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

特許第4152145号
(P4152145)

(45)発行日　平成20年9月17日(2008.9.17)　(24)登録日　平成20年7月11日(2008.7.11)

(51)Int.Cl.		F I		
B32B 27/18	(2006.01)	B32B	27/18	D
B29C 55/02	(2006.01)	B29C	55/02	
B32B 27/00	(2006.01)	B32B	27/00	E
C08K 3/00	(2006.01)	C08K	3/00	
C08L 23/00	(2006.01)	C08L	23/00	

請求項の数 13　(全 22 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2002-232341(P2002-232341)
(22)出願日　平成14年8月9日(2002.8.9)
(65)公開番号　特開2003-127290(P2003-127290A)
(43)公開日　平成15年5月8日(2003.5.8)
審査請求日　平成17年7月21日(2005.7.21)
(31)優先権主張番号　特願2001-246893(P2001-246893)
(32)優先日　平成13年8月16日(2001.8.16)
(33)優先権主張国　日本国(JP)

(73)特許権者　000122313
株式会社ユポ・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　100103436
弁理士　武井　英夫
(74)代理人　100108693
弁理士　鳴井　義夫
(72)発明者　西澤　孝利
茨城県鹿島郡神栖町東和田２３番地　株式会社ユポ・コーポレーション　鹿島工場内
(72)発明者　椎名　真樹
茨城県鹿島郡神栖町東和田２３番地　株式会社ユポ・コーポレーション　鹿島工場内

審査官　鴨野　研一

最終頁に続く

(54)【発明の名称】熱可塑性樹脂フィルム

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

熱可塑性樹脂を含む多層フィルムであり、その両面に位置する印刷層と、その内側に位置しポリエーテルエステルアミドを主成分とする非移行性の帯電防止剤を含有する中間層の少なくとも３層からなることを特徴とする熱可塑性樹脂フィルム。

【請求項２】

前記多層フィルムが、少なくとも一軸方向に延伸されていることを特徴とする請求項１に記載の熱可塑性樹脂フィルム。

【請求項３】

前記印刷層の印刷面の表面固有抵抗が、1×10^{8} ～$1\times10^{14}\Omega$／□であることを特徴とする請求項１または２に記載の熱可塑性樹脂フィルム。

【請求項４】

前記印刷層の印刷面のインキ密着強度が、０．５～１０ｋｇ・ｃｍであることを特徴とする請求項１～３のいずれかに記載の熱可塑性樹脂フィルム。

【請求項５】

前記印刷層の印刷面に活性化処理がされていることを特徴とする請求項１～４のいずれかに記載の熱可塑性樹脂フィルム。

【請求項６】

前記印刷層の印刷面に活性化処理をした後、インキ密着性のある塗工剤層が設けられたことを特徴とする請求項５に記載の熱可塑性樹脂フィルム。

【請求項７】
前記多層フィルムが、無機微細粉末及び／又は有機フィラーを含有することを特徴とする請求項１に記載の熱可塑性樹脂フィルム。
【請求項８】
前記中間層が、

成分ａ：熱可塑性樹脂	５～９５重量％
成分ｂ：ポリエーテルエステルアミド	５～３５重量％
成分ｃ：ポリアミド樹脂	０～２０重量％
成分ｄ：無機微細粉末及び／又は有機フィラー	０～７０重量％

