(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第3852864号

(P3852864)

(45)発行日　平成18年12月6日(2006.12.6)　(24)登録日　平成18年9月15日(2006.9.15)

(51)Int.Cl.		F I		
B32B 27/30	(2006.01)	B32B	27/30	B
B32B 27/16	(2006.01)	B32B	27/16	
B32B 27/18	(2006.01)	B32B	27/18	C
B65H 23/18	(2006.01)	B65H	23/18	Z
C08J 7/04	(2006.01)	C08J	7/04	CETS

請求項の数 1　(全 17 頁)

(21)出願番号　特願平8-110844
(22)出願日　平成8年5月1日(1996.5.1)
(65)公開番号　特開平9-295384
(43)公開日　平成9年11月18日(1997.11.18)
審査請求日　平成15年4月24日(2003.4.24)

(73)特許権者　505056122
サンディック株式会社
東京都中央区八重洲一丁目４番２２号
(74)代理人　100116713
弁理士　酒井　正己
(74)代理人　100094709
弁理士　加々美　紀雄
(74)代理人　100117145
弁理士　小松　純
(72)発明者　新井　宏幸
三重県鈴鹿市平田中町１番１号　旭化成工業株式会社内
(72)発明者　島村　喜代司
三重県鈴鹿市平田中町１番１号　旭化成工業株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】防曇性スチレン系樹脂シートの製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

スチレン系樹脂シートを成形後、濡れ係数４５～６５ダイン／ｃｍにコロナ処理した一方のシート面に防曇剤水溶液又はシリコーンエマルジョンを塗布して乾燥させ、次に、同様に濡れ係数４５～６５ダイン／ｃｍにコロナ処理したもう一方のシート面に、裏面に防曇剤が塗布されている場合はシリコーンエマルジョンを、シリコーンオイルが塗布されている場合は防曇剤水溶液を塗布し、十分に乾燥させ、その後巻き張力１０～４０ｋｇ／ｍの条件でロール状にいったん巻き取ることを特徴とする防曇性スチレン系樹脂シートの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】

本発明は、主に熱板接触加熱真空圧空成型法により熱成型され、食品包装用容器を始め、その他各種包装容器として使用される防曇性スチレン系樹脂シートロールおよびその製造方法に関する。

【０００２】

【従来の技術】

従来、スチレン系樹脂シートに防曇剤とシリコーンオイルとを被覆し、防曇性を付与すると共に滑り性、離型性等を改良することは、特開昭５３－１１５７８１号公報、特公昭６１－３６８６４公報、特公昭６３－６２５３８号公報、特開平５－２８７０９７号公報等

に記載され公知である。

【０００３】

これら方法は、スチレン系樹脂シートに防曇性と滑り性、離型性を付与するためにショ糖脂肪酸エステルを主成分とする防曇剤とシリコーンオイルとの混合物が使用され、混合液を片面に塗布している。例えば、特開昭５３－１１５７８１号公報には、非ブロッキング性と防曇性を同時に改良する目的で、コロナ放電処理により表面張力を４０～５５ダイン／ｃｍに調整し、防曇剤とシリコーンオイルとを均一に付着させる方法が提案されている。又、特公昭６１－３６８６４公報には、防曇性と離型性の他に帯電防止性を改良する目的で、コロナ放電処理によりシート表面の表面張力を５０～６０ダイン／ｃｍに調整した後、ショ糖脂肪酸エステル、シリコーンオイル、ヤシ油脂肪酸ジエタノールアミドとの混合液を塗布する方法が提案されている。更に特公昭６３－６２５３８号公報、特開平５－２８７０９７号公報には、持続防曇性を改良し、且つ熱成型時、特に深絞り成型時に防曇膜（ショ糖脂肪酸エステル塗布膜）と離型膜（シリコーンエマルジョン塗布膜）の切断を防ぎ成型品での防曇生向上を目的に、ショ糖脂肪酸エステル、親水性高分子及びシリコーンエマルジョンの混合液をスチレン系樹脂シートに塗布する方法が提案されている。

【０００４】

このような方法でコーティング処理されたシートは、通常ロール状に巻き取られた後、熱成型され成型容器として食品包装用を始め各種の容器として多量に使用されている。スチレン系樹脂シート、特に二軸延伸シートの熱成型方法は、熱板接触加熱真空圧空成型法（以下、熱板圧空成型と記す）と呼ばれる方法が一般に採用されている。ほとんどの熱成型法では、空間に張られたシートを輻射加熱等非接触で加熱するが、この方法は、シートを金型側からの圧空圧と熱板側からの真空圧により熱板に密着させ加熱し、直後に熱板側からの圧空圧と金型側からの真空圧により加熱されたシートを金型に押つけ成型する方法である。この際、シートの防曇処理面は、成型容器の内側つまり熱板接触側にするのが一般的である。

【０００５】

上述の従来発明は、主に熱板圧空成型法で容器に成型されるスチレン系樹脂シートに防曇性と離型性を付与するためになされたものである。

【０００６】

【発明が解決しようとする課題】

ポリスチレン系樹脂シート、特に二軸延伸ポリスチレン系シートは、他素材のシートと比較して高い透明性と光沢、腰強さ（剛性）を大きな特徴として食品包装容器用途を始め各種包装材料に汎用的に使用されている。しかしながら、従来の防曇剤とシリコーンオイルとを混合して、シート表面に塗布したポリスチレン系樹脂シートは、シート段階では透明性、光沢に優れるものの、熱板圧空成型後の成型容器においては、白化模様発生による透明性の低下や、外観不良（以下、この現象を成型白化と記す）がしばしば発生し、特徴である透明性、光沢が低下する欠点がある。

【０００７】

本発明は、このような成型白化現象を生起しないスチレン系樹脂シートロール、およびその製造方法を提供することを目的とするものである。

【０００８】

【課題を解決するための手段】

本発明者は、鋭意検討した結果、スチレン系樹脂シートの熱板圧空成型時の成型白化が、成型加熱時のスチレン系樹脂シート熱板接触面表面とシリコーンオイルとの相互作用によって発生しやすくなることを見出だし、この知見に基づきさらに検討を重ねて本発明を完成するに至った。

