



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(21) 출원번호	10-2002-7001362	(65) 공개번호	10-2002-0037035
(22) 출원일자	2002년01월31일	(43) 공개일자	2002년05월17일
심사청구일자	2005년06월07일		
번역문 제출일자	2002년01월31일		
(86) 국제출원번호	PCT/JP2000/005212	(87) 국제공개번호	WO 2001/10642
국제출원일자	2000년08월03일	국제공개일자	2001년02월15일

(30) 우성퀴즈장 JP-P-1999-00221127 1999년08월04일 일본(JP)

(73) 특히권자 가부시키가이샤 유포 코포레순
일본국 도쿄도 지요다구 간다스루가다이 4쵸메 3바지

(72) 발명자 이시게아쓰시
일본국이바라키가시마군가미스쵸도우와다23가부시키가이샤유포코포
례손가시마공장내

기타무라가즈히사
일본국이바라키가시마군가미스쵸도우와다23가부시키가이샤유포코포
레손가시마공장내

(74) 대리인 서종화

(56) 선행기술조사문현
EP0666183 * EP0845490 *
*는 심사관에 의하여 이용된 문현

심사관 : 박노춘

전체 청구항 수 : 총 19 항

(54) 다층 수지 연신필름

(57) g 약

폴리올레핀계 수지를 90중량% 보다 많고 100중량% 이하 및 무기 미세분말 또는 유기 충전제를 0중량% 이상 10중량% 미만 학유하는 기재총(A)의 적어도 한쪽 면에 폴리올레핀계 수지 0~85중량% 및 비결정성 수지 15~100중량%를 학유하는

비결정성 수지 함유층(B)를 가지고, 또한 비결정성 수지 함유층(B)의 공극률이 5% 이하인 것을 특징으로 하는 다층 수지 연신필름을 개시한다. 이 다층 수지 연신필름은, 오프셋 인쇄했을 때에, 오프셋 잉크속 비히클에 의해 필름이 요철형상이 되거나, 퀼되는 것을 막아, 인쇄성이 우수하다고 하는 특징을 갖는다.

대표도

도 1

특허청구의 범위

청구항 1.

폴리올레핀계 수지를 90중량% 보다 많고 100중량% 이하 및 무기 미세분말 또는 유기 충전제를 0중량% 이상 10중량% 미만 함유하는 기재층(A)의 적어도 한쪽 면에, 폴리올레핀계 수지 0~85중량% 및 유리전이온도가 170°C 이하인 비결정성 수지 15~100중량%를 함유하는 비결정성 수지 함유층(B)를 가지고, 또한 비결정성 수지 함유층(B)의 공극률이 5% 이하인 것을 특징으로 하는 다층 수지 연신필름.

청구항 2.

제1항에 있어서, 상기 기재층(A)의 폴리올레핀계 수지가, 융점 155~174°C, 용융지수 0.5~10 g/10분, 결정화도 45~70%인 프로필렌단독중합체인 다층 수지 연신필름.

청구항 3.

제1항에 있어서, 상기 기재층(A)의 두께가 20~250 μm 인 다층 수지 연신필름.

청구항 4.

제1항에 있어서, 상기 비결정성 수지가 고리상 올레핀계 수지인 다층 수지 연신필름.

청구항 5.

삭제

청구항 6.

제1항에 있어서, 상기 비결정성 수지의 유리전이온도가 70~170°C인 다층 수지 연신필름.

청구항 7.

제1항에 있어서, 상기 비결정성 수지 함유층(B)의 폴리올레핀계 수지가, 프로필렌계 수지, 에틸렌계 수지, 또는 이들의 혼합물인 다층 수지 연신필름.

청구항 8.

제1항에 있어서, 상기 비결정성 수지 함유층(B)의 두께가 1~100 μm 인 다층 수지 연신필름.

청구항 9.

제1항 내지 제4항 및 제6항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 폴리올레핀계 수지를 90중량% 보다 많고 100중량% 이하 및 무기 미세분말 또는 유기 충전제를 0중량% 이상 10중량% 미만 함유하는 기재층(A)의 적어도 한쪽 면에, 폴리올레핀계 수지 0~85중량% 및 유리전이온도가 170°C 이하인 비결정성 수지 15~100중량%를 함유하는 비결정성 수지 함유층(B)을 갖는 적층체의 적어도 한쪽 면에, 폴리올레핀계 수지 30~85중량% 및 무기 미세분말 또는 유기 충전제 15~70중량%를 함유하는 표면층(C)을 가지고, 또한 비결정성 수지 함유층(B)의 공극률이 5% 이하인 것을 특징으로 하는 다층 수지 연신필름.

청구항 10.

제9항에 있어서, 상기 표면층(C)의 두께가 1~100 μm 인 다층 수지 연신필름.

청구항 11.

제9항에 있어서, 상기 표면층(C)의 무기 미세분말의 입경 또는 유기 충전제의 평균 분산입경이 0.01~6 μm 인 다층 수지 연신필름.

청구항 12.

제9항에 있어서, 상기 표면층(C)의 무기 미세분말 또는 유기 충전제가 탄산칼슘인 다층 수지 연신필름.

청구항 13.

제12항에 있어서, 상기 표면층(C)의 무기 미세분말 또는 유기 충전제가 표면처리 탄산칼슘인 다층 수지 연신필름.

청구항 14.

제9항에 있어서, 상기 표면층(C)의 평활도(JIS P8119)가 20000초 이하인 다층 수지 연신필름.

청구항 15.

제9항에 있어서, 상기 기재층(A), 상기 비결정성 수지 함유층(B) 및 상기 표면층(C)를 포함하는 층구성이, (C)/(B)/(A)/(B)/(C), (C)/(B)/(A)/(B), (C)/(B)/(A)/(C) 또는 (C)/(B)/(A)인 다층 수지 연신필름.

청구항 16.

제9항에 있어서, 상기 기재층(A)와 상기 비결정성 수지 함유층(B) 사이에, 무기 미세분말을 2~55중량% 함유하는 프로필렌계 수지로 된 중간층(D)를 갖는 다층 수지 연신필름.

청구항 17.

제9항에 있어서, 상기 기재층(A)와 상기 표면층(C) 사이에, 무기 미세분말을 2~55중량% 함유하는 프로필렌계 수지로 된 중간층(D)를 갖는 다층 수지 연신필름.

청구항 18.

제1항에 있어서, 전체 두께가 30~450 μm 인 다층 수지 연신필름.

청구항 19.

제1항에 있어서, 불투명도(JIS P8138)가 70% 미만인 다층 수지 연신필름.

청구항 20.

제1항에 있어서, 적어도 한쪽 면의 가장 바깥층으로서 안료 코팅층이 설치되어 있는 다층 수지 연신필름.

명세서

기술분야

본 발명은, 오프셋 인쇄했을 때에, 오프셋 잉크속 비히클(vehicle)에 의해 필름이 요철형상이 되거나, 커먼(curl)되는 것을 방지한 인쇄성이 우수한 다층 수지 연신필름에 관한 것이다. 이 다층 수지 연신필름은, 트레이싱페이퍼, 지도, 북커버, 포장지, 서적용지, 스티커용지, 포스터용지, 메뉴용지, 현수막, 라벨, 쇼핑백, 깔개, 카탈로그, 전식간판(電飾看板) 등의 소재로서 유용하다.

배경기술

천연펄프 초조지(抄造紙) 대신에, 무기 미세분말을 5~40중량% 함유하는 폴리프로필렌의 2축연신필름을 기재층으로 하여, 이 앞뒷면에 무기 미세분말을 8~65중량% 함유하는 폴리프로필렌의 1축연신필름을 지상층(紙狀層)으로서 형성한 합성지가 제안되어, 실용화되어 있다(미국특허 제4,318,950호 명세서, 일본국 특공소46-40794호 공보, 일본국 특공소60-36173호 공보, 일본국 특공소62-35412호 공보 등 참조).

통상, 오프셋 인쇄, 소위 리소그래피(lithography)는, 다색인쇄를 용이하게 할 수 있기 때문에, 종이, 폴리에틸렌테레프탈레이트필름, 폴리아미드필름, 도공지 등의 인쇄에 사용되고 있다. 특히 범용의 건조형 오프셋 잉크는 도1 및 표1의 조성에 의해 구성되어 있다.

표 1

오프셋 인쇄 잉크의 조성

	매엽잉크 (ink for sheet printing)	비종이용잉크	오프셋윤전기잉크 (ink for rotary offset press)
안 료	2 5	2 5	2 5
수 지	2 5	3 0	2 5
건 성 유	2 0	3 4	1 0
고비점석유계용제	2 5	5	3 6
드라이어	1	2	
기 타	4	4	4
합 계	1 0 0	1 0 0	1 0 0

도1에 기재되는 비히클은, 인쇄잉크를 구성하는 성분 중 액체인 성분으로, 안료를 분산시켜 잉크에 유동성을 부여하여, 인쇄기상에서, 잉크통으로부터 각 롤러, 판, 블랭킷을 거쳐 피인쇄면으로 원활히 이동시키는 것과, 인쇄후에 고체로 변화하여, 안료를 인쇄면에 고착시키는 역할을 하는 것이다. 특히, 최근에는, 인쇄속도를 향상시키기 위해, 오프셋 잉크의 건조시간을 단축하는 것이 요구되고 있기 때문에, 상기 잉크의 비히클로서 건성유에 수지와 광유(고비점석유계용제)를 배합한 속건성 잉크가 사용되고 있다.

그러나, 이들 속건성 오프셋 잉크를 사용하여, 폴리올레핀필름이나 폴리올레핀에 무기 미세분말을 함유시킨 필름의 연신물로 된 합성지에 인쇄를 행하면, 속건성 오프셋 잉크에 사용되고 있는 오프셋 잉크속 비히클에 의해 폴리올레핀 자체가 팽윤되어, 인쇄한 필름의 표면에 부분적으로 요철을 생기게 하거나, 결되거나 하기 때문에, 실제로 사용하는 것은 곤란했다. 따라서, 폴리올레핀필름용의 오프셋용 잉크로서, 속건성을 희생으로 한 광유가 배합되어 있지 않은 특수한 오프셋 잉크가 사용되고 있다.

그러나, 이러한 폴리올레핀필름용 특수한 오프셋 잉크는, 건조시간이 긴 것과, 인쇄소나 잉크제조 메이커가 한정되기 때문에, 범용의 산화중합형(건조유형) 오프셋 잉크를 사용할 수 있는 폴리올레핀필름의 출현이 요망되고 있었다.

즉, 일반 인쇄회사에서는, 상질지, 코팅지 등의 펠프계 종이에 일반적으로 시판되고 있는 속건성 잉크를 사용하여 오프셋 인쇄하고 있기 때문에, 상기 폴리올레핀필름 또는 합성지를 인쇄하려고 하면, 그 때만 특수한 비흡수성 소재용 오프셋 잉크로 교체하여 인쇄를 해야만 했었다. 이 잉크의 교체에는 많은 시간과 일손이 들기 때문에, 일반 인쇄회사에서는 합성지 등의 폴리올레핀계 필름의 인쇄를 적극적으로 행하지 않아, 이것이 폴리올레핀필름 또는 폴리올레핀계 합성지의 오프셋 인쇄용으로의 보급을 방해하는 하나의 원인이 되고 있었다.

