

(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2005-239798

(P2005-239798A)

(43) 公開日 平成17年9月8日(2005.9.8)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C08J 5/18	C08J 5/18 CES	4F071
B29C 61/06	B29C 61/06	4F210
// B29K 23:00	B29K 23:00	
B29K 105:02	B29K 105:02	
C08L 23:00	C08L 23:00	
審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 14 頁)		

(21) 出願番号 特願2004-49050 (P2004-49050)
 (22) 出願日 平成16年2月25日 (2004.2.25)

(71) 出願人 000003160
 東洋紡績株式会社
 大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号

(74) 代理人 100075409
 弁理士 植木 久一

(74) 代理人 100067828
 弁理士 小谷 悦司

(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

(72) 発明者 高林 清蔵
 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】 耐熱性の改善された熱収縮性ポリオレフィン系フィルム

(57) 【要約】

【課題】 高速収縮作業において、従来以上に優れた収縮仕上り外観を確保できる熱収縮性ポリオレフィン系フィルムを提供すること。

【解決手段】 収縮性ポリオレフィン系フィルムにおいて、95の温水で熱収縮させたときの最大収縮方向の熱収縮率(A)が50%以上で、フィルムの最大収縮方向の最大熱収縮率(B)が10MPa以下であり、更に、特定の方法によって求められる交点収縮率(C)が10%以上である、耐熱性が良好で、ラベル用等として優れた性能を備えた熱収縮性ポリオレフィン系フィルムを開示する。

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

熱収縮性ポリオレフィン系フィルムにおいて、下記(A)~(C)の特性を有することを特徴とする耐熱性の改善された熱収縮性ポリオレフィン系フィルム。

(A) 10cm×10cmの正方形に切り取った供試フィルムを、95の温水中に10秒浸漬して引き上げ、次いで25の水中に10秒浸漬して引き上げたときの最大収縮方向の熱収縮率(a)が50%以上、

(B) 供試フィルムにおける最大収縮方向の熱収縮試験を、温度90、吹出し速度5m/秒の熱風中、フィルム試験片幅20mm、チャック間距離100mmの条件で行ったとき、最大熱収縮応力値(b)が10MPa以下、

(C) 供試フィルムを、温度100、吹出し速度5m/秒の熱風中で収縮させたときに得られる収縮応力-収縮率曲線と、フィルムを温度100、吹出し速度5m/秒の熱風中で、最大収縮方向に収縮率50%で熱収縮させたフィルムについて、該熱風中で、引張速度200mm/分の条件で引張試験をしたときに得られる引張応力-伸張率曲線とから求められる交点収縮率(c)が10%以上。

10

【請求項 2】

10cm×10cmの正方形に切り取った供試フィルムを、95の温水中に10秒浸漬して引き上げ、次いで25の水中に10秒浸漬して引き上げたときの、最大収縮方向に対する直交方向の熱収縮率が15%以下である請求項1に記載の熱収縮性ポリオレフィン系フィルム。

20

【請求項 3】

テトラヒドロフランを用いた溶剤接着強度が2N/15mm以上である請求項1または2に記載の熱収縮性ポリオレフィン系フィルム。

【請求項 4】

フィルムの主収縮方向の自然収縮率が、40・7日間で2.5%以下である請求項1~3のいずれかに記載の熱収縮性ポリオレフィン系フィルム。

【請求項 5】

フィルムの主収縮方向に対して直交方向の自然収縮率が、40・7日間で0.5%以下である請求項1~4のいずれかに記載の熱収縮性ポリオレフィン系フィルム。

【請求項 6】

2層以上の多層構造を有するものである請求項1~5のいずれかに記載の熱収縮性ポリオレフィン系フィルム。

30

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、熱収縮性ポリオレフィン系フィルムに関し、より詳細には、ラベル用として優れた性能を備えた熱収縮性ポリオレフィン系フィルムに関するものである。

【背景技術】**【0002】**

近年、包装品の外観向上のための外装、内容物の直接衝撃を避けるための包装、ガラス瓶やプラスチックボトル等の保護と商品表示を兼ねたラベル包装等を目的として、シュリンクラベルが広範に使用されている。これらの目的で使用されるプラスチック素材としては、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリプロピレン等が知られている。しかしポリ塩化ビニルラベルは、シュリンク特性には優れるものの、燃焼時に塩素ガスが発生する他、ダイオキシン発生の原因になる等の環境問題を抱えている。

40

【0003】

またポリスチレンやPETラベルは、熱収縮性には優れているものの、PETボトルとの比重差が小さいため浮遊分離が困難であり、PETボトルのリサイクル性を妨げる。しかも、十分な熱収縮性を確保するため耐熱性の低い樹脂を併用しているため、レトルト殺

