

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5055673号
(P5055673)

(45) 発行日 平成24年10月24日(2012.10.24)

(24) 登録日 平成24年8月10日(2012.8.10)

(51) Int.Cl.

F I

C 0 9 J 7/02 (2006.01)
B 2 9 C 61/06 (2006.01)
B 2 9 K 23/00 (2006.01)
B 2 9 K 105/02 (2006.01)
B 2 9 L 9/00 (2006.01)

C 0 9 J 7/02 Z
B 2 9 C 61/06
B 2 9 K 23:00
B 2 9 K 105:02
B 2 9 L 9:00

請求項の数 2 (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2001-236263 (P2001-236263)
(22) 出願日 平成13年8月3日(2001.8.3)
(65) 公開番号 特開2003-49131 (P2003-49131A)
(43) 公開日 平成15年2月21日(2003.2.21)
審査請求日 平成20年7月15日(2008.7.15)

(73) 特許権者 000002886
D I C株式会社
東京都板橋区坂下3丁目35番58号
(74) 代理人 100124970
弁理士 河野 通洋
(72) 発明者 下岡 澄生
埼玉県上尾市菅谷1-102-2-203
(72) 発明者 白木 保一郎
埼玉県桶川市大字下日出谷1383-14
(72) 発明者 北村 広二
埼玉県春日部市柏壁東6-16-11

審査官 大熊 幸治

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱収縮性粘着フィルム

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

M D方向の一軸延伸フィルム、粘着剤層、剥離シートを積層した粘着フィルムであって、

前記一軸延伸フィルムが、ポリエチレンを一軸延伸温度70～110 で延伸倍率4～6倍で延伸した一軸延伸フィルムであり、その厚さが50～80 μm、M D方向の引張降伏点強度が30 N / 10 mm以上であり、

前記一軸延伸フィルムの表面にコロナ処理を行い、その上にアンカーコート層を設けたことを特徴とする熱収縮性粘着フィルム。

【請求項2】

前記アンカーコート層が、顔料5～10質量部、バインダー樹脂20～30質量部及び分散媒60～70質量部からなるコート剤から形成され、前記顔料が合成シリカであり、前記バインダー樹脂がアクリル樹脂である請求項1に記載の熱収縮性粘着フィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ガラス、プラスチックや金属等の容器類に密着被覆する熱収縮性粘着フィルムに関する。更に詳しくは、印刷加工性に優れ、オートラベラー性と熱安定性を有する熱収縮性粘着フィルムに関する。

【0002】

【従来の技術】

ガラス瓶、ペットボトル、金属缶等の容器類に貼付するラベルとして、熱収縮フィルム上に接着剤層を設け接着剤と前記フィルムの熱収縮とにより容器類に固定する熱収縮ラベルが開発されている。ここで使用される粘着剤はディレードタックと称され、常温では非粘着であるが加熱によって粘着性を発現するものであり、粘着剤を保護するための剥離紙が不要であるという利点を有している。例えば、特開平 8 - 3 0 6 3 4 6 号や特開 2 0 0 0 - 2 1 2 5 2 7 号に記載されている。しかし、このようなディレードタックを使用した熱収縮ラベルは剥離紙が無いためラベルの形状が制限されるという問題点を有していた。

【0003】

従来の剥離シート、常温で粘着剤を発現する感圧型接着剤と熱収縮性フィルムを積層した粘着フィルムが上記の問題点の解消には有効となる。例えば、実願平 2 - 1 0 6 3 8 8 号に記載の熱収縮性粘着フィルムには、ポリスチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン等の合成樹脂を M D 方向（フィルムの長手方向）に一軸延伸したフィルムが使用される。そしてこれら熱収縮フィルムは、フィルム表面に各種デザインや文字が印刷されて使用される。しかし、熱収縮フィルムとして使用されるフィルムはインキの密着性が悪いという問題があった。そのために熱収縮フィルムの表面にコロナ処理を施しインキの密着性を向上させる提案がなされているが、経時的にコロナ処理の効果が減衰するため、製造工程での使用に支障をきたすことが多かった。