한편, 폴리올레핀계 수지에 비결정성 수지를 첨가하여 다층필름의 일부에 사용하는 시도가, 지금까지도 이루어지고 있다 (일본국 특개령8-333466호 공보). 그러나, 오프셋 잉크속 비히클(특히 광유 등의 고비점석유계용제)이 기재층에 도달하여 필름 전체가 팽윤되어 버리는 문제(이하 「용제어택」이라 약칭한다)를 해결하는 데에는 이르지 못했다.

상기 종래기술의 문제점에 비추어, 본 발명은 범용의 속건성 오프셋 잉크를 사용하여 오프셋 인쇄를 행하더라도 표면에 요철이 생기거나, 필름 전체에 결이 발생하기 어려운 인쇄성이 우수한 다층 수지 연신필름을 제공하는 것을 목적으로 했다.

발명의 개시

본 발명자 등은 상기 문제점을 해결하기 위해 예의 연구를 거듭한 결과, 열가소성 수지필름의 표층에 비결정성 수지를 적당한 비율로 배합하고, 이 층을 실질적으로 보이드를 형성하지 않도록 연신함으로써, 인쇄성이 우수한 다층 수지 연신필름을 얻을 수 있다고 하는 사실을 얻어, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

즉 본 발명은, 폴리올레핀계 수지를 90중량% 보다 많고 100중량% 이하 및 무기 미세분말 또는 유기 충전제를 0중량% 이상 10중량% 미만 함유하는 기재층(A)의 적어도 한쪽 면에, 폴리올레핀계 수지 0~85중량% 및 비결정성 수지 15~100중량%를 함유하는 비결정성 수지 함유층(B)를 가지고, 또한 비결정성 수지 함유층(B)의 공극률(porosity)이 5% 이하인 것을 특징으로 하는 다층 수지 연신필름을 제공한다.

특히 본 발명의 다층 수지 연신필름은, 폴리올레핀계 수지를 90중량% 보다 많고 100중량% 이하 및 무기 미세분말 또는 유기 충전제를 0중량% 이상 10중량% 미만 함유하는 기재층(A)의 적어도 한쪽 면에, 폴리올레핀계 수지 0~85중량% 및 비결정성 수지 15~100중량%를 함유하는 비결정성 수지 함유층(B)를 갖는 적층체의 적어도 한쪽 면에, 폴리올레핀계 수지 30~85중량% 및 무기 미세분말 또는 유기 충전제 15~70중량%를 함유하는 표면층(C)를 가지고, 또한 비결정성 수지 함유층(B)의 공극률이 5% 이하인 것이 바람직하다.

또한, 본 명세서에 있어서 「~」는 그 전후에 기재되는 수치를 각각 최소값 및 최대값으로서 포함하는 범위를 의미한다.

도면의 간단한 설명

도1은, 오프셋 인쇄 잉크의 기본조성을 나타내는 것이다.

도2는, 컬의 높이를 나타내는 도이다. 도중, 1은 인쇄물, 2는 평탄한 책상, h는 컬의 높이를 나타낸다.

발명의 상세한 설명

이하에 있어서, 본 발명의 다층 수지 연신필름에 대해서 상세히 설명한다. 본 발명의 다층 수지 연신필름은, 기재층(A)의 적어도 한쪽 면에 비결정성 수지 함유층(B)를 갖는 것으로, 바람직하게는 이 적층체의 적어도 한쪽 면에, 더욱이 표면층(C)를 갖는 것이다. 또한, 목적에 따라, 기재층(A)과 비결정성 수지 함유층(B) 사이, 또는 기재층(A)과 표면층(C) 사이에, 더욱이 중간층(D)를 갖는 것이다. 따라서, 기재층(A), 비결정성 수지 함유층(B), 표면층(C), 중간층(D)에 대해 기재한 다음, 다층 수지 연신필름의 제조방법에 대해서 설명한다.

기재층(A)

본 발명의 다층 수지 연신필름의 기재층(A)는, 폴리올레핀계 수지를 90중량% 보다 많고 100중량% 이하 및 무기 미세분말 또는 유기 충전제를 0중량% 이상 10중량% 미만 함유한다.

기재층(A)에 사용하는 폴리올레핀계 수지의 종류는 특별히 제한되지 않는다. 예를 들면, 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 1-헥센, 1-헵텐, 1-옥тен, 4-메틸-1-펜텐, 3-메틸-1-펜텐 등의 탄소수 2~8의 α -올레핀의 단독중합체 및 이들의 α -올레핀 2~5종의 공중합체를 사용할 수 있다. 공중합체는, 랜덤공중합체이더라도 블록 공중합체이더라도 좋다. 구체적으로는 밀도가 0.89~0.97 g/cm³, 용융지수(melt flow rate)(190°C, 2.16 kg 하중)가 1~10 g/10분인 분지 폴리에틸렌, 직쇄상 폴리에틸렌; 용융지수(230°C, 2.16 kg 하중)가 0.2~20 g/10분인 프로필렌단독중합체, (4-메틸-1-펜텐)단독중합체, 프로필렌·에틸렌공중합체, 프로필렌·1-부텐공중합체, 프로필렌·에틸렌·1-부텐공중합체, 프로필렌·4-메틸-1-펜텐공중합체, 프로필렌·3-메틸-1-펜텐공중합체, 폴리(1-부텐), 폴리(4-메틸-1-펜텐), 프로필렌·에틸렌·3-메틸-1-펜텐공중합체 등을 들 수 있다. 이들 중에서도 프로필렌단독중합체, 프로필렌·에틸렌·에틸렌 랜덤공중합체, 고밀도 폴리에틸렌이, 저렴하고 성형가공성이 양호하기 때문에 바람직하다.

기재층(A)에 사용하는 폴리올레핀계 수지로서는, 융점(DSC곡선의 피크온도)이 130~210°C인 것이 보다 바람직하다. 그 중에서도, 융점(DSC곡선의 피크온도)이 155~174°C이고, 용융지수(JIS K7210)가 0.5~10 g/10분이며, 결정화도가 45~70%인 프로필렌단독중합체를 바람직하게 사용할 수 있다. 또한, 기재층(A)에는, 상기 폴리올레핀계 수지 중에서 1종류를 선택하여 단독으로 사용하더라도 좋고, 2종 이상을 선택하여 조합하여 사용하더라도 좋다.

기재층(A)에 사용하는 무기 미세분말은, 평균입경이 $0.01\sim10\text{ }\mu\text{m}$ 인 것이 바람직하고, 그 중에서도 $0.05\sim8\text{ }\mu\text{m}$ 인 것이 보다 바람직하다. 또한 기재층(A)에 사용하는 유기 충전제는 평균 분산입경이, $0.01\sim10\text{ }\mu\text{m}$ 인 것이 바람직하고, 그 중에서도 $0.05\sim8\text{ }\mu\text{m}$ 인 것이 보다 바람직하다.

무기 미세분말로서는, 중질 탄산칼슘, 침강성 탄산칼슘, 소성 클레이, 탈크, 산화티탄, 황산바륨, 황산알루미늄, 실리카, 산화아연, 산화마그네슘, 규조토 등을 예시할 수 있다. 또한, 상기 무기 미세분말의 표면처리품도 예시할 수 있다. 그 중에서도 중질 탄산칼슘, 침강성 탄산칼슘 및 그들의 표면처리품, 클레이, 규조토를 사용하면 저렴하고 연신시의 공극 형성성이 좋기 때문에 바람직하다.

유기 충전제로서는, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트, 폴리아미드, 폴리카보네이트, 폴리에틸렌나프탈레이트, 폴리스티렌, 멜라민 수지, 고리상 폴리올레핀, 폴리에틸렌설파이트, 폴리이미드, 폴리에틸에테르케톤, 폴리페닐렌설파이트 등을 예시할 수 있다. 그 중에서도, 사용하는 폴리올레핀계 수지 보다도 융점 또는 유리전이점온도가 높고 비상용성인 유기 충전제를 사용하는 것이 공극 형성면에서 바람직하다.

기재층(A)에는, 상기의 무기 미세분말 또는 유기 충전제 중에서 1종을 선택하여 이것을 단독으로 사용하더라도 좋고, 2종 이상을 선택하여 조합하여 사용하더라도 좋다. 2종 이상을 조합하여 사용하는 경우에는, 유기 충전제와 무기 미세분말을 혼합하여 사용하더라도 좋다.

기재층(A)에 있어서의 폴리올레핀계 수지와 무기 미세분말 또는 유기 충전제의 배합비율은, 폴리올레핀계 수지가 90중량% 보다 많고 100중량% 이하이며, 무기 미세분말 또는 유기 충전제가 0중량% 이상 10중량% 미만이다. 바람직한 배합비율은, 폴리올레핀계 수지가 92~99.5중량%이고, 무기 미세분말 또는 유기 충전제가 0.5~8중량%이다. 더욱 바람직한 배합비율은, 폴리올레핀계 수지가 94~99중량%이고, 무기 미세분말 또는 유기 충전제가 1~6중량%이다.

기재층(A)는 보이드를 형성하고 있더라도 좋고, 공극률은 0~9%인 것이 바람직하다. 기재층(A)의 공극률이란, 다층 수지 연신필름의 단면을 주사형(走査型) 전자현미경으로 관찰함으로써 구한, 기재층(A)의 공극의 면적비율을 말한다. 보이드는 연신에 의해 형성되며, 연신방법은 1축연신이더라도 2축연신이더라도 좋다.

기재층의 두께는 $20\sim250\text{ }\mu\text{m}$ 인 것이 바람직하고, $30\sim200\text{ }\mu\text{m}$ 인 것이 보다 바람직하다.

비결정성 수지 함유층(B)

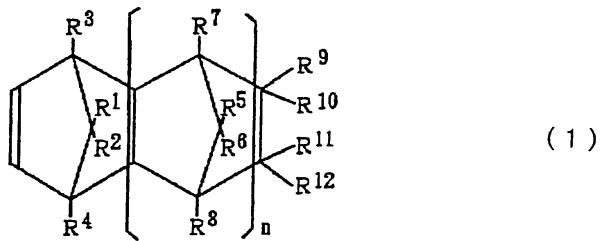
본 발명의 다층 수지 연신필름의 비결정성 수지 함유층(B)는, 폴리올레핀계 수지 0~85중량% 및 비결정성 수지 15~100중량%를 함유한다.

