



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101489784 B

(45) 授权公告日 2012. 05. 23

(21) 申请号 200780026245. X

B32B 27/36 (2006. 01)

(22) 申请日 2007. 07. 11

G09F 3/04 (2006. 01)

(30) 优先权数据

192188/2006 2006. 07. 12 JP

220200/2006 2006. 08. 11 JP

(56) 对比文件

JP 2004001252 A, 2004. 01. 08, 权利要求书、说明书第 41 段.

JP 10080977 A, 1998. 03. 31, 权利要求书、说明书第 1 段.

JP 2006159903 A, 2006. 06. 22, 权利要求书、

说明书第 1、19 - 28、39 - 43、53、60 段.

JP 2006159903 A, 2006. 06. 22, 权利要求书、

说明书第 1、19 - 28、39 - 43、53、60 段.

(85) PCT 申请进入国家阶段日

2009. 01. 12

(86) PCT 申请的申请数据

PCT/JP2007/063836 2007. 07. 11

(87) PCT 申请的公布数据

W02008/007710 JA 2008. 01. 17

审查员 孟杰

(73) 专利权人 郡是株式会社

地址 日本京都府

专利权人 三菱化学株式会社

(72) 发明人 丸市直之 野崎孝典 森川阳

中川淳

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 陈昕

(51) Int. Cl.

B32B 27/30 (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 20 页 附图 3 页

(54) 发明名称

热收缩性多层膜及热收缩性标签

(57) 摘要

本发明目的是提供 : 用作容器的热收缩性标签时, 贴附时不发生层间剥离, 耐热性、耐油性、排穿孔切割性、外观优良的, 同时印刷工序后的层间强度降低得到防止的热收缩性多层膜及以该热收缩性多层膜为基膜的热收缩性标签。本发明的热收缩性多层膜, 其特征在于, 含聚酯类树脂的外面层与含聚苯乙烯类树脂的中间层, 介由含聚酯类弹性体或改性聚酯类弹性体的粘接层加以层压而成。



1. 热收缩性多层膜,其特征在於,含聚酯类树脂的外面层与含聚苯乙烯类树脂的中间层,介由含聚酯类弹性体或改性聚酯类弹性体的粘接层加以层压而成,

构成粘接层的聚酯类弹性体是含有聚酯与聚亚烷基醚二醇的嵌段共聚物。

2. 按照权利要求 1 中所述的热收缩性多层膜,其特征在於,构成粘接层的改性聚酯类弹性体,是含有聚酯与聚亚烷基醚二醇的嵌段共聚物通过 α , β -烯性不饱和羧酸改性的改性物。

3. 按照权利要求 1 或 2 中所述的热收缩性多层膜,其特征在於,构成中间层的聚苯乙烯类树脂是芳香族乙烯基烃-共轭二烯共聚物。

4. 按照权利要求 1 或 2 中所述的热收缩性多层膜,其特征在於,构成中间层的聚苯乙烯类树脂是芳香族乙烯基烃-共轭二烯共聚物与芳香族乙烯基烃-脂肪族不饱和羧酸酯共聚物的混合树脂。

5. 按照权利要求 3 中所述的热收缩性多层膜,其特征在於,芳香族乙烯基烃-共轭二烯共聚物为苯乙烯-丁二烯-苯乙烯共聚物及 / 或苯乙烯-异戊二烯-丁二烯-苯乙烯共聚物。

6. 按照权利要求 1 或 2 中所述的热收缩性多层膜,其特征在於,构成外面层的聚酯类树脂含有作为二羧酸成分的来自对苯二甲酸的成分,并且含有作为二醇成分的来自乙二醇及 1,4-环己烷二甲醇的成分。

7. 按照权利要求 3 中所述的热收缩性多层膜,其特征在於,构成外面层的聚酯类树脂含有作为二羧酸成分的来自对苯二甲酸的成分,并且含有作为二醇成分的来自乙二醇及 1,4-环己烷二甲醇的成分。

8. 按照权利要求 4 中所述的热收缩性多层膜,其特征在於,构成外面层的聚酯类树脂含有作为二羧酸成分的来自对苯二甲酸的成分,并且含有作为二醇成分的来自乙二醇及 1,4-环己烷二甲醇的成分。

9. 热收缩性标签,其特征在於,采用权利要求 1、2、3、4、5、6、7 或 8 中所述的热收缩性多层膜而成。

热收缩性多层膜及热收缩性标签

技术领域

[0001] 本发明涉及作为容器的热收缩性标签使用时,贴附时不发生层间剥离,耐热性、耐油性、排穿孔切割性、外观优良的,同时可防止印刷工序后层间强度降低的热收缩性多层膜及以该热收缩性多层膜作为基膜的热收缩性标签。

背景技术

[0002] 近年来,在许多饮料塑料瓶及金属罐等容器上,贴附了热收缩性标签,该标签是在由热收缩性树脂膜构成的基膜上实施印刷等而制成。

[0003] 作为这种热收缩性树脂膜,主要含有低温收缩性优良的聚苯乙烯类树脂。然而,由于聚苯乙烯类树脂膜的耐热性不充分,例如,在便利店内等加热器中进行加热时,当饮料塑料瓶倾倒时发生收缩,标签变形或破损的问题时有发生。另外,由于聚苯乙烯类树脂膜耐溶剂性不充分,当用于含油物品包装时,通过油分附着,发生收缩或溶解的问题也时有发生。

[0004] 另一方面,用耐热性及耐溶剂性优良的聚酯类膜,代替聚苯乙烯类树脂膜,用作热收缩性标签也在进行试验。然而,聚酯类膜的低温收缩性差,由于急剧收缩,贴附在容器上时,易起皱的问题经常发生。另外,热收缩性标签,为使容器循环,热收缩性标签易从使用后的容器剥离,多数设置用于剥离的排穿孔,但聚酯类膜,排穿孔处切割性差,热收缩性标签不易从容器剥离的问题时有发生。另外,由于聚酯类膜的收缩应力大,当作为热饮料用标签使用时,通过销售时的加热,由于标签勒紧容器,使内容物的水平线上升,从容器漏出等问题经常发生。

[0005] 与此相对,专利文献 1 公开一种,在含有聚苯乙烯类树脂的中间层上,通过含有烯烃类树脂的粘接层,层叠含有聚酯类树脂的外面层,制造硬质多层收缩性膜。另外,专利文献 2 公开一种,在含有聚苯乙烯类树脂的中间层的两侧,层叠含有特定单体的聚酯类树脂所制成的外面层,中间层与外面层不通过粘接层加以层叠而构成具有基膜的热收缩性标签。另外,专利文献 3 公开一种,具有含有聚酯类树脂的表面层、含有苯乙烯树脂的中间层及含有粘接性树脂的粘接层的层叠膜。由这种多层膜构成的热收缩性标签,通过含有聚苯乙烯类树脂的中间层,低温收缩性与排穿孔切割性优良,并且该中间层由于被覆了含有聚酯类树脂的外面层,故耐溶剂性、耐热性也优良。

[0006] 但是,当这些热收缩性标签在实际容器上贴附时,采用专利文献 1 中记载的硬质多层收缩性膜,在贴附时,中间层与外面层发生剥离,采用专利文献 2 中记载的热收缩性标签,贴附后制品在运输中,当膜彼此发生摩擦或人手指与物体发生抓搔时,中间层与外面层之间发生剥离的问题时有发生。

[0007] 另外,当在饮料用 PET 瓶等上使用时,为了与其他公司区别及加深顾客的印象,采用印刷进行标签装饰,但印刷工序使用的印刷用油墨,由于一般含有机溶剂,在印刷、干燥后的印刷面上残留微量的有机溶剂。因此,当采用专利文献 3 中记载的热收缩性膜时,因残留溶剂,外面层与中间层的粘接性受到影响,印刷工序后的外面层与中间层的粘接强度,与进行印刷工序前相比,显著降低的问题时有发生。

[0008] 因此,当用作容器的热收缩性标签时,要求在贴附时,外面层与中间层难发生剥离,耐热性、耐油性、排穿孔切割性、外观优良,同时印刷工序中使用的有机溶剂影响小、印刷工序后还具有充分的粘接强度的热收缩性多层膜。

[0009] 【专利文献 1】特开昭 61-41543 号公报

[0010] 【专利文献 2】特开 2002-351332 号公报

[0011] 【专利文献 3】特开 2006-15745 号公报

发明内容

[0012] 发明要解决的课题

[0013] 本发明鉴于上述现状,目的是提供:用作容器的热收缩性标签时,在贴附时不发生层间剥离、耐热性、耐油性、排穿孔切割性(用于撕开的一排穿孔)、外观优良,同时,可以防止印刷工序后的层间强度降低的热收缩性多层膜及以该热收缩性多层膜作为基膜的热收缩性标签。

[0014] 用于解决课题的手段

[0015] 本发明涉及含聚酯类树脂的外面层与含聚苯乙烯类树脂的中间层,通过含聚酯类弹性体或改性聚酯类弹性体的粘接层加以层叠而构成的热收缩性多层膜。

[0016] 下面详细说明本发明。

[0017] 本发明人等发现,在含聚苯乙烯类树脂的中间层上,通过粘接层,层叠含聚酯类树脂的外面层的热收缩性多层膜作为基膜的热收缩性标签中,上述中间层与外面层,通过含聚酯类弹性体或改性聚酯类弹性体的粘接层进行粘接,可以不发生层间剥离地稳定地贴附。另外,当形成该结构时,还可以抑制印刷工序后的层间强度降低,完成本发明。

[0018] 本发明的热收缩性多层膜,是含聚苯乙烯类树脂的中间层与含聚酯类树脂的外面层,通过含聚酯类弹性体或改性聚酯类弹性体的粘接层加以层叠而构成。

[0019] 上述聚酯类弹性体,优选饱和聚酯类弹性体,特优选含聚亚烷基醚二醇链段的饱和聚酯类弹性体。

[0020] 作为含有上述聚亚烷基醚二醇链段的饱和聚酯类弹性体,例如,优选含有作为硬链段的芳香族聚酯与作为软链段的聚亚烷基醚二醇或脂肪族聚酯的嵌段共聚物。另外,含有作为软链段的聚亚烷基醚二醇的聚酯聚醚嵌段共聚物是更优选的。

