

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3770141号
(P3770141)

(45) 発行日 平成18年4月26日(2006.4.26)

(24) 登録日 平成18年2月17日(2006.2.17)

(51) Int. Cl.		F I
B 2 9 C 61/06	(2006.01)	B 2 9 C 61/06
B 2 9 K 25/00	(2006.01)	B 2 9 K 25:00
B 2 9 K 105/02	(2006.01)	B 2 9 K 105:02
B 2 9 L 7/00	(2006.01)	B 2 9 L 7:00

請求項の数 8 (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2001-321144 (P2001-321144)	(73) 特許権者	000003160
(22) 出願日	平成13年10月18日 (2001.10.18)		東洋紡績株式会社
(65) 公開番号	特開2003-127228 (P2003-127228A)		大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号
(43) 公開日	平成15年5月8日 (2003.5.8)	(74) 代理人	100091683
審査請求日	平成13年10月18日 (2001.10.18)		弁理士 ▲吉▼川 俊雄
(31) 優先権主張番号	特願2001-247654 (P2001-247654)	(72) 発明者	武川 善紀
(32) 優先日	平成13年8月17日 (2001.8.17)		滋賀県大津市堅田2丁目1番1号 東洋紡績株式会社 総合研究所内
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(72) 発明者	伊藤 勝也
早期審査対象出願			滋賀県大津市堅田2丁目1番1号 東洋紡績株式会社 総合研究所内
		(72) 発明者	早川 聡
			愛知県犬山市大字木津字前畑344番地
			東洋紡績株式会社 犬山工場内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱収縮性ポリスチレン系樹脂フィルムロールおよびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

熱収縮性ポリスチレン系樹脂フィルムを巻き取ってなるフィルムロールであって、前記熱収縮性ポリスチレン系樹脂フィルムが、主収縮方向において、温度65の温湯中に10秒間浸漬する処理後の処理前に対する長さ変化率が5%以上であり、かつ、フィルムの製造時の流れ方向に対してフィルム物性が安定している定常領域において、フィルムロールの巻き終わり側の端部を始端、巻き始め側の端部を終端とし、前記始端の内側2m以内のところに1箇所目の切り出し部を設け、前記終端の内側2m以内のところに最終の切り出し部を設け、さらに1箇所目の切り出し部から約100m毎に切り出し部を設けて、各切り出し部から切り出した試料の温度85の温湯中に10秒間浸漬して引き上げ、次いで25の水中に10秒間浸漬して引き上げる処理後の処理前の長さに対する長さ変化率で示される主収縮方向における熱収縮率を測定したとき、各試料の熱収縮率が、全試料の熱収縮率の平均値の+/-3.99%以内であり、且つ該フィルムロールのフィルム長さが1000~6000mであることを特徴とする熱収縮性ポリスチレン系樹脂フィルムロール。

【請求項2】

熱収縮性ポリスチレン系樹脂フィルムを巻き取ってなるフィルムロールであって、前記熱収縮性ポリスチレン系樹脂フィルムが、フィルムの動的粘弾性の計測において、ポリスチレン由来のアルファ分散が計測される温度領域で、アルファ分散以外の分散が計測され、主収縮方向において、温度65の温湯中に10秒間浸漬する処理後の処理前に対する

長さ変化率が5%以上であり、かつ、フィルムの製造時の流れ方向に対してフィルム物性が安定している定常領域において、フィルムロールの巻き終わり側の端部を始端、巻き始め側の端部を終端とし、前記始端の内側2m以内のところに1箇所目の切り出し部を設け、前記終端の内側2m以内のところに最終の切り出し部を設け、さらに1箇所目の切り出し部から約100m毎に切り出し部を設けて、各切り出し部から切り出した試料の温度85の温湯中に10秒間浸漬して引き上げ、次いで25の水中に10秒間浸漬して引き上げる処理後の処理前の長さに対する長さ変化率で示される主収縮方向における熱収縮率を測定したとき、各試料の熱収縮率が、全試料の熱収縮率の平均値の $\pm 3.99\%$ 以内であり、且つ該フィルムロールのフィルム長さが1000~6000mであることを特徴とする熱収縮性ポリスチレン系樹脂フィルムロール。

10

【請求項3】

前記熱収縮性ポリスチレン系樹脂フィルムが、主収縮方向において、100 から10 毎に150 までの各温度で、1分間加熱する処理後の、前記処理前の長さに対する長さ変化率の最大値である最大熱収縮率が40%以上であることを特徴とする請求項1または2記載の熱収縮性ポリスチレン系樹脂フィルムロール。

【請求項4】

前記熱収縮性ポリスチレン系樹脂フィルムが、さらにゴム成分を含有することを特徴とする請求項1乃至3のいずれか一項に記載の熱収縮性ポリスチレン系樹脂フィルムロール。

【請求項5】

前記熱収縮性ポリスチレン系樹脂フィルムが、幅200mm以上、長さ1000m以上であることを特徴とする請求項1乃至4のいずれか一項に記載の熱収縮性ポリスチレン系樹脂フィルムロール。

20

【請求項6】

前記熱収縮性ポリスチレン系樹脂フィルムが、シンジオタクティック構造を有するポリスチレン樹脂を含有することを特徴とする請求項1乃至5のいずれか一項に記載の熱収縮性ポリスチレン系樹脂フィルムロール。

【請求項7】

前記熱収縮性ポリスチレン系樹脂フィルムが、さらにゴム成分を含有することを特徴とする請求項1乃至6のいずれか一項に記載の熱収縮性ポリスチレン系樹脂フィルムロール。

【請求項8】

下記(1)~(3)を満たすことを特徴とする請求項7記載の熱収縮性ポリスチレン系樹脂フィルムロールの製造方法。

30

(1)熱収縮性ポリスチレン系樹脂フィルムを構成する樹脂を混合して溶融押出しする工程を含み、前記各樹脂の原料チップの形状を、柱状および/または楕円柱状とし、配合量が最も多い樹脂の原料チップに対する、その他の樹脂の原料チップの長手方向に垂直な断面の長径および短径、長手方向の長さが、それぞれ平均値の差で $\pm 50\%$ 以内である

(2)原料チップの供給部として漏斗状のホッパを備えた押出機を用いて熱収縮性ポリスチレン系樹脂フィルムを構成する樹脂を混合して溶融押出しする工程を含み、前記ホッパの、漏斗状の斜辺と水平な線分とがなす角度である傾斜角が、65度以上である

(3)予備加熱工程、延伸工程、および熱処理工程を含み、各工程における任意の時点で測定されるフィルムの表面温度の変動幅が、フィルム全長に亘って平均温度 ± 1 以内である

40

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、容器等の被覆、結束、外装などに用いられる包装材として好適な熱収縮性ポリスチレン系樹脂フィルム、特に特に収縮適正温度域が低く、無菌充填包装や短時間での包装への優れた適用性を有する熱収縮性ポリスチレン系樹脂フィルムを巻き取ってなるフィルムロールに関する。

