

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7336522号

(P7336522)

(45)発行日 令和5年8月31日(2023.8.31)

(24)登録日 令和5年8月23日(2023.8.23)

(51)国際特許分類

F I

B 3 2 B 27/20 (2006.01)

B 3 2 B

27/20

Z

B 3 2 B 27/32 (2006.01)

B 3 2 B

27/32

E

C 0 8 J 7/00 (2006.01)

C 0 8 J

7/00

3 0 3

請求項の数 7 (全18頁)

(21)出願番号 特願2021-535372(P2021-535372)
 (86)(22)出願日 令和2年7月29日(2020.7.29)
 (86)国際出願番号 PCT/JP2020/028970
 (87)国際公開番号 WO2021/020415
 (87)国際公開日 令和3年2月4日(2021.2.4)
 審査請求日 令和4年1月26日(2022.1.26)
 (31)優先権主張番号 特願2019-141778(P2019-141778)
 (32)優先日 令和1年7月31日(2019.7.31)
 (33)優先権主張国・地域又は機関
 日本国(JP)

(73)特許権者 000122313
 株式会社ユボ・コーポレーション
 東京都千代田区神田駿河台4丁目3番地
 (74)代理人 100114775
 弁理士 高岡 亮一
 (74)代理人 100121511
 弁理士 小田 直
 (74)代理人 100202751
 弁理士 岩堀 明代
 (74)代理人 100154759
 弁理士 高木 貴子
 (72)発明者 遠山 亮太
 茨城県神栖市東和田2番地 株式会社
 ユボ・コーポレーション 鹿島工場内
 (72)発明者 小池 弘

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 熱可塑性樹脂フィルム及びその製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

無機フィラーを含有する印刷用熱可塑性樹脂フィルムであって、
前記熱可塑性樹脂がポリオレフィン系樹脂又は官能基含有オレフィン系樹脂であり、
 少なくとも一方の表面が下記式(1)及び式(2)を満たす、印刷用熱可塑性樹脂フィルム。

(1) $0.8 \leq S1/S0 \leq 1.0$ (2) $3.0 \leq S0$

〔式中、S0は、洗浄処理(A)を施す前の酸素原子濃度(atm%)を表す。S1は、
 洗浄処理(A)を施した後の酸素原子濃度(atm%)を表す。酸素原子濃度は、XPS
 (X線電子分光法)で測定した酸素原子数と炭素原子数の合計に対する酸素原子数の割合
 (酸素原子数/(酸素原子数+炭素原子数))である。洗浄処理(A)とは、蒸留水による
 洗浄処理をいう。〕

【請求項2】

前記印刷用熱可塑性樹脂フィルム中の前記無機フィラーの含有量が、1～70質量%である、

請求項1に記載の印刷用熱可塑性樹脂フィルム。

【請求項3】

前記無機フィラーの平均粒子径が、0.1～10μmである、

請求項1又は2に記載の印刷用熱可塑性樹脂フィルム。

【請求項 4】

前記印刷用熱可塑性樹脂フィルムの空孔率が、3～60%である、
請求項1～3のいずれか一項に記載の印刷用熱可塑性樹脂フィルム。

【請求項 5】

前記印刷用熱可塑性樹脂フィルムが多層構造を有し、少なくとも一方側の最外層が熱可塑性樹脂及び無機フィラーを含有する無機フィラー含有層であり、かつ前記最外層の表面が前記式(1)及び式(2)を満たす、

請求項1～4のいずれか一項に記載の印刷用熱可塑性樹脂フィルム。

【請求項 6】

熱可塑性樹脂及び無機フィラーを含有するフィルムの少なくとも一方の表面を酸化処理する工程と、

前記酸化処理された表面に対し洗浄処理(B)を施す工程と、を含み、
前記熱可塑性樹脂がポリオレフィン系樹脂又は官能基含有オレフィン系樹脂であり、
前記洗浄処理(B)が、pH5～11の水又は水溶液を用いて洗浄する処理を含み、

前記洗浄処理(B)を施した後の表面が下記式(1)及び式(2)を満たす、印刷用熱可塑性樹脂フィルムの製造方法。

$$(1) \quad 0.8 \leq S1/S0 \leq 1.0$$

$$(2) \quad 3.0 \leq S0$$

〔式中、S0は、洗浄処理(A)を施す前の酸素原子濃度(atm%)を表す。S1は、洗浄処理(A)を施した後の酸素原子濃度(atm%)を表す。酸素原子濃度は、XPS(X線電子分光法)で測定した酸素原子数と炭素原子数の合計に対する酸素原子数の割合(酸素原子数/(酸素原子数+炭素原子数))である。洗浄処理(A)とは、蒸留水による洗浄処理をいう。〕

【請求項 7】

前記酸化処理が、大気中での誘電体バリア放電処理である、
請求項6に記載の印刷用熱可塑性樹脂フィルムの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、熱可塑性樹脂フィルム及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、耐水性及び耐久性に優れた印刷用紙として、熱可塑性樹脂フィルムが用いられている。印刷に使用されるインクとの密着性は、熱可塑性樹脂フィルムの表面を酸化処理することによって向上することが知られている。例えば、印刷、又は塗布等の加工を容易にするため、高周波放電装置によってコロナ処理されたポリプロピレンパール光沢合成紙が提案されている(特許文献1参照。)。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【文献】特開2000-211008号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

インクと被記録材である熱可塑性樹脂フィルムとの密着性をより高める手法として、不活性ガスを使用する酸化処理が知られているが、設備面での負荷が高く、パージガスの漏洩等の可能性がある。また、無機フィラーを配合して起伏を形成したフィルム表面に酸化処理することで、酸化処理だけでなく投錨効果によってさらにインクの密着性を高める手法もある。このようにして得られたフィルムは、酸化処理直後のインク密着性は高いものの、長期間保存したときのインク密着性については改善の余地がある。

10

20

30

40

50

【 0 0 0 5 】

近年では少量で多種の印刷に対応するため、オンデマンド印刷が増加している。なかでもUVインキを使用した印刷、特に小ロットへの対応が容易なUVフレキソ印刷、UVインクジェット印刷等が増えている。これらの印刷方式で使用されるインクは低粘度で高極性であるため、被記録材に対するインクの密着性が経時によって低下する傾向がある。

【 0 0 0 6 】

本発明は、インクの熱可塑性樹脂フィルムに対する密着性の経時低下を抑えることを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 7 】

本発明者らが上記課題を解決すべく鋭意検討を行った結果、酸素原子濃度が一定値以上で、かつ蒸留水で洗浄処理した後も酸素原子濃度の変化が少ない表面を有する熱可塑性樹脂フィルムであれば、上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成した。

すなわち、本発明は以下のとおりである。

【 0 0 0 8 】

〔 1 〕 無機フィラーを含有する熱可塑性樹脂フィルムであって、

少なくとも一方の表面が下記式（ 1 ）及び式（ 2 ）を満たす、熱可塑性樹脂フィルム。

$$(1) \quad 0.8 \leq S1/S0 \leq 1.0$$

$$(2) \quad 3.0 \leq S0$$

〔式中、 $S0$ は、洗浄処理（A）を施す前の酸素原子濃度（atm%）を表す。 $S1$ は、洗浄処理（A）を施した後の酸素原子濃度（atm%）を表す。酸素原子濃度は、XPS（X線電子分光法）で測定した酸素原子数と炭素原子数の合計に対する酸素原子数の割合（酸素原子数 / （酸素原子数 + 炭素原子数））である。洗浄処理（A）とは、蒸留水による洗浄処理をいう。〕