を含有する熱可塑性樹脂組成物からなることを特徴とする請求項７に記載の熱可塑性樹脂フィルム。
【請求項９】
中間層の成分ａが、ポリオレフィン系樹脂であることを特徴とする請求項８に記載の熱可塑性樹脂フィルム。
【請求項１０】
中間層が、成分ｅとして金属塩０．０１～５重量％を含有することを特徴とする請求項８または９に記載の熱可塑性樹脂フィルム。
【請求項１１】
中間層が、成分ｆとしてアイオノマー０．５～２０重量％を含有することを特徴とする請求項８～１０のいずれかに記載の熱可塑性樹脂フィルム。
【請求項１２】
中間層が、成分ｇとして変性低分子量ポリオレフィン１～２０重量％を含有することを特徴とする請求項８～１１のいずれかに記載の熱可塑性樹脂フィルム。
【請求項１３】
前記印刷層の印刷面に活性化処理をした後、ピグメント塗工層が設けられたことを特徴とする請求項５に記載の熱可塑性樹脂フィルム。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は帯電防止性が優れ、各種印刷が可能な熱可塑性樹脂フィルムに関するものである。
【０００２】
【従来の技術】
熱可塑性樹脂フィルムは、優れた引張り強度や耐水性を有していることから、包装用フィルムをはじめ、ラベル、ポスターなど、各種多様な用途に使用されている。これらフィルムはその多くが、商品名やキャラクターなどの印刷が施されたり、管理用のバーコードを印字し商品に貼り付けるなど、印刷性は重要な要求性能である。ところがこれら熱可塑性樹脂フィルムは一般に帯電防止性がないために、ロール印刷時に火花放電が起き種々のトラブルの原因になったり、また枚葉での印刷時にフィルムが給紙しないあるいは排紙部で揃わない等の問題があるために、通常はグリセリン脂肪酸エステル、アルキルジエタノールアミン、脂肪酸アルコールアミド、ソルビタンモノオレート、アルキルスルホン酸ナトリウム等の低分子移行型帯電防止剤を熱可塑性樹脂に練り込んだり、あるいは両性、カチオン性などの表面処理型の帯電防止剤を塗工して、フィルムに帯電防止性を付与している。
【０００３】
【発明が解決しようとする課題】
ところが前記のような帯電防止剤を練り込んだり塗工したものは、帯電防止性の長期持続性が悪いといった欠点があった。また空気中の水分を吸着しそれがイオン伝導して帯電防止性を発現しているために、低湿度環境では帯電防止性が発現しにくいといった欠点もあった。さらに低分子量の移行型の帯電防止剤であるために、水洗処理がなされると帯電防

止性が消失するといった欠点もあった。

【０００４】

さらにこれら帯電防止剤は一般に親水性であるために、親油性で粘度の高いオフセットインキによる印刷ができないといった問題があり、このために帯電防止剤の親水性と親油性をバランスさせて、オフセット印刷を可能としているが（特開昭５０－１６１４７８号公報、特公昭５９－２７７６９号公報、特公平２－２９１０号公報）、帯電防止性の持続性や低湿度での帯電防止性にはいまだに問題を生じており、また印刷されたインキの密着性、なかでも水に浸された際の密着性（耐水密着性）が劣るといった問題も指摘されている。

【０００５】

このような問題に対し、結晶性ポリプロピレン系樹脂に芳香族環含有ポリエーテルエステルアミド、ポリアミド、変性低分子量ポリプロピレン、無機微細粉末よりなる樹脂組成物を表層に配し、かつ酸化処理したフィルムが提案されている（特開平９－３１６２１１号公報）。このものは水洗後の帯電防止性や、オフセット印刷時の給排紙性に優れているが、前記低分子移行型や塗布型と同様に、親水性を有する帯電防止剤が表面に存在するために空気中の水分の影響を受け、印刷における安定性が悪く、またインキの耐水密着性にも問題があった。

【０００６】

本発明はこのような問題を解決するもので、これまで表層に練り込むかあるいは塗布するかが必須であると思われていた帯電防止剤を、印刷がなされる表層には含有せず、その内側に含有させることで帯電防止性が発現することを見い出し、本発明を完成するに至ったものである。これまでは移行型の低分子量帯電防止剤には上記のような前例があり、この場合は内側層の帯電防止剤が表面に移行して（ブリードアウト）帯電防止性が発現しているが、非移行型の帯電防止剤をこのような構成で積層して帯電防止性が発現するのは、帯電防止剤が内側層にて網目状に連続することでイオン伝導が可能となり、帯電防止剤を含まない表層に偏った電荷を内側層が電気的に打ち消す働きをするからであると推測される。

