

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3770139号  
(P3770139)

(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>B 2 9 C</b> 61/06	(2006. 01)	B 2 9 C 61/06
<b>B 2 9 K</b> 25/00	(2006. 01)	B 2 9 K 25:00
<b>B 2 9 K</b> 105/02	(2006. 01)	B 2 9 K 105:02
<b>B 2 9 L</b> 7/00	(2006. 01)	B 2 9 L 7:00

請求項の数 9 (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2001-321142 (P2001-321142)	(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2003-127226 (P2003-127226A)		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2001-247652 (P2001-247652)	(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110 の環境下、51.18gfの張力を1分間負荷させる処理後の、前記処理前の長さに対する長さ変化率が0%以上90%以下であり、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+/-4.35%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、主収縮方向において、温度110 の環境下、51.18gfの張力を1分間負荷させる処理後の、前記処理前の長さに対する長さ変化率が0%以上50%以下であり、かつ、フィルムの製造時の流れ方向に対してフィルム物

10

20

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 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 8 5 の温湯中に 1 0 秒間浸漬して引き上げ、次いで 2 5 の水中に 1 0 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  $+/-4.35\%$  以内であり、且つ該フィルムロールのフィルム長さが 1 0 0 0 ~ 6 0 0 0 m 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 3】

10

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、1 0 0 から 1 0 毎に 1 5 0 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  $5.0\%$  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】

前記最大熱収縮率が  $6.0\%$  以上であることを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれか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、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 4 のいずれか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、幅 2 0 0 mm 以上、長さ 1 0 0 0 m 以上であ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】

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】

前記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ことを特徴とする請求項 1 乃至 7 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。

30

【請求項 9】

下記 ( 1 ) ~ ( 3 ) を満たすことを特徴とする請求項 8 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。

( 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  $+/-5.0\%$  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、 $6.5$  度以上である

40

( 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

【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、特に加熱保存容器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。

50

## 【 0 0 0 2 】

## 【 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

## 【 0 0 0 3 】

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

## 【 0 0 0 4 】

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

## 【 0 0 0 5 】

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。このような場合、容器及び内容物の保護のために特殊な機能が必要とされ、特に、収縮装着後に経験する高温環境が多様化しているため、熱収縮性フィルムの耐熱性の向上が要求されている。例えば、従来はガラス瓶や金属缶入り飲料に対してのみ行われていた加熱保存が、プラスチックボトルの耐熱性改良により、プラスチックボトル入り飲料に対しても可能となった。そのためコンビニエンスストアや駅の売店にてホットウォーマー等の保温ケース中に、缶飲料と共に熱収縮性フィルムのラベルを装着したボトルが置かれるようになってきた。このような場合、従来の熱収縮性フィルムは、装着された容器の加熱保存中や保存後に、軟化、脆化等によるラベル欠陥を生じ易い。特にホットウォーマーは、飲料の温度を約 55 にするために、容器の置かれるホットプレート部が約 50 ～ 75 にコントロールされているが、プレート内で部分的、一時的に 120 を超える場合もあり、熱収縮性フィルムの欠陥が生じることがあった。更に、ホットウォーマー内で容器が転倒した場合などは、ホットプレートの表面に熱収縮性フィルムが圧接され、過酷な温度、圧力条件により、フィルムの欠陥が拡大す

40

50

ることもあった。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。

#### 【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、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し、とくにホットウォーマー等の加熱保存に最適な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う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110の環境下、51.18gfの張力を1分間負荷させる処理後の、前記処理前の長さに対する長さ変化率が0%以上90%以下であり、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 $\pm 4.35\%$ 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、およびその製造方法である。

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、温度110の環境下、51.18gfの張力を1分間負荷させる処理後の、前記処理前の長さに対する長さ変化率が0%以上90%以下である必要がある。好ましくは、前記長さ変化率が0%以上70%以下であるのがよく、さらに好ましくは0%以上50%以下であるのがよい。上記長さ変化率が上記範囲にあるものは最も過酷な加熱保存状態等におけるクリープを防止し、耐熱性に優れる。前記長さ変化率が小さい程クリープを起こしにくい。

40

#### 【0010】

熱収縮性フィルムが最も過酷な条件に晒されるのは、ラベル等として熱収縮装着させた後の圧縮状態において、ホットウォーマー等の加熱保存される場合である。従って、加熱保

50

存時に受けやすい温度 110 の環境下、収縮挙動と同時に起こっている圧縮力によるクリープの度合いを、圧縮の代わりに張力によるクリープの度合いを限定することにより、加熱保存時の耐熱性を向上させることができる。クリープの度合いは長さ変化率によって表される。