【 0 0 0 9 】

〔 2 〕 前記熱可塑性樹脂フィルム中の前記無機フィラーの含有量が、1～70質量%である、

前記〔 1 〕に記載の熱可塑性樹脂フィルム。

【 0 0 1 0 】

〔 3 〕 前記無機フィラーの平均粒子径が、0.1～10 μm である、

前記〔 1 〕又は〔 2 〕に記載の熱可塑性樹脂フィルム。

【 0 0 1 1 】

〔 4 〕 前記熱可塑性樹脂フィルムの空孔率が、3～60%である、

前記〔 1 〕～〔 3 〕のいずれかに記載の熱可塑性樹脂フィルム。

【 0 0 1 2 】

〔 5 〕 前記熱可塑性樹脂フィルムが多層構造を有し、少なくとも一方側の最外層が熱可塑性樹脂及び無機フィラーを含有する無機フィラー含有層であり、かつ前記最外層の表面が前記式（ 1 ）及び式（ 2 ）を満たす、

前記〔 1 〕～〔 4 〕のいずれかに記載の熱可塑性樹脂フィルム。

【 0 0 1 3 】

〔 6 〕 熱可塑性樹脂及び無機フィラーを含有するフィルムの少なくとも一方の表面を酸化処理する工程と、

前記酸化処理された表面に対し洗浄処理（B）を施す工程と、を含み、

前記洗浄処理（B）を施した後の表面が下記式（ 1 ）及び式（ 2 ）を満たす、熱可塑性樹脂フィルムの製造方法。

$$(1) \quad 0.8 \leq S1/S0 \leq 1.0$$

$$(2) \quad 3.0 \leq S0$$

〔式中、 $S0$ は、洗浄処理（A）を施す前の酸素原子濃度（atm%）を表す。 $S1$ は、洗浄処理（A）を施した後の酸素原子濃度（atm%）を表す。酸素原子濃度は、XPS（X線電子分光法）で測定した酸素原子数と炭素原子数の合計に対する酸素原子数の割合

10

20

30

40

50

(酸素原子数 / (酸素原子数 + 炭素原子数)) である。洗浄処理 (A) とは、蒸留水による洗浄処理をいう。]

【0014】

〔7〕前記酸化処理が、大気中での誘電体バリア放電処理である、
前記〔6〕に記載の熱可塑性樹脂フィルムの製造方法。

【0015】

〔8〕前記洗浄処理 (B) が、pH 5 ~ 11 の水又は水溶液を用いて洗浄する処理を含む、
前記〔6〕又は〔7〕に記載の熱可塑性樹脂フィルムの製造方法。

【発明の効果】

【0016】

本発明によれば、インクの熱可塑性樹脂フィルムに対する密着性の経時低下を抑えることができる。

【図面の簡単な説明】

【0017】

【図1】本実施形態の熱可塑性樹脂フィルムの構成例を示す断面図である。

【図2】熱可塑性樹脂フィルムの製造工程の一例を示す概念図である。

【図3】インクの密着性を評価したときの実施例及び比較例の熱可塑性樹脂フィルムの印刷面を示す上面図である。

【発明を実施するための形態】

【0018】

以下、本発明の熱可塑性樹脂フィルム及びその製造方法について詳細に説明するが、以下に記載する構成要件の説明は、本発明の一実施態様としての一例 (代表例) であり、これらの内容に特定されるものではない。また、図面の寸法比率は、図示の比率に限定されない。

【0019】

なお、本明細書において、「(メタ)アクリル」の記載は、アクリルとメタクリルの両方を示す。

【0020】

(熱可塑性樹脂フィルム)

本発明の熱可塑性樹脂フィルムは、無機フィラーを含有し、少なくとも一方の表面が下記式 (1) 及び式 (2) を満たす。

$$(1) \quad 0.8 \leq S1 / S0 \leq 1.0$$

$$(2) \quad 3.0 \leq S0$$

〔式中、S0は、洗浄処理 (A) を施す前の酸素原子濃度 (atm%) を表す。S1は、洗浄処理 (A) を施した後の酸素原子濃度 (atm%) を表す。酸素原子濃度は、X線電子光分光法 (XPS: X-ray Photoelectron Spectroscopy) で測定した酸素原子数と炭素原子数の合計に対する酸素原子数の割合 (酸素原子数 / (酸素原子数 + 炭素原子数)) である。洗浄処理 (A) とは、蒸留水による洗浄処理をいう。]

【0021】

< XPS の測定方法 >

上記 XPS により測定する酸素原子濃度 S0 及び S1 は、O 1s 及び C 1s のそれぞれのピーク強度面積に各ピークの相対感度を乗算した値の比から求めることができる (例えば、筏 義人編、「高分子の表面の基礎と応用 (上)」、化学同人発行、1986年、第4章 参照)。

【0022】

無機フィラーを含有する熱可塑性樹脂フィルムの表面は、投錨効果によってインクとの密着性が高い。また、表面の酸素原子濃度が高く、インクの密着性が高い熱可塑性樹脂フィルムは、S0の値が高い、すなわち式 (2) を満たす。S0の値は、フィルム表面に結合した酸素含有官能基と、フィルム表面に存在する酸素原子含有異物の、双方に含まれる酸素原子量の合計を反映している。一方、式 (1) はフィルム表面に対して洗浄処理 (A)

10

20

30

40

50

）を施し、その洗浄処理（Ａ）の前後におけるフィルム表面の酸素濃度の変化を表す。式（１）中の $S1/S0$ の値が 0.8 以上 1.0 以下の場合、洗浄処理（Ａ）の前後でフィルム表面の酸素原子濃度が大きく変わらないことを意味する。すなわち式（２）における $S0$ の値は、大部分が酸素含有官能基に由来する酸素濃度であり、酸素原子含有異物が少ないことを表す。したがって、経時によるインクとの密着性の低下が少なく、印刷用紙として優れた熱可塑性樹脂フィルムである。

ここで、「洗浄処理（Ａ）」とは、熱可塑性樹脂フィルム表面に存在する酸素原子含有異物の量を測定するための操作である。洗浄処理（Ａ）に使用する「蒸留水」とは、摂氏 25 における導電率が $1.0\mu S/cm$ 以下であり、不純物がほとんど含まれていない水である。製造法としては、イオン交換水を蒸留器で蒸留する手法が挙げられ、純度を上げるため複数回蒸留を繰り返してもよい。蒸留水としては、市販品を使用することができ、大塚注射用蒸留水（商品名、大塚製薬工業社）、蒸留水（商品名、和光純薬工業社）等が挙げられる。