このような構成を採用することにより、帯電防止性の持続性、低湿度での帯電防止性、耐水洗性が優れるばかりではなく、湿度の影響を受けにくい安定した印刷が可能になり、さらにはインキの耐水密着性が極めて良好なものとなる。

【０００７】

【課題を解決するための手段】

すなわち本発明は、熱可塑性樹脂を含む少なくとも３層からなる多層フィルムであり、その両面に位置する印刷層と、その内側に位置しポリエーテルエステルアミドを主成分とする非移行性の帯電防止剤を含有する中間層からなることを特徴とする熱可塑性樹脂フィルムである。

印刷層の印刷面の表面固有抵抗値が１×１０^{8}～１×１０^{14}Ω／□であることが好ましく、また印刷面のインキ密着強度が、０．５～１０ｋｇ・ｃｍであることが好ましい。また、印刷面には活性化処理がされていることが好ましく、活性化処理をした後インキ密着性のある塗工剤を設けることがより好ましく、またピグメント塗工層を設けることが好ましい。

【０００８】

また中間層に含有する非移行性の帯電防止剤は、ポリアミド系共重合体を主成分とするものであることが好ましく、より好ましくはポリエーテルエステルアミドを主成分とするものであり、さらに好ましくは、

成分ａ：熱可塑性樹脂	５～９５重量％
成分ｂ：ポリエーテルエステルアミド	５～３５重量％
成分ｃ：ポリアミド樹脂	０～２０重量％
成分ｄ：無機微細粉末及び／又は有機フィラー	０～７０重量％

を含有する熱可塑性樹脂組成物からなるものである。

中間層の成分ａが、ポリオレフィン系樹脂であることが好ましく、中間層が、成分ｅとして金属塩０．０１～５重量％を含有することが好ましい。
また中間層が、成分ｆとしてアイオノマー０．５～２０重量％を含有することが好ましく、中間層が、成分ｇとして変性低分子量ポリオレフィン１～２０重量％を含有することが好ましい。

【０００９】

【発明の実施の形態】

〔熱可塑性樹脂フィルムの構造〕

本発明の熱可塑性樹脂フィルムの構造についてさらに詳細に説明する。
図１は、印刷層、中間層の２層からなるフィルムであり、印刷は印刷層側に施される。各層はＴダイによる押出キャスト成形や、インフレーション成形などにより得られる無延伸フィルムであっても良く、それらを縦方向に１軸に延伸したものでも良く、横方向に１軸に延伸したものでも良く、縦横２軸に延伸したものでも良い。各層の積層は、一台のダイによる共押出しでも良く、一方の層に他方の層を押出しラミネーションしても良いし、接着剤を介したドライラミネーションでも良い。また、一方の層を一軸に延伸した後に他方の層を押出ラミネーションをしても良いし、それらをさらに縦あるいは横に延伸しても良く、各層の延伸の有無や延伸軸、またそれらの積層方法は制限なく組み合わせることができる。

【００１０】

図２は、印刷層、中間層、印刷層の３層からなるものであり、印刷は片面あるいは両面に施すことができる。各層の延伸や積層は、図１同様に制限なく組み合わせることができる。
図３は、印刷層、中間層、中心層、中間層、印刷層の５層からなるものであり、印刷は片面あるいは両面に施すことができる。片面のみ印刷が施される場合は、印刷層、中間層、中心層の３層としてもよい。さらに、中心層は２層以上の多層構造であっても良い。
図４は、印刷層と中間層の間に、さらに別の機能を有する中間層を積層したものであり、例えば各種気体バリアー性等を付与することができる。中間層(1)と中間層(2)は反対に積層されていても良い。図３同様、中心層は２層以上の多層構造であっても良い。

【００１１】

〔印刷層〕

印刷層とは、非移行性の帯電防止剤を含まず、表面を活性化処理したり、塗工剤層、ピグメント塗工層を設けた後、各種印刷を施す層である。印刷層の肉厚は０．１～２０μｍが好ましく、０．５～１５μｍがより好ましい。０．１μｍ未満では、中間層に含まれる帯電防止剤の影響が大きくなり、空気中の水分の影響を受け、印刷における安定性が悪く、またインキの耐水密着性にも問題が生ずる。２０μｍを超えては、中間層に含まれる帯電防止剤の効果が不十分で表面固有抵抗の改善が見られない。