비결정성 수지 함유층(B)에 사용하는 폴리올레핀계 수지의 종류는 특별히 제한되지 않고, 예를 들면 상기의 기재층(A)에 사용되는 폴리올레핀계 수지를 예시할 수 있다. 특히, 프로필렌의 단독중합체, 고밀도 폴리에틸렌, 또는 이들의 혼합물을 사용하는 것이 바람직하다. 그 중에서도, 융점(DSC곡선의 피크온도)이 $155\sim174\text{ }^\circ\text{C}$ 이고, 용융지수(JIS K7210)가 $0.5\sim20\text{ g/10분}$ 이며, 결정화도가 45~70%인 프로필렌의 단독중합체를 적합하게 사용할 수 있다. 또한, 융점(DSC곡선의 피크온도)이 $120\sim135\text{ }^\circ\text{C}$ 이고, 용융지수(JIS K6760)가 $0.2\sim20\text{ g/10분}$ 이며, 결정화도가 65~95%이고, 밀도가 0.945 g/cm^3 이상인 고밀도 폴리에틸렌도 적합하게 사용할 수 있다. 비결정성 수지 함유층(B)에 사용하는 폴리올레핀계 수지는, 1종류를 선택하여 단독으로 사용하더라도 좋고, 2종 이상을 선택하여 조합하여 사용하더라도 좋다.

비결정성 수지 함유층(B)에 사용하는 비결정성 수지로서는, 유리전이온도가 $170\text{ }^\circ\text{C}$ 이하인 수지를 사용하는 것이 바람직하고, $70\sim170\text{ }^\circ\text{C}$ 인 수지를 사용하는 것이 보다 바람직하다. 비결정성 수지의 유리전이온도가 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 보다 낮으면 롤에 부착되는 등의 성형성이 악화되는 경향이 있고, 유리전이온도가 $170\text{ }^\circ\text{C}$ 보다 높으면 연신시에 다수의 보이드가 형성되어, 공극률이 상승하기 때문에 용제어택을 유효하게 방지할 수 없게 되는 경향이 있다. 또한, 본 발명의 다층성 수지 연신필름을 제조할 때에는, 연신시의 온도를 비결정성 수지의 유리전이온도 보다 $10\text{ }^\circ\text{C}$ 이상 높은 온도로 하는 것이 바람직하다.

비결정성 수지의 종류로서는, 고리상 올레핀계 수지, 어택틱(atactic)폴리스티렌, 석유 수지, 폴리카보네이트, 아크릴계 수지 등을 예시할 수 있다. 이들은 단독으로 사용하더라도 좋고, 2종 이상을 조합하여 사용하더라도 좋다.

이 중에서는, 고리상 올레핀계 수지를 사용하는 것이 바람직하다. 고리상 올레핀계 수지는, 다음의 일반식(1)로 나타내어지는 고리상 올레핀계 모노머로부터 유도되는 개환중합체, 상기 중합체 또는 공중합체의 수소화물 및 다음의 일반식(1)로 나타내어지는 고리상 올레핀계 모노머와 에틸렌의 부가중합체로 이루어진 군으로부터 선택되는 것이 바람직하다.



일반식(1)에 있어서, n은 0 또는 양의 정수이고, R¹~R¹²는 각각 독립적으로, 수소원자, 할로겐원자 및 탄화수소기로 이루어진 군으로부터 선택되는 원자 또는 기를 나타내고, R⁹~R¹²는 서로 결합하여 단환 또는 다환의 기를 형성하고 있더라도 좋으며, 또한, 상기 단환 또는 다환의기는 2중 결합을 갖고 있더라도 좋으며, 또한, R⁹와 R¹⁰, 또는 R¹¹과 R¹²는 하나가 되어 알킬리텐기를 형성하더라도 좋다.

이러한 고리상 올레핀계 모노머로서는, 예를 들면, 일본국 특개평2-227424호 공보, 일본국 특개평2-276842호 공보, 일본국 특개평5-97719호 공보, 일본국 특개평7-41550호 공보, 일본국 특개평8-72210호 공보 등에 개시되어 있는 공지의 모노머를 사용할 수 있다. 구체적으로는, 아래와 같은 고리상 올레핀계 모노머를 들 수 있다. 예를 들면, 비시클로[2.2.1]헵트-2-엔유도체, 테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-도데센유도체, 헥사시클로[6.6.1.1^{3,6}.1^{10,13}.O^{2,7}.O^{9,14}]-4-헵타데센유도체, 옥타시클로[8.8.0.1^{2,9}.1^{4,7}.1^{11,18}.1^{13,16}.0^{3,8}.0^{12,17}]-5-도코센(docosene)유도체, 펜타시클로[6.6.1.1^{3,6}.O^{2,7}.O^{9,14}]-4-헥사데센유도체, 헵타시클로-5-에이코센(eicosene)유도체, 헵타시클로-5-헵테이코센유도체, 트리시클로[4.3.0.1^{2,5}]-3-데센유도체, 트리시클로[4.4.0.1^{2,5}]-3-운데센유도체, 펜타시클로[6.5.1.1^{3,6}.0^{2,7}.O^{9,13}]-4-펜타데센유도체, 펜타시클로펜타데카디엔유도체, 펜타시클로[7.4.0.1^{2,5}.1^{9,12}.0^{8,13}]-3-펜타데센유도체, 헵타시클로[8.7.0.1^{3,6}.1^{10,17}.1^{12,15}.0^{2,7}.0^{11,16}]-4-에이코센유도체, 노나시클로[10.9.1.1^{4,7}.1^{13,20}.1^{15,18}.0^{3,8}.0^{2,10}.0^{12,21}.0^{14,19}]-5-펜타코센유도체, 펜타시클로[8.4.0.1^{2,5}.1^{9,12}.0^{8,13}]-3-헥사데센유도체, 헵타시클로[8.8.0.1^{4,7}.1^{11,18}.1^{13,16}.0^{3,8}.0^{12,17}]-5-헵테이코센유도체, 노나시클로[10.10.1.1^{5,8}.1^{14,21}.1^{16,19}.0^{2,11}.0^{4,9}.0^{13,22}.0^{15,20}]-5-헥사코센유도체, 1,4-메타노-1,4,4a,9a-테트라히드로플루오렌유도체, 1,4-메타노-1,4,4a,5,10,10a-헥사히드로안트라센유도체 및 시클로펜타디엔-아세나프틸렌 부가물 등을 들 수 있다.

보다 구체적으로는, 예를 들면, 비시클로[2.2.1]헵트-2-엔, 6-메틸비시클로[2.2.1]헵트-2-엔, 5,6-디메틸비시클로[2.2.1]헵트-2-엔, 1-메틸비시클로[2.2.1]헵트-2-엔, 6-에틸비시클로[2.2.1]헵트-2-엔, 6-n-부틸비시클로[2.2.1]헵트-2-엔, 6-이소부틸비시클로[2.2.1]헵트-2-엔, 7-메틸비시클로[2.2.1]헵트-2-엔 등의 비시클로[2.2.1]헵트-2-엔유도체; 테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-도데센, 8-메틸테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-도데센, 8-에틸테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-도데센, 8-프로필테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-도데센, 8-부틸테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-도데센, 8-이소부틸테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-도데센, 8-헥실테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-도데센, 8-시클로헥실테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-도데센, 8-스테아릴테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-도데센, 5,10-디메틸테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-도데센, 2,10-디메틸테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-도데센, 8,9-디메틸테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-도데센, 8-에틸-9-메틸테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-도데센, 11,12-디메틸테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-도데센, 2,7,9-트리메틸테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-도데센, 9-에틸-2,7-디메틸테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-도데센, 9,11,12-트리메틸테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-도데센, 9-에틸-11,12-디메틸테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-도데센, 9-이소부틸-11,12-디메틸테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-도데센, 5,8,9,10-테트라메틸테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-도데센, 8-에틸리덴-9-메틸테

7. O. $1^{2,5} \cdot O^{8,13} \cdot 1^{9,12}$] - 3-펜타데센, 펜타시클로[4. 7. O. $1^{2,5} \cdot O^{8,13} \cdot 1^{9,12}$] - 3,1O-펜타데카디엔, 메틸치환펜타시클로[4. 7. O. $1^{2,5} \cdot O^{8,13} \cdot 1^{9,12}$] - 3,1O-펜타데카디엔, 메틸치환펜타시클로[4. 7. O. $1^{2,5} \cdot O^{8,13} \cdot 1^{9,12}$] - 3,1O-펜타데카디엔, 메틸치환헵타시클로[7. 8. O. $1^{3,6} \cdot O^{2,7} \cdot 1^{10,17} \cdot O^{11,16} \cdot 1^{12,15}$] - 4-에이코센, 트리메틸치환헵타시클로[7. 8. O. $1^{3,6} \cdot O^{2,7} \cdot 1^{10,17} \cdot O^{11,16} \cdot 1^{12,15}$] - 4-에이코센, 테트라메틸치환헵타시클로[7. 8. O. $1^{3,6} \cdot O^{2,7} \cdot 1^{10,17} \cdot O^{11,16} \cdot 1^{12,15}$] - 4-에이코센, 트리시클로[4. 3. 0. $1^{2,5}$] - 3,7-데카디엔(즉, 디시클로펜타디엔), 2,3-디히드로디시클로펜타디엔, 5-페닐-비시클로[2. 2. 1]헵트-2-엔(즉, 5-페닐-2-노르보르넨), 5-메틸-5-페닐-비시클로[2. 2. 1]헵트-2-엔, 5-벤질-비시클로[2. 2. 1]헵트-2-엔, 5-톨릴-비시클로[2. 2. 1]헵트-2-엔, 5-(에틸페닐)-비시클로[2. 2. 1]헵트-2-엔, 5-(이소프로필페닐)-비시클로[2. 2. 1]헵트-2-엔, 8-페닐-테트라시클로[4. 4. 0. $1^{2,5} \cdot 1^{7,10}$] - 3-도데센, 8-메틸-8-페닐-테트라시클로[4. 4. 0. $1^{2,5} \cdot 1^{7,10}$] - 3-도데센, 8-벤질-테트라시클로[4. 4. 0. $1^{2,5} \cdot 1^{7,10}$] - 3-도데센, 8-톨릴-테트라시클로[4. 4. 0. $1^{2,5} \cdot 1^{7,10}$] - 3-도데센, 8-(에틸페닐)-테트라시클로[4. 4. 0. $1^{2,5} \cdot 1^{7,10}$] - 3-도데센, 8,9-디페닐-테트라시클로[4. 4. 0. $1^{2,5} \cdot 1^{7,10}$] - 3-도데센, 8-(비페닐)-테트라시클로[4. 4. 0. $1^{2,5} \cdot 1^{7,10}$] - 3-도데센, 8-(β -나프틸)-테트라시클로[4. 4. 0. $1^{2,5} \cdot 1^{7,10}$] - 3-도데센, 8-(α -나프틸)-테트라시클로[4. 4. 0. $1^{2,5} \cdot 1^{7,10}$] - 3-도데센, 11-페닐-헥사시클로[6. 6. 1. $1^{3,6} \cdot O^{2,7} \cdot O^{9,14}$] - 4-헵타데센, 6-(α -나프틸)-비시클로[2. 2. 1]-헵트-2-엔, 5-(안트라세닐)-비시클로[2. 2. 1]-헵트-2-엔, 5-(비페닐)-비시클로[2. 2. 1]-헵트-2-엔, 5-(β -나프틸)-비시클로[2. 2. 1]-헵트-2-엔, 5,6-디페닐-비시클로[2. 2. 1]-헵트-2-엔, 9-(2-노르보르넨-5-일)-카르바졸, 1,4-메타노-1,4,4a,4b,5,8,8a,9a-옥타히드로플루오렌류; 1,4-메타노-1,4,4a,9a-테트라히드로플루오렌, 1,4-메타노-8-메틸-1,4,4a,9a-테트라히드로플루오렌, 1,4-메타노-8-클로로-1,4,4a,9a-테트라히드로플루오렌, 1,4-메타노-8-브로모-1,4,4a,9a-테트라히드로플루오렌 등의 1,4-메타노-1,4,4a,9a-테트라히드로플루오렌류; 1,4-메타노-1,4,4a,9a-테트라히드로디벤조푸란류; 1,4-메타노-1,4,4a,9a-테트라히드로카르바졸, 1,4-메타노-9-페닐-1,4,4a,9a-테트라히드로카르바졸 등의 1,4-메타노-1,4,4a,9a-테트라히드로카르바졸류; 1,4-메타노-1,4,4a,5,10,10a-헥사히드로안트라센 등의 1,4-메타노-1,4,4a,5,10,10a-헥사히드로안트라센류; 7,10-메타노-6b,7,10,10a-테트라히드로플루오란센류; 시클로펜타디엔-아세나프틸렌 부가물에 시클로펜타디엔을 더 부가한 화합물, 11,12-벤조-펜타시클로[6. 5. 1. $1^{3,6} \cdot O^{2,7} \cdot O^{9,13}$] - 4-펜타데센, 11,12-벤조-펜타시클로[6. 6. 1. $1^{3,6} \cdot O^{2,7} \cdot O^{9,14}$] - 4-헥사데센, 14,15-벤조-헵타시클로[8. 7. O. $1^{2,9} \cdot 1^{4,7} \cdot 1^{11,17} \cdot O^{3,8} \cdot O^{12,16}$] - 5-에이코센, 시클로펜타디엔-아세나프틸렌 부가물 등을 들 수 있다. 이들의 고리상 올레핀계 모노머는, 각각 단독으로, 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