#### 【0011】

なお、上記熱収縮性フィルムはラベルとした場合に、ボトルに装着して熱収縮させた後ボトルから剥離した状態で、ボトルの最大径部分に相対した部分が、主収縮方向において、温度 110 の環境下、51.18 gf の張力を 1 分間負荷させる処理後の、前記処理前の長さに対する長さ変化率が 0 % 以上 90 % 以下であるのが好ましい。ラベルを形成してボトルに装着し、熱収縮させた場合、ボトルの最大径部分に相対する部分は収縮がほとんどないため、主収縮方向において、温度 110 の環境下、51.18 gf の張力を 1 分間負荷させる処理後の、前記処理前の長さに対する長さ変化率が 0 % 以上 90 % 以下であれば、耐熱性は問題ないが、熱収縮後の上記長さ変化率が 0 % 以上 90 % 以下であることにより、より過酷な加熱保存状態等における耐熱性に優れる。

10

#### 【0012】

上記長さ変化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、特にガラス転移温度の高い原料樹脂の選択や、フィルムの結晶性を高くすること、フィルムを構成する樹脂の相溶性を高くすること、フィルムの製造条件の調整、特に延伸条件を制御して収縮応力を多く残存させ、硬さに寄与させる、延伸工程における温度経過時間及びフィルムの配向状態の制御により、フィルムの結晶化度や配向結晶を制御する等の方法などが挙げられる。

20

#### 【0013】

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 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 100 m 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 10 cm  $\times$  10 cm の正形状に切りだした試料を、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。

30

#### 【0014】

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。

40

#### 【0015】

「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

50

、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。

【0016】

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。

10

【0017】

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での耐熱性の不良が低減する。

20

【0018】

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。

【0019】

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り、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 $\mu$ mの場合で6000m以下であるのが好ましい。

30

40

【0020】

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。

【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、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

50

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。

#### 【0022】

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。

10

#### 【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。

20

#### 【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-ブロモスチレン）、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。

30

40

#### 【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\_\_\_\_\_A S樹脂、A B S樹脂等の

50

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、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prene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prene、ポリイソprene、ネオprene、エチレン-プロピレン共重合体ゴム、ウレタンゴム、シリコーンゴム、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。

20

**【0029】**

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

40

50



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10  
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20  
すい。

#### 【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バ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±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±20%以内とするのがよく、特に好ましくは平均値の差で±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。

#### 【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くでき、さらに上面が水平状の状態ですべて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。

#### 【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50

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。

10

【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。

20

【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 $\pm 1$ 以内であるのが好ましく、さらに好ましくは平均温度 $\pm 0.5$ 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。

30

【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2m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 $\pm 1$ 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。

40

【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 $\mu\text{m}$ の範囲であるのが好ましく、さらに好ましくは20~100 $\mu\text{m}$ 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

50

どのプラスチックや金属からなるコアを使用できる。

#### 【0043】

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、美麗な外観を再現性よく得ることができる。特に、上記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、上記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、該フィルムにより構成さ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、いずれもラベルがその外観を安定して保持し、ホットウォーマーのような加熱保存装置内での過酷な条件下においても溶融、軟化、脆化、破断等の欠陥を生じない。従って、本発明のフィルムロールから得られる熱収縮性フィルムにより構成されるラベルは、耐熱プラスチックボトル、ガラス瓶、金属容器、陶磁器等の種々の容器のラベルとして使用することができる。

10

#### 【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、本発明はこれらに限定されるものではない。

#### 【0045】

##### 試験例

##### 試験方法

##### (1) 加熱、張力負荷処理後の長さ変化率

実施例1～4、比較例1～5、参考例1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5mm、長さ100mmに裁断し、中程に長手方向に50mm間隔で標線を記して試験片とした。該試験片の一方の端に、50gの分銅を、重量1.18gのクリップを用いて取り付け、他方の端を適当な治具にて固定してフィルムおよび分銅が垂下するようにした。これを110℃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、試験片が恒温器の中央に位置するように静置し、1分間加熱した。恒温器中から、試験片を取り出して冷却した後、標線間の距離(A:単位mm)を測定し、加熱、張力負荷処理(温度110℃の環境下、51.18gfの張力を1分間負荷)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。なお、「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

30

$$D(\%) = \{(A - 50) / 50\} \times 100 \quad \text{式 1}$$

#### 【0046】

##### (2) 最大熱収縮率

実施例1～4、比較例1～5、参考例1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100℃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%)をそれぞれ下記の式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。

40

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

#### 【0047】

##### (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1～5、参考例1の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

50

部を終端とし、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  $\pm 1$  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て可能性が高いため、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  $\pm 5$  % 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。

#### 【0048】

##### （４）収縮仕上がり性

実施例 1 ~ 4、比較例 1 ~ 5、参考例 1 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 P E T 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 P E T ボトルに被せ、スチームトンネル（フジ・アステック社製、S H - 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 8 0  $^{\circ}$ C で、第 2 ゾーンが 9 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

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

#### 【0049】

##### （５）加熱保存耐性

上記（４）の収縮斑評価に使用した、実施例 1 ~ 4、比較例 1 ~ 5、参考例 1 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 72 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