【００１２】

〔中間層〕

中間層とは非移行性の帯電防止剤を含み、印刷を施さない層である。中間層の肉厚は０．１μｍ以上が好ましく、１μｍ以上がより好ましい。０．１μｍ未満では、中間層に含まれる帯電防止剤の効果が不十分で表面固有抵抗の改善が見られない。肉厚の上限は本発明の熱可塑性樹脂フィルムの所望の肉厚により適宜決定できるが、通常２００μｍである。

〔中心層〕

中心層は本発明において存在していてもいなくても良く、また非移行性の帯電防止剤を含んでいてもいなくても良い層である。
本発明の熱可塑性樹脂フィルムの肉厚は４０～２０００μｍが好ましく、６０～５００μｍがより好ましい。また必要に応じ、本発明の熱可塑性樹脂フィルムを積層することにより肉厚２０００μｍのものを作製することもできる。

【００１３】

〔熱可塑性樹脂〕

本発明に用いられる熱可塑性樹脂の素材としては、ポリプロピレン系樹脂、高密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、ポリ４メチルペンテン－１、エチレン－環状オレフィ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・アクリル酸共重合体、エチレン・アクリル酸アルキルエステル共重合体、エチレン・メタクリル酸アルキルエステル共重合体、エチレン・メタクリル酸共重合体の金属塩等のアクリル酸系樹脂、ナイロン－６、ナイロン－６，６、ナイロン－６，１０、ナイロン－６，１２等のポリアミド系樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ＡＢＳ樹脂、等を挙げることができ、これらの樹脂は２種以上混合して用いることもできる。

【００１４】

これらの樹脂の中でもポリプロピレン系樹脂、高密度ポリエチレン、ポリエチレンテレフタレート樹脂が耐薬品性、コストの面などから好ましく、ポリプロピレン系樹脂がより好ましい。かかるポリプロピレン系樹脂としては、アイソタクティックまたはシンジオタクティックな立体規則性を示すプロピレン単独重合体、もしくは、プロピレンを主成分とし、これとエチレン、ブテン－１、ヘキセン－１、ヘプテン－１、４－メチルペンテン－１等のα－オレフィンとの共重合体が使用できる。これら共重合体は、２元系でも３元系でも４元系でもよく、またランダム共重合体でもブロック共重合体であってもよい。

【００１５】

〔無機微細粉末及び／又は有機フィラー〕

熱可塑性樹脂フィルムに含有することができる無機微細粉末及び／又は有機フィラーの種類は特に限定されない。無機微細粉末としては、重質炭酸カルシウム、軽質炭酸カルシウム、焼成クレー、タルク、硫酸バリウム、珪藻土、酸化マグネシウム、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化珪素などが挙げられる。なかでも、重質炭酸カルシウム、焼成クレー、タルクが、安価で成形性が良く好ましい。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、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリエチレンナフタレート、ポリスチレン、メラミン樹脂、ポリエチレンサルファイト、ポリイミド、ポリエチルエーテルケトン、ポリフェニレンサルファイト、ポリ４メチルペンテン－１、ポリメチルメタクリレート、環状オレフィンの単独重合体や環状オレフィンとエチレンとの共重合体等で、融点が１２０～３００℃、ないしはガラス転移温度が１２０～２８０℃を有するものを挙げることができる。これらの含有量は、通常０～７０重量％、好ましくは０～６０重量％である。含有量が７０重量％を超過すると、含有する熱可塑性樹脂の機械物性が劣る。