[0021] 作为上述聚酯聚醚嵌段共聚物,优选是:(i) 碳原子数 2~12 的脂肪族及/或脂环族二醇;(ii) 芳香族二羧酸及/或脂肪族二羧酸或其烷基酯;(iii) 聚亚烷基醚二醇作原料,通过酯化反应或酯交换反应得到的低聚物进行缩聚是得到的。

[0022] 作为上述碳原子数 2~12 的脂肪族及/或脂环族二醇,例如,一般可以用作聚酯的原料、特别是聚酯类弹性体的原料。具体的可以举出,例如,乙二醇、丙二醇、丙撑二醇、1,4-丁二醇、1,4-环己二醇、1,4-环己二甲醇等。其中,1,4-丁二醇或乙二醇是优选的,1,4-丁二醇是特优选的。这些二醇既可单独使用,也可 2 种以上并用。

[0023] 上述芳香族二羧酸,一般可以用作聚酯的原料、特别是聚酯类弹性体的原料。具体的可以举出,例如,对苯二甲酸、间苯二甲酸、邻苯二甲酸、2,6-萘二甲酸等。其中,对苯二甲酸或 2,6-萘二甲酸是优选的,对苯二甲酸是特优选的。这些芳香族二羧酸既可单独使用,也可 2 种以上并用。

[0024] 上述芳香族二羧酸的烷基酯,可以举出上述芳香族二羧酸的二甲酯及二乙酯等。其中,对苯二甲酸二甲酯及 2,6-二甲苯二甲酸酯是优选的。

[0025] 作为上述脂肪族二羧酸,环己二羧酸等是优选的,作为其烷基酯,二甲酯及二乙酯等是优选的。

[0026] 另外,上述成分以外,3 元醇及三羧酸或其酯少量共聚也可,另外,己二酸等脂肪族二羧酸或其二烷基酯也可用作共聚成分。

[0027] 作为上述聚亚烷基醚二醇,例如,可以举出聚乙二醇、聚(1,2-及/或 1,3-丙醚)二醇、聚(四亚甲基醚)二醇、聚(六亚甲基醚)二醇等。

[0028] 上述聚亚烷基醚二醇的数均分子量,优选下限为 400、优选上限为 6000。达到 400 以上时,共聚物的嵌段性提高,当处于 6000 以下时,体系内难以发生相分离,易呈现聚合物物性。更优选下限为 500、更优选上限为 4000、尤其优选下限为 600、尤其优选上限为 3000。还有,在本说明书中,所谓数均分子量,意指用凝胶渗透色谱法(GPC)测定的分子量。另外,上述 GPC 的校正,例如,可以使用 POLYTETRAHYDROFURAN 校正配套元件(英国 POLYMER LABORATORIES 社制造)来进行。

[0029] 作为上述聚酯类弹性体的商品,可以举出“プリマロイ”(三菱化学社制造)、“ペルプレン”(东洋纺织社制造)、“ハイトレル”(东丽・デュポン社制造)等。

[0030] 作为上述聚酯类弹性体,当采用含有聚酯与聚亚烷基醚二醇的聚酯聚醚嵌段共聚物时,聚亚烷基醚二醇成分的含量,优选下限为 5 重量%、优选上限为 90 重量%。当在 5 重量%以上时,柔软性及耐冲击性优良,当在 90 重量%以下时,硬度及机械强度优良。更优选下限为 30 重量%、更优选上限为 80 重量%、尤其优选下限为 55 重量%。

[0031] 还有,聚亚烷基醚二醇成分的含量,采用核磁共振光谱法(NMR),基于氢原子的化学位移及其含量算出。

[0032] 所谓上述改性聚酯类弹性体,意指聚酯类弹性体用改性剂进行过改性的弹性体。

[0033] 用于得到上述改性聚酯类弹性体的改性反应,例如,通过使上述聚酯类弹性体,与作为改性剂的 α , β -烯性不饱和羧酸反应来进行。在进行上述改性反应时,优选使用自由基引发剂。在上述改性反应中,聚酯类弹性体与 α , β -烯性不饱和羧酸或其衍生物进行加成接枝反应为主,但也引起分解反应。结果导致改性聚酯类弹性体分子量降低,熔融粘度变低。

[0034] 另外,在上述改性反应中,通常作为其他反应,人们认为也引起酯交换反应等,所得到的反应物,一般形成含未反应原料等的组合物,此时,所得到的反应物中的改性聚酯类弹性体的含有率,优选下限为 10 重量%、更优选下限为 30 重量%,改性聚酯类弹性体的含有率为 100 重量%是更优选的。

[0035] 作为上述 α , β -烯性不饱和羧酸,例如,可以举出丙烯酸、马来酸、富马酸、四氢富马酸、衣康酸、柠康酸、巴豆酸、异巴豆酸等不饱和羧酸;琥珀酸 2-辛烯-1-基酐、琥珀酸 2-十二烯-1-基酐、琥珀酸 2-十七烯-1-基酐、马来酸酐、2,3-二甲基马来酸酐、溴代马来酸酐、二氯马来酸酐、柠康酸酐、衣康酸酐、1-丁烯-3,4-二羧酸酐、1-环戊烯-1,2-二羧酸酐、1,2,3,6-四氢酞酸酐、3,4,5,6-四氢酞酸酐、外-3,6-环氧-1,2,3,6-四氢酞酸酐、5-降冰片烯-2,3-二羧酸酐、甲基-5-降冰片烯-2,3-二羧酸酐、内-双环[2.2.2]辛-5-烯-2,3-二羧酸酐、双环[2.2.2]辛-7-烯-2,3,5,6-四羧酸酐等不饱和羧酸酐。其

中,从反应性高考虑,酸酐是优选的。

[0036] 上述 α , β -烯性不饱和羧酸,可根据含有的应进行改性的聚亚烷基醚二醇链段的共聚物及改性条件,进行适当选择,另外,2种以上并用也可。还有,上述 α , β -烯性不饱和羧酸也可溶于有机溶剂等中后使用。

[0037] 作为上述自由基发生剂,例如,可以举出叔丁基氢过氧化物、枯烯氢过氧化物、2,5-二甲基己烷-2,5-二氢过氧化物、2,5-二甲基-2,5-双(叔丁氧基)己烷、3,5,5-三甲基己酰基过氧化物、叔丁基过氧苯甲酸酯、过氧化苯甲酰、二枯基过氧化物、1,3-双(叔丁基过氧化异丙基)苯、二丁基过氧化物、甲乙酮过氧化物、过氧化钾、过氧化氢等有机及无机过氧化物、2,2'-偶氮二异丁腈、2,2'-偶氮双(异丁基酰胺)二卤化物、2,2'-偶氮双[2-甲基-N-(2-羟乙基)丙酰胺]、偶氮双-叔丁烷等偶氮化合物、二枯烯基等碳自由基发生剂等。

[0038] 上述自由基发生剂,可根据改性反应中使用的聚酯类弹性体的种类、 α , β -烯性不饱和羧酸的种类及改性条件加以适当选择,另外,2种以上并用也可。另外,自由基发生剂溶于有机溶剂等后使用也可。

[0039] 上述 α , β -烯性不饱和羧酸的配合量,优选下限是相对聚酯类弹性体 100 重量份为 0.01 重量份、优选上限 30.0 重量份。当处于 0.01 重量份以上时,改性反应可以充分进行,当处于 30.0 重量份以下时,从经济考虑是有利的。更优选下限为 0.05 重量份、更优选上限为 5.0 重量份、尤其优选下限为 0.10 重量份、尤其优选上限为 1.0 重量份。

[0040] 上述自由基发生剂的配合量,优选下限是相对聚酯类弹性体 100 重量份为 0.001 重量份、优选上限为 3.00 重量份。当为 0.001 重量份以上时,易引起改性反应,当为 3.00 重量份以下时,由于改性时的低分子量化(粘度降低),难引起材料强度的降低。

[0041] 更优选下限为 0.005 重量份、更优选上限为 0.50 重量份、尤其优选下限为 0.010 重量份、尤其优选上限为 0.20 重量份、特优选上限为 0.10 重量份。

[0042] 作为用于得到上述改性聚酯类弹性体的改性反应,可以使用熔融混炼反应法、溶液反应法、悬浮分散反应法等公知的反应方法,但通常从价廉考虑,熔融混炼反应法是优选的。

[0043] 采用通过上述熔融混炼反应法的方法时,把上述各成分以规定的配合比加以均匀混合后进行熔融混炼。为进行各成分的混合,可以使用亨舍尔混合机、带式混合器、V型混合器等,为进行熔融混炼,可以使用班伯里混合器、捏合机、辊筒、单轴或双轴等多轴混炼挤出机等。

[0044] 进行上述熔融混炼时的混炼温度,优选下限为 100°C、优选上限为 300°C。当处于上述范围内时,可以防止树脂的热老化。更优选下限为 120°C、更优选上限为 280°C、尤其优选下限为 150°C、尤其优选上限为 250°C。

[0045] 上述改性聚酯类弹性体中还可以存在天然橡胶、合成橡胶(例如,聚异戊二烯橡胶)等橡胶成分及工艺油等软化剂。当上述软化剂共存时,可以促进橡胶成分的塑化以及提高所得到的热塑性树脂组合物的流动性。上述软化剂可以是石蜡类、萘类、芳香族类的任何一种。另外,在不损伤本发明的效果的范围内,在该树脂成分及橡胶成分中还可添加上述以外的树脂或橡胶、填料、添加剂等其他成分。

[0046] 作为上述填料,例如,可以举出碳酸钙、滑石、二氧化硅、高岭土、粘土、硅藻土、硅

酸钙、云母、石棉、氧化铝、硫酸钡、硫酸铝、硫酸钙、碳酸镁、碳纤维、玻璃纤维、玻璃球、硫化钼、石墨、微细中空玻璃球（シラスバルーン）等。

[0047] 另外,作为添加剂,例如,耐热稳定剂、耐气候稳定剂、着色剂、抗静电剂、阻燃剂、成核剂、润滑剂、平滑剂、防粘剂等。

[0048] 作为上述耐热稳定剂,例如,可以使用酚类、磷类、硫类等公知的耐热稳定剂。作为上述耐气候稳定剂,可以使用受阻胺类、三唑类等公知的耐气候稳定剂。作为上述着色剂,可以举出炭黑、钛白、锌华、氧化铁红、偶氮化合物、亚硝基化合物、钛菁化合物等。另外,可以使用抗静电剂、阻燃剂、成核剂、润滑剂、平滑剂、防粘剂等任何一种公知的添加剂。

