

明 細 書

発明の名称：発泡フィルム、熱収縮性フィルム、及びラベル

技術分野

[0001] 本発明は、発泡フィルム、熱収縮性フィルム、及びラベルに関する。

背景技術

[0002] P E T ボトル飲料等にはラベルが用いられているが、ボトルとラベルの分離性を高めP E T ボトルのリサイクル性を高めることが求められている。特許文献1には、水中分離可能なラベルとして発泡フィルムを用いたものが開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特許第4 8 1 3 1 8 1 号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] しかし、発泡フィルムにおいては表面に印刷を施す際に、表面平滑性が問題となっていた。

[0005] 本発明はこのような問題に鑑みてなされたものであり、表面平滑性に優れ且つ比重の低い発泡フィルムを提供するものである。また、本発明は当該発泡フィルムを用い、さらに延伸しても表面平滑性に優れる熱収縮性フィルム及びラベルを提供するものである。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明によれば、（１）発泡層と、非発泡層と、を備える発泡フィルムであって、前記発泡層を構成する第１樹脂組成物は、ビニル芳香族炭化水素単量体単位と共役ジエン単量体単位を有するブロック共重合体を１種以上含み、2 0 0℃、荷重5 k gにおけるメルトマスフローレートが5 . 0～1 5 . 0 g／1 0 m i nであり、前記非発泡層を構成する第２樹脂組成物は、ビニル芳香族炭化水素単量体単位と共役ジエン単量体単位を有するブロック共重

合体を1種以上含み、200℃、荷重5kgにおけるメルトマスフローレートが2.0～7.0g/10minであり、前記発泡フィルムの比重は、0.8以上1.0未満である、発泡フィルムが提供される。なお、本明細書において、チルダ記号「～」は、その前後に記載される数値を含む数値範囲を示すために用いる記号である。具体的には「X～Y」の記載（X、Yはともに数値）は、「X以上Y以下」であることを示している。

[0007] 以下、本発明の種々の実施形態を例示する。以下に示す実施形態は互いに組み合わせ可能である。

好ましくは、

(2) 第1樹脂組成物の200℃、荷重5kgにおけるメルトマスフローレートは、第2樹脂組成物の200℃、荷重5kgにおけるメルトマスフローレートより大きい、(1)に記載の発泡フィルム。

(3) 第1樹脂組成物及び／又は第2樹脂組成物は、各組成物中のビニル芳香族炭化水素単量体単位と共役ジエン単量体単位の合計を100質量%とした場合、共役ジエン単量体単位の含有量が10～40質量%である、(1)又は(2)に記載の発泡フィルム。

(4) (1)～(3)の何れかに記載の発泡フィルムを用いた熱収縮性フィルム。

(5) (1)～(3)の何れか1項に記載の発泡フィルム又は(4)に記載の熱収縮性フィルムを用いたラベル。

図面の簡単な説明

[0008] [図1]図1A～図1C発泡フィルムの積層構造の例に関する概略図である。図

1Aは、発泡層の両面に非発泡層が設けられている発泡フィルムの例である。図1Bは、発泡層の一方の面に非発泡層が設けられている発泡フィルムの例である。図1Cは、発泡層上に他の層を介して非発泡層が設けられている発泡フィルムの例である。

発明を実施するための形態

[0009] 以下、本発明の実施形態について説明する。以下に示す実施形態中で示し

た各種特徴事項は、互いに組み合わせ可能である。また、各特徴事項について独立して発明が成立する。

[0010] 1. 発泡フィルム

本発明の一実施形態に係る発泡フィルムは、発泡層と、非発泡層と、を備える。発泡フィルムは、複数の発泡層及び非発泡層を備えていてもよい。また、発泡フィルムは、発泡層及び非発泡層以外の層を備えていてもよい。なお、少なくとも1つ非発泡層は表層として用いられることが好ましい。

[0011] 図1A～図1Cは、発泡フィルムの積層構造の例に関する概略図である。図1Aは、発泡層の両面に非発泡層が設けられている発泡フィルムの例である。図1Bは、発泡層の一方の面に非発泡層が設けられている発泡フィルムの例である。図1Cは、発泡層上に他の層を介して非発泡層が設けられている発泡フィルムの例である。発泡層上に直接又は他の層を介して非発泡層が設けられうる。

[0012] ここで、他の層は、1又は複数の層により構成される中間層となりうるものである。他の層は下塗り層、例えば層同士を接着することが可能な接着層等である下塗り層であってよい。

[0013] 発泡フィルムの厚さは全体で30～200 μm が好適であり、更に好ましくは50～150 μm である。

[0014] また、発泡フィルムにおける発泡層の膜厚は、20～190 μm であることが好ましく、30～140 μm であることがより好ましい。20 μm 以上であることで、比重が低いフィルムが得られやすく、190 μm 以下であることで、加工時やラベルとしての容器への装着時等のシワが発生しにくくなり、外観が良いフィルムが得られるため好ましい。

[0015] また、多層フィルムの層比（各層の厚さの比率）について特に制限はないが、非発泡層が全体の厚さの75%以下であることが、比重の低い発泡フィルムを得るために好ましく、5%以上であることが、良好な表面平滑性を得るために好ましい。

[0016] 例えば、図1Aの発泡フィルムは、発泡層1の両面に非発泡層3、非発泡

層4がそれぞれ設けられている3層構造の発泡フィルムである。このようなフィルムにおいて、非発泡層3の厚さを d_1 、発泡層1の厚さを d_2 、非発泡層4の厚さを d_3 としたとき、それらの比 $[d_1/d_2/d_3]$ は、例えば、 $[1/38/1] \sim [1/1/1]$ であり、好ましくは $[1/5/1] \sim [1/1/1]$ である。