【0002】

50

【従来の技術】

熱収縮性フィルムは、収縮性という機能を有するため、接着剤や留め具等の固定手段を用いず、フィルム自体の収縮力と賦形性によって対象物に積層一体化させることができる。従って、積層や被覆による対象物の機械的保護ばかりでなく、結束、封緘などの機能も有する。さらに熱収縮フィルム自体に特殊な機能を有する場合、積層により、対象物に後付にてその特殊機能を付加することができる。この性質は、対象物の保存や流通時における保護と、表示性および意匠性の付与が主目的である包装分野に於いて有効に用いられている。例えば、ガラス製およびプラスチック製のボトルを含む瓶や、缶などの各種容器、及びパイプ、棒、木材、各種棒状体などの長尺物、または枚様体等の、被覆用、結束用、外装用又は封緘用として利用される。具体的には、表示、保護、結束、および機能化による商品価値の向上などを目的として、瓶のキャップ部、肩部、及び胴部の一部又は全体を被覆する用途に用いられる。さらに、箱、瓶、板、棒、ノートなどの被包装物を複数個ずつ集積して包装する用途や、被包装物にフィルムを密着させて該フィルムにより包装する（スキンパッケージ）用途などにも用いられる。このときフィルムにあらかじめ表示、意匠目的の造形が付与されている場合、ラベルという商品となる。

10

【0003】

熱収縮性フィルムの素材としては、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、ポリエステル、ポリアミド、脂肪族系ポリオレフィン、およびその誘導体、塩酸ゴムなどが用いられている。通常、これらの素材からなるフィルムをチューブ状に成形し、例えば瓶にかぶせたり、パイプなどを集積した後、熱収縮させることにより包装や結束が行なわれる。しかし、従来の熱収縮性フィルムは、いずれも耐熱性が乏しく、高温でのボイル処理やレトルト処理に耐えないため、食品、衛生用品、医薬品用途に適用する場合、高温での殺菌処理ができないという欠点がある。例えばレトルト処理を行うと、従来のフィルムは処理中に破損しやすいという問題点があった。

20

【0004】

従来の熱収縮性フィルムの場合、ポリ塩化ビニル系樹脂からなるフィルムは、熱収縮特性は極めて良好であるものの、ラベルとする場合などの印刷時のインクとの接着性が悪く、さらにフィルム化に際して配合する添加剤のゲル状物を生成しやすいため、印刷面にピンホールを発生し易い。さらに、環境性の点から、廃棄、焼却が難しいという問題がある。ポリエステル系樹脂からなるフィルムは、耐熱性、寸法安定性、耐溶剤性等に優れるが、所望の熱収縮特性、接着性等を達成するためには精密な製造条件の制御技術が必要であり、コスト等の問題があった。

30

【0005】

また、熱収縮性フィルムの有用性から、従来、熱収縮性フィルムではないフィルム、ラベルが使用されてきた分野にも熱収縮性フィルムが用いられるようになってきている。特に飲料容器のラベルは、紙や熱収縮性フィルムではないフィルムからなる貼り付けラベルから熱収縮性ラベルに置き換わってきたものが多い。特に、プラスチックボトル容器のラベル分野ではリサイクルの問題にも関連して熱収縮ラベルの応用が盛んであり、様々な包装意匠の形態、方式が実施されている。中でも低温湿熱収縮工程は、最近のクリーン化技術、滅菌技術、包装の高速化技術等の複合により可能となった無菌充填包装に用いられる工程であり、これにより飲料等を短時間の滅菌後、さらに比較的低温で短時間の工程によって包装を完了することができ、内容物の熱劣化防止、包装能率の向上が図れる。低温湿熱収縮工程に使用できる熱収縮フィルムは、低温域での収縮性に優れることが必要であり、さらに収縮速度が比較的速いことが工程通過時間の短縮の点からも有利である。従来、このような特性を有するフィルムとして熱収縮性ポリエステル系樹脂フィルムが用いられていたが、ボトルとラベルの分別回収が必要な場合、分別しにくく、比重分離が可能である熱収縮性ポリスチレン系樹脂フィルムの使用が求められていた。しかし、従来のポリスチレン樹脂はガラス転移温度が100℃付近にあり、低温収縮性に劣るという問題があり、これを解決する方法が試みられてきたが、収縮温度を低く設定すると包装前の状態での自然収縮が大きくなったり、収縮装着後の耐熱性が低下するなどの問題が生じていた。

40

50

【0006】

しかも、上記のような特殊用途の熱収縮性ポリスチレン系フィルムの需要が増大してきたため、ロール状のどの部分であっても再現性良く安定に機能するフィルムを供給可能な均質なフィルムロールの生産が必要となっている。品質が均質でないフィルムロールの場合、例えば前記ラベルの各単位において熱収縮率の変動が大きいと、ラベルの熱収縮工程においてトンネル内の加熱条件は同じであるため、適正な熱収縮率を示さないラベルが発生することとなり、これらは収縮不足、収縮斑、シワ、図柄の歪み、タテヒケ等における外観不良を生じ、最終製品とすることができなくなる。通常は、1本のフィルムロールから同一の最終製品用ラベルを加工するので、1本のフィルムロールを構成するフィルムの熱収縮率の変動量が大きい場合は、上記のような熱収縮工程での不良率が増大する。さらに容器に装着した際の密着応力が部位により変化するため、これが原因となって、ホットウォーマー内での耐熱性に優れるフィルムを使用しても耐熱性に不良が生じることがある。

10

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、低温収縮工程においても熱収縮率が十分に大きく、熱収縮時にフィルムに収縮むらが発生せず、美しい外観をもち、さらに収縮後に高温条件下にさらされてもその外観を安定して保持する熱収縮性ポリスチレン系樹脂フィルムを安定して供給可能であり、フィルムロール内での熱収縮率の変動により発生する後加工工程における収縮不足、収縮斑、シワ、歪み、タテヒケ等の不良をの発生を低減させる熱収縮性ポリスチレン系樹脂フィルムロールおよびその製造方法を提供することを目的とする。

20

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明は、熱収縮性ポリスチレン系樹脂フィルムを巻き取ってなるフィルムロールであって、前記熱収縮性ポリスチレン系樹脂フィルムが、主収縮方向において、温度65の温湯中に10秒間浸漬する処理後の処理前に対する長さ変化率が5%以上であり、かつ、フィルムの製造時の流れ方向に対してフィルム物性が安定している定常領域において、フィルムロールの巻き終わり側の端部を始端、巻き始め側の端部を終端とし、前記始端の内側2m以内のところに1箇所目の切り出し部を設け、前記終端の内側2m以内のところに最終の切り出し部を設け、さらに1箇所目の切り出し部から約100m毎に切り出し部を設けて、各切り出し部から切り出した試料の温度85の温湯中に10秒間浸漬して引き上げ、次いで25の水中に10秒間浸漬して引き上げる処理後の処理前の長さに対する長さ変化率で示される主収縮方向における熱収縮率を測定したとき、各試料の熱収縮率が、全試料の熱収縮率の平均値の $+/-3.99\%$ 以内であり、且つ該フィルムロールのフィルム長さが1000~6000mであることを特徴とする熱収縮性ポリスチレン系樹脂フィルムロール、およびその製造法である。

30

【0009】

【発明の実施の形態】

本発明のフィルムロールを形成する熱収縮性ポリスチレン系樹脂フィルムは、主収縮方向において、低温での熱収縮率を表す、温度65の温湯中に10秒間浸漬する処理後の処理前に対する長さ変化率が5%以上である。好ましくは、前記長さ変化率が10%以上、さらに好ましくは20%以上であるのがよい。前記長さ変化率が5%未満であると、低温収縮性が低下し、本発明の熱収縮性ポリスチレン系樹脂フィルムによる無菌充填包装等への使用ができなくなる。

40

【0010】

所望の前記長さ変化率を得るための方法としては、熱収縮性フィルムを構成するポリスチレン系樹脂の種類や配合比の選択、添加成分の配合等によりフィルムのガラス転移温度を低くすること、さらには、ガラス転移温度に対応した延伸温度の低下等が挙げられる。フィルムを構成する樹脂組成物が完全相溶系の場合は、ガラス転移温度が各構成成分の重み付き平均値となるため、ガラス転移温度を収縮工程温度領域まで下げるために添加成分の使用が多くなり、耐熱性、寸法安定性が低下しやすい。フィルムを構成する樹脂組成物が