고리상 올레핀 개환중합체의 수소화물은, 예를 들면, 일본국 특개소60-26024호 공보, 일본국 특개소63-218727호 공보, 일본국 특개소63-23201호 공보에 기재되어 있는 바와 같이, 금속화합물로 된 중합촉매 등을 사용하여, 고리상 올레핀을 중합시키고, 올레핀화합물의 수소화시에 일반적으로 사용되는 중합촉매 등을 사용하여 공지의 수법으로 수소화하는 방법 등에 의해 얻을 수 있다.

에틸렌과의 랜덤공중합체의 제조방법으로서는, 예를 들면, 일본국 특개소60-168708공보에 기재되어 있는 바와 같이, 바나듐화합물 및 할로겐 함유 유기 알루미늄화합물로 된 촉매를 사용하여 중합하는 방법 등이 있다. 이 경우 에틸렌의 분율은 40~90%가 바람직하다.

비결정성 수지 함유층(B)에 있어서의 폴리올레핀계 수지와 비결정성 수지의 배합비율은, 폴리올레핀계 수지가 0~85중량%이고, 비결정성 수지가 15~100중량%이다. 비결정성 수지의 비율이 15중량% 미만이면 용제어택을 방지하는 효과가 불충분해진다. 바람직한 배합비율은, 폴리올레핀계 수지가 20~80중량%이고, 비결정성 수지가 20~80중량%이다.

비결정성 수지 함유층(B)의 공극률은 5% 이하이어야만 한다. 바람직하게는 공극률은 3% 이하이다. 비결정성 수지 함유층(B)의 공극률이란, 다층 수지 연신필름의 단면을 주사형 전자현미경으로 관찰함으로써 구한, 비결정성 수지 함유층(B)의 공극의 면적비율을 말한다. 공극률이 5%를 초과하면, 오프셋 잉크속 비히클(특히 광유 등의 고비점 석유계 용제)이 보이드를 통과하여 기재층(A)에 도달하여, 필름 전체가 팽윤하는 용제어택의 문제가 생긴다. 또한, 공극률이 5% 이하의 범위라면 비결정성 수지 함유층(B)에 무기 미세분말 또는 유기 충전제를 첨가하더라도 좋다.

어떠한 이론에도 구애되는 것은 아니지만, 비결정성 수지 함유층(B)에는 비결정성 수지가 배합되어 있기 때문에, 오프셋 잉크속 비히클(특히 광유 등의 고비점 석유계 용제)에 의해 비결정 수지 함유층(B) 자체의 팽윤이 억제되고 있고, 또한, 비

결정성 수지 함유층(B)에는 보이드가 거의 형성되어 있지 않기 때문에, 비히클이 비결정성 수지 함유층(B)를 통과하여 기재층(A)에 도달하기 어려워, 다층 수지필름 자체가 팽윤하기 어렵기 때문에, 요철이나 퀄이 일어나지 않는 것으로 생각된다. 이 때문에, 본 발명의 다층 수지 연신필름에는, 범용의 속건식(건조유형) 오프셋 잉크이더라도 사용할 수 있다.

비결정성 수지 함유층(B)의 두께는 1~100 μm 가 가장 적합하다.

표면층(C)

표면층(C)에 사용하는 폴리올레핀계 수지의 종류는 특별히 제한되지 않고, 예를 들면 상기의 기재층(A)에 사용되는 폴리올레핀계 수지를 예시할 수 있다. 표면층(C)에 사용하는 폴리올레핀계 수지로서는, 용점(DSC곡선의 피크온도)이 130~210°C인 것이 보다 바람직하다. 그 중에서도, 용점(DSC곡선의 피크온도)이 155~174°C이고, 용융지수(JIS K7210)가 0.5~20 g/10분이며, 결정화도가 45~70%인 프로필렌단독중합체를 바람직하게 사용할 수 있다. 또한, 표면층(C)에는, 상기의 기재층(A)에 사용되는 폴리올레핀계 수지 중에서 1종류를 선택하여 단독으로 사용하더라도 좋고, 2종 이상을 선택하여 조합하여 사용하더라도 좋다.

표면층(C)에 사용하는 무기 미세분말은, 평균입경이 0.01~6 μm 인 것이 바람직하고, 그 중에서도 0.05~4 μm 인 것이 보다 바람직하며, 0.07~2 μm 인 것이 특히 바람직하다. 또한, 표면층(C)에 사용하는 유기 충전제는, 평균 분산입경이 0.01~6 μm 인 것이 바람직하고, 그 중에서도 0.05~4 μm 인 것이 보다 바람직하며, 0.07~2 μm 인 것이 특히 바람직하다.

무기 미세분말로서는, 중질 탄산칼슘, 침강성 탄산칼슘, 소성 클레이, 탈크, 산화티탄, 황산바륨, 황산알루미늄, 실리카, 산화아연, 산화마그네슘, 규조토 등을 예시할 수 있다. 또한, 상기 무기 미세분말의 여러 표면처리제에 의한 표면처리품도 예시할 수 있다. 그 중에서도 중질 탄산칼슘, 침강성 탄산칼슘 및 그들의 표면처리품, 클레이, 규조토를 사용하면 저렴하고 연신시의 공극 형성성이 좋기 때문에 바람직하다. 더욱 바람직한 것은, 중질 탄산칼슘, 침강성 탄산칼슘의 여러 표면처리제에 의한 표면처리품이다. 표면처리제로서는, 예를 들면 수지산, 지방산, 유기산, 황산에스테르형 음이온 계면활성제, 셀론산형 음이온 계면활성제, 석유 수지산, 이들의 나트륨, 칼륨, 암모늄 등의 염, 또는, 이들의 지방산에스테르, 수지산에스테르, 왁스, 파라핀 등이 바람직하고, 비이온계 계면활성제, 디엔계 폴리머, 티타네이트계 커플링제, 실란계 커플링제, 인산계 커플링제 등도 바람직하다. 황산에스테르형 음이온 계면활성제로서는, 예를 들면 장쇄 알코올황산에스테르, 폴리옥시에틸렌알킬에테르황산에스테르, 황산화유 등 또는 그들의 나트륨, 칼륨 등의 염을 들 수 있고, 셀론산형 음이온 계면활성제로서는, 예를 들면 알킬벤젠셀론산, 알킬나프탈렌셀론산, 파라핀셀론산, α -올레핀셀론산, 알킬설포숙신산 등 또는 그들의 나트륨, 칼륨 등의 염을 들 수 있다. 또한, 지방산으로서는, 예를 들면 카프로산, 카프릴산, 펠라곤산(pelargonic acid), 카프르산, 운데칸산, 라우르산, 미리스틴산, 팔미트산, 스테아르산, 베헨산(behenic acid), 올레산, 리놀레산, 리놀렌산, 엘레오스테아르산(eleostearic acid) 등을 들 수 있고, 유기산으로서는, 예를 들면 말레산, 소르브산 등을 들 수 있으며, 디엔계 폴리머로서는, 예를 들면 폴리부타디엔, 이소프렌 등을 들 수 있고, 비이온계 계면활성제로서는, 폴리에틸렌글리콜에스테르형 계면활성제 등을 들 수 있다. 이들의 표면처리제는 1종류 또는 2종류 이상 조합하여 사용할 수 있다.

유기 충전제로서는, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트, 폴리아미드, 폴리카보네이트, 폴리에틸렌나프탈레이트, 폴리스티렌, 멜라민 수지, 고리상 폴리올레핀, 폴리에틸렌설파이트, 폴리이미드, 폴리에틸에테르케톤, 폴리페닐렌설파이트 등을 예시할 수 있다. 그 중에서도, 사용하는 폴리올레핀계 수지 보다도 용점 또는 유리전이점온도가 높고 비상용성인 유기 충전제를 사용하는 것이 공극 형성면에서 바람직하다.

표면층(C)에는, 상기의 무기 미세분말 또는 유기 충전제 중에서 1종을 선택하여 이것을 단독으로 사용하더라도 좋고, 2종 이상을 선택하여 조합하여 사용하더라도 좋다. 2종 이상을 조합하여 사용하는 경우에는, 유기 충전제와 무기 미세분말을 혼합하여 사용하더라도 좋다.

표면층(C)의 두께는 1~100 μm 인 것이 바람직하고, 1.5~50 μm 인 것이 보다 바람직하다.

중간층(D)

본 발명의 다층 수지 연신필름의 기재층(A)와 비결정성 수지 함유층(B) 사이, 또는 기재층(A)와 표면층(C) 사이에는, 종이와 같은 감촉을 부여하기 위해 더욱이 중간층(D)가 형성되어 있더라도 좋다. 형성되는 중간층(D)는, 폴리올레핀계 수지와 무기 미세분말 또는 유기 충전제를 포함하는 것이 바람직하다. 중간층(D)에 사용할 수 있는 폴리올레핀계 수지, 무기 미세분말, 유기 충전제로서는, 상기 기재층(A)의 설명에 있어서 예시한 화합물을 들 수 있다. 특히 폴리올레핀계 수지로서 프로

필렌계 수지를 선택하는 것이 바람직하다. 또한, 무기 미세분말과 유기 충전제 중에서는, 무기 미세분말을 사용하는 것이 바람직하다. 더욱이 연신성을 좋게 하기 위해, 중간층(D)에는 소량의 프로필렌계 공중합체, 고밀도 폴리에틸렌, 폴리스티렌, 에틸렌·초산비닐 공중합체의 저융점 수지를 함유시키더라도 좋다.

