

(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2007-131868  
(P2007-131868A)

(43) 公開日 平成19年5月31日(2007.5.31)

(51) Int.C1.

C08J 5/18 (2006.01)  
B65D 65/46 (2006.01)

F 1

C08J 5/18 CFD  
B65D 65/46

テーマコード(参考)

3E086  
4FO71

審査請求 有 請求項の数 8 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2007-31708 (P2007-31708)  
 (22) 出願日 平成19年2月13日 (2007.2.13)  
 (62) 分割の表示 特願平11-110591の分割  
 原出願日 平成11年4月19日 (1999.4.19)

(71) 出願人 000003159  
 東レ株式会社  
 東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号  
 (72) 発明者 橋本 幸吉  
 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内  
 (72) 発明者 松島 博子  
 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内  
 (72) 発明者 木村 将弘  
 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内  
 F ターム(参考) 3E086 AB01 AD16 AD30 BA04 BA15  
 BA33 BB67 CA01

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】熱収縮フィルム

## (57) 【要約】

【課題】熱収縮性、熱収縮応力性、容器密着性が優れ、アルカリ溶解性を有する熱収縮フィルムを提供すること。

【解決手段】粒子を0.01~1重量%含有するポリ乳酸を主体とするポリマーからなる延伸フィルムであって、該フィルムの120℃の熱風中での少なくとも一方向の熱収縮率が20%以上であり、フィルムの最大熱収縮応力が5.0MPa以下であることを特徴とする熱収縮フィルム。

【選択図】なし

**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

粒子 0.01 ~ 1 重量 % を含有するポリ乳酸を主体とするポリマーからなる延伸フィルムであって、該フィルムの 120 °C の熱風中での少なくとも一方向の熱収縮率が 20 % 以上であり、フィルムの最大熱収縮応力が 5.0 MPa 以下であることを特徴とする熱収縮フィルム。

**【請求項 2】**

フィルムの 120 °C の熱風中での少なくとも一方向の熱収縮率が 40 % 以上であることを特徴とする請求項 1 に記載の熱収縮フィルム。

**【請求項 3】**

粒子 0.01 ~ 0.5 重量 % を含有するポリ乳酸を主体とするポリマーからなる延伸フィルムであることを特徴とする請求項 1 に記載の熱収縮フィルム。

**【請求項 4】**

pH 7 を越える水溶液で 50 % 以上溶解することを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の熱収縮フィルム。

**【請求項 5】**

pH 7 を越える水溶液で 80 % 以上溶解することを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の熱収縮フィルム。

**【請求項 6】**

pH 7 を越える水溶液で 95 % 以上溶解することを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の熱収縮フィルム。

**【請求項 7】**

2 % 水酸化ナトリウム水溶液で 80 % 以上溶解することを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の熱収縮フィルム。

**【請求項 8】**

2 % 水酸化ナトリウム水溶液で 95 % 以上溶解することを特徴とする請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の熱収縮フィルム。

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0001】**

本発明は、アルカリ水溶液に対する溶解性を有し、熱収縮特性に優れるだけでなく、機械的特性や耐熱性等に優れ、シュリンクラベルや食品包装等に用いられる熱収縮フィルムに関するものである。

**【背景技術】****【0002】**

従来より、熱収縮フィルムはビン、ポリエチレンテレフタレート(以下 PET と略称する)ボトル等に用いられるシュリンクラベルとして使用されている。

**【0003】**

特に、食品包装用のシュリンクラベルとしては、熱により収縮率の大きい、例えば、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、ポリ塩化ビニリル、ポリスチレンからなる延伸フィルムが主として用いられてきた。

**【0004】**

しかし、近年、安全衛生性や耐薬品性、透明性に優れたポリエステル系の熱収縮フィルムが要望されるようになり、PET にネオペンチルグリコールあるいはイソフタル酸等を共重合したポリエステルからなる延伸フィルムが提案されている(特許文献 1、特許文献 2、特許文献 3)。

**【0005】**

しかしながら、これらのフィルムは熱収縮応力を十分に低下させたとはいえず、容器によっては変形を生じたり、容器の変形なく収縮させると熱収縮率が不足するという問題があった。