[0017] また、発泡フィルムの比重は、0.8以上1.0未満であり、好ましくは0.82～0.95である。このような範囲にすることで表面平滑性に優れ且つ比重の低い発泡フィルムを提供することができる。0.8以上であることで、表面平滑性が良いフィルムが得られ、1.0未満であることで、比重が1.0以上のものと、水による比重分離が可能になるため好ましい。

[0018] 発泡層は、第1樹脂組成物により構成される層である。第1樹脂組成物は、ビニル芳香族炭化水素単量体単位と共役ジエン単量体単位を有するブロック共重合体を1種以上含む。

[0019] また、第1樹脂組成物は、200℃、荷重5kgにおけるメルトマスフローレート（第1MFR）が5.0～15.0g/10minであり、好ましくは8.0～14.0g/10minであり、より好ましくは10.0～14.0g/10minである。このような範囲にすることで印刷に適した表面平滑性を有する発泡フィルムを得ることができる。第1MFRは、具体的には例えば、5.0、6.0、7.0、8.0、9.0、10.0、11.0、12.0、13.0、14.0、15.0g/10minであり、ここで例示した数値の何れか2つの間の範囲内であってもよい。

[0020] また、第1樹脂組成物は、組成物中のビニル芳香族炭化水素単量体単位と共役ジエン単量体単位の合計を100質量%とした場合、好ましくは共役ジエン単量体単位の含有量が10～40質量%であり、より好ましくは15～30質量%である。

[0021] 非発泡層は、第2樹脂組成物により構成される層である。第2樹脂組成物は、ビニル芳香族炭化水素単量体単位と共役ジエン単量体単位を有するブロック共重合体を1種以上含む。

- [0022] また、第2樹脂組成物は、200℃、荷重5kgにおけるメルトマスフローレート（第2MFR）が2.0～7.0g/10minであり、好ましくは4.0～6.0g/10minである。このような範囲にすることで、製膜性に優れ、印刷に適した表面平滑性を有する発泡フィルムを得ることができる。第2MFRは、具体的には例えば、2.0、2.5、3.0、3.5、4.0、4.5、5.0、5.5、6.0、6.5、7.0g/10minであり、ここで例示した数値の何れか2つの間の範囲内であってもよい。
- [0023] また、第2樹脂組成物は、組成物中のビニル芳香族炭化水素単量体単位と共役ジエン単量体単位の合計を100質量%とした場合、好ましくは共役ジエン単量体単位の含有量が10～40質量%であり、より好ましくは15～30質量%である。
- [0024] 第1樹脂組成物又は第2樹脂組成物に含まれるブロック共重合体は、ビニル芳香族炭化水素単量体単位及び共役ジエン単量体単位を有するブロック共重合体である。ブロック共重合体は、ビニル芳香族炭化水素単量体及び共役ジエン単量体をブロック共重合させることにより合成される共重合体である。ブロック共重合体は、ビニル芳香族炭化水素単量体単位及び／又は共役ジエン単量体単位によって構成されるブロック鎖を1種または2種以上有する共重合体である。
- [0025] ビニル芳香族炭化水素単量体単位は、ブロック共重合に用いられるビニル芳香族炭化水素単量体に由来する共重合体の構成単位である。ビニル芳香族炭化水素単量体としては、例えば、スチレン、*o*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*p*-*tert*-ブチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、2,5-ジメチルスチレン、 α -メチルスチレン、ビニルナフタレン、ビニルアントラセン等が挙げられる。一態様においては、ビニル芳香族炭化水素単量体は、好ましくはスチレンである。これらの単量体は、単独で使用しても2種類以上を組み合わせ使用してもよい。
- [0026] 共役ジエン単量体単位は、ブロック共重合に用いられる共役ジエン単量体に由来する共重合体の構成単位である。共役ジエン単量体としては、例えば

、1, 3-ブタジエン、2-メチル-1, 3-ブタジエン（イソプレン）、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。一態様においては、共役ジエン単量体は、好ましくは1, 3-ブタジエン又はイソプレンである。これらの単量体は、単独で使用しても2種類以上を組み合わせ使用してもよい。

[0027] ブロック共重合体の全体構造及びブロック共重合体を構成する重合体ブロックの構造は、特に限定されない。重合体ブロックの構造としては、ビニル芳香族炭化水素単量体単位（例えばスチレン単位）を主体とする重合体ブロック、共役ジエン単量体単位（例えば1, 3-ブタジエン単位）を主体とする重合体ブロック、ビニル芳香族炭化水素単量体単位（例えばスチレン単位）と共役ジエン単量体単位（例えば1, 3-ブタジエン単位）とが、ランダム状に配列するランダム構造の重合体ブロック、ビニル芳香族炭化水素単量体単位（例えばスチレン単位）と共役ジエン単量体単位（例えば1, 3-ブタジエン単位）の分布密度に勾配がついた状態でテーパー状に配列するテーパー構造の重合体ブロックであってよい。ブロック共重合体の全体構造は、少なくとも2種以上の重合体ブロックを有している構造を有している。重合体ブロックの種類や重合体ブロックが連結する順番には特に限定はない。また重合体ブロックの連結の仕方は、各重合体ブロックが直線状に連結していても、或いは分岐状または星形状に連結していてもよい。なお例えばスチレン単位と1, 3-ブタジエン単位を有するランダム構造の重合体ブロックは、スチレンと1, 3-ブタジエンとを重合活性末端に対し少量ずつ同時に連続添加して重合させることにより得ることができる。また例えばスチレン単位と1, 3-ブタジエン単位を有するテーパー構造の重合体ブロックは、スチレンと1, 3-ブタジエンとを重合活性末端に対し過剰量を同時に一括添加して重合させることにより得ることができる。さらに多官能性の開始剤やカップリング剤を用いることより、ブロック共重合体の全体構造を分岐状または星形状とすることができる。