[0049] 上述改性聚酯类弹性体的改性率(接枝量),优选下限为0.01重量%、优选上限为10.0重量%。当处于0.01重量%以上时,与聚酯的亲合性升高,当达到10.0重量%时,改性时的分子老化使强度降低小。更优选下限为0.03重量%、更优选上限为7.0重量%,尤其优选下限为0.05重量%、尤其优选上限为5.0重量%。

[0050] 上述改性聚酯类弹性体的改性率(接枝量),从用 H^1 -NMR测定所得到的光谱,依下式(1)求出。还有,上述 H^1 -NMR测定中使用的仪器,例如,可以使用“GSX-400”(日本电子社制造)等。

[0051] 接枝量(重量%) = $100 \times (C \div 3 \times 98) / \{(A \times 148 \div 4) + (B \times 72 \div 4) + (C \div 3 \times 98)\}$
(1)

[0052] 式(1)中,A表示7.8~8.4ppm时的积分值、B为1.2~2.2ppm时的积分值、C为2.4~2.9ppm时的积分值。

[0053] 含有通过上述改性反应得到的改性聚酯类弹性体的反应物,其JIS-D硬度的优选下限为10、优选上限为80。当处于10以上时,机械强度提高,而当处于80以下时,柔软性及耐冲击性提高。更优选下限为15、更优选上限为70、尤其优选下限为20、尤其优选上限为60。还有,上述JIS-D硬度,按照JIS K 6253的方法,采用D型硬度计进行测定。

[0054] 作为构成上述中间层的聚苯乙烯类树脂,例如,可以举出芳香族乙烯基烃-共轭二烯共聚物、或芳香族乙烯基烃-共轭二烯共聚物与芳香族乙烯基烃-脂肪族不饱和羧酸酯共聚物的混合树脂等。

[0055] 当采用上述乙烯基烃-共轭二烯共聚物时,在低温氛围气下,形成膜难以破裂、操作性优良的热收缩性多层膜。

[0056] 另外,当采用芳香族乙烯基烃-共轭二烯共聚物与芳香族乙烯基烃-脂肪族不饱和羧酸酯共聚物的混合树脂时,可以形成低温收缩性优良的热收缩性多层膜。

[0057] 对上述芳香族乙烯基烃-共轭二烯共聚物,未作特别限定,例如,作为芳香族乙烯基烃,可以举出苯乙烯、邻-甲基苯乙烯、对-甲基苯乙烯等,作为共轭二烯,可以举出1,3-丁二烯、2-甲基-1,3-丁二烯、2,3-二甲基-1,3-丁二烯、1,3-戊二烯、1,3-己二烯等。这些既可分别单独使用,也可2种以上并用。其中,特别是从低温收缩性及排穿孔切割性优良考虑,苯乙烯-丁二烯-苯乙烯共聚物(SBS树脂)是合适的。另外,为了制造鱼眼更少的膜,作为共轭二烯,采用2-甲基-1,3-丁二烯(异戊二烯)的苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯共聚物(SIS树脂)或、苯乙烯-异戊二烯-丁二烯-苯乙烯共聚物(SIBS树脂)等是优选的。

[0058] 作为上述芳香族乙烯基烃-共轭二烯共聚物,当采用SBS树脂、SIS树脂或SIBS树

脂时,既可单独使用 1 种树脂,也可多种树脂组合使用。当采用多种时,既可采用干混合,也可把特定的组成用挤出机混炼、造粒或混合的树脂。

[0059] 当这种树脂单独或多种使用时,苯乙烯含量达到 65 ~ 90 重量%、共轭二烯含量达到 10 ~ 35 重量%的组成是优选的。如此组成的树脂,低温收缩性及排穿孔切割性特别优良。另一方面,当共轭二烯含量低于 10 重量%时,对膜施加张力易破裂,作为印刷等的转换(コンバ-テイニング)及作为标签使用时,膜往往发生不可思议的破裂。当共轭二烯含量超过 35 重量%时,在成型加工时,易产生凝胶等杂质。

[0060] 上述芳香族乙烯基烃-脂肪族不饱和羧酸酯共聚物,未作特别限定,例如,作为芳香族乙烯基烃,可以举出苯乙烯、邻-甲基苯乙烯、对-甲基苯乙烯等,作为不饱和羧酸酯,可以举出丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸丁酯等。这些可单独使用,也可 2 种以上并用。

[0061] 作为上述芳香族乙烯基烃-脂肪族不饱和羧酸酯共聚物,当采用苯乙烯-丙烯酸丁酯共聚物时,采用苯乙烯含量为 60 ~ 90 重量%、丙烯酸丁酯含量为 10 ~ 40 重量%的共聚物是优选的。通过采用如此组成的芳香族乙烯基烃-脂肪族不饱和羧酸酯共聚物,可以得到耐低温性及排穿孔切割性均优良的热收缩性标签。

[0062] 作为上述中间层,当采用芳香族乙烯基烃-共轭二烯共聚物与芳香族乙烯基烃-脂肪族不饱和羧酸酯共聚物的混合树脂时,混合树脂中的上述芳香族乙烯基烃-共轭二烯共聚物的配合量,优选下限为 20 重量%、优选上限为 100 重量%。当低于 20 重量%时,低温伸长度变低、冷藏保存时因失误下落时,热收缩性标签时有破损。更优选下限为 30 重量%。

[0063] 本发明的热收缩性多层膜中,上述中间层含有紫外线吸收剂是优选的。因此,通过含紫外线吸收剂,可以赋予紫外线阻断性,特别是由于从日光或荧光灯发出的紫外线(波长 380nm 以下)的阻断性优良,可以防止容器内容物老化,提高保管性。另外,在仅含聚苯乙烯类树脂的中间层中含有紫外线吸收剂,可以解决聚酯类树脂中含紫外线吸收剂时的热老化及辊筒污染等问题。另外,当紫外线吸收剂的含量少时,由于可以达到所希望的紫外线阻断性,故在成本方面是有利的。

[0064] 作为上述紫外线吸收剂,未作特别限定,例如,可以举出 2,4-二羟基二苯甲酮、2,2',4,4'-四羟基二苯甲酮、2-羟基-4-甲氧基二苯甲酮、2-羟基-4-甲氧基二苯甲酮-5-磺酸、2-羟基-4-正-辛氧基二苯甲酮等二苯甲酮类紫外线吸收剂;2-(2'-羟基-4'-正-辛氧基苯基)苯并三唑、2-(2'-羟基-5'-正-甲氧基苯基)苯并三唑、2-(2'-羟基-3'-叔丁基-5'-甲基苯基)-5-氯苯并三唑、2-(2'-羟基-3',5'-二-叔丁基苯基)-5-氯苯并三唑、2-(2'-羟基-5'-叔-辛基苯基)苯并三唑、2-[2'-羟基-3'-(3'',4'',5'',6''-四氢酞酰亚胺甲基)-5'-甲基苯基]苯并三唑等苯并三唑类紫外线吸收剂;2,4-二-叔丁基苯基-3,5-二-叔丁基-4-羟基苯甲酸酯等苯甲酸酯类紫外线吸收剂;对-叔丁基苯基水杨酸酯等水杨酸酯类紫外线吸收剂;乙基-2-氰基-3,3-二苯基丙烯酸酯、辛基-2-氰基-3,3-二苯基丙烯酸酯等氰基丙烯酸酯类紫外线吸收剂等。

[0065] 其中,从紫外线吸收性与耐热性的平衡优良考虑,2-(2'-羟基-5'-正-甲氧基苯基)苯并三唑、2-(2'-羟基-3'-叔丁基-5'-甲基苯基)-5-氯苯并三唑是优选的。

[0066] 上述紫外线吸收剂的含量,还取决于中间层的厚度,对构成基树脂及再循环材料等中间层的材料 100 重量份,优选下限为 1 重量份、优选上限为 10 重量份。当低于 1 重量份时,紫外线阻断性变得不充分,当作为容器的收缩标签用时,往往不能防止内容物的老化,当大于 10 重量份时,热收缩性多层膜的机械强度降低,作为印刷等的转换及收缩标签用时,往往发生破裂等。上述紫外线吸收剂的含量更优选下限为 2 重量份、更优选上限为 8 重量份。

[0067] 构成上述外面层的聚酯类树脂,可通过二元酸与二醇通过缩聚得到。

[0068] 上述二元羧酸,未作特别限定,例如,可以举出邻苯二甲酸、对苯二甲酸、间苯二甲酸、琥珀酸、己二酸、癸二酸、壬二酸、辛基琥珀酸、环己烷二羧酸、萘二羧酸、富马酸、马来酸、衣康酸、十撑(デカメチレン)羧酸、这些的酸酐及低级烷基酯等。

[0069] 作为上述二醇,未作特别限定,例如,乙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、二甘醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、二丙二醇、三甘醇、四甘醇、1,2-丙二醇、1,3-丁二醇、2,3-丁二醇、新戊二醇(2,2-二甲基丙烷-1,3-二醇)、1,2-己二醇、2,5-己二醇、2-甲基-2,4-戊二醇、3-甲基-1,3-戊二醇、2-乙基-1,3-己二醇等脂肪族二醇类;2,2-双(4-羟基环己基)丙烷、2,2-双(4-羟基环己基)丙烷等氧化烯加成物、1,4-环己二醇、1,4-环己二甲醇等脂环式二醇类等。

[0070] 作为上述聚酯类树脂,其中,作为二羧酸成分,含有来自对苯二甲酸成分,并且,作为二醇成分,含有来自乙二醇及 1,4-环己二甲醇成分者是优选的。通过采用该聚酯类树脂,所得到的本发明的热收缩性多层膜,可被赋予特别高的耐热性与耐溶剂性。

[0071] 另外,为赋予特别高的耐热性与耐溶剂性,来自乙二醇的成分含量为 60~80 摩尔%、来自 1,4-环己二甲醇成分的含量为 10~40 摩尔%是优选的。该聚酯类树脂还可以含有来自二乙二醇的成分含量 0~20 摩尔%。