10

20

30

40

50

## 【0006】

また、近年、瓶、PETボトルを回収することが要望されるようになってきた。それらの容器を回収するためには、それらの容器に貼り付けられた熱収縮フィルムを取り除く必要がある。水溶性糊剤使用のラベル場合は、水系溶液中に浸漬させて容器からラベルを除去することができるが、熱収縮フィルムの場合は加熱収縮により容器に密着させているため、水系溶液中への浸漬では容器から取り除くことができない。容器回収のためには容器一本一本から熱収縮フィルムを除去しなければならないという問題があった。

【特許文献1】特開昭63-156833号公報

【特許文献2】特開昭63-202429号公報

【特許文献3】特公昭63-7573号公報

10

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0007】

従って本発明の目的とするところは、熱収縮特性、容器密着性に優れ、しかもアルカリ水溶液で溶解させ容器から剥離可能な熱収縮フィルムを提供することにある。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0008】

上記の本発明の目的は、粒子0.01～1重量%含有するポリ乳酸を主体とするポリマーからなる延伸フィルムであって、フィルムの120°の熱風中での少なくとも一方向の熱収縮率が20%以上であり、フィルムの最大熱収縮応力が5.0MPa以下であること20を特徴とする熱収縮フィルムによって達成される。

## 【発明の効果】

## 【0009】

本発明で得られた熱収縮フィルムは、粒子を0.01～1重量%含有するポリ乳酸を主体とするポリマーからなる延伸フィルムであって、該フィルムの120°の熱風中での少なくとも一方向の熱収縮率が20%以上、フィルムの最大熱収縮応力が5.0MPa以下にすることにより、熱収縮性、熱収縮応力性、容器密着性が優れ、アルカリ溶解性を有する熱収縮フィルムを提供することができる。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0010】

以下、本発明の好ましい実施の形態を説明する。

30

## 【0011】

本発明の熱収縮フィルムに用いる粒子は、ポリ乳酸を主体とするポリマーに0.01～1重量%含有することが必要である。より好ましくは0.01～0.5重量%である。含有する粒子としては、ポリ乳酸ポリマーに不活性なものであれば特に限定されないが、粒子としては、無機粒子、有機粒子、架橋高分子粒子、重合系内で生成させる内部粒子などが挙げることができる。これらの粒子を2種以上を含有しても構わない。

## 【0012】

無機粒子としては、特に限定されないが、炭酸カルシウム、カオリン、タルク、炭酸マグネシウム、炭酸バリウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、リン酸リチウム、リン酸カルシウム、リン酸マグネシウム、酸化アルミニウム、酸化ケイ素、酸化チタン、酸化ジルコニア、フッ化リチウムなどが挙げられる。有機粒子としては、シウ酸カルシウムやカルシウム、バリウム、亜鉛、マンガン、マグネシウム等のテレフタル酸塩などが挙げられる。

40

## 【0013】

架橋高分子粒子としては、ジビニルベンゼン、スチレン、アクリル酸、メタクリル酸等のビニル系モノマーの単独または共重合体が挙げられる。その他ポリテトラフルオロエチレン、ベンゾグアナミン樹脂、熱硬化性ポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、熱硬化性尿素樹脂、熱硬化性フェノール樹脂などの有機微粒子も好ましく使用される。重合系内で生成させる内部粒子としては、アルカリ金属化合物、アルカリ土類金属化合物などを反応

50

系内に添加し、さらにリン化合物を添加する公知の方法で生成されるものも使用される。粒子含有量が0.01重量%未満であるとフィルムの易滑性が付与し難いので好ましくない。逆に1重量%を超えるとP E Tボトル回収時に熱収縮フィルムをアルカリ水溶液で溶解させた場合、粒子がP E Tボトルに溶解残査として付着しやすく、該粒子が回収P E Tに含有すると粒子に付着した水分および乳酸が悪影響を及ぼしやすいので好ましくない。含有する平均粒子径は好ましくは0.001~10μmであり、さらに好ましくは0.01~2μmである。平均粒子径が0.01μm未満であると易滑性が付与し難く、逆に10μmを超えるとフィルムの欠陥が生じやすくなるので好ましくない。

## 【0014】

また、本発明の熱収縮フィルムに用いるポリマーは、ポリ乳酸を主体とすることが必要がある。ポリ乳酸を主体とするポリマーとしては、D-乳酸ホモポリマー、L-乳酸ホモポリマー、D-乳酸/L-乳酸コポリマー、D-乳酸/ヒドロキシカルボン酸コポリマーおよびそれらの混合物を挙げることができる。またポリ乳酸を主体とするポリマーは、L-乳酸成分を主体とし、D-乳酸成分の含有量が0~30重量%であることが、耐熱性、熱収縮特性の点で好ましい。好ましくはD-乳酸成分の含有量が0~20重量%である。