[0028] ブロック共重合体の数平均分子量は、好ましくは40,000～500,

000であり、より好ましくは80, 000~300, 000である。40, 000以上とすることで、ブロック共重合体組成物の十分な剛性と耐衝撃性が得られ、500, 000以下とすることで加工性が良いブロック共重合体組成物となるため好ましい。なお、ブロック共重合体の数平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフ（以下GPCと略す）を用いて測定することができる。

[0029] 第1樹脂組成物の200℃、荷重5kgにおけるメルトマスフローレートは、第2樹脂組成物の200℃、荷重5kgにおけるメルトマスフローレートより大きい。すなわち、「第1MFR>第2MFR」の関係を満たすことが好ましい。

[0030] 本発明の一実施形態に係るブロック共重合体の製造方法は、特に制限されないが、例えば、有機溶媒中、有機リチウム化合物を開始剤として上記ビニル芳香族炭化水素単量体及び共役ジエン単量体を重合する方法である。

[0031] 有機溶媒としては、例えば、ブタン、ペンタン、ヘキサン、イソペンタン、ヘプタン、オクタン、イソオクタン等の脂肪族炭化水素、シクロペンタン、メチルシクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン等の脂環式炭化水素、あるいはベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、キシレン等の芳香族炭化水素等が挙げられる。

[0032] 有機リチウム化合物は、分子中に1個以上のリチウム原子が結合した化合物である。有機リチウム化合物としては、例えば、エチルリチウム、*n*-ブチルリチウム、イソブチルリチウム、*n*-ブチルリチウム、*sec*-ブチルリチウム、*tert*-ブチルリチウムのような単官能有機リチウム化合物、ヘキサメチレンジリチウム、ブタジエニレンジリチウム、イソプレニレンジリチウムのような多官能有機リチウム化合物等が挙げられる。

[0033] 有機リチウム化合物を開始剤とする所謂リビングアニオン重合では、重合反応に供したビニル芳香族炭化水素及び共役ジエンはほぼ全量が重合体に転化しうる。

[0034] 有機リチウム化合物の添加量によって重合体の分子量が制御され、添加量

を調整することで目的のメルトマスフローレートを満たす重合体を得られる。また、複数の樹脂を溶融混合することにより、目的のメルトマスフローレートを満たす混合物を得ても良い。

- [0035] また、重合状態の制御のためにランダム化剤を添加してもよい。ランダム化剤としては主としてテトラヒドロフラン（THF）が用いられるが、その他のエーテル類やアミン類、チオエーテル類、ホスホルアミド、アルキルベンゼンスルホン酸塩、カリウム又はナトリウムのアルコキシド等も使用できる。適当なエーテル類としてはTHFの他にジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジフェニルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル等が挙げられる。アミン類としては第三級アミン、例えば、トリメチルアミン、トリエチルアミン、テトラメチルエチレンジアミンの他、環状アミン等も使用できる。その他にトリフェニルホスフィン、ヘキサメチルホスホルアミド、アルキルベンゼンスルホン酸カリウム又はナトリウム、カリウム又はナトリウムブトキシド等もランダム化剤として用いることができる。
- [0036] ランダム化剤の添加量としては、例えば、全仕込みモノマー100質量部に対し、0.001～10質量部添加することができる。添加時期は重合反応の開始前でも良いし、共重合鎖の重合前でも良い。また必要に応じ追加添加することもできる。
- [0037] このようにして得られたブロック共重合体は、水、アルコール、二酸化炭素等の重合停止剤を、活性末端を不活性化させるのに十分な量を添加することにより、不活性化される。得られたブロック共重合体溶液より共重合体を回収する方法としては、（A）メタノール等の貧溶媒により析出させる方法、（B）加熱ロール等により溶媒を蒸発させて析出させる方法（ドラムドライヤー法）、（C）濃縮器により溶液を濃縮した後にベント式押出機で溶媒を除去する方法、（D）溶液を水に分散させ、水蒸気を吹き込んで溶媒を加熱除去して共重合体を回収する方法（スチームストリッピング法）等、任意の方法が採用できる。

- [0038] 第1樹脂組成物又は第2樹脂組成物は、上記の製造方法等により得られた少なくとも1種のブロック共重合体と、必要に応じてその他の添加剤を混合することにより得られる。
- [0039] その他の添加剤としては、例えば、各種安定剤、滑剤、加工助剤、ブロッキング防止剤(アンチブロッキング剤)、帯電防止剤、防曇剤、耐光性向上剤、軟化剤、可塑剤、顔料等が挙げられる。各添加剤はブロック共重合体溶液に添加しても良いし、回収した共重合体とブレンドし、溶融混合しても良い。
- [0040] 安定剤としては、例えば、2-tert-ブチル-6-(3-tert-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4-メチルフェニルアクリレート、2-[1-(2-ヒドロキシ-3, 5-ジ-tert-ペンチルフェニル)エチル]-4, 6-ジ-tert-ペンチルフェニルアクリレート、オクタデシル-3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネートや2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール等のフェノール系酸化防止剤、トリスノニルフェニルフォスファイト等の燐系酸化防止剤等が挙げられる。ブロッキング防止剤、帯電防止剤、滑剤としては、例えば、脂肪酸アミド、エチレンビスステアロアミド、ソルビタンモノステアレート、脂肪族アルコールの飽和脂肪酸エステル、ペンタエリスリトール脂肪酸エステル等が挙げられる。これらの添加剤はブロック共重合体に対して5質量%以下の範囲で使用する事が好ましい。
- [0041] 第1樹脂組成物又は第2樹脂組成物は、2以上のブロック共重合体を含む場合があるが、これらのブロック共重合体の混合方法としては公知の方法を採用することができる。例えば、ヘンシェルミキサー、リボンブレンダー、スーパーミキサー及びVブレンダー等でドライブレンドしても良く、更に押出機で溶融してペレット化しても良い。一態様においては、溶融混合が好ましい。また、重合体溶液同士を混合した後、溶剤を除去する方法も用いることができる。
- [0042] 発泡フィルムの製造方法は、特に限定されないが、例えば、第1樹脂組成