50

非相溶系の場合は、主要構成成分であるポリスチレン系樹脂のガラス転移温度付近で収縮するが、相溶性調整用の改質剤を用いて、構成成分の分散状態を調整することにより、ポリスチレン系樹脂の耐熱性を保持したまま、フィルムのガラス転移温度を添加成分のガラス転移温度に低下させることができる。

【0011】

本発明のフィルムロールを形成する熱収縮性ポリスチレン系樹脂フィルムは、フィルムの製造時の流れ方向に対してフィルム物性が安定している定常領域において、フィルムロールの巻き終わり側の端部を始端、巻き始め側の端部を終端とし、前記始端の内側2m以内のところに1箇所目の切り出し部を設け、前記終端の内側2m以内のところに最終の切り出し部を設け、さらに1箇所目の切り出し部から約100m毎に切り出し部を設けて、各切り出し部から切り出した試料の主収縮方向における熱収縮率を測定したとき、各試料の熱収縮率が、全試料の熱収縮率の平均値の $\pm 5\%$ 以内である必要がある。なお、本発明において、「熱収縮率」とは、切り出し部から10cm \times 10cmの正形状に切り出した試料を、温度85の温湯中に10秒間浸漬して引き上げ、次いで25の水中に10秒間浸漬して引き上げる処理後の処理前の長さに対する長さ変化率で示される。なお、各試料の熱収縮率が、全試料の熱収縮率の平均値の好ましくは $\pm 3\%$ 以内、さらに好ましくは $\pm 2\%$ 以内であるのがよい。

10

【0012】

本発明において、熱収縮率は、必ずしも、フィルムロールを形成する熱収縮性ポリスチレン系樹脂フィルムの全領域に亘って上記に示すような高いレベルで均一化されている必要はなく、少なくとも、フィルムの製造時の流れ方向に対してフィルム物性が安定している定常領域において、上記に示すような高いレベルで均一化されていればよい。なお、本発明において、上記の定常領域（定常状態で運転されている状態で製造された領域）の数は限定されず、一本のフィルムロール当たり1箇所（フィルムロール全体に亘って定常領域である場合も含む）だけ存在していても良い。

20

【0013】

「フィルムの製造時の流れ方向に対してフィルム物性が安定している」とは、連続的に物性、特に熱収縮率特性が安定していることである。即ち、熱収縮性ポリスチレン系樹脂フィルムは、熔融状態の樹脂をフィルム状に成形した後、延伸などを施すことによって製造されるが、フィルム成形工程や延伸工程が安定化した後でも、フィルム成形条件や延伸条件を変更するとフィルム物性は大きく変動する。本発明は、フィルム成形工程や延伸工程が不安定なときに得られたフィルムの熱収縮率を均一化するものではなく、フィルム成形工程や延伸工程が安定化し、定常状態で運転されているときに得られたフィルムにおいて、熱収縮率を従来レベルより高度に均一化するものである。なお、上記の定常領域は、延べ長さで、好ましくはフィルムロール全体の長さの8割以上、さらに好ましくは9割以上を占めるのがよい。

30

【0014】

そして定常領域における熱収縮率の均一性は、定常領域において、フィルムロールの巻き終わり側の端部を始端、巻き始め側の端部を終端とし、前記始端の内側2m以内のところに1箇所目の切り出し部を設け、前記終端の内側2m以内のところに最終の切り出し部を設け、さらに1箇所目の切り出し部から約100m毎に切り出し部を設けて、各切り出し部から切り出した試料の熱収縮率を測定を測定することによって評価できる。本発明のフィルムロールは、全試料の熱収縮率の平均値を算出したとき、各切り出し部における試料の熱収縮率が、上記平均値の $\pm 5\%$ 以内である。即ち、切り出し部から切り出した各試料の熱収縮率 $HS_n(\%)$ と全試料の熱収縮率の平均値 $HS_{av}(\%)$ との差の絶対値 $HS_n - HS_{av}$ が、 5% 以下になるように均一化されている。さらに換言すれば、 HS_n の最大値 $HS_{max}(\%)$ と HS_{av} との差、および HS_n の最小値 $HS_{min}(\%)$ と HS_{av} の差のいずれもが $\pm 5\%$ 以内であれば、前記要件を満足する。

40

【0015】

各試料の熱収縮率が、全試料の熱収縮率の平均値の $\pm 5\%$ 以内であることにより、フィル

50

ムロール全体の熱収縮率変動も小さくなるため、1本のフィルムロールから生産されるラベル毎の熱収縮率変動が小さくなり、熱収縮工程での不良率を激減させることができる。また、容器に装着した際の密着応力の部位による変化が小さくなり、ホットウォーマー内の耐熱性の不良が低減する。

【0016】

各試料の熱収縮率を、全試料の熱収縮率の平均値の $\pm 5\%$ 以内とする方法は、後述のように、フィルムの製造条件の調整、特にフィルムを構成する樹脂の配合状態の均質化や、予備加熱工程、延伸工程、および熱処理工程における任意の時点で測定されるフィルムの表面温度の変動幅を調整する方法などが挙げられる。

【0017】

なお、各試料の熱収縮率を、全試料の熱収縮率の平均値の $\pm 5\%$ 以内とするのは、フィルムロールを形成する熱収縮性ポリスチレン系樹脂フィルムが、幅200mm以上、長さ300m以上である場合に好適である。上記サイズのフィルムは、印刷からラベルなどの最終製品とする工程までの加工適正やハンドリング性に優れるが、フィルムロール全体では熱収縮率変動による不良率の増大などの影響が大きいためである。幅200mm未満のフィルムは上記加工適正やハンドリング性が低くなるため、不良率の増大などの影響が小さい。長さ300m未満のフィルムは、フィルムロール全体では、熱収縮率変動による不良率の増大が生じにくい。特にフィルムロールを形成する熱収縮性ポリスチレン系樹脂フィルムの幅が300mm以上である場合に好適であり、さらに400mm以上である場合に好適である。また、フィルムロールを形成する熱収縮性ポリスチレン系樹脂フィルムの長さが400m以上である場合に好適であえい、さらに500m以上である場合に好適である。なお、取り扱い性の点から、フィルムの幅は1500mm以下、長さは厚み50 μ mの場合で6000m以下であるのが好ましい。

【0018】

また、各試料の熱収縮率を、全試料の熱収縮率の平均値の $\pm 5\%$ 以内とするのは、フィルムロールを形成する熱収縮性ポリスチレン系樹脂フィルムが、2種以上の構成の異なる樹脂からなる場合に好適である。上記フィルムは、フィルムロール全体では、熱収縮率変動による不良率の増大が生じやすいためである。

【0019】

本発明のフィルムロールを形成する熱収縮性ポリスチレン系樹脂フィルムは、主収縮方向において、100 から10 毎に150 までの各温度で、1分間加熱する処理後の、前記処理前の長さに対する長さ変化率の最大値である最大熱収縮率が40%以上であるのが好ましい。最大熱収縮率が40%未満であると、一般に使用されるボトルの胴部分のラベル（胴ラベル）として使用する場合に収縮が不足し、ボトルに密着させにくくなる。さらに好ましくは、最大熱収縮率が50%以上であるのがよい。最大熱収縮率が50%以上であれば、高い収縮性の必要なPETボトルのラベルとしても収縮不足が生じない。さらに好ましくは最大熱収縮率が60%以上、特に好ましくは70%以上であるのがよい。最大熱収縮率が上記範囲であれば、複雑な形状の容器に対するフルラベルとしても収縮不足が生じない。