중간층(D)는, 폴리올레핀계 수지 45~98% 및 무기 미세분말 또는 유기 충전제 2~55%로 된 것이 바람직하다. 특히 프로필렌계 수지 45~98% 및 무기 미세분말 2~55%로 된 것이 바람직하다.

중간층(D)의 두께는 1~200 μm 인 것이 바람직하고, 2~100 μm 인 것이 보다 바람직하다.

다층 수지 연신필름의 제조

본 발명의 다층 수지 연신필름의 제조방법은 특별히 제한되지 않는다. 어떠한 방법에 의해 제조된 것이라도, 청구범위에 기재되는 요건을 충족시키는 것인 한 본 발명의 범위에 포함된다. 아래에서, 본 발명의 다층 수지 연신필름의 바람직한 제조방법에 대해서 설명한다.

본 발명의 다층 수지 연신필름은, 미리 기재층(A)용 수지 조성물을 용융혼련하여, 이것을 시트상으로 압출하고, 롤군의 주속차를 이용하여 세로방향으로 4~7배 연신하고, 이어서, 이 세로연신 필름의 적어도 한쪽 면에, 비결정성 수지 함유층(B)용 수지 조성물을 용융혼련하여, 이것을 시트상으로 라미네이트하고, 이어서 이것을 가로방향으로 텐터를 사용하여, 비결정성 수지의 유리전이온도 보다 10°C 이상 높은 온도에서 4~12배 연신하고, 이어서 열처리하고, 냉각함으로써 제조할 수 있다.

또는, 기재층(A)용 수지 조성물과 비결정성 수지 함유층(B)용 수지 조성물을 따로 따로 용융혼련하고, 비결정성 수지 함유층(B)가 바깥쪽이 되도록 시트상으로 공압출 또는 라미네이트하여, 롤군의 주속차를 이용하여 비결정성 수지의 유리전이온도 보다 10°C 이상 높은 온도에서 세로방향으로 4~7배 연신하고, 이어서, 이것을 가로방향으로 텐터를 사용하여, 비결정성 수지의 유리전이온도 보다 10°C 이상 높은 온도에서 4~12배 연신하고, 이어서 열처리하고, 냉각함으로써 제조하는 것도 가능하다. 또는, 기재층(A)용 수지 조성물과 비결정성 수지 함유층(B)용 수지 조성물을 따로 따로 용융혼련하고, 비결정성 수지 함유층(B)가 바깥쪽이 되도록 시트상으로 공압출 또는 라미네이트하여, 롤군의 주속차를 이용하여 비결정성 수지의 유리전이온도 보다 10°C 이상 높은 온도에서 세로방향으로 4~7배 연신하고, 이어서 열처리하고, 냉각함으로써 제조하는 것도 가능하다.

또한, 기재층(A), 비결정성 수지 함유층(B) 및 표면층(C)를 갖는 본 발명의 다층 수지 연신필름을 제조하기 위해서는, 미리 기재층(A)용 수지조성물을 용융혼련하여, 이것을 시트상으로 압출하고, 롤군의 주속차를 이용하여 세로방향으로 4~7배 연신하고, 이어서 이 세로연신필름에, 미리 비결정성 수지 함유층(B)의 수지조성물 및 표면층(C)용 수지조성물을 따로 따로 용융혼련하여, 목적으로 하는 충구성이 되도록, 시트상으로 라미네이트하고, 이것을 가로방향으로 텐터를 사용하여, 비결정성 수지의 유리전이온도 보다 10°C 이상 높은 온도에서 4~12배 연신하고, 이어서 열처리하고, 냉각하는 방법을 사용할 수 있다.

또는, 기재층(A)용 수지조성물, 비결정성 수지 함유층(B)용 수지조성물, 표면층(C)용 수지조성물을 따로 따로 용융혼련하고, 목적으로 하는 충구성이 되도록 시트상으로 공압출하여, 롤군의 주속차를 이용하여 비결정성 수지의 유리전이온도 보다 10°C 이상 높은 온도에서 세로방향으로 4~7배 연신하고, 이어서, 이것을 가로방향으로 텐터를 사용하여, 비결정 수지의 유리전이온도 보다 10°C 이상 높은 온도에서 4~12배 연신하고, 이어서 열처리하고, 냉각함으로써 제조하는 것도 가능하다. 또는, 기재층(A)용 수지 조성물, 비결정성 수지 함유층(B)용 수지 조성물, 표면층(C)용 수지조성물을 따로 따로 용융혼련하여, 목적으로 하는 충구성이 되도록 시트상으로 공압출하고, 롤군의 주속차를 이용하여 비결정성 수지의 유리전이온도 보다 10°C 이상 높은 온도에서 세로방향으로 4~7배 연신하고, 이어서 열처리하고, 냉각함으로써 제조하는 것도 가능하다.

더욱이 중간층(D)를 갖는 본 발명의 다층 수지 연신필름도, 동일하게 하여 제조할 수 있다.

이렇게 하여 얻어진 열가소성 필름은, 불투명도(JIS P8138에 의해 측정)가 70% 미만인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 20% 이상 70% 미만인 것이 바람직하다.

본 발명의 다층 수지 연신필름의 두께는 30~450 μm 인 것이 일반적이다.

본 발명의 다층 수지 연신필름은, (B)/(A)를 포함하는 층구성을 갖는다. 특히 바람직한 본 발명의 다층 수지 연신필름은, (C)/(B)/(A)를 포함하는 층구성을 갖는다. 구체적으로는, (C)/(B)/(A)/(B)/(C), (C)/(B)/(A)/(B), (C)/(B)/(A)/(C) 또는 (C)/(B)/(A)의 층구성을 바람직한 예로서 들 수 있다. 본 명세서에 있어서, 「(B)/(A)」라고 표기되어 있는 경우는, 기재층(A)의 위에 비결정성 수지 함유층(B)가 형성되어 있는 구조를 의미한다. 본 발명의 다층 수지 연신필름을 구성하는 임의의 2개의 층 사이에는 기재층(A), 비결정성 수지 함유층(B), 표면층(C) 이외의 층으로서, 상기 중간층(D) 등이 형성되어 있더라도 상관 없다. 그러한 층은, 다층 수지 연신필름의 용도나 기능에 따라 적절히 선택할 수 있다.

다층 수지 연신필름의 표면에는, 오프셋 인쇄성을 향상시키기 위해 코로나 방전처리 또는 프레임처리 등의 표면처리를 행하거나, 폴리에틸렌이민, 부틸화 폴리에틸렌이민, 히드록시프로필화 폴리에틸렌이민, 히드록시에틸화 폴리에틸렌이민, 2,3-디히드록시프로필화 폴리에틸렌이민, 폴리(에틸렌이민-요소), 폴리아민폴리아미드 등의 에틸렌이민부가물, 폴리아민폴리아미드 등의 에피클로로히드린부가물, 3급 내지 4급 질소함유 아크릴계 수지로 이루어진 군으로부터 선택된 수용성 프라이머를 도포하더라도 좋다.

본 발명의 다층 수지 연신필름의 오프셋 인쇄적정을 보다 향상시키기 위해, 적어도 인쇄되는 면의 가장 바깥층에 안료 코팅층(pigment coat layer)을 설치할 수 있다. 상기 안료 코팅층은, 일반적인 코팅지의 도공법에 준하여 안료 도공을 행함으로써 형성할 수 있다.

안료 도공에 사용되는 안료 코팅제로서는, 통상의 코팅지에 사용되는 클레이, 탈크, 탄산칼슘, 탄산마그네슘, 수산화알루미늄, 실리카, 규산칼슘, 플라스틱 안료 등의 안료 30~80중량%와, 접착제 20~70중량%를 함유하는 라텍스 등을 들 수 있다.

또한, 이 때에 사용되는 접착제로서는, SBR(스티렌·부타디엔공중합체 러버), MBR(메타크릴레이트·부타디엔공중합체 러버) 등의 라텍스, 아크릴계 에멀젼, 전분, PVA(폴리비닐알코올), CMC(카르복시메틸셀룰로오스), 메틸셀룰로오스 등을 들 수 있다.

더욱이, 이들 배합제에는, 아크릴산·아크릴산 소다공중합체 등의 특수 폴리카르복실산나트륨 등의 분산제나, 폴리아미드 요소계 수지 등의 가교제를 배합할 수 있다. 이들 안료 코팅제는 일반적으로 15~70중량%, 바람직하게는 35~65중량%의 고형분농도의 수용성 도공제로서 사용된다.

이러한 도공제를 다층 수지 연신필름에 도공하는 수단으로서는, 구체적으로는, 그라비아도공, 메이어 바(mayer bar)도공, 롤도공, 블레이드도공, 사이즈 프레스도공 등의 도공수단을 채용할 수 있다. 또한, 도공량은 일반적으로는 0.01~20 g/m², 바람직하게는 0.1~15 g/m²로 할 수 있다.

실시예

아래에 실시예, 비교예 및 시험예를 기재하여 본 발명을 더욱 구체적으로 설명한다. 아래의 예에 나타내는 재료, 시약, 비율, 조작 등은, 본 발명의 취지를 일탈하지 않는 한 적절하게 변경할 수 있다. 따라서, 본 발명의 범위는 아래에 나타내는 구체예에 제한되는 것은 아니다.

실시예 및 비교예에 있어서, 조성물(B)에 사용한 비결정성 수지와 폴리올레핀계 수지, 조성물(C)에 사용한 무기 미세분말의 상세한 내용을 표2에 정리해서 나타낸다.