【００２３】

式（１）及び式（２）を満たす表面は、熱可塑性樹脂フィルムの製造工程において、フィルム表面を酸化処理した後、洗浄処理（Ｂ）を施すことによって形成できる。ここで、「洗浄処理（Ｂ）」とは、熱可塑性樹脂フィルムの製造工程における処理であり、上記「洗浄処理（Ａ）」とは異なる処理である。その詳細については後述する。本発明者らの検討によれば、酸化処理によってフィルム表面のインクとの密着性が高まり、表面に無機フィラーが存在するフィルムでは、その投錨効果により、インク密着性の改善効果がさらに高くなる。一方、酸化処理時の放電により樹脂の分子が切断され、フィルム表面に低分子量の酸性化合物が発生し、これはインクのフィルム表面への密着性を低下させる傾向がある。さらに、表面に無機フィラーを有するフィルムでは、大気放電下でのプラズマ中で存在する NO_2 及び NO_3 等の NO_x 系ガス成分とフィルム表面の無機フィラーとのイオン結合が形成され、無機フィラーを含有しないフィルムに比べて、表面上に発生する異物量が多く、そのため時間の経過によってインクの密着性の低下傾向が高いことが判明した。詳しいメカニズムは不明だが、本発明者らは、酸化処理によって副生された低分子量の酸性化合物や、 NO_x 系ガスと無機フィラーとの結合により生じる異物等の酸素原子含有異物が、インクとフィルム表面との間に介在し、インクの密着性を徐々に低下させると考え、酸化処理後、さらに洗浄処理（Ｂ）を施すことで副生物（異物）を除去すれば、インクとの密着性を長期間維持できることを見出した。なお、洗浄処理（Ａ）前後の酸素原子濃度の比率（ $S1/S0$ ）が小さいほど、前述した酸素原子含有異物の割合が多いと評価できる。

【００２４】

本発明の熱可塑性樹脂フィルムは、熱可塑性樹脂と無機フィラーとを含有する樹脂組成物のフィルム成形体であり、より具体的には、熱可塑性樹脂と無機フィラーを含有する無機フィラー含有層を少なくとも１層有する単層又は多層のフィルムである。

熱可塑性樹脂フィルムが単層構造の場合は、上記無機フィラー含有層のみからなり、この無機フィラー含有層の表面のうち、少なくとも一方の表面を酸化処理し、さらに洗浄処理（Ｂ）を施すことで、式（１）及び式（２）を満たす表面を形成することができる。

熱可塑性樹脂フィルムが多層構造の場合は、少なくとも一方の最外層が上記無機フィラー含有層であり、かつこの最外層の、他の層と対向していない表面（すなわち、熱可塑性樹脂フィルムの方の最表面）を酸化処理し、さらに洗浄処理（Ｂ）を施すことで、式（１）及び式（２）を満たす表面を形成することができる。

以下、まずは無機フィラー含有層を構成する成分等につき説明する。

【００２５】

<熱可塑性樹脂>

熱可塑性樹脂としては、例えばポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂、ポリブテン、又は４－メチル－１－ペンテン（共）重合体等のポリオレフィン系樹脂；

エチレン－酢酸ビニル共重合体、エチレン－（メタ）アクリル酸共重合体、エチレン－（

10

20

30

40

50

メタ) アクリル酸共重合体の金属塩(アイオノマー)、エチレン-(メタ)アクリル酸アルキルエステル共重合体(アルキル基の炭素数は1~8であることが好ましい)、マレイン酸変性ポリエチレン、又はマレイン酸変性ポリプロピレン等の官能基含有オレフィン系樹脂;

芳香族ポリエステル(ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等)、又は脂肪族ポリエステル(ポリブチレンサクシネート、ポリ乳酸等)等のポリエステル系樹脂;

ナイロン-6、ナイロン-6,6、ナイロン-6,10、又はナイロン-6,12等のポリアミド系樹脂;

シンジオタクティックポリスチレン、アタクティックポリスチレン、アクリロニトリル-スチレン(AS)共重合体、スチレン-ブタジエン(SBR)共重合体、又はアクリロニトリル-ブタジエン-スチレン(ABS)共重合体等のスチレン系樹脂;

ポリ塩化ビニル樹脂;

ポリカーボネート樹脂;

ポリフェニレンスルフィド等が挙げられる。

【0026】

ポリエチレン系樹脂としては、例えば低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、低結晶性又は非晶性のエチレン- α -オレフィン共重合体、又はエチレン-環状オレフィン共重合体等が挙げられる。

ポリプロピレン系樹脂としては、例えば結晶性ポリプロピレン、低結晶性ポリプロピレン、非晶性ポリプロピレン、プロピレン-エチレン共重合体(ランダム共重合体又はブロック共重合体)、プロピレン- α -オレフィン共重合体、又はプロピレン-エチレン- α -オレフィン共重合体等)等が挙げられる。

なお上記 α -オレフィンとしては、エチレン及びプロピレンと共重合可能であれば特に限定されず、例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘプテン、又は1-オクテン等を挙げることができる。

これら熱可塑性樹脂のなかでも、絶縁性と加工性に優れるポリオレフィン系樹脂又は官能基含有オレフィン系樹脂が好ましい。

【0027】

上記熱可塑性樹脂の中から1種を選択して単独で使用してもよいし、2種以上を選択して組み合わせて使用してもよい。

上述したポリオレフィン系樹脂のなかでも、ポリプロピレン系樹脂が、加工性、耐水性、耐薬品性、又はコスト等の観点から特に好ましい。ポリプロピレン系樹脂には、フィルム成形性の観点からプロピレン単独重合体よりも融点が高い樹脂を、熱可塑性樹脂全量に対して2~25質量%配合して使用することが好ましい。そのような融点が高い樹脂としてはポリエチレン系樹脂が挙げられ、なかでも高密度、中密度又は低密度のポリエチレンが好ましい。

【0028】

無機フィラー含有層中の熱可塑性樹脂の含有量は、他の成分の含有量を除いた量とすればよいが、成形性の観点から、50質量%以上であることが好ましく、51質量%以上であることがより好ましく、60質量%であることがさらに好ましい。

【0029】

<無機フィラー>

無機フィラーは、フィルム表面に起伏(突起構造)を形成して粗面化する。粗面化によりフィルムの表面積が増え、投錨効果を付与できる。また、無機フィラー含有基材を延伸することにより、フィルム中に空孔(ボイド)が形成され、空気層の存在により弾性緩和が発現し、フィルム表面の密着力が向上する。

【0030】

無機フィラーとしては、例えば重質炭酸カルシウム、軽質炭酸カルシウム、焼成クレイ、シリカ、けいそう土、白土、タルク、酸化チタン、硫酸バリウム、酸化ケイ素、酸化マ

10

20

30

40

50

グネシウム、アルミナ、ゼオライト、マイカ、セリサイト、ベントナイト、セピオライト、バーミキュライト、ドロマイト、ワラストナイト、ガラスファイバー、又はこれらを脂肪酸、高分子界面活性剤、あるいは帯電防止剤等で表面処理した無機粒子等が挙げられる。なかでも、空孔の成形性及びコストの観点からは、重質炭酸カルシウム、軽質炭酸カルシウム、焼成クレイ又はタルクが好ましく、重質炭酸カルシウムがより好ましい。これらのうち1種を単独で、又は2種以上を組み合わせ使用してもよい。

【0031】

なお、無機フィラーに有機フィラーを併用してもよい。有機フィラーを添加する場合は、無機フィラー含有層の主成分である熱可塑性樹脂とは非相溶であり、融点又はガラス転移温度が熱可塑性樹脂よりも高く、熱可塑性樹脂の熔融混練条件下で微分散する有機粒子が好ましい。例えば、熱可塑性樹脂がポリオレフィン系樹脂である場合には、有機フィラーとしては、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ナイロン-6、ナイロン-6,6、環状ポリオレフィン、ポリスチレン、又はポリメタクリレート等の重合体であって、ポリオレフィン系樹脂の融点よりも高い融点（例えば170～300）又はガラス転移温度（例えば170～280）を有し、かつ非相溶の材料を使用することができる。これらのうち、1種を単独で、又は2種以上を組み合わせ使用してもよい。