【0020】

最大熱収縮率を上記範囲方法とする方法としては、例えば、熱収縮性フィルムを構成する樹脂の種類や配合比、可塑剤などの添加剤の配合、フィルムの製造条件の調整、特に高延伸倍率化、熱固定の軽減、構成成分の相溶状態の調整などの方法が挙げられる。

【0021】

本発明のフィルムロールを形成する熱収縮性ポリスチレン系樹脂フィルムは、フィルムの動的粘弾性の計測において、ポリスチレン由来のアルファ分散が計測される温度領域で、アルファ分散以外の分散が計測されるのが好ましい。中谷、山田、等、第44回レオロジー討論会講演要旨集（1996）169～172頁によれば、アルファ分散以外の分散が計測される熱収縮性ポリスチレン系樹脂フィルムは、アルファ分散、即ち熱収縮現象の原因となる緩和の分散とともに収縮が生じ、収縮終了時付近で、結晶化やゲル状構造の発生

10

20

30

40

50

等による分散が生じる。結晶化やゲル状構造の発生等による分散が生じれば、収縮後の耐熱性や寸法安定性に優れる。アルファ分散以外の分散は、シンジオタクティックポリスチレンやその共重合物において多く見られる。

【0022】

フィルムの動的粘弾性の計測において、ポリスチレン由来のアルファ分散が計測される温度領域で、アルファ分散以外の分散が計測される熱収縮性ポリスチレン系樹脂フィルムは、例えば、動的粘弾性の計測において、ポリスチレン由来のアルファ分散が計測される温度領域で、アルファ分散以外の分散が計測される未延伸シートを延伸して得られる。

【0023】

本発明のフィルムロールを形成する熱収縮性ポリスチレン系樹脂フィルムを構成するポリスチレン系樹脂の構成は、後述の熱収縮特性を現出可能であれば特に限定されないが、好ましくは、シンジオタクティック構造を有するポリスチレン系樹脂を含有するポリスチレン系樹脂であるのがよい。さらに好ましくは、ポリスチレン系樹脂として、シンジオタクティック構造を有するポリスチレン系樹脂を用いるのがよい。シンジオタクティック構造を有するポリスチレン系樹脂を用いることにより、機械的強度、耐熱性が向上する。このようなポリスチレン系樹脂を用いることにより、ポリスチレンの密度が低く、リサイクル工程での分離に有利である点に加え、耐熱性、特に加熱保存時などの耐熱性に優れ、フィルム形成後に経時的に収縮することによる印刷ピッチの変化が低減し、ラベルとして高精度の印刷を行うこともできる。更に印刷インクに含まれる溶剤に対する耐久性も向上し、印刷性に優れる。

【0024】

上記シンジオタクティック構造を有するポリスチレン系樹脂は、側鎖であるフェニル基および/または置換フェニル基を核磁気共鳴法により定量するタクテシテイにおいて、ダイアッド（構成単位が二個）で好ましくは75%以上、さらに好ましくは85%以上であるのがよく、また、ペンタッド（構成単位が5個）で好ましくは30%以上、さらに好ましくは50%以上であるのがよい。

【0025】

本発明に使用するポリスチレン系樹脂を構成するポリスチレン成分としては、ポリスチレン、ポリ（p-、m-、またはo-メチルスチレン）、ポリ（2,4-、2,5-、3,4-、または3,5-ジメチルスチレン）、ポリ（p-ターシャリーブチルスチレン）等のポリ（アルキルスチレン）、ポリ（p-、m-、またはo-クロロスチレン）、ポリ（p-、m-、またはo-プロモスチレン）、ポリ（p-、m-、またはo-フルオロスチレン）、ポリ（o-メチル-p-フルオロスチレン）等のポリ（ハロゲン化スチレン）、ポリ（p-、m-、またはo-クロロメチルスチレン）等のポリ（ハロゲン化置換アルキルスチレン）、ポリ（p-、m-、またはo-メトキシスチレン）、ポリ（p-、m-、またはo-エトキシスチレン）等のポリ（アルコキシスチレン）、ポリ（p-、m-、またはo-カルボキシメチルスチレン）等のポリ（カルボキシアルキルスチレン）ポリ（p-ビニルベンジルプロピルエーテル）等のポリ（アルキルエーテルスチレン）、ポリ（p-トリメチルシリルスチレン）等のポリ（アルキルシリルスチレン）、さらにはポリ（ビニルベンジルジメトキシホスファイド）等が挙げられる。

【0026】

本発明に使用する熱収縮性ポリスチレン系樹脂フィルムは、フィルムの少なくとも1層を構成するポリスチレン系樹脂が、熱収縮開始温度を低くすることや、耐衝撃性の向上を目的として、可塑化剤、相溶化剤等を、ポリスチレン重合時あるいは重合体へ配合したものであるものが好ましい。

【0027】

本発明においては、ポリスチレン系樹脂に対し、熱可塑性樹脂および/またはゴム成分を添加することが好ましい。上記熱可塑性樹脂としては、_____AS樹脂、ABS樹脂等のポリスチレン系樹脂をはじめ、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンテレフタレート等のポリエステル系樹脂、ナイロン6、ナイロン66、

10

20

30

40

50

ナイロン１２、ナイロン４、ポリヘキサメチレンアジパミド等のポリアミド系樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン等のポリオレフィン系樹脂等が挙げられる。上記ゴム成分としては、スチレン系化合物をその構成成分として含有するゴム状共重合体が好ましく、スチレンとゴム成分から、それぞれ一種以上を選んで共重合したランダム、ブロックまたはグラフト共重合体が挙げられる。このようなゴム状共重合体としては、例えばスチレン-ブタジエン共重合体ゴム、スチレン-イソプレンブロック共重合体、さらにこれらのブタジエン部分の一部あるいは全部を水素化したゴム、アクリル酸メチル-ブタジエン-スチレン共重合体ゴム、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体ゴム、アクリロニトリル-アルキルアクリレート-ブタジエン-スチレン共重合体ゴム、メタクリル酸メチル-アルキルアクリレート-ブタジエン-スチレン共重合体ゴム等が挙げられる。上記の、スチレン系化合物をその構成成分として含有するゴム状共重合体は、スチレン単位を有するため、_____ポリスチレン系樹脂に対する分散性が良好であり、その結果、ポリスチレン系樹脂に対する物性改良効果が大きい。特に、相溶性調整剤としては、上記のスチレン系化合物をその構成成分として含有するゴム状共重合体が好適である。

10

【００２８】

ゴム成分としては、他に、天然ゴム、ポリブタジエン、ポリイソプレン、ポリイソブチレン、ネオプレン、エチレン-プロピレン共重合体ゴム、ウレタンゴム、シリコンゴム、アクリルゴム、ポリエーテル-エステルゴム、ポリエステル-エステルゴム等が使用できる。

【００２９】

20

本発明においてフィルムを構成するポリスチレン系樹脂の重量平均分子量は好ましくは１０，０００以上、さらに好ましくは５０，０００以上である。重量平均分子量が１０，０００未満のものは、フィルムの強伸度特性や耐熱性が低下しやすい。重量平均分子量の上限は特に限定されないが、１，５００，０００以上となると、延伸張力の増大に伴う破断の発生等が生じることがあるため、１，５００，０００未満であることが好ましい。