【0004】

熱収縮性粘着フィルムの表面に印刷が施され、容器に貼付されるラベルは一般に以下の工程で製造される。剥離シート、粘着剤と熱収縮性フィルムを積層した粘着フィルムのロール品（通常幅 1 0 0 ~ 2 5 0 m m、長さ 3 0 0 ~ 6 0 0 m の巻物）に対して、印刷機により熱収縮フィルムの表面にインキを展色する。次にインキ展色層より熱収縮フィルムを経て粘着剤までゼンマイ刃で打ち抜き不要部分を除去する。かくして、必要部分（ラベル）が剥離シートの長手方向に並んだロール品が生産されラベルが製造される。

【0005】

さて、近年環境保護の観点から容器類のリサイクルの要望が高まっている。そこで容器類に貼付されたラベルは、容器内容物が使用された後に使用者あるいはリサイクル業者によって、手で容易に剥離除去できることが望ましい。

【0006】

この要求を満足する方法のひとつに、ラベルの粘着剤面の一部を非粘着性にするいわゆる糊殺しと称する方法がある。これはあらかじめ形成された粘着剤面に紫外線硬化型インキを塗布することにより粘着面を非粘着面とする方法である。

【0007】

この方法によるとラベルの接着面積を必要に応じて小さくできるため容器類からラベルを容易に手で剥がすことができる。また、被覆用の熱収縮フィルムでは、熱収縮前でのラベル粘着面の被覆体への強い接着は、熱収縮による加熱収縮性を損ねるため、粘着面の一部非粘着化は、加熱収縮性の向上にも効果がある。

【0008】

この糊殺しのための一部非粘着化の工程は、熱収縮フィルムと剥離シートを一旦分離する第 1 工程、粘着剤面に紫外線硬化型インキを塗布印刷する第 2 工程、紫外線を照射する第 3 工程と熱収縮フィルムと剥離シートを再び積層する第 4 工程からなる。上記方法では、第 1 工程で熱収縮フィルムを剥離シートから剥がした後、印刷を行うため、分離された熱収縮フィルムに印刷張力が掛かり、熱収縮性フィルムが伸びるという問題が発生する。その結果、粘着剤面と剥離シートの間に隙間、いわゆるトンネリング現象が発生し、ラベルとして使用できない状態になってしまう。

【0009】

更に、ラベルは専用のオートラベラーで容器類に貼付される。熱収縮性フィルムの厚さが薄いと、ラベルの剛度が不足し容器類の所定位置に貼付できない。また、逆に厚すぎると、ラベルの端部が容器類から浮くという問題が発生する。

【 0 0 1 0 】

容器類に貼付されたラベルは専用の乾燥炉中で収縮し容器類を被覆する。しかし、一軸延伸フィルムがこの乾燥炉以前に収縮すると、上記糊殺しのための一部粘着剤非粘着化と同様なトンネリングが現象発生する。

これらの問題を改善するために、被覆体に接着するための熱収縮以外では、熱収縮起こりにくいという熱安定性が求められている。

【 0 0 1 1 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、従来の熱収縮性粘着フィルムの問題点であった印刷加工性を改良し、更にオートラベラー性と熱安定性に優れた熱収縮性粘着フィルムを提供することにある。

10

【 0 0 1 2 】

【課題を解決するための手段】

鋭意研究の結果、以下の粘着フィルムを用いることによって課題が解決されるに至った。すなわち、本発明に関わる熱収縮性粘着フィルムは、MD方向の一軸延伸フィルム、粘着剤層、剥離シートを積層されてなる粘着フィルムにおいて、一軸延伸フィルムの表面にコロナ処理を行い、その上にアンカーコート層を設けたことを特徴とする熱収縮性粘着フィルムである。

【 0 0 1 3 】

また、本発明に関わる熱収縮性粘着フィルムは、一軸延伸フィルムのMD方向の引張降伏点強度が、 $30\text{ N} / 10\text{ mm}$ 以上である熱収縮性粘着フィルムである。