【0050】

（6）原料のチップの寸法

実施例 1～4、比較例 1～5、参考例 1 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。

【0051】

2．試験結果

上記試験（1）～（5）の結果を表 3 に示す。

【0052】

【実施例】

実施例 1

構成成分として 4 - メチルスチレンを 30 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 300000）に滑剤として、平均粒子径 1.0  $\mu\text{m}$  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 75 対 20 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 で熔融し、800  $\mu\text{m}$  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 5.0 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  $\mu\text{m}$  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  $\pm 0.8$ 、延伸工程で平均温度  $\pm 0.6$ 、熱固定工程で平均温度  $\pm 0.5$  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。

【0053】

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  $\pm 0.8$ 、延伸工程で平均温度  $\pm 0.5$ 、熱固定工程で平均温度  $\pm 0.8$  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。

【0054】

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。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 5 5 】

## 実施例 4

傾斜角が 6 5 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。

## 【 0 0 5 6 】

## 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。

## 【 0 0 5 7 】

## 比較例 2

原料チップの形状・サイズを表 2 のようにし、傾斜角が 6 0 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。 10

## 【 0 0 5 8 】

## 比較例 3

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  $\pm 1 . 0$  、延伸工程で平均温度  $\pm 2 . 5$  、熱固定工程で平均温度  $\pm 2 . 0$  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。

## 【 0 0 5 9 】

## 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  $\pm 1 . 0$  、延伸工程で平均温度  $\pm 2 . 5$  、熱固定工程で平均温度  $\pm 2 . 0$  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

## 【 0 0 6 0 】

## 比較例 5

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。

## 【 0 0 6 1 】

## 参考例 1

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 5 0 対 5 0 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。 30

## 【 0 0 6 2 】

## 【 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、実用上充分に熱収縮率が大きく、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りなく均等に収縮して、収縮むらが発生せず、美麗な外観を呈する。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し、ラベルとして容器に装着して使用した場合、ホットウォーマー等により加熱保存しても欠陥が生じず、好適に使用できる。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。 40

## 【 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 0	G 1	a	7 5 / 2 0 / 5	7 0	5. 0
実施例 2	P S 1	3 0	G 1	b	7 5 / 2 0 / 5	7 0	5. 0
実施例 3	P S 1	3 0	G 1	a	7 5 / 2 0 / 5	7 0	5. 0
実施例 4	P S 1	3 0	G 1	a	7 5 / 2 0 / 5	6 5	5. 0
比較例 1	P S 1	3 0	G 1	a	7 5 / 2 0 / 5	7 0	2. 0
比較例 2	P S 1	3 0	G 1	a	7 5 / 2 0 / 5	6 0	5. 0
比較例 3	P S 1	3 0	G 1	a	7 5 / 2 0 / 5	7 0	5. 0
比較例 4	P S 1	3 0	G 1	a	7 5 / 2 0 / 5	7 0	5. 0
比較例 5	P S 2	—	G 1	a	7 5 / 2 0 / 5	7 0	5. 0
参考例 1	P S 3	—	G 1	—	5 0 / 5 0 / 0	7 0	5. 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】

	フィルムの表面温度の変動幅 (℃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 1	± 3 3	± 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 5	± 1 6	± 1 7
比較例 3	± 1. 0	± 2. 5	± 2. 0	± 1 5	± 1 6	± 1 7
比較例 4	± 1. 0	± 2. 5	± 2. 0	± 5 5	± 5 1	± 3 4
比較例 5	± 0. 8	± 0. 6	± 0. 5	± 1 5	± 1 5	± 1 8
参考例 1	± 0. 8	± 0. 6	± 0. 5	± 1 4	± 1 3	± 1 6

10

20

【表 3】



	(1) 加熱、張力 負荷処理後の 長さ変化率 (%)	(2) 最大 熱収縮率 (%)	(3) ロール全体における 熱収縮率の変動 (%以内)	(4) 収縮 仕上がり性 (不良率) (%)	(5) 加熱 保存 耐性
実施例 1	16.0	64	±0.15	0.88	○
実施例 2	50.0	72	±0.20	1.24	○
実施例 3	28.2	65	±1.80	0.99	○
実施例 4	35.5	68	±4.35	1.32	○
比較例 1	19.0	38	±5.13	61.3	○
比較例 2	24.0	67	±7.70	20.8	○
比較例 3	32.0	66	±7.50	19.2	○
比較例 4	29.0	66	±8.32	55.8	○
比較例 5	100.0	63	±0.25	1.50	×
参考例 1	0.23	49	±3.24	44.4	○

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2 0 0 3 - 1 7 5 5 4 6 ( J P , A )  
特開平0 7 - 0 2 0 7 8 5 ( J P , A )  
特開平0 7 - 1 4 4 3 6 5 ( J P , A )  
国際公開第9 9 / 0 2 9 4 9 0 ( W O , A 1 )  
混合混練技術, 日本, 日刊工業新聞社, 1 9 7 6 年 4 月 3 0 日, 初版2 刷, 41

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)  
B29C 55/00-55/30  
61/00-61/10