[0072] 作为构成上述外面层的聚酯类树脂,既可单独使用具有上述组成的聚酯类树脂,也可并用具有上述组成的 2 种以上的聚酯类树脂。

[0073] 作为上述聚酯类树脂,采用结晶熔解温度 240℃以下的树脂是优选的。在热收缩性标签的制造中,一般可把拉伸时的把持部或片或循环膜作为再循环材料再度使用。通常,这种再循环材料作为中间层的原料,与聚苯乙烯类树脂混合,但聚苯乙烯类树脂与聚酯类树脂,由于熔点等性质相异,当在适于聚苯乙烯类树脂成型的温度进行膜成型时,聚酯类树脂以未熔融的状态挤出。因此,当采用结晶熔解温度较低或不具有结晶熔解温度的聚酯类树脂时,成型后,膜可以防止聚酯类树脂的未熔物形成杂质。反之,当结晶熔解温度超过 240℃,作为再循环材料成型时,膜中的聚酯类树脂的未熔物作为杂质残留,外观发生不良,或印刷时油墨飞溅,产生印刷不良等不良的情况。更优选 220℃以下。

[0074] 本发明的热收缩性多层膜中,可根据需要添加抗氧剂、热稳定剂、润滑剂、静电防止剂、抗粘剂等添加剂。特别是添加热稳定剂及抗氧剂,可以抑制凝胶的发生。

[0075] 膜的总厚度为 45 μm 时,上述中间层的厚度优选的下限为 22 μm、优选的上限为 37 μm。当小于 22 μm 时,往往得不到充分的排穿孔切割性,当大于 37 μm 时,往往得不到充分的耐热性。更优选的下限为 26 μm、更优选的上限为 36 μm。

[0076] 上述外面层的厚度优选下限为 3 μm、优选上限为 10 μm。当小于 3 μm 时,得不到充分的耐油性及耐热性,当超过 10 μm 时,往往得不到充分的排穿孔切割性。更优选下限为

4 μm 、更优选上限为 8 μm 。

[0077] 上述粘接层的厚度优选下限为 0.7 μm 、优选上限为 1.5 μm 。当低于 0.7 μm 时,往往得不到充分的粘接强度,当超过 1.5 μm 时,热收缩特性往往恶化。更优选下限为 0.8 μm 、更优选上限为 1.3 μm 。

[0078] 本发明的热收缩性多层膜总厚度优选下限为 30 μm 、优选上限为 60 μm 。当热收缩性多层膜总厚度处于上述范围内时,经济性优良,操作容易。各层的厚度,外面层的厚度定为 3 ~ 10 μm ,中间层及粘接层的厚度可以增减,因此,膜总厚度为 30 ~ 60 μm 是优选的。

[0079] 关于本发明的热收缩性多层膜的热收缩特性,主收缩方向(纵向或横向中的更大的收缩方向)在 70°C 的热水中的 10 秒钟热收缩率为 10 ~ 50%、在 80°C 的热水中的 10 秒钟热收缩率为 25 ~ 80% 是优选的。还有,所谓上述热收缩率,意指热收缩性多层膜,切成纵向 100mm × 横向 100mm 大小,于 70°C 或 80°C 的热水槽中浸渍 10 秒钟后,相对收缩前的原尺寸的收缩量的比率,用 % 表示的值。另外,所谓纵向,意指与主拉伸方向垂直的方向;所谓横向,意指主拉伸方向。

[0080] 作为本发明的热收缩性多层膜的制造方法,未作特别限定,但采用共挤出法同时形成各层的方法是优选的。例如,采用 T 型模的共挤出法时,作为层叠的方法,可以采用进料块方式、复合集成块方式、或这些方式并用的方法的任何一种。具体的方法是,例如,把作为构成外面层的树脂的聚酯类树脂、作为构成中间层的树脂的聚苯乙烯类树脂、作为构成粘接层的树脂的聚酯类弹性体或改性聚酯类弹性体,分别装入挤出机,用多层模具挤成片状,用导出辊筒进行冷却固化后,用单轴或双轴进行拉伸的方法。拉伸温度,必需根据构成膜的树脂的软化温度及热收缩性多层膜要求的收缩特性加以变更,但拉伸温度优选下限为 75°C、优选上限为 120°C、更优选下限为 80°C、更优选上限为 115°C。

[0081] 通过把本发明的热收缩性多层膜作为基膜使用,可以得到热收缩性标签。该热收缩性标签也是本发明的发明点之一。本发明的热收缩性标签,以上述热收缩性多层膜作为基膜,也可根据需要,层叠印刷层等其他层。

[0082] 作为在容器上贴附热收缩性标签的方法,通常可以采用溶剂,粘接热收缩性膜的端部间,加工成管状(中心密封加工),制成热收缩性标签后,于被覆在容器的状态下加热使收缩的方法。

[0083] 图 1 为采用本发明的热收缩性标签时,在一系列贴附工序中,中心密封部附近状态的模拟图,图 2 为采用以原来的多层膜作为基膜的热收缩性标签,在一系列贴附工序中,中心密封部附近状态的模拟图。

[0084] 本发明人等,采用以原来的多层膜作为基膜的热收缩性标签时的贴附不良状况的详细调查结果发现,采用专利文献 2 中记载的热收缩性标签,按图 2(a) 所示,在中心密封后、热收缩后、热收缩后的制品运输中,膜彼此摩擦时,以及由于人手指或物体抓搔时,中间层 1 与外面层 2 之间发生剥离(还有,为进行比较,在图 2(a) 中,在膜的端部发生如图所示的剥离,实际上不仅在膜的端部,而且在中央部分等也发生剥离)。另外,采用由专利文献 1 中记载的热收缩性膜所构成的热收缩性标签,如图 2(b) 所示,已发现中心密封后、热收缩时,中心密封侧的外面层 2 与粘接层 3' 之间发生剥离。

[0085] 采用专利文献 2 中记载的热收缩性标签,中间层 1 与外面层 2,不通过粘接层直接层叠。专利文献 2 中,通过采用含有特定的单体构成的聚酯类树脂的外面层,提高中间层 1

与外面层 2 的亲水性,提高粘接强度,实际上,可以认为层间的粘接强度不高,中间层 1 与外面层 2 的层间发生剥离。

[0086] 另一方面,采用专利文献 1 中记载的热收缩性膜,中间层 1 与外面层 2,通过烯烃类树脂构成的粘接层 3' 加以层叠后,层间的粘接强度必然提高。采用中心密封方式,采用溶剂粘接热收缩性膜的端部间。此时,作为溶剂,采用溶解外面层中使用的聚酯类树脂的溶剂,溶解外面层的一部分进行粘贴。在专利文献 1 中,用作粘接层的烯烃类树脂,对溶解聚酯类树脂的溶剂,耐溶剂性极高,几乎不溶解或不膨润。因此,认为在中心密封时,即使外面层的一部分溶解,溶剂也不渗透至热收缩性标签的内部,溶解的外面层与其内侧的粘接层的粘接力降低,在热收缩时施加应力时,外面层 1 与粘接层 3' 之间发生剥离。

[0087] 反之,采用本发明的热收缩性标签,如图 1 所示,中心密封后,即使使热收缩时,也不发生层间剥离。

[0088] 采用本发明的热收缩性标签,中间层 1 与外面层 2,介由含聚酯类弹性体或改性聚酯类弹性体的粘接层 3,加以层叠后,层间的粘接强度极高。另外,构成该粘接层 3 的树脂,对溶解聚酯类树脂的溶剂,发生溶解或膨润后,在中心密封时,溶剂浸透至热收缩性标签的内部,作为整体被进行粘接。因此,认为各层间的粘接力,在中心密封部更加提高,不发生层间剥离。

[0089] 发明效果

[0090] 按照本发明提供:用作容器的热收缩性标签时,在贴附时,不发生层间剥离,耐热性、耐油性、排穿孔切割性、外观优良,可防止印刷工序后的层间强度降低的热收缩性多层膜及以该热收缩性多层膜作基膜的热收缩性标签。

附图说明

[0091] 图 1 是采用本发明的热收缩性标签时,表示一系列贴附工序中的中心密封部附近状态的模拟图。

[0092] 图 2 是采用以原来的多层膜作为基膜的热收缩性标签时,表示一系列贴附工序中的中心密封部附近状态的模拟图。

[0093] 图 3 是表示印刷前后的层间强度评价中,膜的剥离状态模拟图。

[0094] 图 4 是表示印刷前后的层间强度评价、层间强度(粘接性)评价中,膜的剥离状态模拟图。

[0095] 符号的说明

[0096] 1 中间层

[0097] 2 外面层

[0098] 3、3' 粘接层

具体实施方式

[0099] 下面列举实施例,更详细地说明本发明,但本发明又不受这些实施例限定。

[0100] (实施例 1)

[0101] 作为构成外面层的树脂,采用对苯二甲酸作为二羧酸成分,作为二醇成分,采用含有来自乙二醇成分 67 摩尔%、来自 1,4-环己二甲醇成分 33 摩尔%的聚酯类树脂。

[0102] 作为构成中间层的树脂,采用苯乙烯-丁二烯共聚物(苯乙烯 78 重量%、丁二烯 22 重量%:维卡软化点 72°C、MFR5.6g/10 分)。

[0103] 作为构成粘接层的树脂,采用聚酯类弹性体(三菱化学社制造,プリマロイ A1600N、熔点 160°C、MFR5.0g/10 分)。

[0104] 把这些树脂加入缸体温度为 160~250°C 的挤出机中,从 250°C 的多层模具挤出成片状,用 25°C 的导出辊筒进行冷却固化。其次,在预热区 110°C、拉伸区 90°C、固定区 80°C 的拉幅式拉伸机内,以拉伸倍率 6 倍进行拉伸后,用卷绕机加以卷取,得到热收缩性多层膜。所得到的热收缩性多层膜,总厚度为 45 μm,以外面层(6 μm)/粘接层(1 μm)/中间层(31 μm)/粘接层(1 μm)/外面层(6 μm)的 5 层结构所构成。

[0105] (实施例 2)