표 2. 비결정성 수지와 폴리올레핀계 수지의 상세

기호	제 료 명	비 결 정 성 수 지 (비 결 정 성 수 지)	명 칭	내 용
a	고리상 울레핀·에틸렌공중합체	미조이화학(주) 제 APL 6 0 1 5	유리전이점온도 140°C	
b	고리상 울레핀·에틸렌공중합체	미조이화학(주) 제 APL 6 0 1 3	유리전이점온도 125°C	
c	고리상 울레핀·에틸렌공중합체	미조이화학(주) 제 APL 6 0 9	유리전이점온도 80°C	
d	고리상 울레핀·에틸렌공중합체	미조이화학(주) 제 APL 5 0 1 8	유리전이점온도 160°C	
e	고리상 울레핀·에틸렌공중합체	미조이화학(주) 제 APL 6 0 1 1	유리전이점온도 105°C	
f	사클로울레핀 폴리머	나흔 체온(주) 제 체오노아 1020R	유리전이점온도 105°C	
g	어택틱폴리스티렌	A&M 폴리스티렌(주) 제 GPPS-G 8 2 5 9	유리전이점온도 100°C	
α	(폴리올레핀계 수지) 고결정화 프로필렌 단독중합체	나흔폴리캡(주) 제 MA 4 U	MFR 5.0 g/10분, 결정화도 60%, 용해 피크온도 165°C, 용해 종료온도 171°C	
β	프로필렌 단독중합체	나흔폴리캡(주) 제 MA 4	MFR 5.0 g/10분, 용해 피크온도 160°C, 용해 종료온도 167°C	
γ	에틸렌 단독중합체	나흔폴리캡(주) 제 HJ 3 6 0	MFR 5.5 g/10분, 용해 피크온도 130°C, 용해 종료온도 135°C	
A	(무기 미세분말) 표면처리 침감성 탄산칼슘	마루오칼슘(주) 제 MC-S 5	평균입경 0. 1 μm, 지방산, 세포산처리	
B	표면처리 침감성 탄산칼슘	마루오칼슘(주) 제 MSK-P O	평균입경 0. 15 μm, 지방산처리	
C	침감성 탄산칼슘	시라이이시공업(주) brilliant-15	평균입경 0. 15 μm	
D	중질 탄산칼슘	비호쿠훈카공업(주) 제 소프톤#3 2 0 0	평균입경 0. 7 μm	
E	중질 탄산칼슘	비호쿠훈카공업(주) 제 소프톤#1 8 0 0	평균입경 1. 25 μm	
F	표면처리 중질 탄산칼슘	마루오칼슘(주)나노코팅 S 2 5	평균입경 1. 1 μm, 지방산처리	

(실시예 1, 4~13)

용융지수(MFR) 0.8 g/10분인 프로필렌단독중합체(용해 피크온도 160°C, 용해 종료온도 167°C) 87중량%와, 고밀도 폴리에틸렌 8중량%와의 혼합물에, 평균입경 1.5 μm 인 탄산칼슘 5중량%를 배합하여 조성물(A)를 얻었다. 이 조성물(A)를, 270°C로 설정한 압출기로 용융혼련 후, 다이로부터 시트상으로 압출하고, 냉각장치에 의해 냉각하여 무연신시트를 얻었다. 이 시트를 155°C로 가열후, 률군의 주속차를 이용하여 세로방향으로 5배 연신했다.

이와는 별도로, 표3에 기재되는 비결정성 수지와 폴리올레핀계 수지를 표3에 기재되는 양으로 혼합하여 조성물(B)를 조제했다. 이 조성물(B)를, 270°C로 설정한 압출기로 용융혼련하고, 다이로부터 압출하여, 얻어진 시트를 위에서 얻어진 5배 연신시트(A)의 한쪽 면에 적층했다. 또한, 5배 연신시트(A)의 반대 면에도 동일하게 하여 층(B)을 적층하여, 3층의 적층물을 얻었다.

이어서, 이 3층의 적층물을 175°C로 가열한 후, 가로방향으로 텐터를 사용하여 7.5배로 연신하여 3층 적층필름을 얻었다. 이 3층 적층필름의 표면을 코로나 방전처리하여, (B)/(A)/(B)[각 필름의 두께는 각각, 15 μm /80 μm /15 μm]의 3층 구조의 다층 수지 연신필름을 얻었다.

이 제조방법을, 비결정성 수지 함유층(B)의 비결정성 수지와 폴리올레핀계 수지의 종류와 양을 표3에 기재되는 바와 같이 바꿔 반복하여, 실시예 1, 4~13의 11종류의 다층 수지 연신필름을 얻었다.

(실시예 2)

실시예 1의 조성물(A)를, 용융지수(MFR) 0.8 g/10분인 프로필렌단독중합체(융해 피크온도 160°C, 융해 종료온도 167°C) 90중량%와, 고밀도 폴리에틸렌 8중량%와의 혼합물에, 평균입경 1.5 μm 인 탄산칼슘 2중량%를 배합하여 조제한 것과, 표3에 기재되는 재료를 표3에 기재되는 양으로 혼합하여 조성물(B)를 조제한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 3층의 다층 수지 연신필름을 얻었다.

(실시예 3)

실시예 1의 조성물(A)를, 용융지수(MFR) 0.8 g/10분인 프로필렌단독중합체(융해 피크온도 160°C, 융해 종료온도 167°C) 84중량%와, 고밀도 폴리에틸렌 8중량%와의 혼합물에, 평균입경 1.5 μm 인 탄산칼슘 8중량%를 배합하여 조제한 것과, 표3에 기재되는 재료를 표3에 기재되는 양으로 혼합하여 조성물(B)를 조제한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 3층의 다층 수지 연신필름을 얻었다.

(실시예 14)

용융지수(MFR) 0.8 g/10분인 프로필렌단독중합체(융해 피크온도 160°C, 융해 종료온도 167°C) 90중량%와, 고밀도 폴리에틸렌 8중량%와의 혼합물에, 평균입경 1.5 μm 인 탄산칼슘 2중량%를 배합하여 조성물(A)를 얻었다. 이 조성물(A)를, 270°C로 설정한 압출기로 용융혼련 후, 다이로부터 시트상으로 압출하고, 냉각장치에 의해 냉각하여 무연신시트를 얻었다. 이 시트를 155°C로 가열후, 롤군의 주속차를 이용하여 세로방향으로 5배 연신했다.

이와는 별도로, 표3에 기재되는 비결정성 수지와 폴리올레핀계 수지를 표3에 기재되는 양으로 혼합하여 조성물(B)를 조제했다. 또한, MFR가 4.0 g/10분인 프로필렌단독중합체(융해 피크온도 160°C, 융해 종료온도 167°C) 70중량%와, 평균입경 1.5 μm 인 탄산칼슘 30중량%를 혼합하여 조성물(C)를 조제했다. 이 조성물(B) 및 (C)를, 270°C로 설정한 별개의 압출기로 각각 용융혼련하고, 다이내부에서 적층한 후, 1대의 다이로부터 공압출하여, 얻어진 시트를 위에서 얻어진 5배 연신시트(A)의 한쪽 면에 층(B)가 바깥쪽이 되도록 적층했다. 또한, 반대 면에도 동일하게 하여 층(B)가 바깥쪽이 되도록 층(B) 및 층(C)를 적층하여, 5층의 적층물을 얻었다.

이어서, 이 5층의 적층물을 165°C로 가열한 후, 가로방향으로 텐터를 사용하여 7.5배로 연신하여 5층 적층필름을 얻었다. 이 5층 적층필름의 표면을 코로나 방전처리하여, (B)/(C)/(A)/(C)/(B)[각 필름의 두께는 각각, 5 μm /25 μm /70 μm /25 μm /5 μm]의 5층 구조의 다층 수지 연신필름을 얻었다.

(비교예 1)

(B)층으로서 MFR가 5.0 g/10분인 프로필렌단독중합체(융해 피크온도 160°C, 융해 종료온도 167°C) 55중량%와 평균입경 1.5 μm 인 탄산칼슘 45중량%로 변경한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여, 5층구조의 다층 수지 연신필름을 얻었다.

(실시예 15)

용융지수(MFR) 0.8 g/10분인 프로필렌단독중합체(융해 피크온도 160°C, 융해 종료온도 167°C) 88중량%와, 고밀도 폴리에틸렌 10중량%와의 혼합물에, 평균입경 1.5 μm 인 탄산칼슘 2중량%를 배합하여 조성물(A)를 조제했다. 이와는 별도로, 표3에 기재되는 비결정성 수지와 폴리올레핀계 수지를 표3에 기재되는 양으로 혼합하여 조성물(B)를 조제했다. 이들 조성물(A) 및 (B)를, 270°C로 설정한 별개의 압출기로 각각 용융혼련 후, 다이내부에서 (B)/(A)/(B)가 되도록 적층하여 1대의 다이로부터 시트상으로 공압출하고, 냉각장치에 의해 냉각하여 무연신시트를 얻었다. 이 시트를 155°C로 가열후, 롤군의 주속차를 이용하여 세로방향으로 5배 연신했다. 이어서, 이 3층의 적층물을 175°C로 가열한 후, 가로방향으로 텐터를 사용하여 7.5배의 연신을 행하여, 3층의 필름을 얻었다. 이 3층 적층필름의 표면을 코로나 방전처리하여, (B)/(A)/(B)[각 필름의 두께는 각각, 5 μm /50 μm /5 μm]의 3층 구조의 다층 수지 연신필름을 얻었다.

(실시예 16)

용융지수(MFR) 0.8 g/10분인 프로필렌단독중합체(용해 피크온도 160°C, 용해 종료온도 167°C) 87중량%와, 고밀도 폴리에틸렌 8중량%와의 혼합물에, 평균입경 1.5 μm 인 탄산칼슘 5중량%를 배합하여 조성물(A)를 조제했다. 이와는 별도로, 표3에 기재되는 비결정성 수지와 폴리올레핀계 수지를 표3에 기재되는 양으로 혼합하여 조성물(B)를 조제했다. 이들 조성물(A) 및 (B)를, 270°C로 설정한 별개의 압출기로 각각 용융혼련한 것을, 1대의 다이로부터 (B)/(A)/(B)가 되도록 시트상으로 공압출하고, 냉각장치에 의해 냉각하여 무연신시트를 얻었다. 이 시트를 155°C로 가열후, 롤균의 주속차를 이용하여 세로방향으로 5배 연신하여, 3층의 필름을 얻었다. 이 3층 적층필름의 표면을 코로나 방전처리하여, (B)/(A)/(B)[각 필름의 두께는 각각, 15 μm /100 μm /15 μm]의 3층 구조의 다층 수지 연신필름을 얻었다.

(실시예 17~22)

실시예 4, 6, 9, 14~16에서 얻어진 다층 수지 연신필름의 한쪽 면에, 경질 탄산칼슘(시라이시공업(주)제 브릴리언트-15) 20중량%, 카울린그레이(엥겔하드(주)제 울트라화이트-90) 5중량%, 실리카복합계 아크릴에멀젼(크라리언트폴리머사제 모비닐M8010) 75중량%, 특수 변성 폴리비닐알코올(나흔고세이가가쿠사제 고세파이머Z-100) 5중량%에 의해 구성되는 수용성 도공제(배합수치는 고형분량을 나타낸다)를 조제하여, 2 g/m²의 피막이 얻어지도록 도공하고, 105°C에서 1분간 건조시켜 도공필름을 얻었다.

이 경우, 경질 탄산칼슘 및 카울린그레이에 대해서는 분산제로서 특수 폴리카르복실산나트륨(카오(주)제 포이즈520)을 경질 탄산칼슘 및 카울린그레이 100중량부에 대해서 0.5중량부 배합하고, 폴리비닐알코올에 대해서는 가교제로서 폴리아미드요소계 수지(스미토모화학(주)제 스미레즈레진633)를 폴리비닐알코올 100중량부에 대해 10중량부 배합했다.