【０００９】

すなわち、本発明は、

スチレン系樹脂シートを成形後、濡れ係数４５～６５ダイン／ｃｍにコロナ処理した一方のシート面に防曇剤水溶液又はシリコーンエマルジョンを塗布して乾燥させ、次に、同

様に濡れ係数４５～６５ダイン／ｃｍにコロナ処理したもう一方のシート面に、裏面に防曇剤が塗布されている場合はシリコーンエマルジョンを、シリコーンオイルが塗布されている場合は防曇剤水溶液を塗布し、十分に乾燥させ、その後巻き張力１０～４０ｋｇ／ｍの条件でロール状にいったん巻き取ることを特徴とする防曇性スチレン系樹脂シートの製造方法、
に関する。

【００１７】

本発明のシートロールは、シートロールを巻き戻した時に片面はスチレン系樹脂の上に防曇剤が５～５０ｍｇ／m^2被覆され、更にその上にシリコーンオイルが０～２４ｍｇ／m^2被覆されている（以下、この面を防曇面と記す）こと、つまり本発明のシートロールの防曇面は、巻き戻したときに、スチレン系樹脂とシリコーンオイルとが直接接触しないように両者の間に防曇剤を介在させ、かつ転写量を制御している（マスキング膜としている）のが特徴である。こうして、本発明のシートロールは、巻き戻した時片面は樹脂表面から順に防曇剤、更にその上にシリコーンオイルにより被覆されており、反対面は実質的にシリコーンオイルのみにより被覆されている。この構成により、スチレン系樹脂とシリコーンオイルとの直接接触による相互作用を防ぎ、本発明の目的とする、スチレン系樹脂シートの透明性、光沢を高いレベルで保持した成型容器（成型白化が生じにくい容器）の供給を可能にしている。一方、従来公知のシートは、防曇剤とシリコーンオイルが混在してスチレン系樹脂上に被覆させている。つまり従来公知のシートは、シリコーンオイルとスチレン系樹脂が直接接触しているため、防曇剤、シリコーンオイルそれぞれの被覆量がたとえ本発明のシートと一致していてもスチレン系樹脂とシリコーンオイルとの相互作用により、熱板圧空成型法で得た熱成型品は白化が発生しやすい欠点がある。

【００１８】

例えば、実施例１のシートロールおよび比較例１のシートロールを成型せずにシートのまま実施例で行っている成型白化評価法と同様の方法で線数値評価を行った場合、両シートとも最大線数値は、平均１８０と同等であった。しかしながら熱板圧空成型後の容器の最大線数値は、実施例１のシートロールからの成型容器が、平均１１０に対し、比較例１のシートロールからの成型容器では、平均５０の値を示すものであった。この結果からも、上述の従来シートの欠点と、本発明の効果が明らかである。

【００１９】

そして本発明のシートロールは、例えばシートの片面にコロナ処理をした後に防曇剤を塗布しその反対面には、シリコーンオイルを塗布し、ロール状にシートを巻き取った後のシリコーンオイルの防曇剤面上への転写を制御することによって得られる。これは、シートロール樹脂表面をコロナ処理して親水性にすることにより防曇剤の反対面への転写を防止し、且つシートロール樹脂表面を防曇剤で均一に被覆することを可能にした。

【００２０】

本発明のシートロールは、２段乾燥という概念を取り入れ、ロール状に巻き取る前に十分乾燥すること、及びシート表面のコロナ処理と組み合わせることによりシリコーンオイルの転写量をコントロールするとともに、両面非対象転写を精度良く均一にコントロールすることにより達成される。

【００２１】

次に本発明のシートロールについて説明する。

【００２２】

本発明のシートロールの片面（防曇面）を直接覆う防曇剤の被覆量は、５～５０ｍｇ／m^2である。防曇剤の被覆量が５ｍｇ／m^2未満では、十分な防曇効果が得られず、又シリコーンオイルのマスキング膜としての厚みが不十分で、シリコーンオイルの一部が直接スチレン系樹脂と接触し成型時の白化を引き起こす恐れのある領域である。又、５０ｍｇ／m^2を越えて防曇剤を被覆した場合、防曇性の向上は認められず、更に、シート、熱成型品のべたつき、ブロッキング、防曇剤の過剰被覆によるシートの透明性悪化が発生する領域である。又、特にシートロールが、絞り比（成型品の深さ／成型品の開口部短辺長又は直

径）０．２以上の熱成型品に使用される場合は、成型後の防曇持続性を維持する観点から好ましくは１０ｍｇ／m^2以上被覆し、又、シートのリサイクルポリマーの色調を悪化させない（黄色化防止）観点から防曇剤被覆量を好ましくは３０ｍｇ／m^2以下にする。

【００２３】

巻き戻したシートの表裏合計のシリコーンオイル被覆量は、１～５０ｍｇ／m^2である。この下限未満では、例えば、シリコーンオイルを片面に塗布し、転写により本発明のシートロールを得ようとしても、シリコーンオイルが転写しない又は均一に転写し難く、シート熱成型時に金型あるいは熱板とシートとの離型性が悪くなる領域でもある。又上限を越えた場合、シートのブロッキングや、シート、熱成型品のべたつきが感じられ商品性が低下する。更にスタックのないシート熱成型品の離型性を改良する観点からは、シリコーンオイル被覆量を合計５ｍｇ／m^2以上にするのが好ましく、又シリコーンオイルの成型機熱板や金型への転写による汚染を最小に防ぐ観点からは、シリコーンオイル被覆量を合計２０ｍｇ／m^2以下にするのが好ましい。

【００２４】

又、防曇剤塗布面上のシリコーンオイル被覆量Ａｍｇ／m^2と、反対面上のシリコーンオイル被覆量Ｂｍｇ／m^2との比率Ａ／（Ａ＋Ｂ）は、０～０．４８であり、好ましくは、０．０５～０．４８であり、より好ましくは０．１～０．３５の範囲である。