【００１６】

〔非移行性の帯電防止剤〕

本発明に用いられる非移行性の帯電防止剤としては、従来より使用されている前記の低分子移行型帯電防止剤のように、帯電防止剤が熱可塑性樹脂表面に移行（ブリードアウト）し、その親水基が空気中の水分を吸着しイオン伝導することで帯電防止性を発現させている機構とは本質的に異なるもので、イオン伝導性の高分子量帯電防止剤が熱可塑性樹脂のなかにネットワークを形成することで帯電防止性を発現する機構を有するものである。そのような高分子量帯電防止剤としては、ポリアミド系の共重合体を主成分とするものが好ましく、ポリエーテルエステルアミドを主成分とするものがより好ましい。このような非移行型の帯電防止剤の製法に関しては、特開昭５８－１１８８３８号公報、特開平１－１６３２３４号公報および特開平６－３１３０７９号公報等に開示されている。このような非移行性の帯電防止剤と、従来より使用されている移行性の帯電防止剤を識別する方法としては、成形されたフィルム表面を水洗した直後に、前者は変わらずに帯電防止性が発現するが、後者の移行性の帯電防止剤は表面より離脱するため帯電防止性が発現せず、再びブリードアウトするまでに時間を要する。

【００１７】

ポリエーテルエステルアミドの構成成分である（ｉ）炭素原子数６以上のアミノカルボン酸あるいはラクタム、または炭素原子数６以上のジアミンとジカルボン酸の塩としては、

ω－アミノカプロン酸、ω－アミノエナント酸、ω－アミノカプリル酸、ω－アミノペルゴン酸、ω－アミノカプリン酸および11－アミノウンデカン酸、12－アミノドデカン酸などのアミノカルボン酸あるいはカプロラクタム、エナントラクタム、カプリルラクタムおよびラウロラクタムなどのラクタムおよびヘキサメチレンジアミン－アジピン酸塩、ヘキサメチレンジアミン－セバシン酸塩およびヘキサメチレンジアミン－イソフタル酸塩などのジアミン－ジカルボン酸の塩が用いられ、特にカプロラクタム、12－アミノドデカン酸、ヘキサメチレンジアミン－アジピン酸塩が好ましく用いられる。

【００１８】

ポリエーテルエステルアミドの構成成分である（ｉｉ）ポリ（アルキレンオキシド）グリコールとしては、ポリエチレングリコール、ポリ（1,2－プロピレンオキシド）グリコール、ポリ（1,3－プロピレンオキシド）グリコール、ポリ（テトラメチレンオキシド）グリコール、ポリ（ヘキサメチレンオキシド）グリコール、エチレンオキシドとプロピレンオキシドのブロックまたはランダム共重合体およびエチレンオキシドとテトラヒドロフランのブロックまたはランダム共重合体などが用いられる。これらの中でも、帯電防止性が優れる点で、特にポリエチレングリコールが好ましく用いられる。ポリ（アルキレンオキシド）グリコールの数平均分子量は２００～６，０００、特に２５０～４，０００の範囲で用いられ、数平均分子量が２００未満では得られるポリエーテルエステルアミドの機械的性質が劣り、数平均分子量が６，０００を超える場合は、帯電防止性が不足するため好ましくない。

【００１９】

ポリエーテルエステルアミドの構成成分である（ｉｉｉ）炭素原子数４～20のジカルボン酸としてはテレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、ナフタレン－2,6－ジカルボン酸、ナフタレン－2,7－ジカルボン酸、ジフェニル－4,4′－ジカルボン酸、ジフェノキシエタンジカルボン酸および３－スルホイソフタル酸ナトリウムのごとき芳香族ジカルボン酸、1,4－シクロヘキサンジカルボン酸、1,2－シクロヘキサンジカルボン酸およびジシクロヘキシル－4,4′－ジカルボン酸のごとき脂環族ジカルボン酸およびコハク酸、シュウ酸、アジピン酸、セバシン酸およびドデカンジ酸（デカンジカルボン酸）のごとき脂肪族ジカルボン酸などが挙げられ、特にテレフタル酸、イソフタル酸、1,4－シクロヘキサンジカルボン酸、アジピン酸、セバシン酸およびドデカンジ酸が重合性、色調および物性の点から好ましく用いられる。

【００２０】

（ｉｉ）ポリ（アルキレンオキシド）グリコールと（ｉｉｉ）ジカルボン酸は反応上は1:1のモル比で反応するが、使用するジカルボン酸の種類により通常仕込比を変えて供給される。