20

【 0 0 1 4 】

また、一軸延伸フィルムの厚さが $50 \sim 80\text{ }\mu\text{m}$ である熱収縮性粘着フィルムである。

【 0 0 1 5 】

また、一軸延伸フィルムのMD方向の収縮開始温度が $70 \sim 110$ である熱収縮性粘着フィルムである。

【 0 0 1 6 】

【発明の実施の形態】

以下、本発明に関わる熱収縮性粘着フィルムについて、具体的に説明する。

【 0 0 1 7 】

本発明の熱収縮性粘着フィルムを構成する一軸延伸フィルムは、その片面にコロナ処理を行い、その上にアンカーコート層を設けたものである。コロナ処理を施していない未処理の一軸延伸フィルムではインキが密着しにくい。また、コロナ処理を施しても当初はインキ密着性は良好であるが経時的に悪化する。更に、未処理の一軸延伸フィルムではアンカーコート層の密着性が悪い。したがって、コロナ処理を施した一軸延伸フィルムへアンカーコート層を形成させることが必要である。一旦一軸延伸フィルムへ密着したアンカーコート層は経時的に密着性が悪化することはない。

30

【 0 0 1 8 】

このような条件を満たすアンカーコート層は、インキを吸着する顔料、バインダー樹脂および分散媒からなるコート剤を熱収縮フィルム片面に塗工することによって形成される。顔料は公知の炭酸カルシウム、酸化チタン、合成シリカ等を使用することができる。合成シリカがより好ましい。バインダー樹脂はアクリル樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、エチレン・酢酸ビニル共重合体樹脂、エチレン・ビニルアルコール共重合体樹脂、スチレン・ブタジエン共重合体樹脂等を使用することができる。耐久性からアクリル樹脂が好ましい。分散媒は熱収縮性フィルムを溶解しないものを選択する。基本的にはイソプロピルアルコールやエタノール等のアルコールを主体とするものである。コート剤の配合は、顔料 $5 \sim 10$ 質量部、バインダー樹脂 $20 \sim 30$ 質量部、分散媒は $60 \sim 70$ 質量部が好ましい。コート剤の塗工量は $0.5 \sim 3.0\text{ g} / \text{m}^2$ が好ましく、より好ましくは $1.0 \sim 2.0\text{ g} / \text{m}^2$ である。

40

【 0 0 1 9 】

コート剤の一軸延伸フィルムへの塗工方法は、ナイフコーター、グラビアコーター、ロー

50

ルコーター等を使用することができる。特にグラビアコーターが好ましい。

【 0 0 2 0 】

熱収縮性粘着フィルムを構成する一軸延伸フィルムのMD方向の引張降伏点強度は、 $30\text{ N} / 10\text{ mm}$ 以上が好ましい。引張降伏点強度がこの値以下だと上記のいわゆる糊殺し工程において、熱収縮性フィルムが伸びきってしまうネッキング現象が発生する。ネッキング現象が発生すると剥離シートと積層する工程で、熱収縮フィルムが剥離シートより長くなるため熱収縮フィルムが剥離シートから浮き上がるというトンネリングが発生し、ラベル生産ができなくなる。

【 0 0 2 1 】

このような条件を満たす一軸延伸フィルムの樹脂として、熱可塑性樹脂が挙げられる。

10

【 0 0 2 2 】

熱可塑性樹脂として、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、エチレン - 酢酸ビニル共重合体、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン (GPPS)、ゴムにスチレンをグラフト重合させた耐衝撃性ポリスチレン (HIPS)、また、GPPSとHIPSをブレンドした耐衝撃性ポリスチレン (MIPS)、あるいは、スチレン・アクリロニトリル共重合体 (AS)、スチレン・メタクリル酸メチル共重合体、スチレン・ブタジエン・アクリロニトリル共重合体 (ABS)、ポリフェニレンエーテルにGPPSをアロイした変性ポリフェニレンエーテル (変性PPE) 等が挙げられる。好ましくはポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレンである。より好ましくはポリエチレンである。

【 0 0 2 3 】

20

一軸延伸フィルムの生産は、熱可塑性樹脂を溶融し、Tダイ、サーキュライダイで連続的に押し出して一度急冷して原反を作製し、これを再加熱し、テンター法等で連続的に延伸する。この際の延伸倍率は、 $3 \sim 10$ 倍、より好ましくは、 $4 \sim 6$ 倍である。