【００２５】

本発明において防曇剤の上に被覆されるシリコーンオイルは、上述の関係を満たす領域で０～２４ｍｇ／m^2の範囲である。しかし、このシリコーンオイル被覆量が０．０５ｍｇ／m^2未満の場合は、シートを熱板圧空成型する際にシートが熱板に粘着しやすく、シート表面が荒らされ、得られた熱成型品の外観が悪化することがあるので、０．０５ｍｇ／m^2以上とするのが好ましく、又シリコーンオイルが２４ｍｇ／m^2をこえて被覆されている場合は、シリコーンオイル膜が厚すぎ、防曇性の低下を引き起こす領域であり、更に防曇剤によるシート表面のマスキング効果が不十分となり、熱板圧空成型時の熱板接触圧によりシートとシリコーンオイルの一部が接触し、成型白化が発生することがあるので、２４ｍｇ／m^2以下とするのが好ましい。更にシートの熱成型品どうしの剥離性を改良し、かつシリコーンオイルの成型機熱板への転写による熱板汚染を防ぐ観点からは、シリコーンオイル被覆量を０．１～１７．５ｍｇ／m^2にするのがより好ましく、さらに好ましくは０．２５～１０ｍｇ／m^2である。

【００２６】

又、防曇面の反対面は、実質的にシリコーンオイルのみにより被覆されており、シリコーンオイル被覆量は、上述の関係を満たす領域で０．５２～５０ｍｇ／m^2の範囲である。シリコーンオイルが０．５２ｍｇ／m^2未満では、熱成型時にシートと成型金型との離型性が低下する領域である、又上限を越えるとべとつきが感じられる領域であるばかりでなく、金型汚れが激しくなり、成型品の透明性が低下する。更にシートの熱成型品どうしの剥離性を改良し、かつシリコーンオイルの金型への転写による金型汚染を最小に防ぐ観点からは、シリコーンオイル被覆量を０．７５～３７．５ｍｇ／m^2にするのが好ましく、より好ましくは２．５～２０ｍｇ／m^2である。ここで、「実質的にシリコーンオイルのみにより被覆されている」とは、シリコーンオイルとシリコーンエマルジョンに由来する乳化剤以外のものが、後述する分析方法で定量されないレベルであることをいう（防曇剤は、定量限界外である）。このように本発明においては、シートロールを巻き戻したときに、シリコーンオイルの被覆量を両面非対象とし、防曇面側のシリコーンオイル被覆量は、熱板表面とシートの離型性に必要な被覆量を確保し、且つ反対面には金型との離型性あるいは成形品輸送時の積み重ねをした後の使用時における１つ１つ取り出す際の剥離性や滑り性に必要な被覆量を確保したものである。

【００２７】

本発明のシートは、例えば、後述する方法によりシートの片面に防曇剤、その反対面にシリコーンオイルを被覆し、巻き張力１０～４０ｋｇ／ｍでロール状に巻取、シリコーンオイルを反対面に塗布した防曇剤膜上に転写させることで得られる。この場合、シリコーン

オイルの防曇面への転写量は時間と共に変化していき、転写量が平衡になるには２３℃で５日間以上必要である。したがって、本発明のシートのシリコーンオイル被覆量は、シートロールを２３℃で５日以上のエージングを行った後ロールを巻き戻して測定するのが好ましい。

【００２８】

尚、シリコーンオイル被覆量の定量分析は、蛍光Ｘ線分析法、ＦＴＩＲ分析法（ＡＴＲ）等によって行える。又、防曇剤被覆量の定量分析は、シート・フィルムを洗浄し、洗液を集め、重量法、ガスクロマトグラフィー法、高速液体クロマトグラフィー法等で行う方法や、ＦＴＩＲ分析法（ＡＴＲ法）等で行える。

【００２９】

本発明において使用される防曇剤とは、ノニオン系の界面活性剤であり、例えばショ糖脂肪酸エステル類、ポリグリセリン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレン脂肪酸エーテル類、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル類、ソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類などから選ばれる界面活性剤の１種又は混合物でＨＬＢが１１～１７のものである。ＨＬＢが１１未満では、防曇剤の水溶性、分散性、濡れ性が悪化し、均一な防曇剤膜の形勢が難くなる領域である。又ＨＬＢが１７を越えた場合、防曇剤が水に流されやすいため持続防曇性が低下してしまう領域である。これらの内、食品包装用途に多用されているポリスチレン系樹脂シートの防曇剤としては、食品添加物として認可されているショ糖脂肪酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステルが好ましく、中でも、脂肪酸成分としてラウリル酸を５０モル％以上含むショ糖脂肪酸エステル、および該ショ糖脂肪酸エステル（９９～５０重量％）と、ポリグリセリン脂肪酸エステル又はソルビタン脂肪酸エステル（１～５０重量％）との混合物が製品安全性と防曇性のバランスに優れ且つシリコーンオイルのマスキング効果にも優れるので特に好ましい（ポリグリセリン脂肪酸エステルが１００重量％又は５０重量％より多く混合させた場合は、マスキング効果がやや低下し、成型白化防止効果が劣る傾向である）。

【００３０】

又、本発明において使用されるシリコーンオイルとは、ジメチルポリシロキサン、メチルフェニルポリシロキサン、ジフェニルポリシロキサン等の有機ポリシロキサンであり、特に製品安全上及び経済性よりジメチルポリシロキサンが好ましい。シリコーンオイルの粘度は、１００～１０００００ＣＳのものが好ましく、この上限はシリコーンオイルをエマルジョンで使用した場合、エマルジョンの安定性を確保するためであり、下限はシートの滑り性、熱板とシートとの剥離性を改良するために必要なレベルである。更に熱成型品どうしの離型性を改良し、且つシリコーンオイルによる金型汚れを防ぐためには、５００～５００００ＣＳの粘度のシリコーンオイルを用いるのが好ましく、更に好ましくは１０００～２００００ＣＳである。これらシリコーンオイルは、取扱い易さ、コーティングのし易さの観点から、公知のシリコーンエマルジョンを用いるのが良い。

【００３１】

次に本発明のスチレン系樹脂シートロールの製造方法を図１により説明する。図１は、オフラインによる本発明の製造方法例の略図であるが、シートの成膜ラインにコーティング装置一式を組み込みオンランイコーティングで製造しても構わない。図１中、１はシートロール原反、２はスチレン系樹脂シート、３、４はコロナ処理機、５、７はコーター、６、８は１段目の乾燥機、９は２段目の乾燥機、１０はコーティング後のシートロールを表す。

