圍第 3 項之熱收縮性薄膜，其中，使用黏彈性分光計於 10 Hz 振動頻率、 0.1% 應變條件下進行測定時，於與主收縮方向成直交方向上於 70°C 之儲存彈性模數(E')為 100 MPa 以上、 1.5 GPa 以下。

5. 如申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項之熱收縮性薄膜，其中，聚乳酸系樹脂(A)係 D-乳酸與 L-乳酸之共聚物、或者該共聚物之混合物。

6. 如申請專利範圍第 3 或 4 項之熱收縮性薄膜，其中，依據 JIS K7127，於 23°C 下以 200 mm/分 之延伸速度進行測定時之與主收縮方向成直交方向之拉伸斷裂伸長率為

100%以上。

7. 如申請專利範圍第 5 項之熱收縮性薄膜，其中，依據 JIS K7127，於 23℃ 下以 200 mm/分 之延伸速度進行測定時之與主收縮方向成直交方向之拉伸斷裂伸長率為 100% 以上。

8. 如申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項之熱收縮性薄膜，其中，相對於混合樹脂整體，進一步含有 3~45 質量 % 之橡膠狀成分 (C)。

9. 如申請專利範圍第 7 項之熱收縮性薄膜，其中，相對於混合樹脂整體，進一步含有 3~45 質量 % 之橡膠狀成分 (C)。

10. 如申請專利範圍第 5 項之熱收縮性薄膜，其中，相對於混合樹脂整體，進一步含有 3~45 質量 % 之橡膠狀成分 (C)。

11. 如申請專利範圍第 6 項之熱收縮性薄膜，其中，相對於混合樹脂整體，進一步含有 3~45 質量 % 之橡膠狀成分 (C)。

12. 一種熱收縮性薄膜，其特徵在於，係由含有聚乳酸系樹脂 (A) 與聚矽氧-丙烯酸複合橡膠 (D) 作為主要成分，且該聚乳酸系樹脂 (A) 與聚矽氧-丙烯酸複合橡膠 (D) 之質量比為 95/5~50/50 之混合樹脂所構成，或者具有至少 1 層該混合樹脂層，且於 80℃ 溫水中浸漬 10 秒時之薄膜主收縮方向之熱收縮率為 20% 以上。

13. 如申請專利範圍第 12 項之熱收縮性薄膜，其中，上

述聚乳酸系樹脂(A)包含 D-乳酸與 L-乳酸之共聚物、或者該共聚物之混合樹脂，該聚乳酸系樹脂(A)之 D-乳酸與 L-乳酸之 D/L 比為 3/97~15/85 或 85/15~97/3。

14. 如申請專利範圍第 12 項之熱收縮性薄膜，其中，混合樹脂含有相對於其總量為 5~30 質量%之(甲基)丙烯酸系樹脂(B)。

15. 如申請專利範圍第 13 項之熱收縮性薄膜，其中，混合樹脂含有相對於其總量為 5~30 質量%之(甲基)丙烯酸系樹脂(B)。

16. 如申請專利範圍第 12 至 15 項中任一項之熱收縮性薄膜，其中，混合樹脂含有相對於其總量為 5~30 質量%之除了聚乳酸以外之脂肪族聚酯系樹脂。

17. 如申請專利範圍第 12 至 15 項中任一項之熱收縮性薄膜，其中，於環境溫度為 0℃、延伸速度為 100 mm/分下進行測定時之與主收縮方向成直交方向之拉伸斷裂伸長率為 100%以上。

18. 如申請專利範圍第 16 項之熱收縮性薄膜，其中，於環境溫度為 0℃、延伸速度為 100 mm/分下進行測定時之與主收縮方向成直交方向之拉伸斷裂伸長率為 100%以上。

19. 一種熱收縮性薄膜，其具有由含有聚乳酸系樹脂(A)、(甲基)丙烯酸系樹脂(B)5~30 質量%、及橡膠狀成分(C)5~50 質量%的混合樹脂所構成之(I)層，以及以聚乳酸系樹脂(A)為主要成分之(II)層之至少 2 層，且至少沿單軸方向上進行延伸，於 80℃溫水中浸漬 10 秒時之主

收縮方向之收縮率為 20%以上。

20. 如申請專利範圍第 19 項之熱收縮性薄膜，其中，聚乳酸系樹脂(A)包含 D-乳酸與 L-乳酸之共聚物、或者該共聚物之混合樹脂；(I)層中所含有之聚乳酸系樹脂(A)之 D/L 比為 5/95~15/85、或者 85/15~95/5，(II)層中所含有之聚乳酸系樹脂(A)之 D/L 比為 5/95~10/90、或者 90/10~95/5。

21. 如申請專利範圍第 1 至 4、14、15、19 及 20 項中任一項之熱收縮性薄膜，其中，(甲基)丙烯酸系樹脂(B)為甲基丙烯酸甲酯均聚物，或者係選自(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、及(甲基)丙烯酸所組成族群之 2 種以上單體之共聚物。

22. 如申請專利範圍第 7 項之熱收縮性薄膜，其中，(甲基)丙烯酸系樹脂(B)為甲基丙烯酸甲酯均聚物，或者係選自(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、及(甲基)丙烯酸所組成族群之 2 種以上單體之共聚物。

23. 如申請專利範圍第 10 項之熱收縮性薄膜，其中，(甲基)丙烯酸系樹脂(B)為甲基丙烯酸甲酯均聚物，或者係選自(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、及(甲基)丙烯酸所組成族群之 2 種以上單體之共聚物。