50

菌などの熱処理を行うと溶融樹脂によって印刷インキ流れを生じるという問題も指摘される。

【0004】

一方、ポリプロピレンを主たる構成素材とするシュリンクラベル（特許文献1など）は、PETボトルとの比重差が大きく、浮遊分離が容易であるばかりでなく耐熱性にも優れているが、収縮特性の点で改良が求められている。特にポリプロピレン系フィルムは、収縮時に収縮斑やシワを生じ易く、収縮前のフィルムに印刷された文字や図柄が、PETボトルやポリエチレンボトル、ガラス瓶などの容器に収縮被覆した後に歪むことがあり、この歪みを可及的に小さくしたいというユーザーサイドの要望が高まっている。

【0005】

ところで、熱収縮性フィルムを実際の容器に被覆して用いる際は、必要に応じて印刷を施した後、ラベル（筒状ラベル）、チューブ、袋などの形態に加工する。これら加工フィルムを容器外周に装着した後、スチームを吹き付けて熱収縮させるタイプの収縮トンネル（スチームトンネル）や、熱風を吹き付けて熱収縮させるタイプの収縮トンネル（熱風トンネル）の内部を、ベルトコンベア等に載せて通過させ、熱収縮させることによって容器外周に密着させている。

【0006】

スチームトンネルは、熱風トンネルよりも伝熱効率が良好で且つより均一に加熱収縮させることができ、熱風トンネルに比べると良好な収縮仕上がり外観が得られ易いとされているが、従来の熱収縮性ポリオレフィン系フィルムは、ポリ塩化ビニル系フィルムやポリスチレン系フィルムに比べると収縮仕上り性に問題がある。

【0007】

また、熱収縮の際に温度斑が生じ易い熱風トンネルにポリオレフィン系フィルムを適用すると、収縮白化や収縮斑、シワ、歪みなどが発生し易く、特に収縮白化を起し易いため、製品外観上問題となっていた。しかも従来のポリオレフィン系フィルムは、熱風トンネルを通過させた後の収縮仕上り性においても、ポリ塩化ビニル系フィルムやポリスチレン系フィルムよりも劣っている。

【0008】

また、熱収縮性フィルムからなる熱収縮性ラベルを容器などに被覆収縮させる際には、スチームトンネルや熱風トンネル内の通過時間をできるだけ短くすることで、最終製品（例えばラベルを被覆したPETボトルなど）の生産効率を高めることができるが、こうした高速収縮加工に適した熱収縮性ポリエステル系フィルムを製造する方法として、特許文献2, 3などが提案されている。

【0009】

これらの技術は、フィルムの内部残留応力が局部収縮した部分を引き伸ばすのに要する力よりも大きくなる様に、未延伸フィルムを延伸し若しくは収縮応力を低減することで、局部収縮に起因する収縮初期の収縮斑を低減せしめ、優れた収縮外観を確保するものである。

【0010】

ところが熱収縮性のポリオレフィン系フィルムに関する限り、上記の技術を応用したものはなく、しかもポリオレフィン系フィルムでは、ポリオレフィン系樹脂の結晶性に由来する収縮率不足や自然収縮率の過多によって、ロール状に巻き取ったフィルムが経時的に巻き締まりを起したりシワが入る、といった特有の問題を引き起こす。

【特許文献1】特開2002-108217号公報

【特許文献2】特許第2082326号

【特許文献3】特開2003-103631号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

本発明は上記の様な問題点に鑑みてなされたものであり、その目的は、生産性向上のため

10

20

30

40

50

め高速熱収縮に適用した場合でも、従来材以上に優れた収縮仕上り外観を得ることができ、しかも前述した様な問題を生じることのない熱収縮性ポリオレフィン系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】

【0012】

上記課題を解決することのできた本発明に係る熱収縮性ポリオレフィン系フィルムは、下記(A)～(C)の特性を備えたものであるところに要旨を有している。

【0013】

(A) 10cm×10cmの正形状に切り取った供試フィルムを、95の温水中に10秒浸漬して引き上げ、次いで25の水中に10秒浸漬して引き上げたときの最大収縮方向の熱収縮率(a)が50%以上、

(B) 供試フィルムにおける最大収縮方向の熱収縮試験を、温度90、吹出し速度5m/秒の熱風中、フィルム試験片幅20mm、チャック間距離100mmの条件で行ったとき、最大熱収縮応力値(b)が10MPa以下、

(C) 供試フィルムを、温度100、吹出し速度5m/秒の熱風中で収縮させたときに得られる収縮応力-収縮率曲線と、フィルムを温度100、吹出し速度5m/秒の熱風中で、最大収縮方向に収縮率50%で熱収縮させたフィルムについて、該熱風中で、引張速度200mm/分の条件で引張試験をしたときに得られる引張応力-伸張率曲線とから求められる交点収縮率(c)が10%以上。