10

【0032】

無機フィラー及び有機フィラーの平均粒子径は、投錨効果及び空孔の形成の容易性の観点から、0.1 μm 以上が好ましく、0.3 μm 以上がより好ましく、0.5 μm 以上がさらに好ましい。一方、無機フィラー及び有機フィラーの平均粒子径は、熱可塑性樹脂フィルムの耐久性向上の観点から、10 μm 以下が好ましく、5 μm 以下がより好ましく、3 μm 以下がさらに好ましい。上記平均粒子径が、0.1 μm 以上であれば、凝集不良を抑えやすく、10 μm 以下であれば、過度な凹凸による印刷適性の低下や耐久性の低下を抑えやすい。

20

【0033】

異なる種類のフィラーを併用する場合の平均粒子径は、個別に上記範囲内の粒径を有する各種フィラーを組み合わせてもよく、各種フィラーを混合した状態でレーザー回折による粒度分布計により測定した平均粒子径が上記範囲内の各種フィラーを組み合わせてもよい。

30

【0034】

上記平均粒子径は、レーザー回折による粒度分布計で測定したメディアン径 D_{50} として求めることができる。

【0035】

無機フィラー含有層中の無機フィラーの含有量は、投錨効果及び空孔の成形性の観点からは、1質量%以上が好ましく、5質量%以上がより好ましい。また、熱可塑性樹脂フィルムの機械的強度の観点からは、同含有量が70質量%以下であることが好ましく、60質量%以下がより好ましい。したがって、同含有量は、1～70質量%であることが好ましく、5～60質量%であることがより好ましい。なお本発明の効果を損なわない範囲で、上記無機フィラーの一部を有機フィラーに置き換えてもよい。

40

【0036】

<<空孔率>>

無機フィラー含有層が内部に空孔を有する場合、層中の空孔の割合を表す空孔率は、空孔形成による弾性緩和を得る観点から、1%以上であることが好ましく、3%以上であることがより好ましく、5%以上であることがさらに好ましい。機械的強度を維持する観点からは、空孔率は、70%以下であることが好ましく、60%以下であることがより好ましく、50%以下であることがさらに好ましい。

【0037】

空孔率の測定方法は、電子顕微鏡で観察したフィルムの断面の一定領域において、空孔が占める面積の比率より求めることができる。具体的には、フィルムの任意の一部を切り

50

取り、エポキシ樹脂で包埋して固化させた後、ミクロトームを用いてフィルムの面方向に垂直に切断し、その切断面が観察面となるように観察試料台に貼り付ける。観察面に金又は金 - パラジウム等を蒸着し、電子顕微鏡にて観察しやすい任意の倍率（例えば、500～3000倍の拡大倍率）において空孔を観察し、観察した領域を画像データとして取り込む。得られた画像データに対して画像解析装置にて画像処理を行い、空孔部分の面積率を求めて、空孔率を得ることができる。この場合、任意の10箇所以上の観察における測定値を平均して、空孔率とすることができる。

【0038】

<添加剤>

無機フィラー含有層は、必要に応じて、熱安定剤（酸化防止剤）、光安定剤、分散剤、又は滑剤等の添加剤を含有することができる。熱可塑性樹脂フィルム中の熱安定剤の含有量は、通常0.001～1質量％である。熱安定剤としては、例えば立体障害フェノール系、リン系、又はアミン系等の安定剤等が挙げられる。無機フィラー含有層中の光安定剤の含有量は、通常0.001～1質量％である。光安定剤としては、例えば立体障害アミン系、ベンゾトリアゾール系、又はベンゾフェノン系の光安定剤等が挙げられる。分散剤又は滑剤は、例えば無機フィラー又は有機フィラーを分散させる目的で使用することができる。無機フィラー含有層中の分散剤又は滑剤の含有量は、通常0.01～4質量％の範囲内である。分散剤又は滑剤としては、例えばシランカップリング剤、オレイン酸やステアリン酸等の高級脂肪酸、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、又はそれらの塩等が挙げられる。

【0039】

（多層構造の熱可塑性樹脂フィルム）

上述したように、本発明の熱可塑性樹脂フィルムは、上記熱可塑性樹脂及び無機フィラーを含有する無機フィラー含有層のみの単層構造のフィルムであってもよいし、当該無機フィラー含有層を少なくとも一方の最外層として有する多層構造のフィルムであってもよい。多層構造の場合、各層により熱可塑性樹脂フィルムに特定の機能を付与することができる。なかでも、耐久性又は機能性の観点から、コア層とスキン層を有する熱可塑性樹脂フィルムが好ましく、コア層の両面にスキン層が設けられた3層構造の熱可塑性樹脂フィルムが好ましい。このスキン層／コア層／スキン層の3層構造の場合、少なくとも一方のスキン層が無機フィラー含有層である。無機フィラー含有層の両表面のうち、他の層と対向していない面（すなわち熱可塑性樹脂フィルムの最表面）が式（1）及び式（2）を満たす。

【0040】

図1は、本発明の一実施形態として、3層構造の熱可塑性樹脂フィルム1の構成例を示す。

図1に示すように、熱可塑性樹脂フィルム1は、コア層2と、コア層2の両面にスキン層3及び4とを有する。スキン層3は無機フィラーを含有し、かつスキン層3の表面3aは式（1）及び式（2）を満たす。

【0041】

<コア層>

コア層は、熱可塑性樹脂を含有する樹脂フィルムであることが好ましく、機械的強度を付与する支持体として機能する。

コア層の熱可塑性樹脂としては、上述した熱可塑性樹脂を同様に用いることができる。また、コア層は、上述した無機フィラーを含んでいても含まなくてもよいが、不透明度の調整等の観点からは、無機フィラーを含むことが好ましい。

【0042】

<スキン層>

スキン層は、コア層の少なくとも一方の表面に設けられ、保護層として機能する。

スキン層として、上述のように熱可塑性樹脂及び無機フィラーを含有し、表面が式（1）及び式（2）を満たす無機フィラー含有層を用いることにより、このスキン層の表面に

10

20

30

40

50

印刷されたインクとの密着性が経時によって低下することを抑えることができる。

【 0 0 4 3 】

スキン層の熱可塑性樹脂としては、先に無機フィラー含有層に含まれる熱可塑性樹脂として挙げた各種樹脂及び無機フィラーを用いることができ、好ましい樹脂も先に述べたとおりである。コア層の両面にスキン層が設けられる場合、各スキン層中の熱可塑性樹脂及び無機フィラーの種類及び含有量は同じでも異なってもよい。

【 0 0 4 4 】

コア層又はスキン層は、無延伸フィルムであってもよいし、延伸フィルムであってもよい。コア層とスキン層の積層体は、無延伸フィルムの層と延伸フィルムの層の組み合わせであってもよいし、各層で延伸軸数が同じ又は異なる延伸フィルム同士の組み合わせであ