【００３２】

本発明のシートロールの製法は、シート成形（成膜）後、コロナ処理機３、４により濡れ係数４５～６５ダイン／ｃｍにコロナ処理後、コーター５で防曇剤水溶液又はシリコーンエマルジョンを塗布して乾燥機６により１段乾燥し、更にコーター７で防曇剤水溶液又はシリコーンエマルジョン（反対面と異なるもの）を塗布し乾燥機８と９により十分に乾燥

した後に巻き取り機で巻き張力１０～４０ｋｇ／ｍの条件で巻き取り樹脂シートロール１０とするものである。又図１中のコロナ処理機４－１を、４－２の位置に変更し、片面をコロナ処理し、コーティングが終了後にその反対面にコロナ処理を行いコーティングしても良い。この製造方法の中で、特にコロナ処理と乾燥方法が重要であり、本発明の特徴でもある。

【００３３】

本発明の製造方法において、防曇剤水溶液、シリコーンエマルジョン塗布後の乾燥は、後にロール巻き取り時に防曇剤上にシリコーンオイルの一部が転写される場合に均一に転写されるように十分に行われなければならない。水分の乾燥が不十分となる場合にはシリコーンオイルの転写が不均一となる結果、所期のスチレン系樹脂シートロールを得ることができない。

【００３４】

そのため、本発明の製造方法で採用する乾燥方法は、たとえば片面をコーティング後、乾燥機６により通常に乾燥（１段乾燥）し、次に反対面にコーティングし、コーティング面を乾燥機８により通常に乾燥（１段乾燥）した後に、再度乾燥機９を通す２段乾燥により十分に乾燥する。この様な２段乾燥を行うことにより防曇剤やシリコーンエマルジョン中の乳化剤等にとり込まれた水分がより完全に乾燥され、防曇剤、シリコーンオイル塗布面の乾燥レベルが向上し、かつ均一に乾燥される。この結果シリコーンオイルの防曇面への転写量の均一性をコントロールすることが可能になり、防曇剤上に実質的均一な転写シリコーン膜が形成される。一方、従来から行われている一般公知の乾燥方法（二段乾燥を行わない場合）では、乾燥が十分ではなく、この場合にはシリコーンオイルの転写に不均一が発生し、本発明のシートロールを安定して得ることは困難である（例えば、表３中の実施例６と比較例７の差）。

【００３５】

コーティング後のシートの乾燥条件は、コート液の塗布量、シート生産速度等によって大きく異なり一概に規定できないが、通常、コーティング剤の溶媒　（水）が蒸発する程度に乾燥するには、１００～１３０℃の温風乾燥機中を５～２０秒程度通すのが一般である。本発明においても乾燥機６、８で通常に水が蒸発する条件を選定し、更に乾燥機６又は８と同等の条件で乾燥機９により２段乾燥するのが良い。なお図１では、乾燥機８と９は、分離されたものになっているが、乾燥機６の２倍以上の長さを持つ１台の乾燥機で１段乾燥と２段乾燥を行う事も可能である。乾燥機の種類にはとくに制限がないが、温風乾燥機を用いるのが一般的である。

【００３６】

又、コロナ処理は、シートの表面張力がＩＳＯ　８２９６に準処して測定した濡れ係数で４５～６５ダイン／ｃｍ（ｍＮ／ｍ）になるよう調整し、実施する。濡れ係数が４５ダイン／ｃｍ未満は、防曇剤水溶液およびシリコーンエマルジョンが均一に被覆されず塗りむらが生じ、防曇性や離型性が不均一となる。表面張力が６５ダインを越えた場合はブロッキングが発生しやすく、更に低温低湿度の環境下ではシート製造時およびシート成型時に静電気が発生しやすくなる。又シリコーンオイルは、防曇面へ転写させるため、とくに均一に被覆させる必要があり且つ防曇剤より濡れ性が悪いため、シリコーンエマルジョン塗布面は５０～６５ダイン／ｃｍにするのが特に好ましい。コロナ処理は、処理液のコーティング前に行えば良く、特に制限はない。

【００３７】

防曇剤、シリコーンオイルのコーティング方法には特に制限はなく、一般公知の方法、例えばスプレーコーター、グラビアコーター、エアーナイフコーター、ロールコーター、ナイフコーター等で行うことができる。この際、防曇剤水溶液の濃度は、０．０５％～５％程度が適当であり、ウエットで１～１０ｇ／m^2程度塗布するが適当である。又シリコーンエマルジョンも、シリコーンオイル濃度として０．０１～４％になるよう水で希釈し同様にウエットで１～１０ｇ／m^2程度防曇面の反対面に塗布するのが適当である。又、コーティング時の防曇剤の泡立ちを防ぐ目的で、防曇剤と共に消泡剤としてＨＬＢが１～８

の界面活性剤、例えばソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックコポリマー類等、特に好ましくは食品添加物であるソルビタン脂肪酸エステル類を防曇剤１００重量部に対し、５～３０重量部添加しても良い。

【００３８】

又コーティングの順番にはとくに制限がなく、例えば、先に防曇剤を塗布後乾燥し、反対面にシリコーンエマルジョンを塗布し、２段乾燥する方法や、シリコーンエマルジョンを先に塗布し乾燥後、反対面に防曇剤を塗布し同様に、２段乾燥する方法などいずれでも良い。

【００３９】

コーティング剤を塗布したシートは、乾燥後、巻き張力１０～４０ｋｇ／ｍで巻取りシートロールとする。巻き張力が１０ｋｇ／ｍ未満は、シートの巻きずれが発生しやすくシートロールが竹の子状になったり、シートロール輸送時に傷が発生しやすい領域である。又巻き張力が４０ｋｇ／ｍを越えると紙管つぶれや、ゲージバンドが強く発生しやすくなり、巻き戻し時の波打ちも生じやすい領域である。更に好ましくは、上記の方法でシートを巻き取り、１～３日間エージング後、シートロールをシート状に巻き戻し、再度巻き張力１０～４０ｋｇ／ｍでロール状に巻取る方法がよい。シートロールの巻き芯部と巻き表部では、シリコーンオイルの転写速度に差があるが、巻き返し（ロール上に巻き取ったシートロールを一度シート状に巻き戻し、再度ロール上に巻き取ること）を行うことで、シートロール全体のシリコーンオイルの転写を短時間で平衡にさせる事が可能である。