【 0 0 2 4 】

この際、一軸延伸フィルムの厚さは $50 \sim 80\text{ }\mu\text{m}$ が好ましく、 $60 \sim 70\text{ }\mu\text{m}$ が更に好ましい。厚さがこの範囲未満では、ラベルの剛度が不足し容器類の所定位置に貼付できなくなる。反対に厚さがこの範囲を超えると、ラベルの端部が容器類から浮いてしまう。

【 0 0 2 5 】

また、一軸延伸フィルムには熱安定性が求められている。具体的には熱収縮性粘着フィルムおよびラベルがロール状で在庫されている状態での熱安定性である。たとえば夏場においては加熱しなくても一軸延伸フィルムが自然収縮してしまい、前述の糊殺しのための一部非粘着粘着化工程と同様に粘着剤と剥離シートの間に隙間、いわゆるトンネリング現象が発生する。

30

【 0 0 2 6 】

この熱安定性の改善のためには、一軸延伸フィルムのMD方向の熱収縮開始温度が $70 \sim 110$ の範囲になるようにすることが好ましい。熱収縮温度がこの範囲未満では、ラベルの自然収縮が発生する。反対に熱収縮温度がこの範囲を超えると熱収縮ラベルとしての実用性がなくなる。したがって、一軸延伸温度を $70 \sim 110$ で実施する。

【 0 0 2 7 】

粘着剤としては、特に限定されず、例えば、アクリル系粘着剤、ゴム系粘着剤、シリコン系粘着剤等が挙げられる。好ましくは、粘着剤のはみ出しがより少ないアクリル系粘着剤である。

40

【 0 0 2 8 】

粘着剤の塗布量は、乾燥重量で $10 \sim 30\text{ g} / \text{m}^2$ の範囲が好ましい。 $10\text{ g} / \text{m}^2$ 未満では十分な接着力が得られず、 $30\text{ g} / \text{m}^2$ を超えると印刷加工時に粘着剤のはみ出しが発生する原因となる。

【 0 0 2 9 】

粘着剤の塗工方法は、上記粘着剤を溶剤、例えば、酢酸エチル、トルエン等で希釈し固形分 $20 \sim 60$ 質量%の塗工液を調整する。この塗工液を剥離シート、例えば、ポリエチレンラミネート紙、クラシン紙、クレーコート紙、ポリエスルフィルム、ポリプロピレンフ

50

ィルム等にシリコン化合物の剥離剤を塗工したシートに塗工する。乾燥後基材である一軸延伸フィルムと貼り合わせ、粘着剤を基材に転写し巻き取る。一方、基材に直接塗工液を塗工すると、乾燥炉中で基材が収縮するのでこの塗工方法は採用できない。

【0030】

粘着剤の塗工装置は、公知の塗工装置、例えば、ナイフコーター、コンマコーター、グラビアコーター、ロールコーター等が挙げられる。特にコンマコーターが好ましい。

【0031】

かくして、本発明の熱収縮性粘着フィルムが得られるわけであるが、かかる熱収縮性粘着フィルムは、インキ密着性や糊殺し加工性に優れ、作製されたラベルは容器類へのオートラベラー性と熱収縮による被覆性に優れている。

10

【0032】

【実施例】

以下に実施例および比較例により本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれらに何ら限定されるものではない。尚、実施例中、「部」、「%」とあるのは、特に断りがない限り質量基準を示す。

【0033】

(1) アンカーコート剤の作製

インキを吸収する顔料として富士シリシア化学社製の合成シリカ『サイリシア350』を7部、バインダー樹脂として綜研化学社製のアクリル樹脂『サーモラックEF-32』を30部、分散媒としてエタノールとイソプロピルアルコールの4:1混合溶剤を63部の合計100部の配合液を調整した。配合液をペイントコンディショナーを使用して20分間分散し、固形分23%のアンカーコート剤を得た。

20

【0034】

(2) 一軸延伸フィルムの作製

〔一軸延伸フィルムa〕ポリエチレンのペレットを押出機に供給して、200℃で熔融し、Tダイで連続的に押し出し急冷して200μmの原反を作製する。60℃に再加熱してンター法で延伸倍率3倍で1軸延伸し、厚さ40μmの一軸延伸フィルムaを得た。