【0014】

上記の特性を備えた本発明の熱収縮性ポリオレフィン系フィルムは、高速収縮を行った場合でも優れた収縮仕上り外観を達成できるものであり、高速収縮作業性に優れている。

【0015】

また、本発明の熱収縮性ポリオレフィン系フィルムは、10cm×10cmの正形状に切り取った熱収縮性ポリオレフィン系フィルムの試料を、95の温水中に10秒浸漬して引き上げ、次いで25の水中に10秒浸漬して引き上げたときの最大収縮方向に対する直交方向の熱収縮率が15%以下であることが好ましい。この様なフィルムは、フィルムをラベル状にして被覆収縮させたときに、主収縮方向に対して直交方向(ラベルの縦方向)の寸法変化が少ないため、いわゆる縦ヒケや飛び上り等を起し難く、より優れた収縮仕上り外観を得ることができるので好ましい。

【0016】

更に本発明の熱収縮性ポリオレフィン系フィルムは、テトラヒドロフランを用いた溶剤接着強度が2N/15mm以上であることが好ましい。この様な溶剤接着性を備えたフィルムは、溶剤接着によってチューブ状等に加工したラベルをPETボトルなどに被覆収縮させたときでも、接着部分が簡単に剥離することがなく、良好な収縮仕上り外観を与える。

【0017】

また、上記熱収縮性ポリオレフィン系フィルムの主収縮方向の自然収縮率は、40・7日間で2.5%以下であることが好ましく、また、主収縮方向に対して直交方向の自然収縮率は、40・7日間で0.5%以下であることが好ましい。

【0018】

ちなみに本発明のフィルムは、製膜後、スリット工程を経た後、ロール巻き製品として一定期間後にユーザーへ届けられるが、フィルム主収縮方向の収縮率が大き過ぎると、製膜後ユーザーへ届けられるまでの間にフィルム幅が変化するばかりでなく、ロール巻き製品の横方向にシワやタルミが発生し易くなる。また、フィルム主収縮方向に対し直交方向に大きな収縮が起こると、ロール巻き製品の半径方向への巻き締まりが発生し、ユーザーで使用する際の巻き出し時にブロッキング等のトラブル起す原因となる。

【0019】

ところが、上記特性を備えた本発明の熱収縮性ポリオレフィン系フィルムでは、こうした欠点の実質的に全てが軽減乃至抑止される。

10

20

30

40

50

【0020】

なお本発明でいう自然収縮率とは、フィルムの主延伸方向に対し直交方向において各々幅30mm×長さ300mmのサンプルを切り出し（ $n = 3$ ）、標線間の距離を正確に測定した値（ a ）と、その後すみやかに40に保たれた恒温室に放置し、7日間経過後にサンプルを取り出して標線間の距離を測定した値（ b ）とを使用し、下記式によって求めた値をいう。

$$\text{自然収縮率} = [(a) - (b)] / (a) \times 100 (\%)$$

【発明の効果】

【0021】

本発明の熱収縮性ポリオレフィン系フィルムは、熱収縮初期に生じる局部収縮に起因する収縮斑などが初期段階で低減するばかりでなく、収縮が進んでいく過程で収縮斑を解消し得る機能を有しており、高速加熱収縮操業に適用した場合で美しい収縮仕上り外観を得ることができ、収縮ラベル、キャップシール、収縮包装などの用途に好適に用いることができる。しかも本発明のフィルムは溶剤接着性にも優れており、主収縮方向および直交方向の自然収縮率も少ないなど、様々の特徴を有しており、実用上極めて有用なものである。

10

【発明を実施するための最良の形態】

【0022】

本発明の熱収縮性ポリオレフィン系フィルム（以下、PO系フィルムと略記する）は、上記の様に（A）～（C）の特性を兼ね備えたもので、以下に、それらの各特性を規定した理由を主体にして詳細に説明していく。

20

【0023】

本発明の熱収縮性PO系フィルムは、第1の特性として、10cm×10cmの正方形に切り出した供試フィルムを、95の温水中に10秒間浸漬して引き上げ、次いで25の温水中に10秒間浸漬して引き上げたときの最大収縮方向の熱収縮率が50%以上でなければならない。該フィルムの熱収縮率が50%未満では、フィルムが熱収縮率不足となり、該フィルムをボトル容器に被覆して収縮させたときに容器に密着せず、良好な製品外観が得られない。良好な外観を安定的に確保する上でより好ましい熱収縮率は52%以上、更に好ましくは55%以上である。

【0024】

ここで、最大収縮方向の熱収縮率とは、上記寸法サイズの試料フィルムを無拘束状態で加熱して熱収縮させた時に、最も多く収縮した方向での熱収縮率の意味であり、最大収縮方向は、正方形の縦方向または横方向（もしくは斜め方向）の長さで決められる。また、熱収縮率（%）は、10cm×10cmの供試フィルムを、95 ± 0.5の温水中に、無荷重状態で10秒間浸漬して熱収縮させた後、直ちに25 ± 0.5の水中に無荷重状態で10秒間浸漬した後の、フィルムの縦および横方向（または斜め方向）の長さを測定し、下記式によって求めた値である。

30

$$\text{熱収縮率} = 100 \times (\text{収縮前の長さ} - \text{収縮後の長さ}) \div (\text{収縮前の長さ})$$