【００４０】

又、本発明のスチレン系樹脂シートロールに使用されるスチレン系樹脂とは、スチレン、アルキルスチレン類、ハロゲン化スチレン類等から選ばれるスチレン系単量体のホモポリマー及びこれらのコポリマー、及び共役ジエン（ブタジエン、イソプレン等）、スチレン－共役ジエン共重合体等のゴム成分と上記スチレン系単量体とのブロック、ランダム、グラフトコポリマー、更に上記スチレン系単量体とその他の単量体とのコポリマー及びこれらのゴムグラフト共重合体である。又、これらスチレン系樹脂に鉱物油、テルペン類、石油樹脂等の可塑剤、帯電防止剤、紫外線吸収剤等の公知の添加剤を加えてもよい。

【００４１】

これらの内好ましい樹脂は、スチレンのホモポリマー（ＧＰＰＳ）、スチレン－メタクリル酸共重合体、スチレン－無水マレイン酸共重合体、スチレン－ブチル（メタ）アリレート共重合体等のスチレン－アルキル（メタ）アクリレート共重合体類及びこれらとＧＰＰＳとのブレンド物、スチレン－共役ジエンブロック共重合体（ＳＢＢＣ）、ＳＢＢＣとＧＰＰＳやスチレン－アルキル（メタ）アクリレート共重合体類とのブレンド物等である。

【００４２】

本発明のスチレン系樹脂シートロールに使用されるシート原反は、上記のスチレン系樹脂からなる単層シート、又は上記のスチレン系樹脂を１層以上含む公知の多層シートでも良い。多層シートとしては、例えば、ＧＰＰＳ（表層）／ＧＰＰＳ＋ＳＢＢＣ（内層）、スチレン－メタクリル酸共重合体等の耐熱スチレン系共重合体類（表層）／ＧＰＰＳ（内層）、ＧＰＰＳ（表層）／スチレン－アルキル（メタ）アクリレート共重合体類（内層）、高分子量ＧＰＰＳ（表層）／中～低分子量ＧＰＰＳ（内層）、ＧＰＰＳ＋ＳＢＢＣ（表層）／ＧＰＰＳ（内層）、ＧＰＰＳ（表層）／可塑化ＧＰＰＳ（内層）等の層の組み合わせによる２層、３層、又は４層以上の公知のシートが使用できる。又シート原反は、無延伸であっても、１又は２軸に延伸されたものでも良く、シート・フィルムの目的とする物性性能により適時選択すれば良い。延伸は、公知のバブル法、テンター法等で行えば良く特に制限はない。又無延伸シートの製造も公知の方法で行えば良く制限はない。

【００４３】

【発明の実施の形態】

以下実施例により本発明を説明する。

【００４４】

実施例

実施例・比較例におけるシート・フィルムの性能評価は、以下の規準に従って行った（特に断りがない限り「○」以上が本発明の合格レベルである）。

【００４５】

（１）成型白化

熱板圧空成型法により８０ｍｍ×１３０ｍｍ×１５ｍｍの天部が平らな蓋を成型し（シートの防曇面が熱板接触面になるようシートをセット。製造例１のシートは、加熱温度１３２℃、加熱時間１．２秒、成型サイクル６秒で成型。製造例２のシートは、加熱温度１０８℃、加熱時間２．２秒、成型サイクル８秒で成型）、成型白化以外の汚れ、傷がない成型品の中から無作為に選定した１０枚の成型品の天部を切り出し、重ねて周辺部をテープで固定したものを試験片とした。次にテーブル上に印刷学会出版部発行の線数メーターを置きその上１０ｃｍのところに試験片をおき、試験片上２０ｃｍのところから目視により見分けられる最大線数を測定（５人のモニターにより各ｎ＝４、計２０サンプルを試験）、平均値（一の位を四捨五入）より成型白化を評価した。値が少ないほど成型白化が激しい。

【００４６】

（２）成型性（シートと熱板の粘着、シートと金型の離型性、金型汚れ）

成型白化測定法と同様の方法で容器を成型した。得られた成型品の外観評価よりシートと熱板との粘着（成型品防曇面の表面あれ、粘着痕の発生）、シートと金型との離型性（離型時の音の発生、離型不良による傷の発生）、金型汚れ（成型品の非防曇面に汚れ、凹痕が発生するまでのショット数）を以下の基準で評価した。

【００４７】

・シートと熱板との粘着

◎：防曇面に表面あれ、粘着痕なし

×：防曇面にあれ、粘着痕発生

・シートと金型との離型性

◎：離型時に音の発生がなく、成型品に傷もない

○：離型時にやや大きな音が発生するが、成型品に傷はない

×：離型時に大きな音が発生または、成型品に傷が発生

・金型汚れ

◎：２０００ショット以上金型汚れなし

○：１５００～１９９９ショットで金型汚れ発生

△：１０００～１４９９ショットで金型汚れ発生

×：９９９ショット以下で金型汚れ発生

（３）防曇性

８５±１℃にコントロールされた恒温水槽上、水面から４０ｍｍのところに、防曇面が水面側になるように絞り比０．１（８０ｍｍ×１３０ｍｍ×８ｍｍ）と絞り比０．３（９０ｍｍΦ×２７ｍｍ）の成型品を置き、３分後（初期防曇性）と１時間後（持続防曇性）の水滴の付着を以下の基準で評価した。絞り比０．１の成型品で○以上の防曇性が最低合格レベル、絞り比０．３の成型品で○以上の防曇性が望ましい。