(시험예 1)

실시예 1~22 및 비교예 1에서 얻어진 다층 수지 연신필름에 대해서, 아래에 기재하는 순서로 공극률과 불투명도를 측정하여, 오프셋 인쇄적정평가(컬높이, 실기인쇄(practical printing)에 의한 요철의 발생, 잉크 건조성)를 행했다. 결과를 표3 및 표4에 나타낸다.

(1) 공극률

다층 수지 연신필름의 단면을 주사형 전자현미경으로 관찰하여, 비결정성 수지 함유층(B) 공극의 면적비율을 구했다. 이것을 비결정성 수지 함유층(B)의 공극률(%)로 했다.

(2) 불투명도

JIS P8138에 의해 측정했다.

(3) 컬높이

평가하는 다층 수지 연신필름에 인쇄적정 시험기(이시카와지마산업기계(주)제 RI-2형)로 건조형 오프셋 잉크((주)T&K TOKA제 슈퍼테크 주홍색)를 사용하여 전이량 1.5 g/m²가 되도록 전면에 인쇄를 시행했다. 얻어진 인쇄물을 세로 10 cm, 가로 10 cm의 크기로 절단하여 평탄한 책상(2) 위에 하루 방치한 후, 그 인쇄물(1)의 도2에 나타내는 컬의 높이(h)를 네모통이에 대해 측정하여, 그 평균값을 구했다.

(4) 요철의 발생

평가하는 다층 수지 연신필름을 4색 오프셋 인쇄기(미쓰비시중공업(주)사제 OF-4)로 4색의 건조형 오프셋 잉크((주)T&K TOKA사제 슈퍼테크 흑색, 남색, 주홍색, 황색)를 각 색의 전이량이 1.5 g/m²가 되도록 1000장 연속인쇄하고, 이 인쇄물을 봉적상태로(stacked in a columnar form)방치했다. 그리고, 잉크건조 후에, 인쇄되어 있는 부분과 인쇄되어 있지 않은 부분에 의해 생기는 필름의 요철을 관능평가로 판정했다. 하기의 평가기준으로 판정했다.

판정기준 O: 요철이 없는 것

△: 요철이 인정되는 것

×: 요철이 심한 것

(5) 잉크 건조성

평가하는 다층 수지 연신필름을 4색 오프셋 인쇄기(미쓰비시중공업(주)사제 OF-4)로 4색의 건조형 오프셋 잉크((주)T&K TOKA사제 슈퍼테크 흑색, 남색, 주홍색, 황색)를 사용하여 각 색의 전이량이 1.5 g/m^2 가 되도록 1000장 연속인쇄하여, 이 인쇄물을 봉적상태로 방치하고, 소정시간마다 샘플링을 행하여 건조상태를 확인했다. 잉크 건조성은 하기의 판정 기준으로 판정했다.

판정기준 5 : 매우 빠르다

4 : 빠르다

3 : 문제가 되지 않는 레벨

2 : 약간 느려서 문제다

1 : 매우 느리다

표 3

	(A) 층						(B) 층구성						오프셋 적정
	연신 방향	비결정성 수지	유리전기 온도 (°C)	화유율 (중량%)	폴리울레핀계 수지	연신 방향	연신 방향	공극률 (%)	연신 방향	연신 방향	연신 방향	연신 방향	
실시 예1	2축	a	1 4 0	2 0	α	8 0	1축	0	3 7	1	0	0	설기 이외에의 한 요철
실시 예2	2축	a	1 4 0	5 0	α	5 0	1축	1	2 5	1	0	0	설기 이외에의 한 요철
실시 예3	2축	b	1 2 5	2 0	α	8 0	1축	0	4 5	0	0	0	설기 이외에의 한 요철
실시 예4	2축	b	1 2 5	5 0	α	5 0	1축	0	3 5	0	0	0	설기 이외에의 한 요철
실시 예5	2축	b	1 2 5	7 0	α	3 0	1축	0	3 6	0	0	0	설기 이외에의 한 요철
실시 예6	2축	c	8 0	5 0	α	5 0	1축	0	3 3	0	0	0	설기 이외에의 한 요철
실시 예7	2축	f	1 0 5	5 0	α	5 0	1축	0	3 4	0	0	0	설기 이외에의 한 요철
실시 예8	2축	a	1 4 0	2 0	β	8 0	1축	0	3 6	1	0	0	설기 이외에의 한 요철
실시 예9	2축	b	1 2 5	5 0	β	5 0	1축	0	3 6	0	0	0	설기 이외에의 한 요철
실시 예10	2축	c	8 0	5 0	β	5 0	1축	0	3 1	0	0	0	설기 이외에의 한 요철
실시 예11	2축	b	1 2 5	5 0	γ	5 0	1축	0	3 1	0	0	0	설기 이외에의 한 요철
실시 예12	2축	b	1 2 5	5 0	β	2 5	1축	0	3 3	0	0	0	설기 이외에의 한 요철
실시 예13	2축	d	1 6 0	2 0	α	8 0	1축	3	3 9	2	0	0	설기 이외에의 한 요철
실시 예14	2축	b	1 2 5	5 0	α	5 0	1축	0	6 2	0	0	0	설기 이외에의 한 요철
실시 예15	2축	b	8 0	5 0	α	5 0	2축	0	2 1	0	0	0	설기 이외에의 한 요철
실시 예16	1축	c	8 0	5 0	α	5 0	1축	0	4 5	0	0	0	설기 이외에의 한 요철
비교 예1	2축	—	—	—	—	—	1축	5	4 3	3 4	x	—	설기 이외에의 한 요철

표 4

다층수 지연신 지재료의 필름의 설치에 관한 비결정성 수지	(B) 층구성				온도에 따른 연신율 변화				온도에 따른 연신율 변화				온도에 따른 연신율 변화	
	종류	유리전이 온도(°C)	현유율 (중량%)	종류	현유율 (중량%)	연신 방향	공극률 (%)	연신율 불투명도 (%)	캡높이 (mm)	설기인체 에 의한 요철	온도에 따른 연신율 변화	온도에 따른 연신율 변화	온도에 따른 연신율 변화	온도에 따른 연신율 변화
실시예17	4	b	125	50	α	50	1축	0	4.8	0	0	0	0	5
실시예18	6	c	80	50	α	50	1축	0	4.8	0	0	0	0	5
실시예19	9	b	125	50	β	50	1축	0	4.8	0	0	0	0	5
실시예20	14	b	125	50	α	50	1축	0	6.9	0	0	0	0	5
실시예21	15	b	125	50	α	50	2축	0	4.0	0	0	0	0	5
실시예22	16	c	80	50	α	50	1축	0	5.5	0	0	0	0	5

(실시예 23, 26~42)

용융지수(MFR) 0.8 g/10분인 프로필렌단독중합체(융해 피크온도 160°C, 융해 종료온도 167°C) 87중량%와, 고밀도 폴리에틸렌 8중량%와의 혼합물에, 평균입경 1.5 μm 인 탄산칼슘 5중량%를 배합하여 조성물(A)를 얻었다. 이 조성물(A)를, 270°C로 설정한 압출기로 용융혼련 후, 다이로부터 시트상으로 압출하고, 냉각장치에 의해 냉각하여 무연신시트를 얻었다. 이 시트를 155°C로 가열후, 롤군의 주속차를 이용하여 세로방향으로 5배 연신했다.

이와는 별도로, 표5에 기재되는 비결정성 수지와 폴리올레핀계 수지를 표5에 기재되는 양으로 혼합하여 조성물(B)를 조제하여, 표5에 기재되는 무기 미세분말을 표5에 기재되는 첨가량으로 MFR가 4.0 g/10분인 프로필렌단독중합체(융해 피크온도 160°C, 융해 종료온도 167°C)와 혼합하여 조성물(C)를 조제했다. 이들 조성물(B),(C)를, 270°C로 설정한 별개의 압출기로 각각 용융혼련하여, 다이내부에서 적층한 후, 1대의 다이로부터 공압출하여, 얻어진 시트를 위에서 얻어진 5배연신시트(A)의 한쪽 면에 (C)/(B)/(A)가 되도록 적층했다. 또한, 반대 면에도 동일하게 적층하여, (C)/(B)/(A)/(B)/(C)의 5층의 적층물을 얻었다.

이어서, 이 5층의 적층물을 175°C로 가열한 후, 가로방향으로 텐터를 사용하여 7.5배로 연신하여 5층 적층필름을 얻었다. 이 5층 적층필름의 표면을 코로나 방전처리하여, (C)/(B)/(A)/(B)/(C)[각 필름의 두께는 각각, 4 μm/15 μm/72 μm/15 μm/4 μm]의 5층구조의 다층 수지 연신필름을 얻었다.

이 제조방법을, 비결정 수지 함유층(B)의 비결정성 수지와 폴리올레핀계 수지의 종류와 양 및 표면층(C)의 무기 미세분말을 표5에 기재되는 바와 같이 바꿔 반복하여, 실시예 23, 26~42의 18종류의 다층 수지 연신필름을 얻었다.

(실시예 24)

실시예 23의 조성물(A)를 용융지수(MFR) 0.8 g/10분인 프로필렌단독중합체(용해 피크온도 160°C, 용해 종료온도 167°C) 90중량%와, 고밀도 폴리에틸렌 8중량%와의 혼합물에, 평균입경 1.5 μm인 탄산칼슘 2중량%를 배합하여 조제한 것과, 표5에 기재되는 재료를 표5에 기재되는 양으로 혼합하여 조성물(B)(C)를 조제한 것 이외에는 실시예 23과 동일하게 하여 5층의 다층 수지 연신필름을 얻었다.

(실시예 25)

실시예 23의 조성물(A)를 용융지수(MFR) 0.8 g/10분인 프로필렌단독중합체(용해 피크온도 160°C, 용해 종료온도 167°C) 84중량%와, 고밀도 폴리에틸렌 8중량%와의 혼합물에, 평균입경 1.5 μm인 탄산칼슘 8중량%를 배합하여 조제한 것과, 표5에 기재되는 재료를 표5에 기재되는 양으로 혼합하여 조성물(B)(C)를 조제한 것 이외에는 실시예 23과 동일하게 하여 5층의 다층 수지 연신필름을 얻었다.

(실시예 43)

용융지수(MFR) 0.8 g/10분인 프로필렌단독중합체(용해 피크온도 160°C, 용해 종료온도 167°C) 90중량%와, 고밀도 폴리에틸렌 8중량%와의 혼합물에, 평균입경 1.5 μm인 탄산칼슘 2중량%를 배합하여 조성물(A)를 얻었다. 이 조성물(A)를, 270°C로 설정한 압출기로 용융혼련 후, 다이로부터 시트상으로 압출하고, 냉각장치에 의해 냉각하여 무연신시트를 얻었다. 이 시트를 155°C로 가열후, 롤군의 주속차를 이용하여 세로방향으로 5배 연신했다.