〔一軸延伸フィルムb〕上記一軸延伸フィルムaの片面にコロナ処理を施して、一軸延伸フィルムbを得た。

〔一軸延伸フィルムc〕上記一軸延伸フィルムaの片面に上記アンカーコート剤をグラビアコーターを使用して塗工し塗工量1.5g/m²のアンカーコート層を設け、一軸延伸フィルムcを得た。

30

〔一軸延伸フィルムd〕一軸延伸フィルムbのコロナ処理面に、アンカーコート剤をグラビアコーターを使用して塗工し塗工量1.5g/m²のアンカーコート層を設け、一軸延伸フィルムdを得た。

〔一軸延伸フィルムe〕一軸延伸フィルムdにおいて、延伸倍率が5倍である以外は同様の条件で一軸延伸フィルムeを得た。

〔一軸延伸フィルムf〕一軸延伸フィルムeにおいて、厚さが90μmである以外は同様の条件で一軸延伸フィルムfを得た。

〔一軸延伸フィルムg〕一軸延伸フィルムeにおいて、厚さが60μmである以外は同様の条件で一軸延伸フィルムgを得た。

40

〔一軸延伸フィルムh〕一軸延伸フィルムgにおいて、延伸時の再加熱温度が120℃である以外は同様の条件で一軸延伸フィルムhを得た。

〔一軸延伸フィルムi〕一軸延伸フィルムgにおいて、延伸時の再加熱温度が80℃である以外は同様の条件で一軸延伸フィルムiを得た。

〔一軸延伸フィルムj〕一軸延伸フィルムiにおいて、厚さが40μmである以外は同様の条件で一軸延伸フィルムjを得た。

〔一軸延伸フィルムk〕一軸延伸フィルムdにおいて、延伸時の再加熱温度が100℃である以外は同様の条件で一軸延伸フィルムjを得た。

【0035】

50

上記一軸延伸フィルムの物性を表 1 に示す。

【 0 0 3 6 】

降伏点強度の測定方法は以下のとおりである。幅 1 0 m m、標線長さ 1 0 0 m m のダンベル状に打ち抜いた一軸延伸フィルムを、M D 方向についてテンシロン型引張試験機を使用して、2 3 ・ 6 5 % R H 下で 1 0 0 m m / 分の速度で引っ張り、降伏点での強度を測定した。

【 0 0 3 7 】

一軸延伸フィルムの厚さは厚さ計を使用して測定した。

【 0 0 3 8 】

熱収縮温度の測定方法は、以下のとおりである。幅 1 0 m m、長さ 1 0 0 m m のダンベル状に打ち抜いた一軸延伸フィルムを、M D 方向についてギアオープンに 1 分間放置して収縮した温度を熱収縮開始温度とした。

【 0 0 3 9 】

〔実施例 1、参考例 1 ~ 7 / 比較例 1 ~ 3〕

ポリエステルフィルムにシリコン化合物を塗工した剥離シート（東セロ社製『S P - P E T - 0 5 - 3 8 B』）に、アクリル系粘着剤（『S K ダイナ 7 0 1』）をコンマコートで塗工して 8 0 で 9 0 秒間乾燥させて乾燥重量 2 0 g / m² の粘着剤層を形成せしめ、上記一軸延伸フィルム a ~ k と貼り合わせて熱収縮性粘着フィルムを得た。

【 0 0 4 0 】

以下に評価方法を説明する。

【 0 0 4 1 】

< インキ密着性 >

紫外線硬化型インキ（大日本インキ化学工業社製『ダイキュア M V シール』）を熱収縮性粘着フィルムの一軸延伸フィルム面上に、R I テスター（明製作所社製）を使用して展色し、紫外線を照射してインキ皮膜を得た。インキ皮膜上にセロハンテープ（ニチバン社製）を圧着し手前 9 0 度方向にセロハンテープを引き剥がし、インキ密着性を以下の基準で評価した。

：インキ剥離は全く認められない。

：インキ剥離がセロハンテープ面積で 5 0 % 認められる。

×：インキ剥離がセロハンテープ面積で 1 0 0 % 認められる。

【 0 0 4 2 】

< 再積層性 >

熱収縮粘着フィルムを幅 1 0 0 m m でスリットし長さ 6 0 0 m のロール品を得た。

ロール品を凸版輪転印刷機を使用して熱収縮フィルムと剥離シートを分離し、粘着面に紫外線硬化型インキを塗布し紫外線を照射後再び積層した。積層品が巻かれたロール品を断面から観察し、再積層性を以下の基準で評価した。