【００４８】

◎：全面に鏡面状の水膜が見られ、全面に渡り透明なガラス状であり内面が完全に透けて見える。

【００４９】

○：部分的に連続した水膜が見られ、全体的にはやや「もやもや」しているが水滴はなく内部は良く見える。

【００５０】

△：直径１０～２０ｍｍ程度の大きな水滴が見られ、内部はやや見にくい。

【００５１】

×：全体の１０％以上の面積に５ｍｍ以下程度の小さな水滴が見られ、内部は非常に見にくい。

【００５２】
（４）成型品の剥離性
熱板加熱式圧空成型機を用いテストシートからフードパック（パック内面が防曇面）を成型し、２５ショット分を重ねて打抜いたものを８組重ね、１分間放置後、フード部を一枚ずつ持ち上げた時の本体部の剥離性を以下の基準で評価した
◎：９８％以上の成型品において良好に剥離できる：剥離性良好
○：９０％以上の成型品が良好に剥離でき且つ４枚以上重なって持ち上がることはない：実用レベルの剥離性あり
△：８０～９０％の成型品は良好に剥離できる、又は９０％以上良好であるが４枚以上重なって持ち上がることがある：剥離性に劣る（但し、成型品の形状によっては実用の可能性あり）。
【００５３】
×：良好に剥離できる成型品が８０％未満：剥離性なし
（５）シートの耐ブロッキング性
Ａ４サイズに切り出したシートを防曇剤塗布面と防曇剤非塗布面とが接するように５枚重ね、６０℃で２００ｋｇ／ｃｍ^{2}の加圧下３分間処理した後シートを引き剥がし以下の基準で評価した
◎：抵抗なく引き剥がしが可能で白化もない
○：やや抵抗はあるが白化なく引き剥がし可能
△：引き剥がし可能であるがシートが白化する
×：シートが密着し引き剥がし不可能又はシートが破れる
（６）シリコーン被覆量の定量
ＦＴＩＲを用いＡＴＲ法（ＡＴＲ結晶ＺｎＳｅ、積算回数１６回）によりシート表面の赤外吸収スペクトルを測定、約１２６３ｃｍ$^{-1}$のシリコーンオイル（ジメチルポリシロキサン）の吸収とポリスチレンの吸収（約１３７２と１０６９ｃｍ$^{-1}$を使用）との比率よりシリコーン被覆量を定量した（濃度既知の標準サンプルより検量線を作成し、定量）。
【００５４】
（７）シリコーンオイルの転写均一性
シート防曇面１０ｍ^{2}から測定サンプルをランダムに２０点切出し、上記ＦＴＩＲ法によりシリコーン被覆量を定量、被覆量（転写量）のばらつきより転写の均一性を以下の基準で評価した。
【００５５】
◎：シリコーンオイル被覆量のばらつきが平均に対し±１５％以内
○：シリコーンオイル被覆量のばらつきが平均に対し±１５～±３０％
×：シリコーンオイル被覆量のばらつきが平均に対し±３０％より大きい
（８）防曇剤被覆量の定量
ＦＴＩＲを用いＡＴＲ法（ＡＴＲ結晶ＺｎＳｅ、積算回数６４回）によりシート表面とポリスチレンとの差スペクトルを測定、防曇剤と共に被覆しているシリコーンオイルを内部標準（上記（６）と同様の方法でシリコーンオイルを定量）として、防曇剤のカルボニル基の特性吸収（約１７３５ｃｍ$^{-1}$：ショ糖脂肪酸エステルの場合）より防曇剤量を定量した。
【００５６】
又、防曇剤は以下のものを使用した。
【００５７】
Ｂ－１：ショ糖脂肪酸エステル、脂肪酸成分としてラウリン酸が６８モル％で、モノエステルが３０モル％、ＨＬＢが１５．２
Ｂ－２：デカグリセリンラウリン酸エステル、モノエステルが６６モル％で、ＨＬＢが１３．２
Ｂ－３：ヘキサグリセリンラウリン酸エステル、モノエステルが６２モル％で、ＨＬＢが１５．４

又、シリコーンオイルは以下のものを用いた。

【００５８】

Ｓ－１：ジメチルポリシロキサン（粘度が５０００ｃｓ、有効固形分３０重量％のエマルジョン）

Ｓ－２：ジメチルポリシロキサン（粘度が１０００ｃｓ、有効固形分３０重量％のエマルジョン）

Ｓ－３：ジメチルポリシロキサン（粘度が５００００ｃｓ、有効固形分３０重量％のエマルジョン）

製造例１

ポリスチレンを押出し機に供給し、Ｔダイより押出し、押出したシートをキャスティング後、１３０℃に加熱したローラーの速比により３倍に縦延伸した後、オーブン温度１３５℃のテンターで３倍に横延伸し、厚み０．１８ｍｍの二軸延伸シートを得た。

【００５９】

製造例２

スチレン－ブチルアクリレート共重合体（スチレン８７重量％）とスチレン－ブタジエンブロック共重合体（スチレン７０重量％）とを重量比で５５／４５に混合物し、押出し機に供給し、Ｔダイより押出し、押出したシートをキャスティングロールで冷却し、厚み０．３ｍｍの無延伸シートを得た。

【００６０】

実施例１

製造例１で試作したシートの片面を濡れ係数が６３ダイン／ｃｍになるようにコロナ処理、ついでこの面にシリコーンオイルＳ－１の９６倍希釈水溶液（シリコーンオイル濃度０．３１２５重量％）をスプレーコーターにより４ｇ／m^2（シリコーンオイル１２．５ｍｇ／m^2）塗布させた後、１２０℃の熱風乾燥機中を８秒通過せた。次に反対面を濡れ係数が５８ダイン／ｃｍになるようにコロナ処理、ついでこの面に防曇剤Ｂ－１の０．５重量％水溶液をスプレーコーターにより４ｇ／m^2（防曇剤２０ｍｇ／m^2）塗布した後、１２０℃の熱風乾燥機中を８秒通過させその後続けて１２０℃の熱風乾燥機中を８秒通過（２段乾燥）させた。得られたシートを１５～２０ｋｇ／ｍの巻き張力で巻き取り、シートロールを得た。シートロールを２３℃で１日エージングした後、シートを巻き返し（巻き返し時の巻き張力１５～２０ｋｇ／ｍ）さらに同温で４日間エージングした。エージング後、防曇剤の転写は確認でず、またシリコーンオイルは、防曇剤塗布面に平均４．２ｍｇ／m^2被覆し、シリコーンオイル塗布面には、平均８．３ｍｇ／m^2被覆していることをＦＴＩＲ（ＡＴＲ法）により確認した。このシートの物性を評価した結果を表１に示す。