物及び第2樹脂組成物を用いて、発泡層及び非発泡層を共押出しすることにより形成する方法を用いることができる。このときその他の層を構成する樹脂組成物と共に押出ししてもよい。また、発泡フィルムは、各層を1層ずつ或いはいくつかの層をまとめて押出したあとに、ラミネートすることにより製造されてもよい。

[0043] 発泡層の形成方法は、限定されず、一般的に用いられている方法、すなわち、樹脂と化学発泡剤を熔融混練する際に化学発泡剤が熱分解して発生するガスで樹脂を発泡させる化学発泡法、及び押出機中で熔融した樹脂にガスを注入して発泡させる物理発泡法等を用いることができる。

[0044] 化学発泡法に用いられる化学発泡剤の具体例としては、重曹、クエン酸等の有機酸、アゾジカルボンアミド、アゾビスイソブチロニトリル、ジアゾミノベンゼン、N, N'-ジニトロソペンタメチレンテトラアミン、N, N'-ジメチル-N, N'-ジニトロテレフタルアミド、ベンゼンスルホニルヒドラジド、p, p'-オキシビスベンゼンスルホニルヒドラジド、炭酸塩、等が挙げられ、これらを2つ以上混合して使用しても良い。重曹または、重曹とクエン酸ナトリウムの混合物が好適に用いられ、発生する発泡ガスは炭酸ガスである。化学発泡剤の添加方法としては特に限定するものではないが、樹脂ペレットにドライブレンドする方法や、押出機のホッパー中で定量フィーダーを使用して添加する方法、或いは主原料と同じ樹脂をベースとするマスターバッチ（発泡剤マスターバッチ）を作成し添加する方法のいずれであっても良い。化学発泡剤の添加量は、所望の発泡倍率と発泡剤の発生ガス量により適宜調整される。

[0045] 物理発泡法に用いられる物理発泡剤の具体例としては、炭酸ガス、プロパン、ブタン、n-ペンタン、ジクロロジフルオロメタン、ジクロロモノフルオロメタン、トリクロロモノフルオロメタン、メタノール、エタノール、水等が例示されるが、安全性の面で炭酸ガスが好適に用いられる。物理発泡剤の添加方法としては、押出機の中央ゾーン又はタンデム押出機を使用した場合は1段目押出機の中央ゾーンに供給する方法等が挙げられる。また、樹脂ペ

レット中に発泡ガスを含浸させたものを、押出機に投入し、発泡フィルムを得る方法でもよい。物理発泡剤の添加量としては、所望の発泡倍率により適宜調整される。

[0046] 2. 熱収縮性フィルム

本発明の一実施形態に係る熱収縮性フィルムは、上記発泡フィルムを用いたフィルムである。熱収縮性フィルムは、延伸された上記発泡フィルム（熱収縮性発泡フィルム）である。なお、発泡フィルムの比重は延伸しても殆ど変化しない。但し発泡層の泡の存在により、延伸時における応力分布は必ずしも均等にならないため、元の発泡フィルムの平滑性は低下する傾向がある。本発明の一実施形態に係る熱収縮性フィルムは、延伸された後でも印刷に適する表面平滑性を維持する熱収縮性フィルムである。

[0047] 一態様においては、各層に対して延伸を行い、その後ラミネートすることにより熱収縮性フィルムを製造してもよい。ラミネートの方法は、接着剤を用いる方法、熱による方法等、一般的な方法が使用できるが、あまり高温になると熱収縮性フィルムが収縮してしまうため好ましくない。ラミネート温度に特に制限はないが、好ましい温度範囲は70℃未満である。別の態様においては、共押出し又はラミネート後の多層フィルムである発泡フィルムに対して延伸を行うことにより熱収縮性フィルムを製造してもよい。なお本明細書では、厚みの違いにおいて「シート」と「フィルム」の語を区別して用いるものでないが、延伸等の操作により厚みが増加する（薄くなる）場合、薄くなる前のものを「シート」と称することがある。

[0048] 延伸は、一軸、二軸又は多軸に延伸されてもよい。一軸延伸の例としては、押出された発泡シートをテンターで押出し方向と直交する方向（TD方向）に延伸する方法、押出されたチューブ状発泡フィルムを円周方向に延伸する方法、押出された発泡シートをロールで押出し方向（MD方向）に延伸する方法等が挙げられる。二軸延伸の例としては、押出された発泡シートをロールで押出し方向（MD方向）に延伸した後、テンター等で押出し方向と直交する方向（TD方向）に延伸する方法、押出されたチューブ状発泡フィル

ムを押し出し方向及び円周方向に同時又は別々に延伸する方法等が挙げられる。

[0049] 延伸温度は、例えば、 $60 \sim 120^{\circ}\text{C}$ が好ましい。 60°C 以上とすることで、延伸時のフィルムが破断しにくくなり、 120°C 以下とすることで良好な収縮特性を有するフィルムが得られるため、好ましい。特に好ましいのは、フィルムを構成する組成物のガラス転移温度 (T_g) に対して、 $T_g + 5^{\circ}\text{C} \sim T_g + 20^{\circ}\text{C}$ の範囲である。多層フィルムの場合は、 T_g が最も低い層の重合体組成物の T_g に対して、 $T_g + 5^{\circ}\text{C} \sim T_g + 20^{\circ}\text{C}$ の範囲が特に好ましい。なお、ガラス転移温度 (T_g) は、例えば、損失弾性率のピークの温度から求めることができる。