[0106] 采用实施例 1 中得到的热收缩性多层膜,采用溶剂为水 100 重量份、乙醇 200 重量份、正-甲基吡咯烷酮 2 重量份的混合溶剂构成的、展色料采用水溶性丙烯酸树脂构成的白色与蓝色的 2 色印刷油墨,采用照相凹版印刷机,在热收缩性多层膜的单面上实施 2 色印刷。印刷图案,在热收缩性多层膜的传送方向,非印刷部使用 4mm 宽间隙的格子图案。

[0107] 其次,设定印刷面使成内面,使热收缩性多层膜的两端重合,采用相对 1,3-二氧杂戊环 100 重量份,环己烷 50 重量份的混合溶剂,以折成直径 107mm 的管状进行中心密封,折叠成扁平状,得到筒状热收缩性标签。

[0108] (比较例 1)

[0109] 作为构成粘接层的树脂,除采用聚对苯二甲酸丁二醇酯(ウインテック聚合物社制造,ジユラネックス 500FP)以外,与实施例 1 进行同样操作,得到热收缩性多层膜。

[0110] (比较例 2)

[0111] 除采用对苯二甲酸作为二羧酸成分,作为二醇成分采用含来自乙二醇成分 67 摩尔%、1,4-环己烷二甲醇成分 33 摩尔%的聚酯类树脂,形成单层的热收缩性膜以外,与实施例 1 同样,得到厚度 45 μm 的热收缩性膜。

[0112] (比较例 3)

[0113] 除采用苯乙烯-丁二烯共聚物(苯乙烯 78 重量%、丁二烯 22 重量%:维卡软化点 72°C、MFR5.6g/10 分),形成单层的热收缩性膜以外,与实施例 1 同样操作,得到厚度 45 μm 的热收缩性膜。

[0114] (比较例 4)

[0115] 作为构成外面层的树脂,采用作为二羧酸成分的对苯二甲酸,采用作为二醇成分的来自乙二醇成分的 67 摩尔%、来自 1,4-环己烷二甲醇成分 33 摩尔%的聚酯类树脂。

[0116] 作为构成中间层的树脂,采用苯乙烯-丁二烯共聚物(苯乙烯 78 重量%:丁二烯 22 重量%:维卡软化点 72°C、MFR5.6g/10 分)。

[0117] 作为构成粘接层的树脂,采用马来酸酐改性的直链状低密度聚乙烯(LLDPE)。

[0118] 采用这些树脂,与实施例 1 同样操作,得到由外面层(6 μm)/粘接层(1 μm)/中间层(31 μm)/粘接层(1 μm)/外面层(6 μm)的 5 层结构构成的热收缩性多层膜。

[0119] (比较例 5)

[0120] 作为构成外面层的树脂,采用作为二羧酸成分的对苯二甲酸,作为二醇成分的来自乙二醇成分 67 摩尔%、来自 1,4-环己烷二甲醇成分 33 摩尔%的聚酯类树脂。

[0121] 作为构成中间层的树脂,采用苯乙烯-丁二烯共聚物(苯乙烯 78 重量%:丁二烯 22 重量%:维卡软化点 72℃、MFR5.6g/10 分)。

[0122] 采用这些树脂,与实施例 1 进行同样操作,得到由外面层(6 μm)/中间层(33 μm)/外面层(6 μm)的 3 层结构构成的热收缩性多层膜。

[0123] (比较例 6)

[0124] 作为构成粘接层的树脂,采用苯乙烯-丁二烯共聚物 50 重量%与作为二羧酸成分的对苯二甲酸,作为二醇成分的来自乙二醇成分 67 摩尔%、来自 1,4-环己烷二甲醇成分 33 摩尔%的聚酯类树脂 50 重量%的混合树脂,此外,与实施例 1 进行同样操作,得到厚度 45 μm 的热收缩性多层膜。

[0125] (实验例 1)

[0126] 作为构成粘接层的树脂,采用马来酸酐改性的苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物加氢物(苯乙烯含量 30 重量%、马来酸酐加成量 0.5 重量%、MFR4.0g/10 分、比重 0.91),此外,与实施例 1 进行同样操作,得到热收缩性多层膜。

[0127] (评价)

[0128] 采用实施例 2 中得到的热收缩性标签、以及比较例及实验例中得到的热收缩性膜,采用与实施例 2 同样的方法,得到热收缩标签,采用下列方法,评价贴附性·外观、耐热性、排穿孔切割性及耐油性。另外,对实施例 1、比较例 1、4~6 及实验例 1 得到的热收缩性膜,按以下的方法评价印刷加工前后的层间强度。

[0129] 结果示于表 1。

[0130] (1) 贴附性·外观

[0131] 把得到的热收缩性标签在直径约 65mm 的圆(多角)型的 500ml 的 PET 瓶上被覆,采用フジastek 社制造的“SH-5000”的蒸气风洞,于设定温度 80-85-95℃、通过风洞时间 8 秒,使收缩、贴附。还有,各热收缩性标签上预先设置排穿孔。

[0132] 分别对 100 个饮料塑料瓶进行贴附,再用手指抓搔后,肉眼观察以中心密封部为中心,整个热收缩性标签的贴附状态,按以下标准评价贴附性·外观。

[0133] ○:完全未发现层间剥离及皱纹。

[0134] ×:已确认即使 1 个发生层间剥离或皱纹。

[0135] (2) 耐热性

[0136] 贴附了所得到的热收缩性标签的饮料塑料瓶(不发生层间剥离及皱纹地贴附)30 个,在保温于 130℃的热板上静置 15 分钟后,肉眼观察热收缩性标签的状态,按以下标准评价耐热性。

[0137] ○:热收缩性标签上完全未发现皱纹及破裂。

[0138] ×:已确认即使 1 个发生层间剥离或皱纹。

[0139] (3) 排穿孔切割性

[0140] 贴附了得到的热收缩性标签的饮料塑料瓶(不发生层间剥离及皱纹地贴附)30 个,用手从排穿孔挖破,取下热收缩性标签。观察此时的状态,按以下标准评价耐热性。

[0141] ○:容易地挖破排穿孔,取下热收缩性标签。

[0142] ×:用手难以挖破取下。

[0143] (4) 耐油性

[0144] 贴附了得到的热收缩性标签的饮料塑料瓶（不发生层间剥离及皱纹地贴附）30个，在热收缩性标签上涂抹食用油后，肉眼观察热收缩性标签的状态，按以下标准评价耐油性。

[0145] ○：热收缩性标签上完全未发现皱纹及破裂。

[0146] ×：已确认即使1个发生层间剥离或皱纹。

[0147] (5) 印刷前后的层间强度

[0148] 在下列条件下，在得到的热收缩性多层膜（膜宽：500mm）上采用凹版印刷法进行无缝印刷。

[0149] 使用油墨：NEW LP スーパー白色（东洋油墨社制造）

[0150] 油墨粘度：用ザンカツプ #3 测定为 17 秒（ザンカツプ法）

[0151] 印刷版：采用版深度 30 μm、线数 175 线的直接激光制版法制作的版

[0152] 印刷次数：3 次

[0153] 印刷速度：150m/min

[0154] 进行凹版印刷后，从得到的印刷膜的白色印刷部分的任意 10 点处，切取适当大小的样品。然后，把含外面层的层作为剥离层，含中间层的层作为被剥离层，如图 3 所示，把膜端部的一部分加以层间剥离后，切取横向 10mm×纵向 100mm 时测定用样品。还有，上述样品的“纵向”为膜的传送方向、“横向”为宽度方向。

[0155] 而且，得到的样品用拉伸速度 200mm/min，如图 4 所示，在 180 度方向剥离时的强度，采用剥离试验机（Peeling TESTER HEIDON-17、新东科学社制造）进行测定。还有，图 3、图 4 中粘接层省略。

[0156] 表 1

[0157]

	贴附性·外观	耐热性	切割性	耐油性	层间强度 (N/10mm)	
					印刷前	印刷后
实施例 1	-	-	-	-	1.3	1.2
实施例 2	○	○	○	○	-	-
比较例 1	×	○	○	○	0.4	0.3
比较例 2	×	○	×	○	-	-
比较例 3	○	×	○	×	-	-
比较例 4	×	○	○	○	0.7	0.5
比较例 5	×	○	○	○	0.2	0.2
比较例 6	×	○	○	○	0.3	0.3
实验例 1	○	○	○	○	1.2	0.8

[0158] （实施例 3）

[0159] 作为构成外面层的树脂，采用对苯二甲酸作为二羧酸成分，作为二醇成分的来自乙二醇的成分 67 摩尔%、来自 1,4-环己烷二甲醇成分的 33 摩尔%的聚酯类树脂。

[0160] 作为构成中间层的树脂，采用对苯乙烯-丁二烯共聚物（苯乙烯 78 重量%、丁二烯 22 重量%；维卡软化点 72℃、MFR5.6g/10 分）100 重量份，添加作为紫外线吸收剂的 2-(2'-羟基-3'-叔丁基-5'-甲基苯基)-5-氯苯并三唑 2.5 重量份。

[0161] 作为构成粘接层的树脂,采用聚酯类弹性体(三菱化学社制造,プリマロイ A1600N、熔点 160°C、MFR5.0g/10 分)。

[0162] 把这些树脂加入缸体温度为 160 ~ 250°C 的挤出机中,从 250°C 的多层模具挤成 5 层结构的片状,用 30°C 的导出辊筒冷却固化。其次,在预热区 110°C、拉伸区 90°C、热固定区 80°C 的拉幅拉伸机内,以拉伸倍率 6 倍进行拉伸后,用卷绕机进行卷取,得到热收缩性多层膜。所得到的热收缩性多层膜的总厚度为 45 μm,以外面层(6 μm)/粘接层(1 μm)/中间层(31 μm)/粘接层(1 μm)/外面层(6 μm)的 5 层结构构成热收缩性多层膜。

[0163] (实施例 4)

[0164] 作为构成外面层的树脂,采用聚酯类树脂,其含有对苯二甲酸作为二羧酸成分,作为二醇成分的来自乙二醇成分的 70 摩尔%、来自新戊二醇成分的 30 摩尔%。