【0025】

また、本発明に係る熱収縮性PO系フィルムの第2の特性は、下記の方法によって求められる交点収縮率が10%以上であることにある。この交点収縮率とは、(i)供試フィルムにある任意の収縮率を与えたときの内部残留応力曲線（収縮応力 - 収縮率曲線）と、(ii)一旦その収縮率よりも大きく収縮させた後に、前記任意の収縮率に対応する収縮量まで引張り戻すのに要する引張応力曲線（引張応力 - 伸張率曲線）との交点に当たる収縮率をもって定義する。

40

【0026】

従って、フィルムを熱収縮させた場合、初期の低収縮率の段階でフィルムに局部収縮による色斑や収縮斑が生じたとしても、その収縮率が上記交点収縮率以下であれば、フィルムの内部残留収縮応力は、局部収縮した部分を引き伸ばすのに要する力よりも大きくなる。よって、局部的な収縮で一時的に収縮したとしても、これを元に戻そうとする内部応力

50

が常に作用することとなり、前記色斑や収縮斑は自然に解消されるのである。

【0027】

そして、上記局部収縮による収縮斑などを解消する作用は、交点収縮率が10%以上であれば十分に発揮されることが確認された。ちなみに、交点収縮率が10%未満では、僅かの収縮でフィルムの内部残留応力が放出されてしまい、他の収縮部を修正し得るに足る内部応力が保障できなくなる。また収縮斑が大きい場合は、内部残留応力で該収縮斑が緩和されるまでに止り、いずれせよ、一旦生じた斑が解消し切れず、本発明で意図するレベルの収縮仕上り外観性が得られなくなる。こうした意味から、交点収縮率のより好ましい下限は11%、更に好ましくは12%以下である。なお、交点収縮率の上限は特に限定されないが、上記熱収縮率の上限値より小さくなることは当然である。

10

【0028】

なお、本発明で採用した交点収縮率の測定法は下記の通りである。

【0029】

(I)供試フィルムから、最大収縮方向を長さ方向として長さ150mm、幅20mmの試験片を切り出し、該試験片の中央部100mm長さの両端部に標線を記す。

【0030】

(II)熱風式加熱炉を備えた引張試験機(東洋精機社製「テンシロン」)の炉内温度を100とする。

【0031】

(III)送風を止め、加熱炉内の試料把持部に、100mm以下の任意のチャック間距離 L_1 (mm)で上記フィルム試験片をセットする。例えば、収縮率が10%であるフィルムの内部残留収縮応力を求めるときは、 $L_1 = 90$ mmとし、上記標線がチャック端部位置となる様に試験片を弛ませた状態で取り付ける。

20

【0032】

(IV)加熱炉の扉を速やかに閉め、送風(温度100、吹出し速度5m/秒の熱風を、奥方向及び左・右方向の3方向から供給)を再開し、1分間加熱して試験片を収縮させ、このときのフィルムの内部残留応力(MPa)を下記式によって求めると共に、フィルムの収縮率(%)を、チャック間距離 L_1 (mm)から下記式によって求める。

$$\text{内部残留応力 (MPa)} = \text{収縮力 (N)} / \text{フィルムの断面積 (mm}^2\text{)}$$

$$\text{収縮率 (\%)} = 100 \times (100 - L_1) / 100$$

30

【0033】

(V)上記と同じ手順でフィルムを最大収縮方向に50%収縮させ、続いて、50mm以上、100mm以下の任意のチャック間距離 L_2 (mm)に引張速度200mm/分で戻すときに要する引張力(N)を求め、下記式によって引張応力(MPa)を求めると共に、下記式によってフィルムの伸張率(再伸張率;%)を求める。

$$\text{引張応力 (MPa)} = \text{引張力 (N)} / \text{フィルムの断面積 (mm}^2\text{)}$$

$$\text{再伸張率 (\%)} = 100 \times (L_2 - 50) / 50$$

【0034】

(VI)上記で得られる内部残留応力(MPa)と収縮率(%),および引張応力と再伸張率(%)の両関係をグラフ化し、その交点に相当する収縮率を交点収縮率(%)とする。

40

【0035】

更に、本発明の熱収縮性PO系フィルムは、最大熱収縮応力が10MPa以下であることが望ましく、この最大熱収縮応力値の測定法は下記の通りである。

【0036】

a)熱収縮性PO系フィルムから、最大収縮方向を長さ方向とし、長さ200mm、幅20mmの試験片を切り出す。

【0037】

b)熱風式加熱炉を備えた引張試験機(東洋精機社製「テンシロン」)の加熱炉内に熱風を吹き込んで温度を90とする。

【0038】

50

c)送風を止め、加熱炉内に上記試験片をチャック間距離100mmでセットする。

【0039】

d)加熱炉の扉を速やかに閉め、送風(温度90、吹出し速度5m/秒の熱風を、奥方向および左・右方向の3方向から供給)を再開し、チャック間距離を100mm一定として熱収縮応力を測定する。