[0050] 延伸倍率は、特に制限はないが、 $1.5 \sim 8$ 倍が好ましい。 1.5 倍延伸以上とすることで、良好な収縮特性を有するフィルムが得られ、 8 倍以下とすることで容易に延伸フィルムを製造することができるため、好ましい。一態様においては、熱収縮性フィルムは、好ましくは熱収縮率が 100°C 、 10 秒間で 65% 以上である。また、熱収縮性フィルムを熱収縮性ラベルや包装材料として使用する場合、熱収縮率は、好ましくは 70°C 、 10 秒間で 10% 以上である。熱収縮率が 10% 以上では、収縮時に高温でなくても良いため、被覆される物品への影響を抑えることができる。好ましい熱収縮率は同温度で 15% 以上である。また、一態様においては、 100°C 、 10 秒間で 65% 以上であることが好ましい。また、一態様においては、自然収縮率が 40°C 、 7 日間で 2.5% 以下であることが好ましい。

[0051] 熱収縮性フィルムの厚さは全体で $30 \sim 200 \mu\text{m}$ が好適であり、更に好ましくは $50 \sim 150 \mu\text{m}$ である。

[0052] 3. その他

発泡フィルム及び熱収縮性フィルムは、ラベル、キャップシールその他包装材料等として用いることができる。

[0053] 熱収縮性フィルムをラベルとして用いた熱収縮性ラベルは、公知の方法により作製することができ、例えば延伸フィルムを印刷し、延伸した方向を円

周方向にして溶剤シールすることにより作製することができる。また、無延伸発泡フィルムに印刷済みの熱収縮性ラベルを貼り合わせ、その後、大きく収縮する方向を円周方向にして溶剤シールすることにより作製することもできる。

[0054] ラベルは、特に限定されないが、ぶりき製、T F S 製、アルミニウム製等の金属缶容器（3ピース缶及び2ピース缶、又は蓋付のボトル缶等）、ガラス製の容器又はポリエチレンテレフタレート（P E Tと略称される）製、ポリエチレン製等の樹脂製容器等のラベルとして用いることができる。

[0055] また、発泡フィルム及び熱収縮性フィルム、特に熱収縮性ラベルは、比重が1未満であるので、P E Tボトルのラベルとして用いた場合には、容器と水中分離ができるため、リサイクル性に優れるという利点もある。

実施例

[0056] 以下に実施例をあげて本発明を更に詳細に説明する。また、これらはいずれも例示的なものであって、本発明の内容を限定するものではない。

[0057] [ブロック共重合体の調整：P－1]

（1）反応容器中にシクロヘキサン250.0kg、テトラヒドロフラン（T H F）35.0gを入れた。

（2）この中に重合開始剤溶液としてn－ブチルリチウムの10質量%シクロヘキサン溶液960mLを加え、30℃に保った。

（3）スチレン17kgを加え、スチレンをアニオン重合させた。内温は72℃まで上昇した。

（4）スチレンが完全に消費された後、反応系の内温を30℃に下げ、60kgのスチレンおよび23kgの1，3－ブタジエンを同時に一括添加した。内温は100℃まで上昇した。

（5）スチレンと1，3－ブタジエンが完全に消費された後、最後に全ての重合活性末端を水により失活させて、ポリスチレンブロックおよびスチレンとブタジエンのテーパーブロックを持つブロック共重合体を含む重合液を得た。

(6) この重合液を予備濃縮し、さらに減圧ベント付き2軸押出機で脱揮押し出して、目的のペレット状ブロック共重合体(P-1)を得た。

[0058] <数平均分子量>

また、数平均分子量については、GPC測定法により以下の条件にて測定した。

装置名: HLC-8220GPC (東ソー社製)

カラム: Shodex GPC KF-404 (昭和電工社製) を直列に4本接続した。

温度: 40℃

検出: 紫外可視分光法 (254 nm)

溶媒: テトラヒドロフラン

濃度: 2質量%

検量線: 標準ポリスチレン (VARIAN社製) を用いて作成した。

[0059] [ブロック共重合体の調整: P-2]

(1) 反応容器中にシクロヘキサン250.0kg、テトラヒドロフラン (THF) 35.0gを入れた。

(2) この中に重合開始剤溶液としてn-ブチルリチウムの10質量%シクロヘキサン溶液1120mLを加え、30℃に保った。

(3) スチレン4kgを加え、スチレンをアニオン重合させた。内温は62℃まで上昇した。

(4) スチレンが完全に消費された後、反応系の内温を80℃に上げ、内温を保ちながら、53kgのスチレンおよび13kgの1,3-ブタジエンを、それぞれ53kg/hおよび13kg/hの一定添加速度で同時に添加した。

(5) スチレンと1,3-ブタジエンが完全に消費された後、反応系の内温を75℃に下げ、10kgの1,3-ブタジエンを一括添加し、1,3-ブタジエンをアニオン重合させた。内温は83℃まで上昇した。

(6) 1,3-ブタジエンが完全に消費された後、反応系の内温を70℃に

下げ、20kgのスチレンを加え、スチレンをアニオン重合させた。反応容器を冷却して反応熱を除去しながら重合を継続させた。内温は90℃まで上昇した。

(7) スチレンが完全に消費された後、最後に全ての重合活性末端を水により失活させて、ポリスチレンブロック、スチレンとブタジエンのランダムブロック、ポリブタジエンブロック、およびポリスチレンブロックを持つブロック共重合体を含む重合液を得た。

(8) この重合液を予備濃縮し、さらに減圧ベント付き2軸押出機で脱揮押出ししてペレット状となし、P-2のブロック共重合体を得た。

[0060] [ブロック共重合体の調整：P-3]

重合開始剤溶液としてn-ブチルリチウムの10質量%シクロヘキサン溶液を670mL加えること以外は、P-2と同様にしてP-3のブロック共重合体を得た。

[0061] [ブロック共重合体の調整：P-4]

重合開始剤溶液としてn-ブチルリチウムの10質量%シクロヘキサン溶液を1340mL加えること以外は、P-1と同様にしてP-4のブロック共重合体を得た。

[0062] [ブロック共重合体の調整：P-5]