## 【0015】

本発明におけるフィルムのポリ乳酸を主体とするポリマーは、次のような方法で得ることができる。原料として、D-乳酸および/またはL-乳酸を主体として、グリコール酸、ヒドロキシ酪酸、ヒドロキシ吉草酸、ヒドロキシカプロン酸等のヒドロキシカルボン酸類を併用することもできる。さらにジカルボン酸類やグリコール類も用いることができる。ポリ乳酸を主体とするポリマーは上記原料を直接脱水重縮合する方法、または上記環状エステル中間体を開環重合する方法によって得ることができる。例えば、直接脱水重縮合して製造する場合、乳酸類または乳酸類とヒドロキシカルボン酸類を好ましくは有機溶媒、特にフェニルエーテル系溶媒の存在下で共沸脱水縮合し、特に好ましくは共沸により重合することにより本発明に適した高分子量のポリマーが得られる。ポリマーの分子量は、フィルムとしての成形性等の点から重量平均分子量1万~100万の範囲であることが好ましい。

## 【0016】

また、本発明におけるフィルムのポリ乳酸を主体とするポリマーには、ヒドロキシカルボン酸成分を構成成分とするポリグリコール酸、ポリ酪酸ポリヒドロキシブチレート等や、ジカルボン酸成分とグリコール成分を構成成分とするポリエチレンテレフタレート(P E T)、ポリプロピレンテレフタレート(P P T)、ポリエチレン-2,6-ナフタレート(P E N)、ポリブチレンテレフタレート(P B T)、ポリヘキサメチレンテレフタレート(P H T)、ポリエチレンイソフタレート(P E I)、ポリシクロヘキサンジメチレンテレフタレート(P C T)、ポリブチレンサクシネート等のポリエステル、または、これらのポリエステルを主体とする共重合体等とのブレンド体であってもよい。また共重合体の場合は、ランダム共重合体でもブロック共重合体であってもよい。また、本発明の効果が損なわれない範囲で他のアルカリ水溶性ポリマーを添加しても構わない。

## 【0017】

他のアルカリ生分解性ポリマーとしては、例えば、酢酸セルロース、セルロース、でんぶん、ポリビニルアルコール等が挙げられる。熱収縮フィルムに用いるポリマーをポリ乳酸を主体とするポリマーにすることで、アルカリ溶解性を有することができる。前述のポリ乳酸を主体とするポリマーには、必要に応じて、熱収縮性、熱収縮応力性、アルカリ溶解性が損なわれない範囲内であれば粒子以外の各種の添加剤が含まれていてもよい。例えば、難燃剤、酸化防止剤、耐候剤、熱安定剤、滑剤、結晶核剤、紫外線吸収剤、着色剤、末端封鎖剤、脂肪酸エステル、ワックス等の有機滑剤あるいはポリシロキサン等を配合することができる。

## 【0018】

また、本発明における熱収縮フィルムは、延伸フィルムであることが必要である。延伸方法としては、インフレーション同時二軸延伸法、ステンター同時二軸延伸法、ステンタ

10

20

30

40

50

一 逐次二軸延伸法のいずれかの方法により二軸延伸されたものであるが、製膜安定性、厚み均一性の点でステンター逐次二軸延伸法により製膜されたものが好ましい。

【0019】

また、本発明における熱収縮フィルムは、120における少なくとも一方向の熱収縮率が20%以上であることが必要である。好ましくは40%以上である。熱収縮率が20%未満の場合、熱収縮性が不十分となり、フィルムが容器に十分密着しない点で好ましくない。

【0020】

本発明におけるフィルムは、最大熱収縮応力が5.0MPa以下であることが必要である。好ましくは、長手方向の最大熱収縮応力が5.0MPa以下であることが好ましい。5.0MPaを超えると容器を変形させやすいので好ましくない。