【００３０】

本発明において熱収縮性ポリスチレン系樹脂フィルムには、静電密着性、易滑性、延伸性、加工適性、耐衝撃性等を向上させるためや、粗面化、不透明化、空洞化、軽量化等を目的として、他の樹脂、可塑化剤、相溶性調整剤、無機粒子、有機粒子、着色剤、酸化防止剤、帯電防止剤等を適宜配合できる。

30

【００３１】

本発明のフィルムを構成する素材として、上記のようなポリスチレン系樹脂を用いることにより、各種の熱収縮特性に優れ、ラベル形成時などのインクとの接着性などの印刷性に優れ、フィルムの印刷面にピンホールなどが発生することもない。さらに、廃棄性に優れ、焼却された場合の環境への影響も少ない。

【００３２】

上記のようなフィルムを構成するポリスチレン系樹脂は、従来一般に使用される押し出し法、カレンダー法等の方法によりフィルム状に形成される。フィルムの形状は、例えば平面状またはチューブ状であり、特に限定されない。延伸方法も、従来一般に使用されるロール延伸法、長間隙延伸法、テンター延伸法、チューブラー延伸法等の方法を使用できる。上記方法のいずれにおいても、延伸は逐次２軸延伸、同時２軸延伸、１軸延伸、及びこれらの組合わせのいずれによって行ってもよい。上記２軸延伸では、縦横方向の延伸は同時に行われてもよいが、どちらか一方を先に行う逐次２軸延伸が効果的であり、その縦横の順序はどちらが先でもよい。本発明の熱収縮性ポリスチレン系樹脂フィルムを製造する場合の好ましい条件について以下に示す。延伸倍率は１．０倍から６．０倍であるのが好ましく、所定の一方向の倍率と該方向と直行する方向の倍率が同じであっても異なってもよい。延伸工程においては、フィルムを構成する樹脂のガラス転移温度（ T_g ）以上（ $T_g + 50$ ）以下の温度で予熱を行うのが好ましい。延伸後の熱固定では、延伸を行った後に、３０～１５０の加熱ゾーンを約１秒～３０秒通すことが好ましい。また、フィルムの延伸後であって、熱固定を行う前、もしくは行った後に、適度な度合で弛緩処

40

50

理を行ってもよい。さらに、上記延伸後、伸張あるいは緊張状態に保ってフィルムにストレスをかけながら冷却する工程、あるいは、該処理に引き続いて緊張状態を解除した後にさらに冷却工程を付加してもよい。

【0033】

フィルムロールを形成する長尺のフィルムの熱収縮率が部位により変動する要因としては、フィルムの樹脂成分の組成変動が大きな要因として考えられる。通常、熱収縮性ポリスチレン系樹脂フィルムは、熱収縮特性と強度を両立させるために、2種以上の樹脂をブレンドしたり、複数の共重合モノマー成分からなる樹脂を用いるなどしてフィルムの特性を変化させている。2種以上の樹脂をブレンドする場合、構成の異なる複数種の樹脂の原料チップをホッパなどでブレンドした後、熔融混練して押出機から押出してフィルム化する。例えば、原料となる樹脂が3種である場合、3個のホッパにそれぞれの原料チップを連続的あるいは間欠的に供給し、必要に応じて緩衝ホッパを介して、最終的には押出機直前あるいは直上のホッパ（以下、「最終ホッパ」と称する）で3種類の原料チップを混合しながら、押出機の押出量に合わせて原料チップを定量的に押出機に供給してフィルム形成する。ところが、最終ホッパの容量あるいは形状によっては、最終ホッパ内のチップ量が多い場合や、残量が少ない場合に、最終ホッパから押出機へ供給されるチップの配合比率が異なるという原料偏析現象が発生しやすい。この問題は、チップの形状や比重が樹脂により異なる場合に特に顕著であり、その場合長尺フィルムにおいては熱収縮率が変動しやすい。

10

【0034】

従って、1本のフィルムロールを形成する長尺のフィルムにおいて、熱収縮率の変動が少ないフィルムを得るためには、フィルムの部位による組成変動を低減させるのが好ましく、そのためには、複数種の樹脂を使用する場合、原料チップの形状のパラツキを少なくして、最終ホッパ内での原料偏析現象を防止するのが好ましい。具体的には、熱収縮性ポリスチレン系樹脂フィルムを構成する樹脂を複数種混合して熔融押出しする工程を含む場合、前記各樹脂の原料チップの形状を、柱状および/または楕円柱状とし、配合量が最も多い樹脂の原料チップに対する、その他の樹脂の原料チップの長手方向に垂直な断面の長径および短径、長手方向の長さが、それぞれ平均値の差で $\pm 50\%$ 以内となるようにするのが好ましい。なお、上記「柱状」における長手方向に垂直な断面の平面形状は採寸可能な角状や円状など特に限定されない。さらに好ましくは、上記長径および短径、長手方向の長さを平均値の差で $\pm 20\%$ 以内とするのがよく、特に好ましくは平均値の差で $\pm 15\%$ 以内となるようにするのがよい。原料チップの大きさおよび形状に違いがあると、最終ホッパ内をチップの混合物が落下していくときに、小さいチップは落下しやすいため、最終ホッパ内のチップ残量が少なくなると大きいチップの比率が多くなって、これが原料偏析の原因となるが、上記のようにチップの大きさおよび形状を揃えることにより原料偏析が低減できる。

20

30

【0035】

また、最終ホッパ内での原料偏析現象を防止するために、原料チップの供給部として漏斗状のホッパを備えた押出機を用いて熱収縮性ポリスチレン系樹脂フィルムを構成する樹脂を混合して熔融押出しする工程を含む場合は、ホッパの、漏斗状の斜辺と水平な線分とがなす角度である傾斜角を 65 度以上とするのも好ましい。上記傾斜角を 65 度以上とすることにより、形状にバラツキがあってもチップを落としやすいことができ、さらに上面が水平状の状態ではチップを下降させることができるため、原料偏析の低減に効果的である。さらに好ましくは、上記傾斜角は 70 度以上であるのがよい。最終ホッパの上流に複数のホッパを使用しても良く、その場合はいずれのホッパにおいても、上記傾斜角を好ましくは 65 度以上、さらに好ましくは 70 度以上とするのがよい。

40

【0036】

さらに、使用する原料チップの崩壊や破損等によって発生する微粉体は原料偏析の発生を助長するため、工程内で発生する微粉体を除去してホッパ内における微粉体の比率を低減することも好ましい。微粉体の比率は、具体的には原料チップが押出機に入るまでの全工

50

程を通じて 1 重量 % 以内に制御するのが好ましく、さらに好ましくは 0.5 重量 % 以内とするのがよい。微粉体の比率を低減させる方法としては、ストランドカッターでチップ形成時に篩により微粉体を除去する方法、原料チップを空送する際等にサイクロン式エアフィルタなどにより除去する方法などが挙げられる。

【0037】

また、ホッパ内での原料偏析を低減する手段として、使用するホッパの容量を適正化する方法も好ましい。具体的には、使用するホッパの容量を、押出機の 1 時間当たりの吐出量の 15 ~ 120 重量 % とするのが好ましく、さらに好ましくは 20 ~ 100 重量 % とするのがよい。