重合開始剤溶液としてn-ブチルリチウムの10質量%シクロヘキサン溶液を540mL加えること以外は、P-1と同様にしてP-5のブロック共重合体を得た。

[0063] [ブロック共重合体の調整：P-6]

(1) 反応容器中にシクロヘキサン250.0kg、テトラヒドロフラン (THF) 35.0gを入れた。

(2) この中に重合開始剤溶液としてn-ブチルリチウムの10質量%シクロヘキサン溶液590mLを加え、30℃に保った。

(3) スチレン20kgを加え、スチレンをアニオン重合させた。内温は73℃まで上昇した。

(4) スチレンが完全に消費された後、反応系の内温を30℃に下げ、38kgのスチレンおよび42kgの1, 3-ブタジエンを同時に一括添加した。内温は100℃まで上昇した。

(5) スチレンと1, 3-ブタジエンが完全に消費された後、最後に全ての重合活性末端を水により失活させて、ポリスチレンブロックおよびスチレンとブタジエンのテーパーブロックを持つブロック共重合体を含む重合液を得た。

(6) この重合液を予備濃縮し、さらに減圧ベント付き2軸押出機で脱揮押出しして、目的のペレット状ブロック共重合体(P-6)を得た。

[0064] [ブロック共重合体の調整：P-7]

(1) 反応容器中にシクロヘキサン250.0kg、テトラヒドロフラン(THF)35.0gを入れた。

(2) この中に重合開始剤溶液としてn-ブチルリチウムの10質量%シクロヘキサン溶液630mLを加え、30℃に保った。

(3) スチレン30kgを加え、スチレンをアニオン重合させた。内温は79℃まで上昇した。

(4) スチレンが完全に消費された後、反応系の内温を80℃に上げ、内温を保ちながら、31kgのスチレンおよび9kgの1, 3-ブタジエンを、それぞれ31kg/hおよび9kg/hの一定添加速度で同時に添加した。

(5) スチレンと1, 3-ブタジエンが完全に消費された後、反応系の内温を70℃に下げ、30kgのスチレンを加え、スチレンをアニオン重合させた。反応容器を冷却して反応熱を除去しながら重合を継続させた。内温は93℃まで上昇した。

(6) スチレンが完全に消費された後、最後に全ての重合活性末端を水により失活させて、ポリスチレンブロック、スチレンとブタジエンのランダムブロック、ポリブタジエンブロック、およびポリスチレンブロックを持つブロック共重合体を含む重合液を得た。

(7) この重合液を予備濃縮し、さらに減圧ベント付き2軸押出機で脱揮押

出ししてペレット状となし、P-7のブロック共重合体を得た。

ブロック共重合体P-1～P-7を調整した条件を表1に示す。

[0065] [表1]

表1			P-1	P-2	P-3	P-4	P-5	P-6	P-7
シクロヘキサン	-	kg	250	250	250	250	250	250	250
THF	-	g	35	35	35	35	35	35	35
n-ブチルリチウム	-	ml	960	1120	670	1340	540	590	630
スチレン	-	kg	17	4	4	17	17	20	30
スチレン	連続添加	kg	-	53	53	-	-	-	31
1,3-ブタジエン		kg	-	13	13	-	-	-	9
スチレン	一括添加	kg	60	-	-	60	60	38	-
1,3-ブタジエン		kg	23	-	-	23	23	42	-
1,3-ブタジエン	-	kg	-	10	10	-	-	-	-
スチレン	-	kg	-	20	20	-	-	-	30
ビニル芳香族炭化水素と 共役ジエンとの質量比	質量%		77/23	77/23	77/23	77/23	77/23	58/42	91/9
数平均分子量	万g/mol		14.0	12.0	20.0	10.0	25.0	25.0	20.0

[0066] [組成物の調整：SBC-A～SBC-I]

表2の組成に従い、必要に応じて共重合体を溶融混練し、組成物SBC-A～SBC-Iを準備した。

[0067] [メルトマスフローレートの測定]

得られた組成物SBC-A～SBC-Iのメルトマスフローレート(MFR)は、JIS K7210に準拠して測定した。但し、非発泡層の第2樹脂組成物はアンチブロッキング剤も含んでおり、そのメルトマスフローレートは、組成物SBC-A、SBC-C、SBC-D、SBC-E、SBC-Fの各100質量部とアンチブロッキング材とを、表3、表4に示される所定割合で溶融混練して準備した試料を用いて測定した値である。

装置名：No. 120-LABOTメルトフローインデックステスター(安田精機製作所)

温度：200℃

荷重：5kg

ダイ：標準ダイ

[0068] [表2]

表2		SBC-A	SBC-B	SBC-C	SBC-D	SBC-E	SBC-F	SBC-G	SBC-H	SBC-I
組成	種類	P-1	P-2	P-2	P-2	P-3	P-5	P-4	P-6	P-7
	質量%	100	100	67	88	100	100	100	100	100
	種類	-	-	P-3	P-3	-	-	-	-	-
	質量%	-	-	33	12	-	-	-	-	-
ブタジエン割合	質量%	23	23	23	23	23	23	23	42	9
MFR	g/10min	5	15	7	13	2	1	20	5	9

[0069] [実施例1]

以下、実施例1の熱収縮性フィルム（熱収縮性発泡フィルム）の製造方法について記載する。

[0070] 実施例1の熱収縮性発泡フィルムを、以下に記載する方法で作製した。説明の都合上、本実施形態に係る熱収縮性フィルムの第二の層を表裏層（一方を表す場合は表層又は裏層）、第一の層を内層と表記し、熱収縮性発泡フィルムの製造工程を、（1）表裏層の押出し、（2）内層の押出し、（3）シート（フィルム）延伸に分けて説明する。