10

【0021】

本発明における熱収縮フィルムは、pH7を越える水溶液で50%以上溶解することが好ましい。好ましくは80%以上、さらに好ましくは95%以上溶解することが好ましい。50%未満であると容器回収時に密着したフィルムを除去し難いので好ましくない。pH7を越える水溶液とはアルカリ性の水溶液であり、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カルシウム、水酸化アンモニウム等のアルカリ性の水溶液が挙げられる。アルカリ性の強い水溶液はフィルムを溶解させやすいが、強すぎると作業環境が悪化するので好ましくない。好ましくはpH7.1~9である。pH7の中性溶液およびpH7未満の酸性水溶液ではフィルムが溶解し難いので好ましくない。さらに好ましくは、pH7を越える水溶液を50%以上に加熱するとフィルムの溶解性が進行しやすいので好ましい。

20

【0022】

本発明における熱収縮フィルムは、ポリエステルまたはポリオレフィン系樹脂を主体とする基材にポリ乳酸を主体とするポリマーを積層することができる。

【0023】

ここでポリエステルとは、ジカルボン酸成分とグリコール成分を構成成分とするポリマーであり、例えば、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリプロピレンテレフタレート(PPT)、ポリエチレン-2,6-ナフタレート(PEN)、ポリブチレンテレフタレート(PBT)、ポリヘキサメチレンテレフタレート(PHT)、ポリエチレンイソフタレート(PEI)、ポリシクロヘキサンジメチレンテレフタレート(PCT)、ポリブチレンサクシネート等のポリエステル、またはこれらのポリエステルを主体とする共重合体等とのブレンド体であってもよい。また共重合体の場合は、ランダム共重合体でもブロック共重合体であってもよい。また、ポリオレフィン系樹脂とは、ポリエチレン、ポリプロピレン系樹脂であり、エチレン含有量が0~6重量%とプロピレン、ブテン-1、ヘキセン-1、4-メチルベンテン-1、オクテン-1の共重合体である。プロピレン、ブテン-1、オクテン-1との共重合体の単体でも混合物でも三元共重合体例えばプロピレンとブテン-1であってもよい。基材は特にコスト、耐熱性の点でポリエチレンテレフタレートなどのポリエステル、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン系樹脂が好ましい。基材は、無延伸、一軸延伸、二軸延伸のフィルムのいずれでもよいが、均一な熱収縮性、熱収縮応力性を得るには二軸延伸フィルムが好ましい。

30

【0024】

本発明における熱収縮フィルムは、基材フィルム(A)とポリ乳酸を主体とするポリマー(B)がB/A/Bの順に積層することもできる。

40

【0025】

本発明のフィルムの厚みは特に限定されないが、1~300μm、好ましくは5~100μmで有効に使用される。

【0026】

本発明の熱収縮フィルムは、特に限定されないが、例えば、下記の方法を用いて製造することができる。例えば、二軸延伸フィルムの場合、前述の本発明の組成のポリ乳酸ポリマーまたはポリ乳酸共重合ポリマーを通常のホッパドライヤー、パドリドライヤー、真空

50

乾燥機等を用いて十分乾燥させた後、押出機に供給して 150 ~ 230 で溶融して T ダイ押出法によってキャスティングドラム上に押し出し、急冷して未延伸フィルムを得る。キャスティングドラムへの密着方法としては、静電印加法、水等の表面張力を利用した密着法、エアーナイフ法、プレスロール法等のうちいずれの方法を用いてもよいが、平面性が良好で滑表面欠点の少ないフィルムを得る手法として、水等の表面張力を利用した密着キャスト法または静電印加法とするのが厚みの均一なフィルムを得ることができ特に好ましい。このとき、口金のスリット幅、フィルムに用いられるポリマーの吐出量、キャスティングドラムの回転数を調整することによって、所望の厚みの未延伸フィルムを得ることができる。

## 【0027】

10

次いで、この未延伸フィルムを同時あるいは逐次に二軸延伸することによって、二軸延伸フィルムを得ることができる。また、逐次二軸延伸の場合、その延伸順序はフィルムを長手方向、幅方向の順、あるいはこの逆としてもよい。さらに逐次二軸延伸においては、長手方向あるいは幅方向の延伸を 2 回以上行うことも可能である。フィルムの長手方向および幅方向の延伸倍率は目的とするフィルムの熱収縮性、熱収縮応力性、容器への密着性は配向度、強度、弾性率等に応じて任意に設定することができる。好ましくは 2.0 ~ 7.0 倍である。長手方向、幅方向の延伸倍率はどちらを大きくしてもよく、同一としてもよい。延伸方法については特に制限はなく、ロール延伸、テンター延伸等の方法が適用され、形状面においてはフラット状、チューブ状等どのようなものであってもよい。また、延伸温度はポリ乳酸を主体とするポリマーのガラス転移温度以上、結晶化温度以下の範囲の温度とすることができる。通常は 30 ~ 120 が好ましい。さらに、フィルムを二軸延伸した後に、強度、経時安定性、収縮特性の向上を目的に熱処理を行ってもよい。この熱処理は、オーブン中、加熱処理されたロール上等、任意の方法で行うことができる。熱処理温度は延伸温度以上、ポリ乳酸を主体とするポリマーの融点以下の任意の温度とすることができるが、好ましくは 50 ~ 150 以下である。また熱処理時間は任意とすることができますが、通常 1 ~ 60 秒間行うのが好ましい。熱処理はフィルムをその長手方向および/または幅方向に弛緩させつつ行ってもよい。熱処理を行ったフィルムは熱処理後ガラス転移温度以下まで急冷してもよく、段階的に冷却を行ってもよい。