【００６１】

実施例２～４

シリコーンコート面のコロナ処理強度を５６ダイン／ｃｍ、防曇剤コート面のコロナ処理強度を６０ダイン／ｃｍとし、防曇剤水溶液の濃度を０．２重量％（防曇剤８ｍｇ／m^2：実施例２）、０．４重量％（防曇剤１６ｍｇ／m^2：実施例３）、１．０重量％（防曇剤３６ｍｇ／m^2：実施例４）としたほかは実施例１と同様に行い、シートロールを得た。いずれのシートもエージング後防曇剤の転写は確認できず、またシリコーンオイルは、防曇剤塗布面に平均４．３ｍｇ／m^2被覆し、シリコーンオイル塗布面には、平均８．２ｍｇ／m^2被覆していることをＦＴＩＲ（ＡＴＲ法）により確認した。このシートの物性を評価した結果を表１に示す。

【００６２】

実施例５～７

シリコーンオイルの希釈倍率を４８０倍（シリコーンオイル塗布量２．５ｍｇ／m^2：実施例５）、６０倍（シリコーンオイル塗布量２０ｍｇ／m^2：実施例６）、３０倍（シリコーンオイル塗布量４０ｍｇ／m^2：実施例７）としたほかは実施例１と同様に行い、シートロールを得た。エージング後防曇剤の転写は確認できず、シリコーンオイルは、実施例５から防曇剤塗布面／シリコーンオイル塗布面の順に平均で０．４／２．１、６．４／

１３．６、１６．８／２３．２ｍｇ／m^2被覆していることをＦＴＩＲ（ＡＴＲ法）により確認した。このシートの物性を評価した結果を表１に示す。

【００６３】

実施例８

製造例１で作成したシートの片面を濡れ係数が６０ダイン／ｃｍになるようにコロナ処理をした後、半対面も同様に処理した。ついで片面に防曇剤Ｂ－１とＢ－２の８０／２０（重量比）混合物０．５重量％水溶液をスプレーコーターにより４．８ｇ／m^2（防曇剤２４ｍｇ／m^2）塗布した後、１１０℃の熱風乾燥機中を１０秒通過せた。次に防曇剤塗布面の半対面にシリコーンオイルＳ－２の１００倍希釈水溶液（シリコーンオイル濃度０．３％）をスプレーコーターにより３．５ｇ／m^2（シリコーンオイル１０．５ｍｇ／m^2）塗布させた後、１１０℃の熱風乾燥機中を２０秒通過させた。得られたシートを２０～２５ｋｇ／ｍの巻き張力で巻き取り、シートロールを得た。シートロールを２３℃で５日間エージングした。エージング後、防曇剤の転写は確認でず、またシリコーンオイルは、防曇剤塗布面に平均３．７ｍｇ／m^2転写し、シリコーンオイル塗布面には、平均６．８ｍｇ／m^2被覆していることをＦＴＩＲ（ＡＴＲ法）により確認した。このシートの物性を評価した結果を表１に示す。

【００６４】

実施例９

シート防曇剤塗布面の塗れ係数を５４ダイン／ｃｍとし、防曇剤をＢ－１とＢ－３の６５／３５（重量比）混合物とし、シリコーンオイルをＳ－３とし、シートの巻き張力を１５～２０ｋｇ／ｍとしたほかは実施例８と同様に行い、シートロールを得た。エージング後防曇剤の転写は確認できず、シリコーンオイルは、防曇剤塗布面に平均２．９ｍｇ／m^2転写し、シリコーンオイル塗布面には、平均７．６ｍｇ／m^2の範囲で被覆していることをＦＴＩＲ（ＡＴＲ法）により確認した。このシートの物性を評価した結果を表１に示す。

【００６５】

【表１】

		実施例１	実施例２	実施例３	実施例４	実施例５	実施例６	実施例７	実施例８	実施例９
成型白化		１１０	１２０	１１０	１００	１４０	９０	７０	１００	８０
成型性	シートと熱板との粘着性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	シートと金型との離型性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	金型汚れ	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	○
防曇性	絞り比 0．1容器 初期防曇	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	絞り比 0．1容器 持続防曇	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	絞り比 0．3容器 初期防曇	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	絞り比 0．3容器 持続防曇	◎	△	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎
成型品の剥離性		◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎
シートの耐ブロッキング性		◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎

【００６６】

比較例１

製造例１で試作したシートの片面を濡れ係数が６２ダイン／ｃｍになるようにコロナ処理、ついでこの面に防曇剤Ｂ－１の０．５重量％を含むシリコーンオイルＳ－１の９６倍希釈水溶液（シリコーンオイル濃度０．３１２５重量％）をスプレーコーターにより４ｇ／m^2（防曇剤２０ｍｇ／m^2、シリコーンオイル１２．５ｍｇ／m^2）塗布した後、１２０℃の熱風乾燥機中を８秒通過させた。得られたシートを１５～２０ｋｇ／ｍの巻き張力で巻き取り、シートロールを得た。シートロールを２３℃で３日間エージングした後、シートを巻き返し（巻き返し時の巻き張力１５～２０ｋｇ／ｍ）さらに同温で７日間エージン

グした。エージング後、防曇剤の転写は確認できず、またシリコーンオイルは、防曇剤塗布面に平均６．７ｍｇ／m^2被覆し、反対面に平均５．８ｍｇ／m^2転写し被覆していることをＦＴＩＲ（ＡＴＲ法）により確認した。このシートの物性を評価した結果を表２に示す。

【００６７】

比較例２

シリコーンオイルの希釈倍率を２０倍（シリコーンオイル塗布量６０ｍｇ／m^2）としたほかは実施例１と同様に行い、シートロールを得た。エージング後防曇剤の転写は確認できず、シリコーンオイルは、防曇剤塗布面に平均２７．５ｍｇ／m^2転写し、シリコーンオイル塗布面には、平均３２．５ｍｇ／m^2被覆していることをＦＴＩＲ（ＡＴＲ法）により確認した。このシートの物性を評価した結果を表２に示す。