【0040】

e)測定チャートから最大値を読み取り、これを最大熱収縮応力値(MPa)とする。

【0041】

こうして得られる最大熱収縮応力値が10MPaを超えるものでは、収縮初期の局部収縮による収縮応力が大き過ぎるため、たとえ上記交点収縮率が目標値を満たすものであったとしても、該交点収縮率を制御することによる収縮斑解消効果が十分に発揮されず、収縮仕上り外観が劣化傾向となる。これは、最大熱収縮応力値が過大であるため局部収縮部に作用する応力が大き過ぎ、その解消が困難になることに加えて、最大熱収縮応力値の大きいフィルムは収縮速度も非常に速いため、交点収縮率の制御による上記効果が発揮される前にフィルムが熱収縮してしまい、収縮斑が解消され難くなるためと考えられる。

10

【0042】

また、例えばPETボトルに被覆収縮させた場合は、収縮時のラベルから受けるPETボトルの応力が大き過ぎ、PETボトルが変形するなどの不具合を生じることもある。更に、収縮速度が速過ぎるため、PETボトル容器などに被覆収縮したときにラベル位置がずれるなどの問題を生じる恐れも出てくる。こうしたことも考慮して最大熱収縮応力値の

20

【0043】

但し、最大熱収縮応力値があまりに小さ過ぎると、容器などに被覆収縮させたフィルムが収縮応力不足となって緩んだり、フィルムの機械的強度不足により耐破れ性が悪くなったりするといった問題が生じてくる。よって最大熱収縮応力は、好ましくは3.0MPa以上、より好ましくは4.0MPa以上にすることが望ましい。

【0044】

上記の最大熱収縮応力値、熱収縮率および交点収縮率の全てが、上述した適正値を満たす熱収縮性ポリオレフィン系フィルムであれば、熱収縮性ラベルなどとして求められる熱収縮性を十分に満たす(熱収縮率)と共に、高速収縮を行った場合でも良好な収縮仕上り外観を確保することができ(交点収縮率および最大熱収縮応力値)、高速収縮操業に適した熱収縮性ラベルとなる。

30

【0045】

更に本発明の熱収縮性PO系フィルムは、上記要件に加えて、10cm×10cmの正形状に切り出した試料を、95の温水中に10秒間浸漬して引き上げ、次いで25の温水中に10秒間浸漬して引き上げたときの最大収縮方向に対する直交方向の熱収縮率が、15%以下であることが望ましい。該直交方向の熱収縮率が15%を超える場合は、フィルムをラベル状にして熱収縮させたときの縦方向の寸法変化が大きくなり、いわゆる縦ヒケ等の外観不良が発生し易くなる。該直交方向のより好ましい熱収縮率は12%以下、更に好ましくは10%以下である。

40

【0046】

また本発明のフィルムは、更に他の好ましい特性として、テトラヒドロフランを用いた溶剤接着強度が2N/15mm以上であることが望ましい。該溶剤接着強度が2N/15mm未満では、フィルムを溶剤接着しラベル状にしてボトル容器に被覆収縮させたときに、溶剤接着部分が剥離することがあるからである。こうした剥離現象をより確実に防止するには、該溶剤接着強度が3N/15mm以上であることがより好ましく、更に好ましくは4N/15mm以上である。

【0047】

なお、本発明で溶剤接着強度の対象溶剤にテトラヒドロフランを選択した理由は、この溶剤は、ポリエステル系樹脂やポリ塩化ビニル系樹脂、ポリスチレン系樹脂など様々の樹

50

脂フィルムを始め、シリコン系フィルムに対しても、溶剤接着用として幅広く使用されているからである。

【0048】

また上記溶剤接着強度は、フィルムの構成素材もしくは積層フィルムの場合は表層を構成する素材に含まれるスチレン系成分、オレフィン系共重合体、環状ポリオレフィンなどの非晶質成分の種類や含有量などを適正にコントロールすることによって確保するのがよい。

【0049】

本発明では、更に加えて、フィルムの主収縮方向の自然収縮率が40・7日間で2.5%以下であり、主収縮方向に対して直交方向の自然収縮率は40・7日間で0.5%以下であることが好ましい。

10

【0050】

本発明の熱収縮性PO系フィルムは、製膜後、スリット工程を経てロール巻き製品としてユーザーへ届けられるが、製膜後ユーザーへ届けられまでの間にフィルムの主収縮方向への収縮が起こると、フィルム幅が変化したり、製品横方向にシワや弛みが生じたりし易くなる。また、フィルム主収縮方向に対し直角方向に収縮が起こると、ロール巻き製品の半径方向に巻き締まりが発生し、ユーザーで巻き出して使用する際にブロッキング等のトラブルを起す原因になる。

【0051】

ところが、上記自然収縮特性が適正範囲に納まる熱収縮性PO系フィルムでは、前述した様な欠点を生じることがない。フィルムの主収縮方向のより好ましい自然収縮率は40・7日間で2.0%以下、更に好ましく1.8%以下であり、直交方向のより好ましい自然収縮率は40・7日間で0.4%以下、更に好ましくは0.3%以下である。