：トンネル現象は全く認められない。

：トンネル現象ではないが熱収縮フィルムが剥離シートから浮き気味である。

×：トンネル現象が認められる。

【 0 0 4 3 】

< オートラベラー性 >

上記凸版輪転印刷機で作製した再積層品を長方形状（幅 5 0 m m、長さ 8 0 m m）に打ち抜き、不要部分を除去してラベルを作製した。オートラベラー（不二レーベル社製『F 2 0 5 - R』）を使用して、1 0 0 本 P E T ボトルの胴部の所定位置にラベルを一枚ずつ連続して貼付し、以下の基準でオートラベラー性を評価した。

：所定位置に全て貼付できた。

：所定位置から 1 ~ 5 枚のラベルずれが発生した。

×：所定位置から 6 枚以上のラベルずれが発生した。

【 0 0 4 4 】

< 熱収縮性 >

上記で得た所定位置にラベルが貼付されたPETボトル10本を、100のギアオープン内に3分間放置後ラベルの外観を観察し、以下の基準で評価した。

：収縮したラベルにシワは全く認められない。

：収縮したラベルにシワが1～3本認められた。

×：収縮したラベルにシワが4本以上認められた。

【0045】

実施例および比較例の評価結果を表1および表2に示す。

【0046】

【表1】

	使用した 一軸延伸 フィルム	基材の表面処理		降伏点 強度 (N/10mm)	厚さ (μ m)	熱収縮 開始温度 ($^{\circ}$ C)
		コロナ 処理	アンカー コート			
比較例1	a	なし	なし	25	40	60
比較例2	b	あり	なし	25	40	60
比較例3	c	なし	あり	25	40	60
参考例1	d	あり	あり	25	40	60
参考例2	e	あり	あり	35	40	60
参考例3	f	あり	あり	35	90	60
参考例4	g	あり	あり	35	60	60
参考例5	h	あり	あり	35	60	120
実施例1	i	あり	あり	35	60	80
参考例6	j	あり	あり	35	40	80
参考例7	k	あり	あり	25	40	80

【0047】

【表2】

	評価				総合 評価
	インキ密着性	再積層性	オートラベラー性	熱収縮性	
比較例1	×	△	△	△	×
比較例2	×	△	△	△	×
比較例3	×	△	△	△	×
参考例1	○	△	△	△	△
参考例2	○	○	△	△	△
参考例3	○	○	△	△	△
参考例4	○	○	○	△	○
参考例5	○	○	○	△	○
実施例1	○	○	○	○	◎
参考例6	○	○	△	○	○
参考例7	○	△	△	○	△

【0048】

【発明の効果】

本発明の熱収縮性粘着フィルムは、印刷加工性、オートラベラー性、熱安定性を満足することができ、熱収縮性包装用途に適している。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明の熱収縮性粘着フィルムの構造を示す部分断面図である。

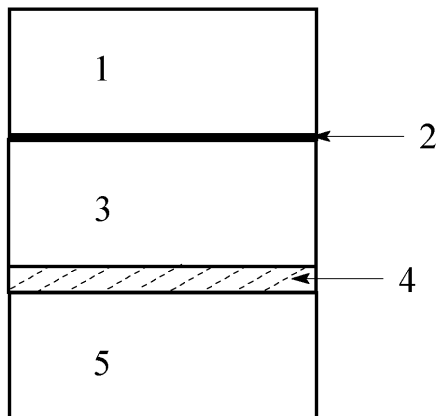
【符号の説明】

- 1．アンカーコート層
- 2．コロナ処理
- 3．一軸延伸フィルム
- 4．粘着剤
- 5．剥離シート

10

【図 1】

【図 1】



フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平 1 0 - 2 5 4 3 6 2 (J P , A)
特開平 8 - 3 0 2 2 9 3 (J P , A)
特開 2 0 0 0 - 1 7 8 5 1 5 (J P , A)
特開平 1 1 - 1 8 1 3 6 3 (J P , A)
特開平 1 1 - 3 2 3 2 6 7 (J P , A)

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
C09J 1/00-201/10