10

【 0 0 4 5 】

< 厚み >

コア層の厚みは、印刷時にシワの発生を抑える観点からは、 $20\text{ }\mu\text{m}$ 以上が好ましく、 $40\text{ }\mu\text{m}$ 以上がより好ましい。また、フィルムの剛度（コシ）が上がることによる、曲面追従性の低下を抑える観点からは、同厚みは、 $300\text{ }\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $200\text{ }\mu\text{m}$ 以下がより好ましい。したがって、同厚みは、 $20\sim 300\text{ }\mu\text{m}$ が好ましく、 $40\sim 200\text{ }\mu\text{m}$ がより好ましい。

【 0 0 4 6 】

20

スキン層の厚みは、保護性能を高める観点からは、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上が好ましく、 $2\text{ }\mu\text{m}$ 以上がより好ましい。またコア層とスキン層の積層体の厚みは、熱可塑性樹脂フィルム全体の重量を軽くし、取扱い性を良好にする観点から $500\text{ }\mu\text{m}$ 以下が好ましいため、その範囲に調整するためには、スキン層の厚みは $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $30\text{ }\mu\text{m}$ 以下がさらに好ましい。

【 0 0 4 7 】

なお、単層構造の熱可塑性樹脂フィルムの厚みは、コア層と同様の範囲とすることができる。

【 0 0 4 8 】

< 表面弾性率 >

30

熱可塑性樹脂フィルム表面の弾性率とインク密着性には大きな相関性が存在し、弾性率が小さいほどインクの追従性が向上するため、インクと熱可塑性樹脂フィルムとの高い分子間相互作用及び高密着性が発現する。よって、式（ 1 ）及び式（ 2 ）を満たす表面の表面弾性率が、 2500 MPa 以下であることが好ましく、 2000 MPa 以下であることがより好ましく、 1500 MPa 以下であることがさらに好ましい。表面強度の観点からは、同表面弾性率が、 10 MPa 以上であることが好ましく、 100 MPa 以上であることがより好ましく、 200 MPa 以上であることがさらに好ましい。なお表面弾性率は、最大荷重 $100\text{ }\mu\text{N}$ で、具体的には実施例に記載の方法にて測定される。

【 0 0 4 9 】

< 印刷 >

40

本発明の熱可塑性樹脂フィルムの表面には、印刷によりインクからなる印刷層が形成され得る。印刷層が形成される表面が、無機フィラー含有による投錨効果を有し、上記式（ 1 ）及び式（ 2 ）を満たすと、経時によるインクとの密着性の低下を抑えて、印刷の剥がれ等を減らすことができる。

【 0 0 5 0 】

印刷方法としては特に限定されず、グラビア印刷、オフセット印刷、フレキソ印刷、シール印刷、スクリーン印刷、乾式電子写真方式、湿式電子写真方式、又はUV硬化型インクジェット方式等の公知の印刷方法を使用することができる。また、印刷方法に合わせて、油性インク、酸化重合硬化型インク、紫外線硬化型インク、水性インク、又は液体トナー（エレクトロインクともいう）等のインクを使用することができる。本発明によれば、

50

UV硬化型インクのように低粘度で高極性のインクが使用された場合でも、長期保存時のインクの密着性の低下を効果的に抑えることができる。

【0051】

(熱可塑性樹脂フィルムの製造方法)

本発明の熱可塑性樹脂フィルムが単層の場合、上述した熱可塑性樹脂及び無機フィラーを含有する樹脂組成物からフィルムを成形し、その少なくとも一方の表面を酸化処理した後、洗浄処理(B)を施すことで製造することができる。洗浄処理(B)の後、乾燥処理が行われてもよい。

フィルム成形には、公知の種々の成形方法を使用できる。例えば、単層構造の熱可塑性樹脂フィルムは、上記原料を含む樹脂組成物を溶融混練し、単一のダイスから押し出して、必要に応じて延伸すればよい。

10

【0052】

本発明の熱可塑性樹脂フィルムが多層構造の場合、上述した熱可塑性樹脂及び無機フィラーを含有する樹脂組成物からなるスキン層と、他の樹脂組成物からなるコア層との積層フィルムを形成し、少なくとも一方のスキン層の表面である最表層を、酸化処理した後、洗浄処理(B)を施すことで製造することができる。洗浄処理(B)の後、乾燥処理が行われてもよい。コア層及びスキン層を有する多層構造の熱可塑性樹脂フィルムは、フィードブロック又はマルチマニホールドを使用した多層ダイスを用いる共押出方式、複数のダイスを使用する押出ラミネーション方式等により、複数層の積層フィルムを製造することができる。

20

【0053】

フィルムを延伸する場合の延伸方法としては、例えばロール群の周速差を利用した縦延伸法、テンターオープンを利用した横延伸法、これらを組み合わせた逐次二軸延伸法、圧延法、テンターオープンとパンタグラフの組み合わせによる同時二軸延伸法、又はテンターオープンとリニアモーターの組み合わせによる同時二軸延伸法等が挙げられる。スクリーヌ型押出機に接続された円形ダイスを使用して溶融樹脂をチューブ状に押し出し成形した後、これに空気を吹き込む同時二軸延伸(インフレーション成形)法等も使用できる。

【0054】

熱可塑性樹脂フィルムが多層構造であり、複数層を延伸する場合は、各層を積層する前に個別に延伸しておいて積層してもよいし、積層した後にまとめて延伸してもよい。また、延伸した層を積層後に再び延伸してもよい。

30

【0055】

延伸を実施するときの延伸温度は、使用する熱可塑性樹脂が非結晶性樹脂の場合は、当該熱可塑性樹脂のガラス転移点温度以上の範囲であることが好ましい。また、熱可塑性樹脂が結晶性樹脂の場合の延伸温度は、当該熱可塑性樹脂の非結晶部分のガラス転移点以上であって、かつ当該熱可塑性樹脂の結晶部分の融点以下の範囲内であることが好ましく、具体的には熱可塑性樹脂の融点よりも2～60 低い温度が好ましい。

【0056】

熱可塑性樹脂フィルムの延伸速度は、特に限定されるものではないが、安定した延伸成形の観点から、20～350 m/分の範囲内であることが好ましい。

40

また、熱可塑性樹脂フィルムを延伸する場合の延伸倍率についても、使用する熱可塑性樹脂の特性等を考慮して適宜決定することができる。例えば、プロピレンの単独重合体又はその共重合体を含む熱可塑性樹脂フィルムを一軸延伸する場合、その延伸倍率は、通常は約1.2倍以上、好ましくは2倍以上であり、通常は12倍以下、好ましくは10倍以下である。二軸延伸する場合の延伸倍率は、面積延伸倍率で通常は1.5倍以上、好ましくは10倍以上である一方、通常は60倍以下、好ましくは50倍以下である。

【0057】

また、ポリエステル系樹脂を含む熱可塑性樹脂フィルムを一軸延伸する場合、その延伸倍率は、通常は1.2倍以上、好ましくは2倍以上であり、通常は10倍以下、好ましくは5倍以下である。二軸延伸する場合の延伸倍率は、面積延伸倍率で通常は1.5倍以上

50

、好ましくは４倍以上である一方、通常は２０倍以下、好ましくは１２倍以下である。

上記延伸倍率の範囲内であれば、目的の空孔率が得られて不透明性が向上しやすい。また、熱可塑性樹脂フィルム of 破断が起きにくく、安定した延伸成形ができる傾向がある。