20

【0052】

本発明の熱収縮性PO系フィルムは、上述した様な熱収縮特性と溶剤接着性、更には自然収縮率などを同時に満足させる観点から、種類や組成の異なる2種以上のポリマーをブレンドしたり、複数の共重合モノマー成分を適宜組合せて併用したりする等して、主たる構成ユニット以外に副次的構成ユニットを原料ポリマー内に導入し、得られるフィルムの特性を適宜変化させる手法を採用すればよい。

【0053】

使用されるホモポリマーとしては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブチレン、ポリブテン-1等が挙げられる。共重合ポリマーとしては、エチレン-オレフィンランダム共重合体、プロピレン-オレフィンランダム共重合体、ブチレン-オレフィンランダム共重合体等のランダム共重合体や、プロピレン-エチレンブロック共重合体などのブロック共重合体が挙げられる。オレフィンとしては、炭素数2~20のオレフィンが挙げられ、エチレン、プロピレン、ブテン-1、ヘキセン-1、オクテン-1等を用いることが好ましく、エチレン-プロピレンランダム共重合体、プロピレン-ブテンランダム共重合体、エチレン-プロピレン-ブテンランダム共重合体等を用いることが特に好ましい。また、これらのポリマーの立体構造に格別の制限はなく、イソタクチック、アタクチック、シンジオタクチック構造、あるいはこれらが混在したものでかまわない。

30

40

【0054】

共重合成分を導入することにより、本来結晶性が高いオレフィン系ポリマーを非晶質化し、熱収縮性フィルムとして必要な高い熱収縮率を付与することができる。

【0055】

更に、他の成分として環状オレフィン系樹脂、石油系樹脂、スチレン系樹脂などを使用することも有効である。

【0056】

環状オレフィン系樹脂とは一般的な総称であり、具体的には、1)環状オレフィンの開環(共)重合体を必要に応じて水素添加した重合体、2)環状オレフィンの付加(共)重合体

50

、3)環状オレフィンとエチレン、プロピレン等の - オレフィンとのランダム共重合体などである。その他に、4)前記1)~3)を不飽和カルボン酸やその誘導体で変性したグラフト変性体等が例示できる。環状オレフィンの種類も特に限定されず、例えば、ビシクロヘプト-2-エン(2-ノルボルネン)およびその誘導体、例えばノルボルネン、6-メチルノルボルネン、6-エチルノルボルネン、5-プロピルノルボルネン、6-n-ブチルノルボルネン、1-メチルノルボルネン、7-メチルノルボルネン、5,6-ジメチルノルボルネン、5-フェニルノルボルネン、5-ベンジルノルボルネンなどが挙げられる。また、テトラシクロ-3-ドデセンおよびその誘導体としては、例えば8-メチルテトラシクロ-3-ドデセン、8-エチルテトラシクロ-3-ドデセン、5,10-ジメチルテトラシクロ-3-ドデセンなどを挙げる事ができる。

10

【0057】

環状オレフィン系樹脂は、他のポリオフィンに比べてガラス転移温度が高く、その為に他のポリオレフィン系樹脂に比べてフィルムの剛性を向上させる効果や、ポリオレフィン系フィルム全般の欠点である自然収縮を低減させる効果を有する。環状ポリオレフィンの中でもガラス転移温度の高いものほど上記効果は大きくなる。

【0058】

環状ポリオレフィンのガラス転移温度は、70 以上140 以下が好ましく、より好ましくは90 以上110 以下である。ガラス転移温度が70 以上のものを選択すれば、環状ポリオレフィンの添加量を減すことができ、フィルム原料コストを低減できるので好ましい。しかし、ガラス転移温度が140 を超えると、製膜時の延伸性が悪化して厚みムラが生じ易くなり、且つ外観も悪化するので好ましくない。

20

【0059】

また本発明で使用される石油系樹脂とは、石油精製工業や石油化学工業で得られる特定留分(オレフィン、ジオレフィンなどの重合性化合物を含むもの)中の重合可能な物質を、単離精製することなく実質的にそのまま重合し樹脂化したものをいう。より詳しくは、前述のうち芳香族系炭化水素樹脂や芳香族系石油樹脂を、部分水素添加もしくは完全水素添加することによって得られる脂環族飽和炭化水素樹脂であり、該石油樹脂としては、例えば荒川化学工業社製の商品名「アルコン」、またはトーエネックス社製の商品名「エスコレッツ」等の市販品が挙げられる。

【0060】

これらの石油樹脂を使用してポリマーを非晶質化すれば、熱収縮性フィルムとして必要な収縮率を与えることができ、且つフィルム製膜時の延伸性も向上させることができる。石油樹脂の軟化点は110 以上であることが好ましく、より好ましくは125 以上、特に好ましくは140 以上である。石油樹脂の軟化温度が高いもの程、より高い熱収縮率が得られるからである。又、石油樹脂の軟化点が110 未満では、フィルムにベタツキが生じて印刷等の後加工で不具合を発生することがあり、また、経時的に白濁する恐れも出てくる。