[0165] 作为构成中间层的树脂,采用对苯乙烯-丙烯酸丁酯共聚物(苯乙烯 82 重量%、丙烯酸丁酯 18 重量%:维卡软化点 62°C、MFR5.5g/10 分)50 重量份,与苯乙烯-丁二烯共聚物(苯乙烯 77 重量%、丁二烯 23 重量%:维卡软化点 82°C、MFR6.0g/10 分)50 重量份的混合树脂中,添加作为紫外线吸收剂的 2-(2'-羟基-3'-叔丁基-5'-甲基苯基)-5-氯苯并三唑 3.0 重量份。

[0166] 作为构成粘接层的树脂,采用聚酯类弹性体(三菱化学社制造,プリマロイ A1600N、熔点 160°C、MFR5.0g/10 分)。

[0167] 采用这些树脂,与实施例 3 同样操作,得到以外面层(6 μm)/粘接层(1 μm)/中间层(31 μm)/粘接层(1 μm)/外面层(6 μm)的 5 层结构构成的热收缩性多层膜。

[0168] (比较例 7)

[0169] 作为构成外面层的树脂,采用由苯乙烯-丁二烯共聚物(苯乙烯 78 重量%、丁二烯 22 重量%:维卡软化点 72°C、MFR5.6g/10 分)构成的聚苯乙烯类树脂。

[0170] 作为构成中间层的树脂,采用对苯乙烯-丁二烯共聚物(苯乙烯 78 重量%、丁二烯 22 重量%:维卡软化点 72°C、MFR5.6g/10 分)100 重量份,添加作为紫外线吸收剂的 2-(2'-羟基-3'-叔丁基-5'-甲基苯基)-5-氯苯并三唑 2.5 重量份。

[0171] 采用这些树脂,与实施例 3 同样操作,制成以外面层(7 μm)/中间层(31 μm)/外面层(7 μm)的 3 层结构构成的热收缩性多层膜。

[0172] (比较例 8)

[0173] 作为构成中间层的树脂,采用由苯乙烯-丁二烯共聚物(苯乙烯 78 重量%、丁二烯 22 重量%:维卡软化点 72°C、MFR5.6g/10 分)构成的聚苯乙烯类树脂。

[0174] 作为构成中间层的树脂,对苯乙烯-丁二烯共聚物(苯乙烯 78 重量%、丁二烯 22 重量%:维卡软化点 72°C、MFR5.6g/10 分)100 重量份,添加作为紫外线吸收剂的 2-(2'-羟基-3'-叔丁基-5'-甲基苯基)-5-氯苯并三唑 7.5 重量份。

[0175] 采用这些树脂,与实施例 3 同样操作,制成以外面层(7 μm)/中间层(31 μm)/外面层(7 μm)的 3 层结构构成的热收缩性多层膜。

[0176] (比较例 9)

[0177] 作为构成外面层的树脂,采用对苯二甲酸作为二羧酸成分,作为二醇成分的来自乙二醇的成分 67 摩尔%、来自 1,4-环己烷二甲醇成分的 33 摩尔%的聚酯类树脂。

[0178] 作为构成中间层的树脂,采用对苯二甲酸作为二羧酸成分,来自乙二醇的成分作

为二醇成分的 67 摩尔%、来自 1,4-环己烷二甲醇成分的 33 摩尔%的聚酯类树脂 100 重量份,添加作为紫外线吸收剂的 2-(2'-羟基-3'-叔丁基-5'-甲基苯基)-5-氯苯并三唑 2.5 重量份。

[0179] 采用这些树脂,与实施例 3 同样操作,制成外面层 (7 μm)/中间层 (31 μm)/外面层 (7 μm) 的 3 层结构构成的热收缩性多层膜。

[0180] (实验例 2)

[0181] 作为构成中间层的树脂,采用对苯二甲酸作为二羧酸成分,作为二醇成分的来自乙二醇的成分 67 摩尔%、来自 1,4-环己烷二甲醇成分的 33 摩尔%的聚酯类树脂。

[0182] 作为构成中间层的树脂,采用对苯乙烯-丁二烯共聚物(苯乙烯 78 重量%、丁二烯 22 重量%;维卡软化点 72℃、MFR5.6g/10 分)100 重量份,添加作为紫外线吸收剂的 2-(2'-羟基-3'-叔丁基-5'-甲基苯基)-5-氯苯并三唑 2.5 重量份。

[0183] 采用这些树脂,与实施例 3 同样操作,制成外面层 (7 μm)/中间层 (31 μm)/外面层 (7 μm) 的 3 层构成的热收缩性多层膜。

[0184] (评价)

[0185] 对实施例 3~4、比较例 7~9 及实验例 2 中制造的热收缩性多层膜,按照以下的方法进行评价。结果示于表 2。

[0186] (6) 紫外线透过率

[0187] 对得到的热收缩性多层膜,采用分光光度计(U-3410、日立制作所社制造),测定紫外线(波长:200~380nm)的透过率。扫描速度为 120nm/min。还有,紫外线透过率在 200~380nm 的全部区域如小于 1%,则具有充分的紫外线阻断性。另外,表 2 中记载了 200~380nm 的紫外线透过率的最大值。

[0188] (7) 有无渗色

[0189] 对所得到的热收缩性多层膜,在温度 23℃、湿度 55% 的氛围气下,从刚制膜后至保管 1 周后,用手指擦拭膜表面,按以下标准评价有无渗色。

[0190] ○:无物质附着在手指上。

[0191] ×:粉末状物质附着在手指上。

[0192] (8) 辊筒污染

[0193] 共挤出终止后,肉眼观察拉伸机的冷却辊污染,观察有无来自紫外线吸收剂的渗出的阴影。

[0194] ○:完全未发现阴影。

[0195] ×:发现阴影。

[0196] (9) 排穿孔的切割性

[0197] 把热收缩性多层膜裁切成宽 223mm,将其两端重合,采用对 1,3 二氧杂戊环 100 重量份的环己烷 50 重量份的混合溶剂,对折成直径 107mm 的管状进行中心密封,折叠成扁平状,得到筒状的收缩标签。

[0198] 其次,把收缩标签用蒸气风洞加以贴附的饮料塑料瓶(无层间剥离及绉纹地贴附)30 个,用手从排穿孔挖破,取下收缩标签。观察此时的状态,按以下标准评价耐热性。

[0199] ○:容易破坏排穿孔,取下收缩标签。

[0200] ×:用手难以取下。

[0201] (10) 耐油性

[0202] 与 (9) 同样操作,在贴附了收缩标签的容器 30 个收缩标签上,涂布食用油后,肉眼观察收缩标签的状态,按以下基准评价耐油性。

[0203] ○ :完全未发现收缩标签有绉纹及破损。

[0204] × :发现收缩标签有绉纹及破损。

[0205] (11) 层间强度 (粘接性)

[0206] 把热收缩性多层膜切割成长 100mm× 宽 10mm 的尺寸,以拉伸速度 200mm/min,如图 4 所示,在 180 度方向进行剥离时的强度,用剥离试验机 (Peeling TESTER HEIDON-17、新东科学社制造) 进行测定。按以下标准评价中间层与外面层的粘接性。还有,图 4 中省略粘接层。

[0207] ○ :层间强度在 0.5N/10mm 以上

[0208] × :层间强度小于 0.5N/10mm

[0209] 表 2

[0210]

	紫外线透过率 (%) (在 200 ~ 380nm 中, 显示最大值的波长)	有无渗出	辊筒污染	排穿孔切割性	耐油性	粘接性
实施例 3	0.3(380nm)	○	○	○	○	○
实施例 4	0.7(380nm)	○	○	○	○	○
比较例 7	2.3(280nm)	○	○	○	×	-
比较例 8	0	×	○	○	×	-
比较例 9	1.3(380nm)	○	×	×	○	-
实验例 2	0.2(380nm)	○	○	○	○	×

[0211] - :不能测定

[0212] (实施例 5)

[0213] 作为构成外面层的树脂,采用对苯二甲酸作为二羧酸成分,作为二醇成分的来自乙二醇的成分 67 摩尔%、来自 1,4-环己烷二甲醇成分的 33 摩尔%的聚酯类树脂。

[0214] 作为构成中间层的树脂,采用苯乙烯-丁二烯共聚物 (苯乙烯 78 重量%、丁二烯 22 重量% :维卡软化点 72℃、MFR5.6g/10 分)。

[0215] 作为构成粘接层的树脂,采用对含数均分子量 2000 的聚四亚甲基醚二醇 65 重量份的聚酯弹性体 80 重量份与加氢苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物 (クレイトン社制造、G1641H) 20 重量份的混合物,与马来酸酐 0.5 重量份及ナイパ-BMTK40 (日本油脂社制) 0.15 重量份,于温度 230℃进行反应,得到的改性聚酯类弹性体。

[0216] 把这些树脂加入缸体温度为 160 ~ 230℃的挤出机中,从 250℃的多层模具挤成的片状,用 25℃的导出辊筒冷却固化。其次,在预热区 110℃、拉伸区 90℃、热固定区 80℃

的拉幅拉伸机内,以拉伸倍率 6 倍进行拉伸后,用卷绕机进行卷取,得到热收缩性多层膜。所得到的热收缩性多层膜的总厚度为 45 μm ,以外面层 (6 μm) / 粘接层 (1 μm) / 中间层 (31 μm) / 粘接层 (1 μm) / 外面层 (6 μm) 的 5 层结构构成热收缩性多层膜。

[0217] (实施例 6)

[0218] 采用实施例 5 中得到的热收缩性多层膜,溶剂由水 100 重量份、乙醇 200 重量份、正 - 甲基吡咯烷酮 2 重量份的混合溶剂构成,展色料采用水溶性丙烯酸树脂构成的白色与蓝色的 2 色印刷油墨,采用凹版印刷机,在热收缩性多层膜的单面上实施 2 色印刷。印刷图案,使用在热收缩性多层膜的传送方向,非印刷部具有 4mm 宽间隙的格子图案。

[0219] 其次,设定印刷面为内面,使热收缩性多层膜的两端重合,同时采用对 1,3- 二氧杂戊环 100 重量份、环己烷 50 重量份的混合溶剂,以折成直径 107mm 的管状进行中心密封,折叠成扁平状,得到筒状热收缩性标签。

[0220] (实施例 7)

[0221] 作为构成外面相的树脂,采用对苯二甲酸作为二羧酸成分,作为二醇成分的来自乙二醇成分的 70 摩尔%、来自 1,4- 环己烷二甲醇成分的 20 摩尔%、以及来自二甘醇成分 10 摩尔%的聚酯类树脂,此外,与实施例 5 同样进行操作,得到热收缩性多层膜。