[0071] （1）表裏層のシート押出し

2種3層シートを押出し成形できる、リップ幅300mmの多層Tダイを備えた押出機を用い、表3に示した質量割合に従い、表裏層としてSBC-Aのブロック共重合体100質量部と、アンチブロッキング剤として製品名「E640N」（東洋スチレン社製）1.3質量部とを熔融混合した第2樹脂組成物をシート押出しした。表裏層用の樹脂を熔融して前記多層ダイに供給する押出機は40mmφの単軸押出機であり、設定温度は200℃とした。また、多層Tダイの設定温度は190℃とした。

[0072] （2）内層のシート押出し

SBC-Dのブロック共重合体（第1樹脂組成物）と、発泡剤マスターバッチ（発泡剤MB）として製品名「ポリスレンES405」（永和化成工業株式会社製）0.6質量部を用いて、（1）で説明した表裏層の押出しと同時に、内層を共押出しした。ポリスレンES405は重曹を含み、0.6質

量部中の重曹に相当する量は0.24質量部であった。内層用の樹脂の押出機は、65mmφの単軸押出機であり、設定温度は200℃とした。多層Tダイを備えた押出機を用いたことにより、(1)で説明した表裏層と、(2)で説明した内層とは、互いに密着した2種3層の積層シートとして多層Tダイから排出された。なお、SBC-Dのブロック共重合体は、前記押出機の入り口ではP-2のブロック共重合体のペレット91質量部とP-3のブロック共重合体のペレット9質量部とがドライブレンドされた状態であるが、押出機中で両ペレットは熔融混合され多層ダイに供給される。また、多層Tダイの設定温度は190℃とした。表層／内層／裏層に供給したSBC-A(第2樹脂組成物)及びSBC-D(第1樹脂組成物)の質量比は、1／2／1であった。得られた積層シート(発泡フィルム)の厚さは0.30mmであり、内層では発泡が起きるため表層／内層／裏層の厚さ比率は、1／3／1であった。

[0073] (3) 積層シートの延伸

得られた積層シートである発泡フィルムを、回転速度の異なる2本のロールを有する縦延伸機に、80℃にて、MD方向に延伸しない(即ち延伸倍率は1.0倍)ように掛け、その後、テンター式横延伸機に掛けて90℃にてTD方向に4.5倍延伸し、最終的に70μm厚の実施例1の熱収縮性発泡フィルムを得た。

[0074] 実施例2～9及び比較例1～5を、実施例1と同様にして、表3、表4に記載の条件で製膜した。

[0075] <比重>

[0076] 熱収縮性発泡フィルムの比重は、当該発泡フィルムから試験片を切り出し、これを用いてJIS Z8807:2012の「液中ひょう量法」に従い、以下に示す装置を用いて測定した。

装置名: MD-200S (アルファーマラージュ社製)

熱収縮性発泡フィルムの比重が「優」で示される範囲であれば、比重が十分に低いことを示し、本発明の課題解決に有効であると判断した。また「良

」で示される範囲であっても、本発明の課題を解決できる水準と判断した。但し比重が「不可」で示される範囲であると、本発明の課題は解決できないと判断した。

優：比重 <0.92

良： $0.92 \leq \text{比重} < 0.97$

不可： $0.97 \leq \text{比重}$

[0077] <表面粗さ>

装置名「サーフコーダーET4000」（小坂研究所製）を用いて、 $1\text{ m} \times 0.5\text{ mm}$ の範囲の3次元表面粗さ測定（即ち表面平滑性の測定）を実施した。

評価には、フィルムのMD方向に走査して得られる粗さ曲線から、平均線の方に基準長さ（L）だけを抜き取り、この抜き取り部分の平均線の方にx軸、縦倍率の方にy軸を取り、粗さ曲線を $y = f(x)$ であらわしたときに、 $f(x)$ の絶対値を0からLの範囲で積分し、Lで割った値である、算術平均表面粗さ（Ra）を用いた。

測定結果について、下記の基準で評価した。即ち熱収縮性発泡フィルムの算術平均表面粗さ（Ra）が「優」で示される範囲であれば、フィルム表面への印刷性は特に問題ないことを示し、本発明の課題解決に有効であると判断した。また「良」で示される範囲であっても、本発明の課題を解決できる水準と判断した。但しRaの値が「不可」で示される範囲であると印刷に支障が生じ、本発明の課題は解決できないと判断した。

優： $Ra < 0.3\text{ }\mu\text{m}$ 未満

良： $0.3 \leq Ra \leq 0.4$

不可： $0.4 < Ra$

[0078] <熱収縮率>

100°C における熱収縮率は、延伸フィルム（熱収縮性発泡フィルム）を 100°C に調整した温水中に10秒間浸漬し、次式より算出した。

熱収縮率（％）＝ $(L1 - L2) / L1 \times 100$

L 1 : 収縮前の長さ (主延伸 (T D) 方向)

L 2 : 収縮後の長さ (主延伸 (T D) 方向)

算出した熱収縮率について下記の基準で評価した。熱収縮性率の評価が「優」または「良」であれば、熱収縮性フィルムとしての基本特性である熱収縮率を備えており、実用上問題なしと判断した。

優 : $70\% < \text{熱収縮率}$

良 : $60\% \leq \text{熱収縮率} \leq 70\%$

不可 : $\text{熱収縮率} < 60\%$

[0079] <水分離性>

熱収縮性発泡フィルム及び、PETボトルを1cm角に裁断し、水に入れてかき混ぜ、1分間静置した後の分離状態を評価した。

優 : 発泡フィルム片とPETボトル片とが、水中で完全に上下分離した状態である。

不可 : 発泡フィルム片とPETボトル片とが、一部または全部の水中で分離していない。

[0080] <製膜性>

製膜性について、下記の基準で評価した。製膜性の評価が「優」または「良」であれば、熱収縮性発泡フィルム製造は可能である。

優 : 製膜性が良好である

良 : 製膜が可能であるが、製膜性に下記 (* 1) ~ (* 3) の不良が生じる場合がある

* 1 : 発泡が安定性ににくい

* 2 : FE (フィッシュアイ : 混錬不良等による異物の発生) が増加する傾向にある

* 3 : 破断することがある

不可 : 製膜不可

[0081] [実施例 2 ~ 9 及び比較例 1 ~ 5]