【0038】

さらに、2 種以上の樹脂の原料チップを混合する方法として、押出機直上のホッパ（最終ホッパ）で各原料チップを連続的に押出機へ定量供給しながら混合するのが好ましい。また、原料チップのサイズのバラツキを上記範囲に制御したものを予め混合した後、1 または 2 以上の中間（緩衝）ホッパを介して、最終ホッパおよび押出機へ供給しても良い。複数の原料チップを混合する際には、原料チップを連続的に定量供給する装置から、ホッパ内に複数種の原料を定量的に供給しながら混合する方法、あるいはブレンダー等を使用して予め混合する方法などがあるが、後者の場合には、混合物の排出時に原料偏析が発生しないように原料チップのサイズ等に留意するのが好ましい。

【0039】

フィルムロールを形成する長尺のフィルムの熱収縮率が部位により変動する要因としては、前述のフィルムを構成する樹脂の部位による組成変動の他に、フィルムを延伸する際の工程における条件の変動が挙げられる。本発明においては、フィルムロール内での熱収縮率の変動を低減させる他の方法として、フィルムを延伸する工程における温度変動を抑制して、フィルムの表面温度変動幅を低減させる方法も好ましい。例えばテンターを用いて横方向に 1 軸延伸する際には、延伸前の予備加熱工程、延伸工程、延伸後の熱処理工程、緩和処理工程、再延伸処理工程等があるが、特に予備加熱工程、延伸工程、および延伸後の熱処理工程において、任意の時点で測定されるフィルムの表面温度の変動幅が、フィルム全長に亘って平均温度 ± 1 以内であるのが好ましく、さらに好ましくは平均温度 ± 0.5 以内であるのがよい。フィルムの表面温度の変動幅が小さいとフィルム全長に亘って同一温度で延伸や熱処理が行われることになり、熱収縮挙動が均一化する。予備加熱工程、延伸工程、および延伸後の熱処理工程での温度変動は、熱収縮率の変動に大きく影響を及ぼすため、厳密な温度制御が可能な加熱設備や延伸設備を使用することにより温度変動を抑制するのが好ましい。なお、予備加熱工程、および延伸後の熱処理工程においても温度変動を抑制する方が好ましい。

【0040】

なお、本発明において「任意の時点で測定されるフィルムの表面温度の変動幅」とは、例えば、延伸工程に入ってから 2 m 経過した時点で、フィルム製造中に、連続的にフィルム表面温度を測定するなどの方法で計測する。1 ロール分のフィルム製造が終了した時点で平均温度が算出できるので、フィルム表面温度の変動幅が、平均温度 ± 1 以内であれば、フィルム全長に亘って同一条件で延伸されていることになり熱収縮率の変動が少なくなる。

【0041】

本発明において熱収縮性ポリスチレン系樹脂フィルムの厚さは特に限定されないが、10 ~ 200 μm の範囲であるのが好ましく、さらに好ましくは 20 ~ 100 μm の範囲であるのがよい。

【0042】

本発明のフィルムロールは、上記熱収縮性ポリスチレン系樹脂フィルムを巻き取って形成される。巻き取りコアとしては、通常一般に使用される 3 インチ、6 インチ、8 インチなどのプラスチックや金属からなるコアを使用できる。

【0043】

10

20

30

40

50

本発明のフィルムロールから得られる熱収縮性ポリスチレン系樹脂フィルムは容器等の被覆、結束、外装などに用いられる包装材として好適に用いられ、本発明のフィルムを用いることにより美しい外観を得ることができる。特に、本発明のフィルムにより構成されるラベルは、被覆性に優れ、容器の包装用として好適である。また、本発明の熱収縮性ポリスチレン系樹脂フィルムは、加熱保存容器への優れた適用性を有し、本発明のフィルムロールから得られるラベルを装着した容器等は、収縮後に高温条件下にさらされても、ラベルがその外観を安定して保持する。また、低温収縮性に優れ、無菌充填包装や短時間での包装への優れた適用性を有する。

【0044】

以下に、試験例、実施例を用いて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらに

10

【0045】

試験例

試験方法

(1) 低温での熱収縮率(長さ変化率)

実施例1～4、比較例1～6のフィルムロールの任意の部位から熱収縮性フィルムを、主収縮方向を長手方向として、幅15mmとなるように裁断し、長手方向に200mm間隔で標線を記して試験片とした。該試験片を温度65℃に設定したウォーターバスの温湯中に10秒間浸漬する処理を行った。標線間の距離(X:単位mm)を測定し、処理後の処理前の長さに対する長さ変化率D(単位%)を下記の式1を用いて算出した。また、「主収縮方向」は、フィルムの縦方向及び横方向について、下記の最大熱収縮率を測定し、該最大熱収縮率の大きい方向を主収縮方向とした。実施例及び比較例のフィルムにおいては横方向が主収縮方向であった。

20

$$D(\%) = [(200 - X) / 200] \times 100 \quad \text{式1}$$

【0046】

(2) 最大熱収縮率

実施例1～4、比較例1～6のフィルムロールから、主収縮方向を長手方向として、概ね等間隔に幅15mmとなるような30本の熱収縮性ポリスチレン系樹脂フィルムを裁断し、長手方向に200mm間隔で標線を記して試験片とした。100℃から10℃毎に150℃までの各温度に設定した熱風循環式恒温器((株)鵬製作所製、FX-1:ダンパー閉、クイックヒーターON)中に、各温度で5本ずつの試験片を、試験片が恒温器の中央に位置するようにそれぞれ静置し、1分間加熱した。このとき、吹出口での風速は5m/秒であった。恒温器中から、試験片を取り出して冷却した後、5本の試験片についてそれぞれの標線間の距離の平均値X'(単位mm)を測定し、処理後の処理前の長さに対する長さ変化率D'(単位%)を下記の式2を用いて算出した。この長さ変化率D'の内、最大値を最大熱収縮率とした。

30

$$D'(\%) = [(200 - X') / 200] \times 100 \quad \text{式2}$$

【0047】

(3) 動的粘弾性

実施例1～4、比較例1～6のフィルムロールを形成する熱収縮性ポリスチレン系樹脂フィルムの製造工程で得られる各未延伸シートを、MD方向を長手方向として、幅5mm、測定部長さ30mmとなるように裁断して試験片とした。該試験片について、伸縮モード、振動数50Hz、-20～250℃の温度範囲、昇温速度2℃/分の条件で動的粘弾性を測定し、ポリスチレン由来のアルファ分散が計測される温度領域で、アルファ分散以外の分散の有無を確認した。

40

【0048】

(3) フィルムロールの定常領域における熱収縮率

実施例1～4、比較例1～6フィルムロールにおいて、フィルムの製造時の流れ方向に対してフィルム物性が安定している定常領域を構成する部分の熱収縮性ポリスチレン系樹脂フィルムの、フィルムロールの巻き終わり側の端部を始端、巻き始め側の端部を終端とし