【００６８】

比較例３

シリコーンオイルの希釈倍率を１２００倍（シリコーンオイル塗布量０．８７５ｍｇ／m^2）としたほかは、実施例８と同様に行い、シートロールを得た。エージング後防曇剤の転写は確認できず、シリコーンオイルは、防曇剤塗布面への転写は、０．０５ｍｇ／m^2未満で、シリコーンオイル塗布面には、平均０．８５ｍｇ／m^2程度被覆していることをＦＴＩＲ（ＡＴＲ法）により確認した。このシートの物性を評価した結果を表２に示す。

【００６９】

比較例４

防曇剤水溶液の濃度を０．０７５重量％（防曇剤３ｍｇ／m^2）にしたほかは実施例１と同様に行いシートロールを得た。エージング後防曇剤の転写は確認できず、またシリコーンオイルは、防曇剤塗布面に平均５．０ｍｇ／m^2被覆し、シリコーンオイル塗布面には、平均７．５ｍｇ／m^2被覆していることをＦＴＩＲ（ＡＴＲ法）により確認した。このシートの物性を評価した結果を表２に示す。

【００７０】

比較例５

防曇剤水溶液の濃度を１．７５重量％（防曇剤７０ｍｇ／m^2）にしたほかは実施例１と同様に行いシートロールを得た。塗布した防曇剤の約２５％が反対面に転写し、またシリコーンオイルは、防曇剤塗布面に平均６．１ｍｇ／m^2転写し、シリコーンオイル塗布面には、平均６．４ｍｇ／m^2被覆していることをＦＴＩＲ（ＡＴＲ法）により確認した。このシートの物性を評価した結果を表２に示す。なお、このシートは、べたつきが特に激しく商品価値を低下させるものであった。

【００７１】

【表２】

		比較例１	比較例２	比較例３	比較例４	比較例５
成型白化		５０	４０	１５０	１００	６０
成型性	シートと熱板との粘着性	◎	◎	×	◎	◎
	シートと金型との離型性	◎	◎	○	◎	◎
	金型汚れ	◎	×	◎	◎	◎
防曇性	絞り比０．１容器 初期防曇	◎	◎	◎	△	◎
	絞り比０．１容器 持続防曇	○	△	◎	×	◎
	絞り比０．３容器 初期防曇	◎	○	◎	×	◎
	絞り比０．３容器 持続防曇	△	△	◎	×	◎
成型品の剥離性		◎	◎	×	◎	△
シートの耐ブロッキング性		◎	◎	○	◎	△

【００７２】

実施例１０、１１

シート両面の濡れ係数が５４ダイン／ｃｍ（実施例１０）、４８ダイン／ｃｍ（実施例１１）となるようにコロナ処理したほかは実施例６と同様に行い、シートロールを得た。得られたシートのシリコーンオイルの転写均一性を評価した結果を表３に示す。

【００７３】

比較例６

シート両面の塗れ係数が４３ダイン／ｃｍとなるようにコロナ処理したほかは実施例６と同様に行い、シートロールを得た。得られたシートのシリコーンオイルの転写均一性を評価した結果を表３に示す。

【００７４】

比較例７

防曇剤塗布後に２段乾燥を行わない（１段乾燥のみにした）ほかは実施例６と同様に行い、シートロールを得た。得られたシートのシリコーンオイルの転写均一性を評価した結果を表３に示す。

【００７５】

【表３】

	実施例６	実施例10	実施例11	比較例６	比較例７
A／（A＋B）（注１）	０．３２	０．３５	０．４４	０．５０	０．４９
防曇剤の転写	確認できず	確認できず	確認できず	約１５％転写	約１０％転写
シリコーンオイルの転写均一性	◎	◎	○	×	×
成形白化	９０	９０	８０	６０	６０

（注１）Aは、防曇剤上のシリコーンオイル被覆量（ｍｇ／m^2）
Bは、反対面のシリコーンオイル被覆量（ｍｇ／m^2）

【００７６】
実施例１２
製造例２で作成したシートを用いたほかは、実施例１と同様に行い、シートロールを得た。得られたシートは、防曇剤の転写は確認でず、またシリコーンオイルは、防曇剤塗布面に平均４．４ｍｇ／m^2転写し、シリコーンオイル塗布面には、平均８．１ｍｇ／m^2被覆していることをＦＴＩＲ（ＡＴＲ法）により確認した。このシートの成型白化評価結果は、８０の線数値を示し、その他評価項目は、実施例１のシートと同等のレベルであった。
【００７７】
【発明の効果】

本発明のシートロールは、熱板圧空成型時に成型白化が起こりにくいため、従来シートからの成型品に比較して、透明性に優れる成型品を与え、且つ防曇性と滑り性、離型性に優れる効果がある。このため、食品包装容器を始め、各種包装容器成型用スチレン系樹脂シートロールとして好適に使用できる。

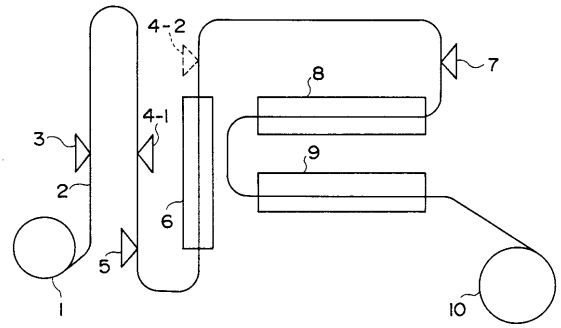
【図面の簡単な説明】

【図１】オフラインコーティングによる本発明の製造方法例の略図である。

【符号の説明】

１、シート原反
２、スチレン系樹脂シート
３、４、コロナ処理機
５、７、コーター
６、８、１段目の乾燥機
９、２段目の乾燥機
１０、コーティング後のシートロール

【図１】



フロントページの続き

審査官　深草　祐一

(56)参考文献　特開昭５３－１１５７８１（ＪＰ，Ａ）
特公昭６１－０３６８６４（ＪＰ，Ｂ１）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
B32B 1/00-43/00
C08J 7/04-7/06