20

## 【実施例】

## 【0028】

30

次に、本発明の効果を実施例により説明するが、本発明がこれらの実施例に限定されるものではない。まず、特性値の測定方法および評価方法を以下に示す。

[特性値の測定方法・評価方法] 本発明の特性値は次の測定法による。

(1) 易滑性フィルム同士の易滑性を ASTM-D-1894 に準じ、静摩擦係数 ( $\mu_s$ ) を測定した。判定基準は、 $\mu_s$  が 2.0 以上のものを  $\times$ 、1.6 ~ 2.0 の範囲のものを  $\times$ 、1.2 未満のものを  $\times$  として評価した。

(2) 热収縮率および外観フィルムの長手方向に 250 mm、幅方向に 10 mm の短冊状にサンプルを切り出し、23、湿度 60 % の雰囲気中に 30 分間放置し、その雰囲気中で長手方向に 200 mm の間隔で 2 つの印をつけ、リニアスケール測長機を用いて、その印の間隔を測定し、その値を  $L_A$  とする。次に 120 の熱風を用い 5 分間加熱後、23、湿度 60 % の雰囲気に 1 時間冷却、調湿後、先につけた印の間隔をリニアスケール測長機で測定し、その値を  $L_B$  とする。次式により熱収縮率を求める。

40

## 【0029】

熱収縮率 =  $(L_A - L_B) / L_A \times 100$  % で、MD と TD 方向の熱収縮率の平均が 20 % 以上のものを  $\times$ 、10 ~ 20 % の範囲のものを  $\times$ 、10 % 未満のものを  $\times$  として評価した。さらに熱収縮後に、白化等の外観不良を生じたものを  $\times \times$ 、良好なものを  $\times$  として評価した。

(3) 最大熱収縮応力フィルムを幅 5 mm の短冊状にサンプリングし、真空理工(株)製熱分析システム MTS 9000 型、熱収縮応力測定機 TM 9400 型により、室温からフィルムの融点まで昇温速度 10 / 分で加熱したときに発生する収縮力を測定し、温度に対

50

する熱収縮応力を求めた。最大熱収縮応力が、5.0 MPa未満のものを、5.0～6.0 MPaの範囲のものを、6.0 MPa以上を×として評価した。

(4) 容器への密着性PETボトル(1000ml用)にフィルムをドライヤーで収縮させ包装した後、外観の状態を次のように分類することにより評価した。フィルムが十分に収縮し容器を包み、容器の形状が元の形状を保持しているものを、フィルムが十分に収縮し容器を包むが、容器がやや変形している箇所のあるものを、フィルムの収縮が不足し、良好に容器を包装できないものおよびフィルムが十分に収縮し容器を包むがはっきりと変形している箇所のあるものを×として評価した。

(5) アルカリ溶解性約5gのフィルム重量を正確に測定し、その値をG1とする。水酸化ナトリウム2重量%水溶液200ml中に温度60で8時間浸漬後、濾紙で水溶液を濾過し、純水で十分洗浄して、濾紙上の残査を110×1時間乾燥後、23、湿度60%の雰囲気に1時間冷却、調湿後、残査の重量を測定しその値をG2とする。次式によりアルカリ溶解度を求める。

アルカリ溶解度 = (G1 - G2) / G1 × 100次いで、アルカリ溶解度が95%以上のものを、80%以上95%未満のものを、50%以上～80%未満のものを、50%未満のものを×としてアルカリに対する溶解性を評価した。