50

、前記始端の内側 2 m 以内のところに 1 箇所目の切り出し部を設け、前記終端の内側 2 m 以内のところに最終の切り出し部を設け、さらに 1 箇所目の切り出し部から約 1 0 0 m 毎（誤差範囲を含む。例えば ± 1 m 程度の違いがあっても良い。）に切り出し部を設けて、各切り出し部からフィルムの長手方向とそれに直行する方向のそれぞれに平行な辺を有する 1 0 c m \times 1 0 c m の正方形の試料を切り出す。各切り出し部毎に各試料について温度 8 5 $^{\circ}$ C に設定したウォーターバスの温湯中に 1 0 秒間浸漬して引き上げ、次いで 2 5 $^{\circ}$ C の水中に 1 0 秒間浸漬して引き上げる処理を行った。主に収縮した 1 辺（主収縮方向）の長さ（ A_n ：単位 c m）を測定し、熱収縮率として処理後の処理前の長さに対する長さ変化率を $H S_n$ （単位 %）を下記の式 3 を用いて算出した後、各試料の熱収縮率の平均値 $H S_{av}$ （単位：%）を求め、 $H S_n - H S_{av}$ を求めた。なお、表 3 には、熱収縮率変化の絶対値 $H S_n - H S_{av}$ が最大となる値を代表値として記載し、変動の範囲とした。

$$H S_n (\%) = [(10 - A_n) / 10] \times 100 \quad \text{式 3}$$

なお、上記の試験方法を具体的に説明する。例えば、定常領域の長さ 4 9 8 m のフィルムから構成されるフィルムロールの場合、定常領域において、フィルムの巻き終わり側から 2 m 以内の範囲で試料 1 を切り出す。試料 1 から約 1 0 0 m 離れた部分で試料 2、2 0 0 m 離れた部分で試料 3、3 0 0 m 離れた部分で試料 4、4 0 0 m 離れた部分で試料 5 を切り出すと、残りは 1 0 0 m より短いため、フィルムの巻き始め側から 2 m 以内の範囲で試料 6 を切り出す。定常領域においてもフィルムの巻き終わり側と巻き始め側は熱収縮特性が他の部分よりばらついている可能性が高いため、それぞれ 2 m 以内の範囲で必ず試料を採取する。なお、各試料の熱収縮率が、全試料の熱収縮率の平均値の ± 5 % 以内であるということは、各試験片の熱収縮率の平均値 $H S_{av}$ （%）に対する、試料片 n の熱収縮率 $H s_n$ （%）の差、 $H S_n - H S_{av}$ がいずれも 5 % より小さいことを意味する。即ち、 $H S_n$ の最大値 $H S_{max}$ と $H S_{av}$ の差 $H S_{max} - H S_{av}$ 、 $H S_n$ の最小値 $H S_{min}$ と $H S_{av}$ の差 $H S_{min} - H S_{av}$ がいずれも 5 % 以内であればよい。

【0049】

（5）収縮仕上がり性

実施例 1 ~ 4、比較例 1 ~ 6 のフィルムロールを構成するフィルムの全長に、東洋インキ製造社製の 3 色（草色、金色、白色）のインキを用いて 3 色印刷を施した後、フィルムをスリットし、センターシールマシンを用いて、1, 3 - ジオキソランにより溶剤接着してチューブ状とし、2 つ折り状態で巻き取った。該チューブを全て、後述の PET ボトル用フルラベルとなるサイズ（主収縮方向が円形の断面となり、非収縮方向の長さ 2 2 c m）に裁断して、ラベルを形成した。上記ラベルを 1 0 0 0 m l の PET ボトルに被せ、スチームトンネル（フジ・アステック社製、SH - 1 5 0 0 - L）を通過させた。スチームトンネルにおける条件は、第 1 ゾーンが 6 7 $^{\circ}$ C で、第 2 ゾーンが 8 0 $^{\circ}$ C で、トンネル通過時間 1 0 秒とした。全てのラベルについて同様に熱収縮させ、収縮仕上がり性を目視により、下記の基準に従って評価した。さらに、下記の基準で 4 以上を「合格」、3 以下を「不良」とし、下記式 4 に従って不良率を求めた。なお、ここで「欠点」とは、シワ、ラベル端部折れ込み、色斑、収縮不足である。

〔評価基準〕

5：仕上がり性最良

4：仕上がり性良

3：欠点 2 カ所以内

2：欠点 3 ~ 5 ケ所

1：欠点 6 ケ所以上

$$\text{不良率} = (\text{「不良」数} / \text{全ラベル数}) \times 100 \quad \text{式 4}$$

【0050】

（6）加熱保存耐性

上記（5）の収縮斑評価に使用した、実施例 1 ~ 4、比較例 1 ~ 6 のフィルムロールを構成する熱収縮性ポリスチレン系樹脂フィルムからなるラベルを装着したボトル（加熱後）

にできるだけ空気を除去して水を充たし、キャップにより密封した。該ボトルを 110 に加熱した実験室用ホットプレート上に横向きに載置して 24 時間放置した後、ラベルの状態を目視により、下記の基準に従って評価した。

；ラベルに欠陥があまり認められず、良好

；ラベルに欠陥が明確に認められ、良好でない

×；ラベルに欠陥が多く、不良

【0051】

(7) 原料のチップの寸法

実施例 1～4、比較例 1～6 のフィルムロールを構成する熱収縮性ポリスチレン系樹脂フィルムの製造に使用する各ポリマーの原料チップ中から無作為に 100 粒のチップを採取し、それぞれについて、各寸法、即ち長手方向に垂直な断面の長径および短径、長手方向の長さ(単位は全て mm)をキャリパーを用いて小数点以下 1 桁まで測定し、平均値を求めた。主体樹脂(配合量の最も多い樹脂)の原料チップにおける各寸法の平均値と他の樹脂の原料チップにおける各寸法の平均値の差をそれぞれ求め、主体樹脂の原料チップにおける各寸法の平均値に対する百分率を算出した。

【0052】

2. 試験結果

上記試験(1)～(6)の結果を表 3 に示す。

【0053】

【実施例】

実施例 1

構成成分として 4-メチルスチレンを 33 mol% 共重合してなるシンジオタクティックポリスチレン(重量平均分子量 30000)に滑剤として、平均粒子径 1.0 μm の炭酸カルシウム粒子を 0.05 重量%となるよう配合して混合した主体樹脂の原料チップと、構成成分としてスチレンを 40 wt%となるよう共重合してなるスチレン-ブタジエンブロック共重合体(ゴム成分)の原料チップと、相溶性調整用に改質剤としてハイスチレンゴム(スチレン-ブタジエン共重合体ゴム、構成成分としてスチレンを 85 wt%となるよう含有)の原料チップとを、重量比で 55 対 40 対 5(主体樹脂/ゴム成分/改質剤)の割合となるよう定量スクリーフィーダーにより給送し、押出機直上の傾斜角 70 度のホッパ内で混合した。これを 250 で溶解し、800 μm のリップギャップを有する T ダイから押し出して、40 の冷却ロールにエアナイフ法により密着させて冷却固化し、無定形シートを得た。このときホッパ内に原料チップが 150 kg 滞留していた。該無定形シートを、110 に予熱し、延伸温度 90 で横方向に倍率 6.0 倍に延伸した後、60 で 15 秒熱固定処理を行って、1000 m 以上に亘って連続的に厚さ 50 μm の熱収縮性ポリスチレン系樹脂フィルムを形成した。フィルム形成時の表面温度の変動幅は、予備加熱工程で平均温度 ± 0.8、延伸工程で平均温度 ± 0.6、熱固定工程で平均温度 ± 0.5 の範囲内であった。得られたフィルムを幅 400 mm、長さ 1000 m にスリットして、3 インチ紙缶に巻き取り、フィルムロールとした。

【0054】

実施例 2

原料チップの形状・サイズを表 2 のようにし、改質剤を、スチレン-ブタジエン共重合体(スチレン量 25 重量%)にスチレンをグラフト共重合したスチレングラフトスチレン-ブタジエンゴム(グラフト率 100 重量%)とし、フィルム形成時の表面温度の変動幅を、予備加熱工程で平均温度 ± 0.8、延伸工程で平均温度 ± 0.5、熱固定工程で平均温度 ± 0.8 の範囲内とした以外は、実施例 1 と同様にしてフィルムロールを得た。