24. 如申請專利範圍第 11 項之熱收縮性薄膜，其中，(甲基)丙烯酸系樹脂(B)為甲基丙烯酸甲酯均聚物，或者係選

自(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、及(甲基)丙烯酸所組成族群之2種以上單體之共聚物。

25. 如申請專利範圍第18項之熱收縮性薄膜，其中，(甲基)丙烯酸系樹脂(B)為甲基丙烯酸甲酯均聚物，或者係選自(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、及(甲基)丙烯酸所組成族群之2種以上單體之共聚物。

26. 如申請專利範圍第5項之熱收縮性薄膜，其中，(甲基)丙烯酸系樹脂(B)為甲基丙烯酸甲酯均聚物，或者係選自(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、及(甲基)丙烯酸所組成族群之2種以上單體之共聚物。

27. 如申請專利範圍第6項之熱收縮性薄膜，其中，(甲基)丙烯酸系樹脂(B)為甲基丙烯酸甲酯均聚物，或者係選自(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、及(甲基)丙烯酸所組成族群之2種以上單體之共聚物。

28. 如申請專利範圍第8項之熱收縮性薄膜，其中，(甲基)丙烯酸系樹脂(B)為甲基丙烯酸甲酯均聚物，或者係選自(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、及(甲基)丙烯酸所組成族群之2種以上單體之共聚物。

29. 如申請專利範圍第9項之熱收縮性薄膜，其中，(甲

基)丙烯酸系樹脂(B)為甲基丙烯酸甲酯均聚物，或者係選自(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、及(甲基)丙烯酸所組成族群之2種以上單體之共聚物。

30. 如申請專利範圍第16項之熱收縮性薄膜，其中，(甲基)丙烯酸系樹脂(B)為甲基丙烯酸甲酯均聚物，或者係選自(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、及(甲基)丙烯酸所組成族群之2種以上單體之共聚物。

31. 如申請專利範圍第17項之熱收縮性薄膜，其中，(甲基)丙烯酸系樹脂(B)為甲基丙烯酸甲酯均聚物，或者係選自(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、及(甲基)丙烯酸所組成族群之2種以上單體之共聚物。

32. 如申請專利範圍第8項之熱收縮性薄膜，其中，橡膠狀成分(C)係選自除了聚乳酸系樹脂(A)以外之乳酸系共聚物、脂肪族聚酯、芳香族脂肪族聚酯、芳香族聚酯、二醇與二羧酸與乳酸均聚物之共聚物、芯-殼構造型橡膠、乙烯-醋酸乙烯酯共聚物、乙烯-(甲基)丙烯酸共聚物、乙烯-丙烯酸乙酯共聚物、及乙烯-(甲基)丙烯酸甲酯共聚物所組成族群中之至少1種。

33. 如申請專利範圍第9項之熱收縮性薄膜，其中，橡膠狀成分(C)係選自除了聚乳酸系樹脂(A)以外之乳酸系共聚物、脂肪族聚酯、芳香族脂肪族聚酯、芳香族聚酯、

二醇與二羧酸與乳酸均聚物之共聚物、苈-殼構造型橡膠、乙烯-醋酸乙烯酯共聚物、乙烯-(甲基)丙烯酸共聚物、乙烯-丙烯酸乙酯共聚物、及乙烯-(甲基)丙烯酸甲酯共聚物所組成族群中之至少 1 種。

34. 如申請專利範圍第 10 項之熱收縮性薄膜，其中，橡膠狀成分(C)係選自除了聚乳酸系樹脂(A)以外之乳酸系共聚物、脂肪族聚酯、芳香族脂肪族聚酯、芳香族聚酯、二醇與二羧酸與乳酸均聚物之共聚物、苈-殼構造型橡膠、乙烯-醋酸乙烯酯共聚物、乙烯-(甲基)丙烯酸共聚物、乙烯-丙烯酸乙酯共聚物、及乙烯-(甲基)丙烯酸甲酯共聚物所組成族群中之至少 1 種。

35. 如申請專利範圍第 11 項之熱收縮性薄膜，其中，橡膠狀成分(C)係選自除了聚乳酸系樹脂(A)以外之乳酸系共聚物、脂肪族聚酯、芳香族脂肪族聚酯、芳香族聚酯、二醇與二羧酸與乳酸均聚物之共聚物、苈-殼構造型橡膠、乙烯-醋酸乙烯酯共聚物、乙烯-(甲基)丙烯酸共聚物、乙烯-丙烯酸乙酯共聚物、及乙烯-(甲基)丙烯酸甲酯共聚物所組成族群中之至少 1 種。

36. 如申請專利範圍第 19 或 20 項之熱收縮性薄膜，其中，橡膠狀成分(C)係選自除了聚乳酸系樹脂(A)以外之乳酸系共聚物、脂肪族聚酯、芳香族脂肪族聚酯、芳香族聚酯、二醇與二羧酸與乳酸均聚物之共聚物、苈-殼構造型橡膠、乙烯-醋酸乙烯酯共聚物、乙烯-(甲基)丙烯酸共聚物、乙烯-丙烯酸乙酯共聚物、及乙烯-(甲基)丙烯酸甲酯

共聚物所組成族群中之至少 1 種。

37. 一種成形品，係使用申請專利範圍第 1 至 36 項中任一項之熱收縮性薄膜。

38. 一種熱收縮性標籤，係使用申請專利範圍第 1 至 36 項中任一項之熱收縮性薄膜。

39. 一種容器，係附有申請專利範圍第 37 項之成形品或第 38 項之熱收縮性標籤。