【００５８】

< 酸化処理 >

酸化処理は、熱可塑性樹脂フィルム of 一方の表面又は両面に行うことができる。上記無機フィラー含有層をスキン層としてコア層に積層する場合は、酸化処理はスキン層 of 表面に行う。本発明において、酸化処理は大気中、つまり大気圧下の空気中で行われる。

【００５９】

酸化処理としては、被処理物 of 表面を酸化することができるのであれば特に限定されず、公知 of 酸化処理を用いることができる。具体的な酸化処理としては、例えば誘電体バリア放電処理、フレーム処理、又はオゾン処理等が挙げられる。なかでも高い処理効果が得られ、基材 of 損傷が少ない誘電体バリア放電が、フィルム of 処理方法としては好ましい。

【００６０】

誘電体バリア放電とは、一定の間隔をもった一対 of 平行平板電極 of 少なくとも一方を絶縁体（誘電体）で覆い、それら of 電極間に高圧高流電圧を印加した際に生ずる放電のことである。

この放電によって、通常絶縁状態 of 空間に存在する気体が電離される現象が起こる。この電離された気体を物質に作用させると、その表面がエネルギーを受け、表面エネルギーが高くなり、活性化された状態になる。例えば、プラスチック等に作用させると、表面に極性基が生成され、濡れ性や密着性が向上する。なお、誘電体バリア放電はときに、「大気圧プラズマ」、「コロナ放電」等と表現される場合がある。

【００６１】

電圧印加手段は、通常、所定 of 周波数 f of 交流電圧を発生させる高周波発信機と、高周波発信機から出力された交流電圧 of 大きさを所定 of 電圧まで昇圧する高圧トランスとを用いて構成されている。高周波発信機としては、例えば春日電機株式会社製 of 高周波電源（ＣＴ－０２１２）を使用することができる。高圧トランスとしては、例えば春日電機株式会社製 of トランス（ＣＴ－Ｔ０２Ｗ）を使用することができる。

【００６２】

高周波発信機から出力する交流電圧 of 周波数 f は、１０～２００ｋＨｚ of 範囲であることが好ましい。１０Ｈｚ以上 of 交流 of 周波数領域では、均一な放電が発生しやすく（局所的な放電集中が生じにくい）ため、好ましい。一方、２００ｋＨｚ以下 of 周波数領域であれば、放電によって発生したイオンがそのまま滞留することによって生じた残留イオンによる低抵抗な放電チャネルが形成されにくい。放電が局部的に集中して均一な処理ができず、大電流が流れて高熱が発生することを回避しやすく、安全上好ましい。なお、この場合、高周波発信機より出力する交流電圧 of 波形については、周波数が上記１０～２００ｋＨｚ of 範囲であれば、特に制限は無く、正弦波であっても方形波（パルス状波形を含む）であってもよい。

【００６３】

例えば、誘電体バリア放電処理を実施する場合 of 放電量は、好ましくは 600 J/m^2 （ $10 \text{ W} \cdot \text{分/m}^2$ ）以上であり、より好ましくは $1,200 \text{ J/m}^2$ （ $20 \text{ W} \cdot \text{分/m}^2$ ）以上である。また、同放電量は、好ましくは $12,000 \text{ J/m}^2$ （ $200 \text{ W} \cdot \text{分/m}^2$ ）以下であり、より好ましくは $10,800 \text{ J/m}^2$ （ $180 \text{ W} \cdot \text{分/m}^2$ ）以下である。

なおフレーム処理を実施する場合 of 放電量は、好ましくは $8,000 \text{ J/m}^2$ 以上であり、より好ましくは $20,000 \text{ J/m}^2$ 以上である。また、同放電量は、好ましくは $200,000 \text{ J/m}^2$ 以下であり、より好ましくは $100,000 \text{ J/m}^2$ 以下である。

【００６４】

< 洗浄処理（Ｂ） >

酸化処理された表面に対し、洗浄処理（Ｂ）が施される。洗浄処理（Ｂ）に使用される洗浄溶媒は、洗浄によって除去したい低分子量 of 酸性化合物 of 溶解性 of 観点から、水又は

10

20

30

40

50

水溶液が好ましく、例えば水又は水溶液中に浸漬する等の洗浄処理が行われる。特に pH 5 ~ 11 の水又は水溶液により洗浄することが好ましい。中性、弱塩基性又は弱酸性の溶媒にて洗浄することにより、洗浄後の多孔性樹脂フィルム表面に酸や塩基が残留せず、好ましい。また、pH 調整のために水溶液を酸性にする場合は炭酸又は過酸化水素を使用することが、塩基性にする場合はアンモニアを使用することが、残留物が生成し難い観点から好ましい。例えば、水溶液の pH 調整に強酸である塩酸、硝酸、又は硫酸等を使用すると、これらが無機フィラーと反応して熱可塑性樹脂フィルム表面に無機塩を生じさせる可能性がある。またこれらの酸自体がフィルム表面に残留することにより熱可塑性樹脂を劣化させる可能性がある。

【0065】

10

水又は水溶液を熱可塑性樹脂フィルムの表面と接触させる方法としては、上述のように液中に浸漬させる方法の他、両面又は少なくとも酸化処理された面にスプレーやシャワーで吹き付ける、液を吸収したスポンジ様のロール上を通す等の種々の手段を適用することができる。これらの方法の中で、特に、液中に浸漬させる方法が、水又は水溶液によってフィルム表面を均一に濡れた状態に保持でき、好ましい。

【0066】

<乾燥処理>

洗浄処理(B)後、乾燥処理を行ってもよい。乾燥処理の方法としては特に限定されず、熱風乾燥、赤外線乾燥等の公知の乾燥方法を使用することができる。

【0067】

20

図2は、熱可塑性樹脂フィルム1の製造工程の一例を示す。なお、この製造工程は一例であり、フィルムの層構成、延伸軸数等によって工程が異なる。

【0068】

図2に示す例によれば、3つの押出機51~53により3層構造の熱可塑性樹脂フィルム1を製造できる。例えば、各層の樹脂組成物が3つの押出機51~53によってそれぞれ熔融混練されて押し出され、中間ランナー54においてスキン層、コア層、スキン層の順に積層されてTダイ55から共押出しされる。

【0069】

共押出しされたスキン層/コア層/スキン層の積層フィルムは、冷却ロール56により冷却され、延伸装置57により縦方向(MD: Machine Direction)に延伸された後、さらに延伸装置58により横方向(TD: Transverse Direction)に延伸される。延伸されたフィルムは、酸化処理装置59においてその表面が酸化処理された後、洗浄処理装置60において水槽中に通されて、酸化処理された表面の洗浄処理(B)が行われる。次いで、乾燥装置61において乾燥処理されたフィルムは、巻取ロール62により巻き取られる。

30

【実施例】

【0070】

以下、実施例をあげて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り以下の実施例に限定されるものではない。なお、実施例中の「部」、「%」等の記載は、断りのない限り、質量基準の記載を意味する。

40

【0071】

(樹脂組成物a)

プロピレン単独重合体(日本ポリプロ株式会社製、商品名:ノバテックPP FY-4、MFR(230、2.16kg荷重):5g/10分、融点:165)80質量部、重質炭酸カルシウム(備北粉化工業株式会社製、商品名:ソフトン1800、平均粒子径1.2μm(測定方法:空気透過法))20質量部よりなる樹脂組成物aを調製した。