【0055】

実施例 3

原料チップの形状・サイズを表 2 のようにした以外は、実施例 1 と同様にしてフィルムロールを得た。

【0056】

実施例 4

傾斜角が 65 度のホッパを用いた以外は、実施例 1 と同様にしてフィルムロールを得た。

【0057】

比較例 1

原料チップの形状・サイズを表 2 のようにし、延伸倍率を 2.0 倍とした以外は、実施例 1 と同様にしてフィルムロールを得た。

【0058】

比較例 2

原料チップの形状・サイズを表 2 のようにし、主体樹脂のポリスチレンを、共重合成分を含有しないシンジオタクティックポリスチレンとし、主体樹脂とゴム成分と改質剤の混合比を、重量比で 50 対 50 対 0 (主体樹脂 / ゴム成分 / 改質剤) とした以外は、実施例 1 と同様にしてフィルムロールを得た。

10

【0059】

比較例 3

原料チップの形状・サイズを表 2 のようにし、傾斜角が 60 度のホッパを用いた以外は、実施例 1 と同様にしてフィルムロールを得た。

【0060】

比較例 4

原料チップの形状・サイズを表 2 のようにし、フィルム形成時の表面温度の変動幅を、予備加熱工程で平均温度 ± 1.0 、延伸工程で平均温度 ± 2.5 、熱固定工程で平均温度 ± 2.0 の範囲内とした以外は、実施例 1 と同様にしてフィルムロールを得た。

20

【0061】

比較例 5

原料チップの形状・サイズを表 2 のようにし、フィルム形成時の表面温度の変動幅を、予備加熱工程で平均温度 ± 1.0 、延伸工程で平均温度 ± 2.5 、熱固定工程で平均温度 ± 2.0 の範囲内とした以外は、実施例 1 と同様にしてフィルムロールを得た。

【0062】

比較例 6

原料チップの形状・サイズを表 2 のようにし、主体樹脂のポリスチレンを、アタクティックポリスチレンとした以外は、実施例 1 と同様にしてフィルムロールを得た。

30

【0063】

【発明の効果】

本発明の熱収縮性ポリスチレン系樹脂フィルムロールから得られるフィルムは低温収縮工程において十分な熱収縮率を有し、熱収縮時に、収縮工程での温度のゆらぎや不均一にかかわらず均等に収縮して、収縮むらが発生せず、美しい外観を呈する。さらに収縮後に高温条件下にさらされても、たるみやしわが発生せず、その外観を安定して保持する。フィルムロールのいずれの部位から得られるフィルムについても、上記特性のバラツキが低減され、ラベル等とした場合の歩留まりを向上させることができる。

【表 1】

	主体樹脂 P		ゴム 成分 G	改質剤 S	配合比率 P/G/S (重量比)	ホッパの 傾斜角 (度)	延伸倍率 (倍)
	種類	共重 合比 (mol%)					
実施例 1	P S 1	3 3	G 1	a	5 5 / 4 0 / 5	7 0	6 . 0
実施例 2	P S 1	3 3	G 1	b	5 5 / 4 0 / 5	7 0	6 . 0
実施例 3	P S 1	3 3	G 1	a	5 5 / 4 0 / 5	7 0	6 . 0
実施例 4	P S 1	3 3	G 1	a	5 5 / 4 0 / 5	6 5	6 . 0
比較例 1	P S 1	3 3	G 1	a	5 5 / 4 0 / 5	7 0	2 . 0
比較例 2	P S 3	—	G 1	—	5 0 / 5 0 / 0	7 0	6 . 0
比較例 3	P S 1	3 3	G 1	a	5 5 / 4 0 / 5	6 0	6 . 0
比較例 4	P S 1	3 3	G 1	a	5 5 / 4 0 / 5	7 0	6 . 0
比較例 5	P S 1	3 3	G 1	a	5 5 / 4 0 / 5	7 0	6 . 0
比較例 6	P S 2	—	G 1	a	5 5 / 4 0 / 5	7 0	6 . 0

10

20

主体樹脂

P S 1 : 4 - メチルスチレン共重合シンジオタクティックポリスチレン

P S 2 : アタクティックポリスチレン

P S 3 : シンジオタクティックポリスチレン

30

ゴム成分

G 1 : スチレン (4 0 w t %) - ブタジエン共重合体

改質剤

a : ハイスチレンゴム (スチレン 8 5 w t %)

b : スチレングラフト - スチレンブタジエンゴム

【表 2】

	フィルム表面温度の変動幅 (℃以内)			原料チップの寸法の平均値の差 (%以内)		
	予熱工程	延伸工程	熱固定工程	長径	短径	長さ
実施例 1	± 0. 8	± 0. 6	± 0. 5	± 1 5	± 1 5	± 1 8
実施例 2	± 0. 8	± 0. 5	± 0. 8	± 1 8	± 1 9	± 1 9
実施例 3	± 0. 8	± 0. 6	± 0. 5	± 3 8	± 2 9	± 3 0
実施例 4	± 0. 8	± 0. 6	± 0. 5	± 1 5	± 1 5	± 1 8
比較例 1	± 0. 8	± 0. 6	± 0. 5	± 1 5	± 1 6	± 1 7
比較例 2	± 0. 8	± 0. 6	± 0. 5	± 1 4	± 1 3	± 1 6
比較例 3	± 0. 8	± 0. 6	± 0. 5	± 1 5	± 1 6	± 1 7
比較例 4	± 1. 0	± 2. 5	± 2. 0	± 1 5	± 1 6	± 1 7
比較例 5	± 1. 0	± 2. 5	± 2. 0	± 5 5	± 5 1	± 3 4
比較例 6	± 0. 8	± 0. 6	± 0. 5	± 1 5	± 1 5	± 1 8

10

20

【表 3】

	(1) 長さ変化率 (%) 65℃温湯 10 秒	(2) 最大 熱収縮 率 (%)	(3) 動的粘弾性 (α/β 分散 以外の分散 の有無)	(4) ロール全体に おける熱収縮 率の変動 (%以内)	(5) 収縮 仕上がり性 (不良率) (%)	(6) 加熱 保存 耐性
実施例 1	14.0	6.2	有	±0.18	0.91	○
実施例 2	19.0	7.1	有	±0.23	1.50	○
実施例 3	13.9	6.0	有	±1.58	2.49	○
実施例 4	14.0	6.3	有	±3.99	2.68	○
比較例 1	12.0	3.9	有	±6.20	62.6	○
比較例 2	0	4.9	有	±3.24	44.4	○
比較例 3	11.0	6.5	有	±7.75	25.0	○
比較例 4	8.0	6.2	有	±7.63	30.0	○
比較例 5	9.0	6.0	有	±9.32	60.3	○
比較例 6	4.0	6.3	無	±0.25	1.50	×

10

20

フロントページの続き

- (72)発明者 多保田 規
愛知県犬山市大字木津字前畑3 4 4番地 東洋紡績株式会社 犬山工場内
- (72)発明者 米田 茂
大阪府大阪市北区堂島浜二丁目2番8号 東洋紡績株式会社 本社内
- (72)発明者 野瀬 克彦
大阪府大阪市北区堂島浜二丁目2番8号 東洋紡績株式会社 本社内

審査官 杉江 渉

- (56)参考文献 特開2003-175546(JP,A)
特開平07-020785(JP,A)
特開平07-144365(JP,A)
国際公開第99/029490(WO,A1)
特開平11-236457(JP,A)
特開平08-118470(JP,A)
混合混練技術,日本,日刊工業新聞社,1986年 4月30日,初版2刷,41
- (58)調査した分野(Int.Cl.,DB名)
B29C 55/00-55/30
61/00-61/10