이와는 별도로, 표5에 기재되는 비결정성 수지와 폴리올레핀계 수지를 표5에 기재되는 양으로 혼합하여 조성물(B)를 조제하여, 표5에 기재되는 무기 미세분말을 표5에 기재되는 첨가량으로 MFR가 4.0 g/10분인 프로필렌단독중합체(용해 피크온도 160°C, 용해 종료온도 167°C)와 혼합하여 조성물(C)를 조제했다. 또한, MFR가 4.0 g/10분인 프로필렌단독중합체(용해 피크온도 160°C, 용해 종료온도 167°C) 70중량%와, 평균입경 1.5 μm인 탄산칼슘 30중량%를 혼합하여 조성물(D)를 조제했다. 이 조성물(B), (C) 및 (D)를, 270°C로 설정한 압출기로 따로 따로 용융혼련하고, 다이로부터 공압출하여, 얻어진 시트를 위에서 얻어진 5배연신시트(A)의 한쪽 면에 (C)/(B)/(D)/(A)가 되도록 적층했다. 또한, 5배연신시트(A)의 반대 면에도 동일하게 하여 적층하여, (C)/(B)/(D)/(A)/(D)/(B)/(C)의 7층의 적층물을 얻었다.

이어서, 이 7층의 적층물을 175°C로 가열한 후, 가로방향으로 텐터를 사용하여 7.5배로 연신하여 7층 적층필름을 얻었다. 이 7층 적층필름의 표면을 코로나 방전처리하여, (C)/(B)/(D)/(A)/(D)/(B)/(C)[각 필름의 두께는 각각, 4 μm/15 μm/15 μm/62 μm/15 μm/15 μm/4 μm]의 7층구조의 다층 수지 연신필름을 얻었다.

(비교예 2)

MFR가 5.0 g/10분인 프로필렌단독중합체(용해 피크온도 160°C, 용해 종료온도 167°C) 55중량%와 평균입경 1.25 μm인 탄산칼슘 45중량%를 배합하여 조성물(B)를 조제하고, 표5에 기재되는 무기 미세분말을 표5에 기재되는 첨가량으로 MFR가 4.0 g/10분인 프로필렌단독중합체(용해 피크온도 160°C, 용해 종료온도 167°C)와 혼합하여 조성물(C)를 조제했다. 이를 조성물(B) 및 (C)를 사용한 것 이외에는 실시예 43과 동일하게 하여, 7층의 다층 수지 연신필름을 얻었다.

(실시예 44)

용융지수(MFR) 0.8 g/10분인 프로필렌단독중합체(용해 피크온도 160°C, 용해 종료온도 167°C) 88중량%와, 고밀도 폴리에틸렌 10중량%의 혼합물에, 평균입경 1.5 μm인 탄산칼슘 2중량%를 배합하여 조성물(A)를 조제했다. 이와는 별도로, 표5에 기재되는 비결정성 수지와 폴리올레핀계 수지를 표5에 기재되는 양으로 혼합하여 조성물(B)를 조제하고, 표5에 기재되는 무기 미세분말을 표5에 기재되는 첨가량으로 MFR가 4.0 g/10분인 프로필렌단독중합체(용해 피크온도 160°C, 용해 종

료온도 167°C)와 혼합하여 조성물(C)를 조제했다. 이들 조성물(A),(B) 및 (C)를, 270°C로 설정한 별개의 압출기로 각각 용융혼련 후, 다이내부에서 (C)/(B)/(A)/(B)/(C)가 되도록 적층하여 1대의 다이로부터 시트상으로 공압출하고, 냉각장치에 의해 냉각하여 무연신시트를 얻었다. 이 시트를 155°C로 가열후, 롤군의 주속차를 이용하여 세로방향으로 5배 연신했다. 이어서, 이 5층의 적층물을 175°C로 가열한 후, 가로방향으로 텐터를 사용하여 7.5배의 연신을 행하여, 5층의 필름을 얻었다. 이 5층 적층필름의 표면을 코로나 방전처리하여, (C)/(B)/(A)/(B)/(C)[각 필름의 두께는 각각, 5 μm/5 μm/40 μm/5 μm/5 μm]의 5층구조의 다층 수지 연신필름을 얻었다.

(실시예 45)

용융지수(MFR) 0.8 g/10분인 프로필렌단독중합체(융해 피크온도 160°C, 융해 종료온도 167°C) 87중량%와, 고밀도 폴리에틸렌 8중량%의 혼합물에, 평균입경 1.5 μm인 탄산칼슘 5중량%를 배합하여 조성물(A)를 조제했다. 이와는 별도로, 표5에 기재되는 비결정성 수지와 폴리올레핀계 수지를 표5에 기재되는 양으로 혼합하여 조성물(B)를 조제하고, 표5에 기재되는 무기 미세분말을 표5에 기재되는 첨가량으로 MFR가 4.0 g/10분인 프로필렌단독중합체(융해 피크온도 160°C, 융해 종료온도 167°C)와 혼합하여 조성물(C)를 조제했다. 이들 조성물(A),(B),(C)를, 270°C로 설정한 별개의 압출기로 각각 용융혼련 후, 1대의 다이로부터 (C)/(B)/(A)/(B)/(C)가 되도록 시트상으로 공압출하고, 냉각장치에 의해 냉각하여 무연신시트를 얻었다. 이 시트를 155°C로 가열후, 롤군의 주속차를 이용하여 세로방향으로 5배 연신하여, 5층의 필름을 얻었다. 이 5층 적층필름의 표면을 코로나 방전처리하여, (C)/(B)/(A)/(B)/(C)[각 필름의 두께는 각각, 15 μm/15 μm/70 μm/15 μm/15 μm]의 5층구조의 다층 수지 연신필름을 얻었다.

(시험예 2)

실시예 23~45 및 비교예 2에서 얻어진 다층 수지 연신필름에 대해서, 시험예 1에 기재하는 순서로 공극률, 불투명도, 평활도를 측정하여, 오프셋 인쇄적정(컬높이, 실기인쇄에 의한 요철, 잉크 건조성)을 평가했다. 또한, 표면층(C)의 평활도를 JIS P8119에 의해 측정했다. 결과를 표5에 나타낸다.

표 5

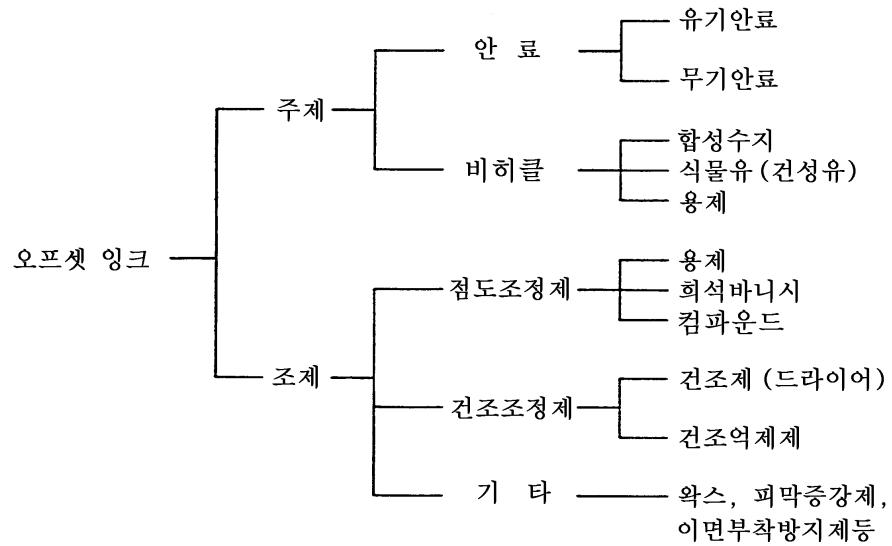
	(A)총 연신 필름 양장			(B)총구성 비결정성 수지			(C)총구성 부기 미세분말			오프셋 적층		
	종류	유리전이 온도 (°C)	한유율 (중량%)	플라스틱판재 수지		(B)총의 공급률 (%)	연신 방향	증류	함유율 (증량%)	증류	함유율 (증량%)	평활도 (초)
				종류	유형							
실험 예 23	2족	a	14.0	50	α	5.0	1족	1	A	5.5	100000	무
실험 예 24	2족	e	10.5	2.0	α	8.0	1족	0	A	5.5	100000	무
실험 예 25	2족	e	10.5	7.0	α	3.0	1족	0	A	5.5	100000	무
실험 예 26	2족	b	12.5	50	α	5.0	1족	0	A	5.5	100000	무
실험 예 27	2족	c	8.0	50	α	5.0	1족	0	A	5.5	100000	무
실험 예 28	2족	f	10.5	50	α	5.0	1족	0	A	5.5	100000	무
실험 예 29	2족	g	10.0	50	α	5.0	1족	0	A	5.5	100000	무
실험 예 30	2족	d	16.0	2.0	α	8.0	1족	3	A	5.5	100000	무
실험 예 31	2족	e	10.5	50	α	5.0	1족	0	A	3.5	40000	무
실험 예 32	2족	e	10.5	50	α	5.0	1족	0	A	4.5	7000	무
실험 예 33	2족	e	10.5	50	α	5.0	1족	0	A	5.5	100000	무
실험 예 34	2족	e	10.5	50	α	5.0	1족	0	A	6.5	130000	무
실험 예 35	2족	e	10.5	50	α	5.0	1족	0	B	5.5	80000	무
실험 예 36	2족	e	10.5	50	α	5.0	1족	0	C	4.5	50000	무
실험 예 37	2족	e	10.5	50	α	5.0	1족	0	D	5.5	20000	무
실험 예 38	2족	e	10.5	50	α	5.0	1족	0	E	5.5	10000	무
실험 예 39	2족	e	10.5	50	α	5.0	1족	0	F	5.5	10000	무
실험 예 40	2족	e	10.5	50	β	5.0	1족	0	A	5.5	100000	무
실험 예 41	2족	c	8.0	50	β	5.0	1족	0	A	5.5	100000	무
실험 예 42	2족	e	10.5	50	β	2.5	1족	0	A	5.5	100000	무
실험 예 43	2족	e	10.5	50	α	5.0	1족	0	A	5.5	100000	무
실험 예 44	2족	e	10.5	50	α	5.0	2족	0	A	5.5	100000	무
실험 예 45	1족	c	8.0	50	α	5.0	1족	0	A	5.5	100000	무
비교 예 2	2족	—	—	—	—	—	1족	30	E	3	40000	무
										6.9	33	x
										2		

사업상이용가능성

본 발명의 다층 수지 연신필름은, 오프셋 인쇄를 시행했을 때에 오프셋 잉크속 비히클에 의해 필름이 요철형상이 되거나, 펼되는 것을 유효하게 막을 수 있다. 이 때문에, 본 발명의 다층 수지 연신필름은 인쇄성이 지극히 우수하다. 표면층(C)를 갖는 본 발명의 다층 수지 연신필름은, 더욱이 잉크의 속건성도 갖추고 있다. 이 때문에, 본 발명의 다층 수지 연신필름은, 트레이싱페이퍼, 지도, 북커버, 포장지, 서적용지, 스티커용지, 포스터용지, 메뉴용지, 현수막, 라벨, 쇼핑백, 깔개, 카탈로그, 전식간판 등의 소재로서 유용하다.

도면

도면1



도면2