【0072】

(樹脂組成物b)

プロピレン単独重合体(日本ポリプロ株式会社製、商品名:ノバテックPP FY-4、MFR(230、2.16kg荷重):5g/10分、融点:165)55質量部

50

、重質炭酸カルシウム（備北粉化工業株式会社製、商品名：ソフトン 1800、平均粒径 $1.2\mu\text{m}$ （測定方法：空気透過法））45質量部よりなる樹脂組成物 b を調製した。

【0073】

（樹脂組成物 c）

プロピレン単独重合体（日本ポリプロ株式会社製、商品名：ノバテック PP FY-4、MFR（230、2.16kg 荷重）：5g/10分、融点：165）100質量部よりなる樹脂組成物 c を調製した。

【0074】

表 1 は、樹脂組成物 a ~ c の組成を示す。

【表 1】

材料名		樹脂組成物[質量部]		
		a	b	c
熱可塑性樹脂	プロピレン単独重合体 (商品名:ノバテックPP FY4、日本ポリプロ社製、 MFR(230°C,2.16kg荷重):5g/10分、融点:165°C)	80	55	100
無機フィラー	重質炭酸カルシウム粉末 (商品名:ソフトン1800、備北粉化工業社製、 平均粒子径:1.2 μm)	20	45	0

10

【0075】

（製造例 1）

上記樹脂組成物 a を 230 に設定した押出機により熔融混練した後、250 に設定した押出ダイに供給してシート状に押し出し、冷却装置により 60 まで冷却して無延伸シートを得た。この無延伸シートを 135 に加熱し、ロール群の周速差を利用して縦方向に 5 倍延伸した。次いで、樹脂組成物 b を 250 に設定した 2 台の押出機にて熔融混練した後、シート状に押し出して上記 5 倍延伸シートの両面にそれぞれ積層し、3 層構造の積層シートを得た。

【0076】

得られた積層シートを 60 まで冷却し、テンターオープンを用いて再び約 150 に加熱して横方向に 8.5 倍延伸した後、さらに 160 まで加熱して熱処理を行った。熱処理後、60 まで冷却し、耳部をスリットし、3 層構造（各層の樹脂組成物：b/a/b、各層の厚み：10 μm /50 μm /10 μm 、各層の延伸軸数：一軸/二軸/一軸）の熱可塑性樹脂フィルムを得た。

20

30

【0077】

（製造例 2）

製造例 1 において、樹脂組成物 a 及び b をそれぞれ樹脂組成物 c に変更した以外は、製造例 1 と同様にして 3 層構造（各層の樹脂組成物：c/c/c、各層の厚み：10 μm /50 μm /10 μm 、各層の延伸軸数：一軸/二軸/一軸）の熱可塑性樹脂フィルムを得た。

【0078】

表 2 は、製造例 1 及び 2 の熱可塑性樹脂フィルムの組成を示す。

【表 2】

熱可塑性樹脂フィルム	樹脂組成物			厚み(各層厚み) [μm]	延伸軸数
	スキン層	コア層	スキン層		
製造例1	b	a	b	70 (10/50/10)	一軸/二軸/一軸
製造例2	c	c	c	70 (10/50/10)	一軸/二軸/一軸

40

【0079】

50

(実施例 1)

製造例 1 の熱可塑性樹脂フィルムの一方の表面に、誘電体バリア放電処理による酸化処理を下記条件で施した。

< 酸化処理条件 >

方式：誘電体バリア放電処理

環境：大気圧空气中

出力：100 (W ・ m i n / m²)

【 0 0 8 0 】

酸化処理後、熱可塑性樹脂フィルムを水を満たした水槽中を通過させることによって、洗浄処理 (B) を実施した。次いで、スクイズロールで水を搾り取り、70 の熱風で乾燥処理し、表面に付着した水分を除去することで、実施例 1 の熱可塑性樹脂フィルムを得た。

10

【 0 0 8 1 】

(比較例 1)

実施例 1 において、洗浄処理 (B) 及び乾燥処理を行わなかったこと以外は、実施例 1 と同様にして比較例 1 の熱可塑性樹脂フィルムを得た。

【 0 0 8 2 】

(比較例 2)

実施例 1 において、製造例 2 の熱可塑性樹脂フィルムを使用した以外は、実施例 1 と同様にして比較例 2 の熱可塑性樹脂フィルムを得た。

20

【 0 0 8 3 】

(比較例 3)

実施例 1 において、製造例 2 の熱可塑性樹脂フィルムを使用し、洗浄処理 (B) 及び乾燥処理を行わなかったこと以外は、実施例 1 と同様にして比較例 3 の熱可塑性樹脂フィルムを得た。

【 0 0 8 4 】

各実施例及び比較例の熱可塑性樹脂フィルムについて、下記評価を行った。

【 0 0 8 5 】

(空孔率)

スキン層の空孔率 (%) を、次のようにして測定した。

30

熱可塑性フィルムの任意の一部を切り取り、エポキシ樹脂で包埋して固化させた後、ミクロトームを用いてフィルムの面方向に垂直に切断し、その切断面が観察面となるように観察試料台に貼り付けた。観察面に金又は金 - パラジウム等を蒸着し、電子顕微鏡にて観察しやすい任意の倍率 (例えば、500 ~ 3000 倍の拡大倍率) においてスキン層の空孔を観察し、観察した領域を画像データとして取り込んだ。得られた画像データに対して画像解析装置にて画像処理を行い、任意の10箇所以上の観察における空孔部分の面積率 (%) を求め、その平均値を空孔率 (%) として得た。

【 0 0 8 6 】

(表面弾性率)

ナノインデントによりスキン層の押し込み弾性率を測定し、表面弾性率とした。

40

測定には (株) エリオニクス製のナノインデント「ENT - 2100」を用いた。熱可塑性樹脂フィルムの測定面とは反対側に、瞬間接着剤 (東亜合成株式会社製、アロンアルファ (登録商標) 、プロ用耐衝撃) を1滴塗布し、瞬間接着剤を介して熱可塑性樹脂フィルムを専用のサンプル固定台に固定して、熱可塑性樹脂フィルムの酸化処理を施した表面を測定面として測定を行った。測定には稜間角115°の三角錐ダイヤモンド圧子 (B e r k o v i c h 圧子) を用いた。測定データを「ENT - 2100」の専用解析ソフト (v e r s i o n 6 . 1 8) により処理し、押し込み弾性率 E a _{IT} (M P a) を測定した。

< 測定条件 >

測定モード：負荷 - 除荷試験

50

最大荷重：100 μ N

最大荷重に達した時の保持時間：1秒

荷重速度、除荷速度：10 μ N / sec

【0087】

(原子濃度)

XPSにより、熱可塑性樹脂フィルムの酸化処理した表面の酸素原子濃度O (S0) at m % (酸素原子数 / (酸素原子数 + 炭素原子数)) 及び炭素原子濃度C at m % (炭素原子数 / (酸素原子数 + 炭素原子数)) を測定した。

その後、蒸留水を満たした容器に熱可塑性樹脂フィルムを30秒間浸漬することにより、当該測定表面に洗浄処理(A)を施した。70の熱風にて乾燥した後、洗浄処理(A)後の表面の酸素原子濃度O (S1) at m % 及び炭素原子濃度C at m % をXPSで測定した。