(6) 容器回収性PETボトル(1000ml用)にフィルムをドライヤーで収縮させ包装した後、水酸化ナトリウム2重量%水溶液5000ml中に温度60で8時間浸漬し、フィルムを溶解した後、PETボトルを取り出し、水で洗浄した。PETボトルへの粒子の付着状態を目視で次のように分類することにより回収性を評価した。容器に粒子が付着しているものを×、付着していないものを、その中間のものをとした。

(7) 総合評価熱収縮応力性、熱収縮性、容器への密着性、アルカリ溶解性を熱収縮フィルムとしての実用性について、優れるものを、やや劣るものを、劣るものを×として評価した。

#### 【0030】

次に本発明の効果を実施例により説明する。

#### 【0031】

実施例1 平均粒子径1.1μmの湿式法シリカ粒子0.15重量%含有するL-乳酸/D-乳酸との組成比が95/5である重量平均分子量170,000のポリ乳酸Aを混合後二軸押出機に供給し200で押し出しペレットとした。ペレットは120で減圧下3時間乾燥後、別々の押出機を用いて、Tダイ口金に導き、温度250で押し出し、冷却ドラム上にキャストしてシート状未延伸フィルムを作製した。次いでこのシートを65

の加熱ロール間で長手方向に2.0倍延伸し冷却した後、引き続きテンター式延伸機に導き、60の温度に加熱し、幅方向に70で3.0倍延伸後、85の温度に熱処理を施し、常温空気をフィルムに吹き付け、40の温度に冷却した。ついで縦方向に75で1.5倍再延伸し、85の熱処理を施し、冷却して、引き続き常温空気をフィルムに吹き付け、40の温度に冷却し、ロール状に巻き取り、熱収縮フィルムとした。フィルムの平均厚みは25μmであった。

#### 【0032】

実施例2 平均粒子径1.1μmのコロイダルシリカ粒子0.15重量%含有するL-乳酸/D-乳酸とヒドロキシカプロン酸の組成比が80/5/15である重量平均分子量150,000のポリ乳酸Bを用いた以外は実施例1と同様にして熱収縮フィルムを得た。フィルムの平均厚みは25μmであった。

#### 【0033】

実施例3 平均粒子径1.1μmの炭酸カルシウム粒子0.15重量%含有するポリ乳酸A/3-ヒドロキシ酪酸(92モル%)-3-ヒドロキシ吉草酸(8モル%)共重合体をブレンド比70/30である重量平均分子量170,000のポリ乳酸Cを用いた以外は実施例1と同様にして熱収縮フィルムを得た。フィルムの平均厚みは25μmであった。

#### 【0034】

実施例4～5、比較例1～2 平均粒子径1.1μmの湿式法シリカ粒子を無添加(比較

10

20

30

40

50

例 1 ) 、 0 . 0 2 重量 % ( 実施例 4 ) 、 0 . 8 重量 % ( 実施例 5 ) 、 2 重量 % ( 比較例 2 ) になるように含有させたポリ乳酸 A を用いた実施例 1 と同様にして熱収縮フィルムを得た。フィルムの平均厚みはいずれも 2 5  $\mu\text{m}$  であった。

#### 【 0 0 3 5 】

実施例 6 平均粒子径 1 . 1  $\mu\text{m}$  の湿式法シリカ粒子 0 . 1 5 重量 % 含有する L - 乳酸 / D - 乳酸との組成比が 9 5 / 5 である重量平均分子量 1 8 0 , 0 0 0 のポリ乳酸 A を用い、延伸条件を 6 5 、 2 . 0 倍の縦延伸、 7 0 、 3 . 0 倍の横延伸とした以外は実施例 1 と同様にして平均厚み 2 5  $\mu\text{m}$  のフィルムを得た。

#### 【 0 0 3 6 】

比較例 3 平均粒子径 1 . 1  $\mu\text{m}$  の湿式法シリカ粒子を 0 . 1 5 重量 % 含有する重量平均分子量 3 2 , 0 0 0 のイソフタル酸 1 7 . 5 モル % 共重合ポリエチレンテレフタレートを用いた以外は実施例 1 と同様にして平均厚み 2 5  $\mu\text{m}$  のフィルムを得た。 10

#### 【 0 0 3 7 】

比較例 4 実施例 1 において、延伸条件を 6 5 、 1 . 4 倍の縦延伸、 8 5 の熱処理のみとした以外は実施例 1 と同様にして平均厚み 2 5  $\mu\text{m}$  のフィルムを得た。