30

【0061】

またスチレン系樹脂とは、スチレン系単量体と共役ジエン系単量体との共重合体であり、フィルムをチューブ状に加工する際の溶剤接着性を付与できる他、非結晶性ポリマーであるため熱収縮性を高める作用も有している。スチレン系単量体としては、スチレン、-メチルスチレン、p-メチルスチレン等が例示される。共役ジエン系単量体としては、例えばブタジエン、イソプレン、1,3-ブタジエン等が挙げられ、これら共役ジエン系単量体の1種または2種以上が含まれる。

40

【0062】

これらの共役ジエン系単量体と上記スチレン系単量体とのブロック共重合体が、本発明で使用されるスチレン系重合体として挙げられる。これらの中でも特に好ましく使用されるブロック共重合体は、スチレン系単量体がスチレンで、共役ジエン系単量体がブタジエンであるスチレン-ブタジエンブロック共重合体である。該ブロック共重合体における好ましいスチレン含量は10~95質量%、より好ましくは15~90質量%、更に好まし

50

[最大熱収縮応力値]

加熱炉付き引張試験機（東洋精機株式会社製「テンシロン」）を用いて測定する。熱収縮前のフィルムから、最大収縮方向の長さが200mmで、幅が20mmの試料を切り出し、予め90℃に加熱しておいた引張試験機の送風を止め、試料をチャック間距離100mmで取り付けた後、速やかに加熱炉の扉を閉め、送風（温度90℃、吹出し速度5m/秒の熱風を、奥方向および左・右方向の3方向から供給）したときに検出される収縮応力を測定する。得られる測定チャートから、最大値を最大熱収縮応力値（MPa）とした。

【0070】

[交点収縮率]

供試フィルムから、最大収縮方向を長さ方向として、室温（25℃）で長さ150mm、幅20mmの試験片を切り出し、該試験片の中央部分100mm長さの両端部に標線を記す。熱風式加熱炉を備えた引張試験機（東洋精機製「テンシロン」）の加熱炉内温度を100℃とし、送風を止めて、加熱炉内に上記試験片を、100mm以下の任意のチャック間距離 L_1 （mm）で上記標線がチャック端部位置となる様にセットする。その後、加熱炉の扉を速やかに閉め、送風（温度100℃、吹出し速度5m/秒の熱風を、奥方向および左・右方向の3方向から供給）を再開し、1分間収縮させる。この時のフィルムの内部残留応力（MPa）を下記式から求める。

内部残留応力（MPa）= 引張力（N）/ フィルムの断面積（ mm^2 ）

【0071】

また、そのときのフィルムの伸張率（再伸張率、%）は下記式により求める。

再伸張率（%）= $100 \times (L_2 - 50) / 50$

【0072】

上記内部残留応力（MPa）と収縮率（%）、および引張応力（MPa）と収縮率（%）、および引張応力（MPa）と再伸張率（%）の関係を夫々グラフ化し、該グラフから求められる交点に相当する収縮率を交点収縮率（%）とする。

【0073】

[収縮仕上り性]

各フィルムに、東洋インキ社製の草色、金色および白色のインキで3色印刷し、その後、センターシールマシンを用いてヒートシールしてチューブとし、これを切断して熱収縮性PO系フィルムラベルとする。次いで、該ラベルを容量300mlのガラス瓶に装着した後、スチーム式熱収縮トンネルを使用し、温度90℃でトンネル内を5秒で通過させてラベルを収縮させる。収縮密着させたラベルの外観から色斑および収縮斑の程度を目視判断し、収縮仕上り性を5段階評価する。基準は、5：仕上り性優秀、4：仕上り性良好、3：色斑または収縮斑が少し有り（2ヶ所以内）、2：色斑または収縮斑有り（3～5ヶ所）、1：色斑または収縮斑が多い（6ヶ所以上）とし、4以上を合格、3以下を不合格とする。

【0074】

[フィルムの表面温度]

予備加熱工程、延伸工程、および延伸後の熱処理工程でのフィルムの表面温度は、赤外線非接触表面温度計を用い、フィルムの走行中に連続的に測定し、各工程で得られる温度の平均値を求めた。

【0075】

[自然収縮率]

フィルムの主延伸方向に対して直交方向に幅30mm×長さ300mmの供試片を切り出し（ $n = 2$ ）、前述した標線間の距離を正確に測定（ a ）する。その後、速やかに40℃に保った恒温室内に入れて放置し、1週間経後に試験片を取り出して標線間の距離を測定（ b ）し、下記式によって自然収縮率を求める。

自然収縮率 = $[(a) - (b)] / (a) \times 100$

【0076】

[溶剤接着強度]

延伸した供試フィルムに、テトラヒドロフランを用いてシールを施す（テトラヒドロフラン付着量； 2 g/m^2 、シール速度； 50 m/min ）。シール部をフィルムの主延伸方向に 15 mm の幅に切り取り、それを（株）ポールドウィン社製の万能引張試験機「STM-50」にセットし、 180° ピール試験で引張速度 200 mm/分 でシール部の接着強度を測定した。