10

【0088】

< XPSの測定条件 >

XPSによる酸素原子濃度S0及びS1の測定は、以下の装置、測定条件で行った。O1s及びC1sのそれぞれのピーク強度面積に各ピークの相対感度をかけた値の比から求めた。

- ・装置：Thermo Fisher社製 K - Alpha
- ・励起X線：Monochromatic Al K α 1、2線
- ・X線出力：200W
- ・X線径：400 μ m
- ・光電子脱出角度(試料表面に対する検出器の傾き)：90°

20

【0089】

(インクとの密着性)

< 製造直後の評価 >

製造直後の各実施例及び比較例の熱可塑性樹脂フィルムの酸化処理した表面に対して印刷し、印刷されたインクの密着性を評価した。

【0090】

< < 印刷方法 > >

フレキソ印刷機(エムティーテック社製、機器名：FC11B)とUVフレキソ用インク((株)T&K TOKA製、製品名：フレキソ500)を用いて、実施例及び比較例で得た熱可塑性樹脂フィルムの酸化処理面側にインキ盛り量2.0 g / m²にてベタ印刷を実施した。次いで、UV照射機を用いて、照射強度が100 mJ / cm²になるようにUV照射を実施し、インキ転移及びインキ密着評価用サンプルを得た。

30

【0091】

< < 密着性評価 > >

印刷画像の上に18mmのセロハンテープ(株式会社ニチバン製、製品名：CT-18)を貼り、指で密着させた後に、180度の剥離角度で低速剥離(剥離速度：5 m / min)及び高速剥離(剥離速度：50 m / min)を行い、以下の基準で評価した。

○：インキ剥がれなし

×：インキが剥離し、フィルム表面が露出する

40

【0092】

< 製造から1年経過後の評価 >

各実施例及び比較例の熱可塑性樹脂フィルムを製造から1年間、常温室内で保管した。この1年経過後の熱可塑性樹脂フィルムにつき、上記< < 印刷方法 > > によって印刷を行い、上記< < 密着性評価 > > によってインクの密着性の評価を行った。

【0093】

表3に、評価結果を示す。また実施例及び比較例で使用した、密着性評価試験後のサンプルを図3に示す。各サンプルにおいて、向かって左側半分が低速剥離、右側半分が高速剥離後の状態である。

50

【表 3】

			実施例1	比較例1	比較例2	比較例3
熱可塑性樹脂フィルム	製造例No.		製造例1	製造例1	製造例2	製造例2
	スキン層	フィラー含有量 [質量%]	45	0	0	0
		空孔率[%]	30	0	0	0
		表面弾性率 [MPa]	300	300	3000	3000
酸化処理	方式		誘電体バリア放電	誘電体バリア放電	誘電体バリア放電	誘電体バリア放電
	環境		大気圧空気	大気圧空気	大気圧空気	大気圧空気
	出力 [W・min/m ²]		100	100	100	100
	後処理		洗浄及び乾燥	—	洗浄及び乾燥	—
酸素濃度	蒸留水 洗浄前	O(S0) [atm%]	3.6	6.4	3.3	5.6
		C [atm%]	96.4	93.6	96.7	94.4
	蒸留水 洗浄後	O(S1) [atm%]	3.4	3.5	3.2	3.3
		C [atm%]	96.6	96.5	96.8	96.7
	S1/S0		0.94	0.55	0.97	0.59
インクとの密着性	直後	低速剥離	○	○	○	○
		高速剥離	○	○	×	×
	1年 経過後	低速剥離	○	○	×	×
		高速剥離	○	×	×	×

10

【0094】

20

表3に示すように、同じ製造例1の熱可塑性樹脂フィルムであっても、洗浄処理(A)後の酸素原子濃度の変化率 $S1/S0$ は、実施例1では0.8以上1.0以下の範囲内にあり小さいのに対し、比較例1ではこの範囲を超えて大きく変化している。すなわち、フィルム表面の酸素原子含有異物の量が多い。そのため、1年経過後のインクの密着性は比較例1の方が低く、高速剥離試験によりインクが剥がれてしまった。なお、実施例1の酸化処理した表面の洗浄処理(A)前の酸素原子濃度 $S0$ は比較例1よりも低い、2.0以上であり、比較例1と同様に製造直後のインクの密着性は十分に高い。

【0095】

製造例2の熱可塑性樹脂フィルムを使用した比較例2及び3は、スキン層の表面が無機フィラーを含有しておらず、製造直後の低速剥離試験における密着性は示すものの、経時密着性は著しく劣ることが分かる。

30

【0096】

また、図3に示すように、実施例1の熱可塑性樹脂フィルムによれば、比較例1～3に比べて経時によるインクの剥がれが非常に少ないことが分かる。

【0097】

本出願は、2019年7月31日に出願された日本特許出願である特願2019-141778号に基づく優先権を主張し、当該日本特許出願のすべての記載内容を援用する。

【符号の説明】

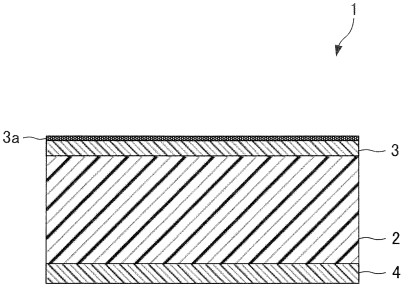
【0098】

1・・・熱可塑性樹脂フィルム、2・・・コア層、3, 4・・・スキン層、3a・・・表面

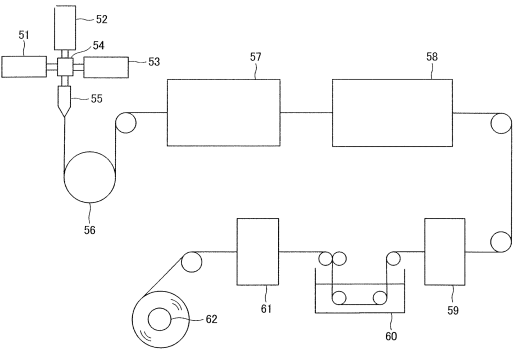
40

【図面】

【図 1】



【図 2】



10

【図 3】

実施例1		比較例1		比較例2		比較例3	
低速剥離	高速剥離	低速剥離	高速剥離	低速剥離	高速剥離	低速剥離	高速剥離
直後							
1年経過後							

20

30

40

50

フロントページの続き

- 茨城県神栖市東和田 2 3 番地 株式会社ユボ・コーポレーション 鹿島工場内
(72)発明者 菅俣 祐太郎
茨城県神栖市東和田 2 3 番地 株式会社ユボ・コーポレーション 鹿島工場内
審査官 加賀 直人
(56)参考文献 特開 2 0 0 7 - 8 3 7 1 4 (J P , A)
特開 2 0 1 0 - 0 2 3 5 0 2 (J P , A)
特開平 0 7 - 3 3 0 9 3 0 (J P , A)
特公昭 3 6 - 0 2 2 5 8 1 (J P , B 1)
特開 2 0 0 7 - 1 1 6 1 3 4 (J P , A)
(58)調査した分野 (Int.Cl., D B 名)
B 3 2 B 2 7 / 2 0
B 3 2 B 2 7 / 3 2
C 0 8 J 7 / 0 0