#### 【 0 0 3 8 】

比較例 5 実施例 1 において、延伸条件を 6 5 、 1 . 2 倍の縦延伸、 7 0 、 1 . 5 倍の横延伸、 8 5 の熱処理のみとした以外は実施例 1 と同様にして平均厚み 2 5  $\mu\text{m}$  のフィルムを得た。 以上の熱収縮フィルムの品質評価結果をまとめたのが表 1 である。

#### 【 0 0 3 9 】

【表1】

粒子種類 含有量(重量%)	実施例1		実施例2		実施例3		実施例4		実施例5		実施例6		比較例1		比較例2		比較例3		比較例4		比較例5	
	PLLA-A	PLLA-B	PLLA-C	PLLA-A	PLLA-C	PLLA-A	PLLA-C	PLLA-A	PLLA-C	PLLA-A	PLLA-C	PLLA-D	PLLA-A	PLLA-A	PLLA-C	PLLA-A	PLLA-C	PLLA-A	PLLA-C	PLLA-A	PLLA-C	
ポリマー	PLLA-A	PLLA-B	PLLA-C	コロイダルシリカ	炭酸カルシウム	湿式法シリカ	湿式法シリカ	湿式法シリカ	湿式法シリカ	湿式法シリカ	湿式法シリカ	—	—	湿式法シリカ	湿式法シリカ	湿式法シリカ	湿式法シリカ	湿式法シリカ	湿式法シリカ	PLLA-A	PLLA-C	
粒子種類 含有量(重量%)	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.02	0.80	0.15	0	2.00	0.15	0	2.00	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	PLLA-A	PLLA-C	
熱収縮率(%)	MD	37	37	38	36	42	20	20	38	22	20	38	40	38	38	38	38	38	38	19	10	
最大収縮応力(MPa)	MD	22	21	21	21	21	2.1	2.1	2.3	1.2	2.1	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	4	18	
フィルム特性	TD	2.2	2.1	1.2	1.2	1.1	1.1	1.1	1.1	2.2	1.2	1.2	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	0.6	
易滑性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
熱収縮性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
熱収縮応力性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
アルカリ溶解性	◎	○	○	○	○	△	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
容器への密着性	○	○	○	○	○	△	○	○	○	△	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
容器回収性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
総合評価	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	

略記号  
PLLA-A :L-乳酸／D-乳酸＝組成比95／5のポリ乳酸A

PLLA-B :L-乳酸／D-乳酸／ヒドロキシプロピル酸＝組成比80／5／15のポリ乳酸B

PLLA-C :ポリ乳酸A／3-ヒドロキシ酪酸(92モル%)－3-ヒドロキシ吉草酸(8モル%)共重合体＝ブレンド比70／30のポリ乳酸C

PLLA-D :L-乳酸成分100%のポリ乳酸A

PET/1 :イソフタル酸17.5モル%共重合ポリエチレンテレフタレート

MD :フィルムの長手方向

TD :フィルムの幅方向

【0 0 4 0】

50

10

30

40

かかる表1の結果からわかるように、実施例1～6で得られた熱収縮フィルムは、熱収縮性、熱収縮応力性、容器密着性に優れ、アルカリ溶解性を有するフィルムであった。

【0041】

すなわち、表1から上記フィルム特性を得るには粒子0.01～1重量%含有するポリ乳酸を主体とするポリマーからなる延伸フィルムであって、120℃の熱風中での少なくとも一方向の熱収縮率が20%以上であり、フィルムの最大熱収縮応力が5.0MPa以下であることがわかった。

【0042】

一方、比較例1で得られたフィルムは熱収縮性、熱収縮応力性が良好であるものの、易滑性が劣った。比較例2で得られたフィルムは熱収縮性、熱収縮応力性、易滑性が良好であるものの、容器回収時にアルカリ水溶液で溶解させた場合、粒子が容器に溶解残として付着して、該粒子が回収PETに混入し、容器の回収性に劣った。比較例3で得られたフィルムは、熱収縮応力が大きく、容器の変形する箇所が認められた。比較例4～比較例5で得られたフィルムは、容器への密着性が十分でなかった。いずれのフィルムも熱収縮フィルムとしては好ましくなかった。

---

フロントページの続き

F ターム(参考) 4F071 AA43 AA81 AB26 AD02 AE11 AF05Y AF61Y AH04 AH06 BA01  
BB06 BB08 BC01