【0077】

実施例 1

基材層構成材として、プロピレン-ブテンランダム共重合体（住友化学工業社製の商品名「SPX78H3」）40質量部、プロピレン-エチレンランダム共重合体（住友化学工業社製の商品名「S131」）25質量部、石油樹脂（荒川化学工業社製の商品名「アルコンP140」）30質量部、環状ポリオレフィン（三井化学社製の商品名「APEL6011T」、ガラス転移温度 T_g ： 105 ）5質量部を混合した混合物を使用し、外層構成材としては、プロピレン-エチレン-ブテンランダム共重合体（住友化学工業社製の商品名「FL6741」）35質量部、スチレン/イソブレン共重合体（クラレ社製の商品名「HYBRAR7125」）65質量部を混合した混合物を使用し、各々を別の押出機に投入して 230 で T ダイより共押し出しし、 20 に保持した冷却ロールで冷却固化させる。その後、 84 で 26 秒予熱後、 70 で横方向に1段目： 4 倍、更に 66 で2段目： 2.25 倍のテンター延伸を行い、次いで同テンター内において 63 で 15 秒熱固定した後、更に 72 で 15 秒熱固定してフラット状の熱収縮性フィルムを得た。このフィルムの厚さは、表裏外層が各々 $5\text{ }\mu\text{m}$ 、基材層が $40\text{ }\mu\text{m}$ でトータル厚さは $50\text{ }\mu\text{m}$ であった。この延伸フィルムについて上記方法で性能評価試験を行い、結果を表1に示した。

10

20

【0078】

実施例 2

基材層構成素材として、プロピレン-ブテンランダム共重合体（住友化学工業社製の商品名「SPX78H3」）33質量部、プロピレン-エチレンランダム共重合体（住友化学工業社製の商品名「S131」）37質量部、石油樹脂（荒川化学工業社製の商品名「アルコンP140」）23質量部、環状ポリオレフィン（三井化学社製の商品名「APEL6011T」、ガラス転移温度 T_g ： 105 ）7質量部を使用し、外層構成素材として、環状ポリオレフィン（三井化学社製の商品名「APEL8008T」、ガラス転移温度 T_g ： 70 ） 100 質量部を使用した以外は、前記実施例1と同様にして熱収縮性ポリオレフィン系フィルムを得た。得られたフィルムの厚さは、表裏外層が各々 $6\text{ }\mu\text{m}$ 、基材層が $28\text{ }\mu\text{m}$ で、トータル厚さは $40\text{ }\mu\text{m}$ であった。このフィルムについて上記方法で性能評価試験を行い、結果を表1に示した。

30

【0079】

比較例 1

前記実施例1において、 95 で 26 秒予熱後、 80 で横方向に 10 倍延伸し、次いで同テンター内において 78 で 30 秒熱固定しつつ 8% の弛緩処理を行った以外は、前記実施例1と同様にしてフラット状の熱収縮性フィルムを得た。このフィルムについて、上記方法で性能評価試験を行い、結果を表1に示した。

40

【0080】

比較例 2

前記実施例2において、 95 で 26 秒予熱後、 70 で横方向に 12 倍延伸し、次いで同テンター内において 50 で 30 秒熱固定しつつ 8% の弛緩処理を行った以外は、前記実施例1と同様にしてフラット状の熱収縮性フィルムを得た。このフィルムについて、上記方法で性能評価試験を行い、結果を表1に示した。

【0081】

【表 1】

		実施例1	実施例2	比較例1	比較例2
フィルム構成		3層フィルム	3層フィルム	3層フィルム	3層フィルム
熱収縮率(%)	MD	1.1	0.8	1.3	1.2
	TD	60.5	56.3	53.1	62.5
交点収縮率(%)		12	13	6	10
最大熱収縮応力(MPa)		8.2	8.8	7.9	12.1
溶剤接着強度 [N/15mm]		3.8	3.9	3.7	3.1
自然収縮率(%)	MD	0.3	0.4	0.2	0.4
	TD	2.1	1.9	1.9	2.8
収縮仕上がり性		5	5	2	2

MD:フィルムの主延方向と直角方向の測定値

TD:フィルムの主延伸方向の測定値

【産業上の利用可能性】

【0082】

本発明の熱収縮性ポリオレフィン系フィルムは、熱収縮初期に生じた局部収縮に基づく収縮斑などを、収縮が進んで行く過程で解消し得る自己回復機能を有しており、高速収縮作業においても、美しい収縮仕上がり外観を得ることができるものであり、収縮ラベル、キャップシール、収縮包装などの用途に好適に用いることができる。

フロントページの続き

(72)発明者 橋岡 徹
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 藤井 信吾
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 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 小田 尚伸
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

Fターム(参考) 4F071 AA14 AF53Y AF58Y AF61Y AH04 AH06 BC01
4F210 AA04H AA11H AA12 AA12H AA47 AE01 AG01 AG03 AH54 RA03
RC02 RG02 RG04 RG09 RG43