[0222] (实施例 8)

[0223] 除采用实施例 7 中得到的热收缩性多层膜以外,与实施例 6 同样进行操作,得到筒状的热收缩性标签。

[0224] (实施例 9)

[0225] 作为构成外面层的树脂,采用对苯二甲酸作为二羧酸成分,作为二醇成分的来自乙二醇成分 70 摩尔%、来自二甘醇成分 10 摩尔%、来自 1,4- 环己烷二甲醇成分 20 摩尔%的聚酯类树脂。

[0226] 作为构成中间层的树脂,采用苯乙烯 - 异戊二烯 - 丁二烯共聚物与苯乙烯 - 丁二烯共聚物加以混合的混合树脂 A (苯乙烯 84.5 重量%、异戊二烯 1.5 重量%、丁二烯 14 重量% : 维卡软化点 70°C、MFR9.0g/10 分)。

[0227] 作为构成粘接层的树脂,采用含有数均分子量 2000 的聚四亚甲基醚二醇 65 重量份的聚酯弹性体 80 重量份与加氢苯乙烯 - 丁二烯 - 苯乙烯嵌段共聚物 (クレイトン社制造, G1641H) 20 重量份的混合物,与马来酸酐 0.5 重量份、及作为自由基发生剂的ナイパ - BMTK (日本油脂社制) 0.15 重量份,于温度 230°C 进行反应,得到改性聚酯类弹性体。

[0228] 采用这些树脂,与实施例 5 同样操作,制成以外面层 (4 μm) / 粘接层 (1 μm) / 中间层 (35 μm) / 粘接层 (1 μm) / 外面层 (4 μm) 的 5 层结构构成的热收缩性多层膜。

[0229] (实施例 10)

[0230] 除采用实施例 9 中得到的热收缩性多层膜以外,与实施例 6 同样进行操作,得到筒状的热收缩性标签。

[0231] (比较例 10)

[0232] 作为构成粘接层的树脂,除采用聚对苯二甲酸丁二醇酯 (ウインテック聚合物社制造、ジユラネツクス 500FP) 以外,实施例 5 同样进行操作,得到热收缩性多层膜。

[0233] (比较例 11)

[0234] 除采用对苯二甲酸作为二羧酸成分,作为二醇成分的来自乙二醇成分 67 摩尔%、

来自 1,4-环己烷二甲醇成分 33 摩尔%的聚酯类树脂,形成单层的热收缩性膜以外,与实施例 5 同样进行操作,得到厚度 45 μm 的热收缩性膜。

[0235] (比较例 12)

[0236] 除采用苯乙烯-丁二烯共聚物(苯乙烯 78 重量%、丁二烯 22 重量%:维卡软化点 72°C、MFR5.6g/10 分),形成单层的热收缩性膜以外,与实施例 5 同样进行操作,得到厚度 45 μm 的热收缩性膜。

[0237] (比较例 13)

[0238] 作为构成外面层的树脂,采用对苯二甲酸作为二羧酸成分,作为二醇成分的来自乙二醇成分 67 摩尔%、来自 1,4-环己烷二甲醇成分 33 摩尔%的聚酯类树脂。

[0239] 作为构成中间层的树脂,采用苯乙烯-丁二烯共聚物(苯乙烯 78 重量%:丁二烯 22 重量%:维卡软化点 72°C、MFR5.6g/10 分)。

[0240] 作为构成粘接层的树脂,采用马来酸酐改性的直链状低密度聚乙烯(LLDPE)。

[0241] 采用这些树脂,与实施例 5 同样操作,制成外面层(6 μm)/粘接层(1 μm)/中间层(31 μm)/粘接层(1 μm)/外面层(6 μm)的 5 层结构构成的热收缩性多层膜。

[0242] (比较例 14)

[0243] 作为构成外面层的树脂,采用对苯二甲酸作为二羧酸成分,作为二醇成分的来自乙二醇成分 67 摩尔%、来自 1,4-环己烷二甲醇成分 33 摩尔%的聚酯类树脂。

[0244] 作为构成中间层的树脂,采用苯乙烯-丁二烯共聚物(苯乙烯 78 重量%:丁二烯 22 重量%:维卡软化点 72°C、MFR5.6g/10 分)。

[0245] 采用这些树脂,与实施例 5 同样操作,制成外面层(6 μm)/中间层(33 μm)/外面层(6 μm)的 3 层结构构成的热收缩性多层膜。

[0246] (比较例 15)

[0247] 作为构成粘接层的树脂,采用苯乙烯-丁二烯共聚物(苯乙烯 78 重量%、丁二烯 22 重量%:维卡软化点 72°C、MFR5.6g/10 分)50 重量%与作为二羧酸成分的对苯二甲酸,作为二醇成分的来自乙二醇成分的 67 摩尔%、来自 1,4-环己烷二甲醇成分 33 摩尔%的聚酯类树脂 50 重量%的混合树脂,此外,与实施例 5 同样进行操作,得到厚度 45 μm 的热收缩性多层膜。

[0248] (实验例 3)

[0249] 除作为构成粘接层的树脂,采用马来酸酐改性苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物加氢物(苯乙烯含量 30 重量%、马来酸酐加成量 0.5 重量%、MFR4.0g/10 分、比重 0.91)以外,与实施例 5 同样进行操作,得到热收缩性多层膜。

[0250] (评价)

[0251] 采用实施例 6、8、10 中得到的热收缩性标签、以及比较例及实验例中得到的热收缩性膜,采用与实施例 6 同样的方法得到的热收缩性标签,进行与上述 (1) 贴附性·外观、(2) 耐热性、(3) 排穿孔切割性及 (4) 耐油性同样的评价。另外,对实施例 5、7、9、比较例 10、13~15 及实验例 3 得到的热收缩性膜,与上述 (5) 印刷加工前后的层间强度同样进行评价。

[0252] 结果示于表 3。

[0253] 表 3

[0254]

	贴附性·外观	耐热性	切割性	耐油性	层间强度 (N/10mm)	
					印刷前	印刷后
实施例 5	-	-	-	-	1.3	1.5
实施例 6	○	○	○	○	-	-
实施例 7	-	-	-	-	1.2	1.4
实施例 8	○	○	○	○	-	-
实施例 9	-	-	-	-	1.2	1.3
实施例 10	○	○	○	○	-	-
比较例 10	x	○	○	○	0.4	0.3
比较例 11	x	○	x	○	-	-
比较例 12	○	x	○	x	-	-
比较例 13	x	○	○	○	0.7	0.5
比较例 14	x	○	○	○	0.2	0.2
比较例 15	x	○	○	○	0.3	0.3
实验例 3	○	○	○	○	1.2	0.8

[0255] (实施例 11)

[0256] 作为构成外面层的树脂,采用对苯二甲酸作为二羧酸成分,作为二醇成分的来自乙二醇成分 67 摩尔%、来自 1,4-环己烷二甲醇成分的 33 摩尔%的聚酯类树脂。

[0257] 作为构成中间层的树脂,对苯乙烯-丁二烯共聚物(苯乙烯 78 重量%、丁二烯 22 重量%;维卡软化点 72°C、MFR5.6g/10 分)100 重量份,添加作为紫外线吸收剂的 2-(2'-羟基-3'-叔丁基-5'-甲基苯基)-5-氯苯并三唑 2.5 重量份后使用。

[0258] 作为构成粘接层的树脂,采用含有数均分子量 2000 的聚四亚甲基醚二醇 65 重量份的聚酯弹性体 80 重量份与加氢苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(クレイトン社制造、G1641H)20 重量份的混合物,与马来酸酐 0.5 重量份、及作为自由基发生剂的ナイパ-BMTK(日本油脂社制)0.15 重量份,于温度 230°C 进行反应,得到改性聚酯类弹性体。

[0259] 把这些树脂加入气缸温度达到 160~250°C 的挤出机中,从 250°C 的多层模具挤出 5 层结构的片状,用 30°C 的导出辊筒冷却固化。其次,在预热区 110°C、拉伸区 90°C、热固定区 80°C 的拉幅拉伸机内,以拉伸倍率 6 倍进行拉伸后,用卷绕机进行卷取,得到热收缩性多层膜。所得到的热收缩性多层膜的总厚度为 45 μm,以外面层(6 μm)/粘接层(1 μm)/中间层(31 μm)/粘接层(1 μm)/外面层(6 μm)的 5 层结构构成的热收缩性多层膜。

[0260] (实施例 12)

[0261] 作为构成外面层的树脂,采用对苯二甲酸作为二羧酸成分,来自乙二醇的成分作为二醇成分的 70 摩尔%、来自二甘醇成分 10 摩尔%、来自 1,4-环己烷二甲醇成分的 20 摩尔%的聚酯类树脂。

[0262] 作为构成中间层的树脂,采用对苯乙烯-异戊二烯-丁二烯共聚物与苯乙烯-丁二烯共聚物进行混合成的混合树脂 A(苯乙烯 84.5 重量%、异戊二烯 1.5 重量%、丁二烯 14 重量%;维卡软化点 70°C、MFR9.0g/10 分)100 重量份,添加作为紫外线吸收剂的 2-(2'-羟基-3'-叔丁基-5'-甲基苯基)-5-氯苯并三唑 2.0 重量份。

[0263] 作为构成粘接层的树脂,采用含有数均分子量 2000 的聚四亚甲基醚二醇 65 重量份的聚酯弹性体 80 重量份与加氢苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(クレイトン社制造、G1641H)20 重量份的混合物,与马来酸酐 0.5 重量份、及作为自由基发生剂的ナイパ-BMTK(日本油脂社制)0.15 重量份,于温度 230°C 进行反应,得到的改性聚酯类弹性体。

[0264] 采用这些树脂,与实施例 11 同样操作,制成以外面层(4 μm)/粘接层(1 μm)/中间层(35 μm)/粘接层(1 μm)/外面层(4 μm)的 5 层结构构成的热收缩性多层膜。

[0265] (实施例 13)

[0266] 作为构成外面层的树脂,采用对苯二甲酸作为二羧酸成分,作为二醇成分的来自乙二醇成分 67 摩尔%、来自 1,4-环己烷二甲醇成分 33 摩尔%的聚酯类树脂。