実施例 1 と同様に、表 3 及び表 4 に従い実施例 2 ~ 9 及び比較例 1 ~ 5 の

熱収縮性発泡フィルムを作成した。熱収縮性発泡フィルムの物性及び評価を表3及び表4に示す。

[0082] [表3]

表3		実施例								
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
非発泡層	樹脂の種類 (第2樹脂組成物) E640N [phr] (アンチブロッキング剤)	SBC-A	SBC-C	SBC-A	SBC-A	SBC-A	SBC-E	SBC-C	SBC-A	SBC-A
	MFR [g/10min]	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3
	MFR [g/10min]	5	7	5	5	5	2	7	5	5
発泡層	樹脂の種類 (第1樹脂組成物) MFR [g/10min]	SBC-D	SBC-C	SBC-B	SBC-D	SBC-D	SBC-D	SBC-D	SBC-H	SBC-I
	MFR [g/10min]	13	7	15	13	13	13	13	5	9
	発泡剤MB添加量 [phr]	0.6	0.6	0.6	0.4	0.8	0.6	0.6	0.6	0.6
発泡フィルムの 構成	発泡剤量(重量) [phr]	0.24	0.24	0.24	0.16	0.32	0.24	0.24	0.24	0.24
	供給樹脂量(質量)比 [表層/内層/裏層]	1/2/1	1/2/1	1/2/1	1/2/1	1/2/1	1/2/1	1/2/1	1/2/1	1/2/1
	層厚さ比 [d1/d2/d3]	1/3/1	1/3/1	1/3/1	1/3/1	1/3.5/1	1/3/1	1/3/1	1/3/1	1/3/1
物性及び評価	比重	0.91	0.90	0.95	0.95	0.82	0.92	0.91	0.90	0.91
		優	優	良	良	優	優	優	優	優
	表面粗さ	0.22	0.40	0.19	0.13	0.38	0.18	0.32	0.40	0.21
		優	良	優	優	良	優	良	良	優
	熱収縮率(100°C)	75%	75%	75%	75%	75%	75%	75%	75%	70%
		優	優	優	優	優	優	優	優	良
	水分離性	優	優	良	良	優	優	優	優	優
	製膜性	優	優	良 *1	優	優	良	優	良 *2	良~優 *3

[0083]

[表4]

表4		比較例				
		1	2	3	4	5
非発泡層	樹脂の種類 (第2樹脂組成物)	SBC-A	SBC-A	SBC-A	SBC-F	SBC-D
	E640N [phr] (アンチブロッキング剤)	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3
	MFR [g/10min]	5	5	5	1	13
発泡層	樹脂の種類 (第1樹脂組成物)	SBC-G	SBC-F	SBC-D	SBC-D	SBC-D
	MFR [g/10min]	20	1	13	13	13
	発泡剤MB添加量 [phr]	0.6	0.6	1.2	0.6	0.6
	発泡剤量(重曹) [phr]	0.24	0.24	0.48	0.24	0.24
発泡フィルムの 構成	供給樹脂量(質量)比 [表層/内層/裏層]	1/2/1	1/2/1	1/2/1	1/2/1	1/2/1
	層厚さ比 [d1/d2/d3]	1/3/1	1/3.5/1	1/4/1	1/3/1	1/3/1
物性及び評価	比重	1.00	0.80	0.73	0.91	0.90
		不可	優	優	優	優
	表面粗さ	0.02	0.56	0.98	0.40	0.87
		優	不可	不可	良	不可
	熱収縮率(100℃)	75%	75%	75%	75%	75%
		優	優	優	優	優
	水分離性	不可	優	優	優	優
	製膜性	良	不可	優	不可	優
		*1				

符号の説明

[0084] 1 : 発泡層

3、4 : 非発泡層

5、6 : 接着層(下塗り層)

請求の範囲

- [請求項1] 発泡層と、非発泡層と、を備える発泡フィルムであって、
前記発泡層を構成する第1樹脂組成物は、
ビニル芳香族炭化水素単量体単位と共役ジエン単量体単位を有する
ブロック共重合体を1種以上含み、
200℃、荷重5kgにおけるメルトマスフローレートが5.0～
15.0g/10minであり、
前記非発泡層を構成する第2樹脂組成物は、
ビニル芳香族炭化水素単量体単位と共役ジエン単量体単位を有する
ブロック共重合体を1種以上含み、
200℃、荷重5kgにおけるメルトマスフローレートが2.0～
7.0g/10minであり、
前記発泡フィルムの比重は、0.8以上1.0未満である、
発泡フィルム。
- [請求項2] 前記第1樹脂組成物の200℃、荷重5kgにおけるメルトマスフローレートは、前記第2樹脂組成物の200℃、荷重5kgにおけるメルトマスフローレートより大きい、請求項1に記載の発泡フィルム。
- [請求項3] 前記第1樹脂組成物及び／又は前記第2樹脂組成物は、各組成物中のビニル芳香族炭化水素単量体単位と共役ジエン単量体単位の合計を100質量%とした場合、共役ジエン単量体単位の含有量が10～40質量%である、請求項1又は請求項2に記載の発泡フィルム。
- [請求項4] 請求項1～請求項3の何れか1項に記載の発泡フィルムを用いた熱収縮性フィルム。
- [請求項5] 請求項1～請求項3の何れか1項に記載の発泡フィルム又は請求項4に記載の熱収縮性フィルムを用いたラベル。