[0267] 作为构成中间层的树脂,使用对苯乙烯-丁二烯共聚物(苯乙烯 78 重量%、丁二烯 22 重量%:维卡软化点 72°C、MFR5.6g/10 分)100 重量份,添加作为紫外线吸收剂的 2-(2'-羟基-3'-叔丁基-5'-甲基苯基)-5-氯苯并三唑 7.5 重量份。

[0268] 作为构成粘接层的树脂,采用含有数均分子量 2000 的聚四亚甲基醚二醇 65 重量份的聚酯弹性体 80 重量份与加氢苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(クレイトン社制造、G1641H)20 重量份的混合物,与马来酸酐 0.5 重量份、及作为自由基发生剂的ナイパ-BMTK(日本油脂社制)0.15 重量份,于温度 230°C 进行反应,得到的改性聚酯类弹性体。

[0269] 采用这些树脂,与实施例 11 同样操作,制成以外面层(6 μm)/粘接层(1 μm)/中间层(31 μm)/粘接层(1 μm)/外面层(6 μm)的 5 层结构构成的热收缩性多层膜。

[0270] (比较例 16)

[0271] 作为构成外面层的树脂,采用苯乙烯-丁二烯共聚物(苯乙烯 78 重量%、丁二烯 22 重量%:维卡软化点 72°C、MFR5.6g/10 分)制成的聚苯乙烯类树脂。

[0272] 作为构成中间层的树脂,可以采用对苯乙烯-丁二烯共聚物(苯乙烯 78 重量%、丁二烯 22 重量%:维卡软化点 72°C、MFR5.6g/10 分)100 重量份,添加作为紫外线吸收剂的 2-(2'-羟基-3'-叔丁基-5'-甲基苯基)-5-氯苯并三唑 2.5 重量份。

[0273] 采用这些树脂,与实施例 11 同样操作,制成以外面层(7 μm)/中间层(31 μm)/外面层(7 μm)的 3 层结构构成的热收缩性多层膜。

[0274] (比较例 17)

[0275] 作为构成外面层的树脂,采用苯乙烯-丁二烯共聚物(苯乙烯 78 重量%、丁二烯 22 重量%:维卡软化点 72°C、MFR5.6g/10 分)制成的聚苯乙烯类树脂。

[0276] 作为构成中间层的树脂,可以采用对苯乙烯-丁二烯共聚物(苯乙烯 78 重量%、丁二烯 22 重量%:维卡软化点 72°C、MFR5.6g/10 分)100 重量份,添加作为紫外线吸收剂的 2-(2'-羟基-3'-叔丁基-5'-甲基苯基)-5-氯苯并三唑 7.5 重量份。

[0277] 采用这些树脂,与实施例 11 同样操作,制成以外面层(7 μm)/中间层(31 μm)/外面层(7 μm)的 3 层结构构成的热收缩性多层膜。

[0278] (比较例 18)

[0279] 作为构成外面层的树脂,采用对苯二甲酸作为二羧酸成分,作为二醇成分的来自乙二醇成分 67 摩尔%、来自 1,4-环己烷二甲醇成分 33 摩尔%的聚酯类树脂。

[0280] 作为构成中间层的树脂,可以采用对苯二甲酸作为二羧酸成分,作为二醇成分的来自乙二醇成分 67 摩尔%、来自 1,4-环己烷二甲醇成分 33 摩尔%的聚酯类树脂 100 重量

份,添加作为紫外线吸收剂的 2-(2'-羟基-3'-叔丁基-5'-甲基苯基)-5-氯苯并三唑 2.5 重量份。

[0281] 采用这些树脂,与实施例 11 同样操作,制成外面层 (7 μm)/中间层 (31 μm)/外面层 (7 μm) 的 3 层结构构成的热收缩性多层膜。

[0282] (实验例 4)

[0283] 作为构成外面层的树脂,采用对苯二甲酸作为二羧酸成分,作为二醇成分的来自乙二醇的成分 67 摩尔%、来自 1,4-环己烷二甲醇成分 33 摩尔%的聚酯类树脂。

[0284] 作为构成中间层的树脂,可以采用对苯乙烯-丁二烯共聚物(苯乙烯 78 重量%、丁二烯 22 重量%;维卡软化点 72℃、MFR5.6g/10 分)100 重量份,添加作为紫外线吸收剂的 2-(2'-羟基-3'-叔丁基-5'-甲基苯基)-5-氯苯并三唑 2.5 重量份。

[0285] 采用这些树脂,与实施例 11 同样操作,制成外面层 (7 μm)/中间层 (31 μm)/外面层 (7 μm) 的 3 层结构构成的热收缩性多层膜。

[0286] (评价)

[0287] 采用实施例 11 ~ 13、以及比较例 16 ~ 18 及实验例 4 中得到的热收缩性膜,采用与实施例 6 同样的方法得到的热收缩标签,进行与上述 (6) 紫外线透过率测定、(7) 有无渗出、(9) 排穿孔切割性、(10) 耐油性、(11) 层间强度(粘接性)同样的评价。结果示于表 4。

[0288] 表 4

[0289]

	紫外线透过率 (%) (在 200 ~ 380nm 中,显示最大值的 波长)	有无渗 出	辊筒污 染	排穿孔 切割性	耐油性	粘接性
实施例 11	0.3(380nm)	○	○	○	○	○
实施例 12	0.6(380nm)	○	○	○	○	○
实施例 13	0	○	○	○	○	○
比较例 16	2.3(280nm)	○	○	○	×	-
比较例 17	0	×	○	○	×	-
比较例 18	1.3(380nm)	○	×	×	○	-
实验例 4	0.2(380nm)	○	○	○	○	×

[0290] - :不能测定

[0291] 产业上的利用可能性

[0292] 按照本发明,提供 :用作容器热收缩性标签时,贴附时不发生层间剥离,耐热性、耐油性、排穿孔切割性、外观优良的同时,印刷工序后的层间强度降低得到防止的热收缩性多层膜及以该热收缩性多层膜为基膜的热收缩性标签。

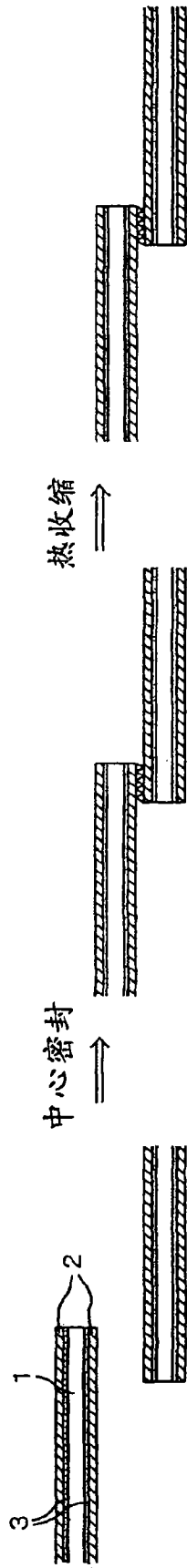


图1

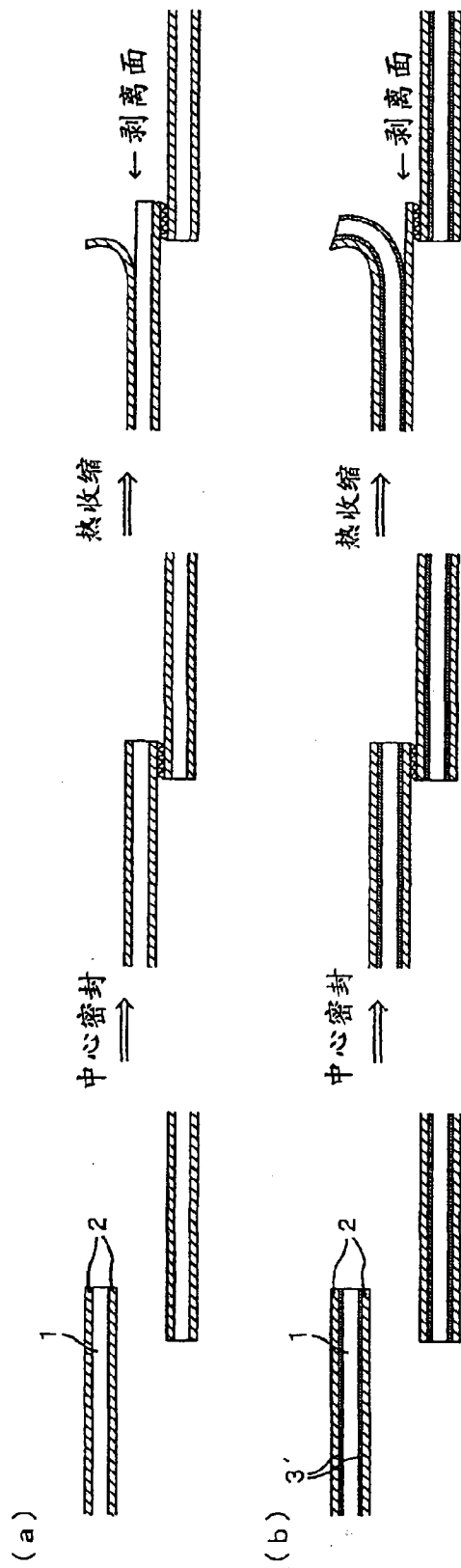


图2

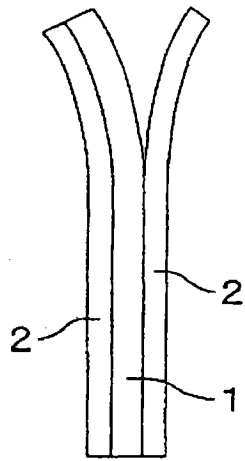


图 3

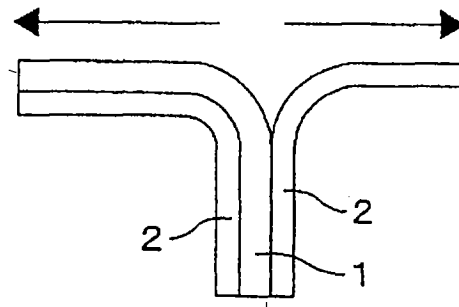


图 4