ポリエーテルエステルの構成成分である（ｉｉ）ポリ（アルキレンオキシド）グリコールと（ｉｉｉ）ジカルボン酸はポリエーテルエステルアミドの構成単位で、９０～１０重量％の範囲で用いられ、９０重量％を超える場合はポリエーテルエステルアミドの機械的性質が劣り、１０重量％未満では得られる樹脂の帯電防止性が劣り好ましくない。

【００２１】

ポリエーテルエステルアミドの重合方法に関しては特に限定されず、例えば、（イ）（ｉ）アミノカルボン酸またはラクタムと（ｉｉｉ）ジカルボン酸を反応させて両末端がカルボン酸基のポリアミドプレポリマーをつくり、これに（ｉｉ）ポリ（アルキレンオキシド）グリコールを真空下に反応させる方法、

（ロ）前記（ｉ）、（ｉｉ）、（ｉｉｉ）の各化合物を反応槽に仕込み、水の存在下または非存在下に高温で加圧反応させることにより、カルボン酸末端のポリアミドプレポリマーを生成させ、その後常圧または減圧下で重合を進める方法、

（ハ）前記（ｉ）、（ｉｉ）、（ｉｉｉ）の化合物を同時に反応槽に仕込み溶融混合したのち高真空下で一挙に重合を進める方法などを利用することができる。

【００２２】

また、重合溶媒についても制限はなく、例えば三酸化アンチモンなどのアンチモン系触媒

、モノブチルスズオキシドなどのスズ系触媒、テトラブチルチタネートなどのチタン系触媒、テトラブチルジルコネートなどのジルコネート系触媒などを１種または２種以上使用することもできる。
中間層のポリエーテルエステルアミド（ｂ）の含有量は、通常５～３５重量％、好ましくは６～３０重量％である。上記成分（ｂ）の量が上記範囲未満であると帯電防止性が不十分であり、上記範囲を超過すると、含有する熱可塑性樹脂の機械物性が劣る。
【００２３】
〔ポリアミド樹脂〕
中間層の構成成分として、帯電防止性能をより安定して発現することを目的に、炭素数６～１２またはそれ以上のラクタムの開環重合体、炭素数６～１２またはそれ以上のアミノカルボン酸の重縮合体及び炭素数４～２０のジカルボン酸と炭素数６～１２またはそれ以上のジアミンの重縮合体等のポリアミド樹脂（ｃ）を含有することができる。
具体的には、ナイロン６６、ナイロン６９、ナイロン６１０、ナイロン６１２、ナイロン６、ナイロン１１、ナイロン１２、ナイロン４６等を挙げることができる。また、ナイロン６／６６、ナイロン６／１０、ナイロン６／１２、ナイロン６／６６／１２等の共重合ポリアミド類も使用することができる。更には、テレフタル酸、イソフタル酸等の芳香族ジカルボン酸とメタキシレンジアミン又は、脂肪族ジアミンから得られる芳香族含有ポリアミド類などを挙げることができる。これらの中でも特に好ましいものはナイロン６６、ナイロン６、ナイロン１２である。
中間層のポリアミド樹脂（ｃ）の含有量は、通常０～２０重量％、好ましくは０～１５重量％である。上記成分（ｃ）の含有量が上記範囲を超過すると、含有する熱可塑性樹脂の機械物性が劣る。
【００２４】
〔任意成分〕
中間層には上記のポリアミド樹脂以外にも、帯電防止機能を高めることを目的として、金属塩、アイオノマー、変性ポリオレフィン等を少量含有することができる。
本発明における金属塩の金属としては、Ｌｉ、Ｎａ、Ｋ、Ｒｂ、Ｃｓ、Ｂｅ、Ｍｇ、Ｃａ、Ｓｒ、Ｂａ、Ｔｉ、Ｚｒ、Ｍｎ、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｃｕ、Ｚｎ、Ａｌなどが挙げられ、特にＮａ、Ｃａ、Ｍｇ、Ｚｎ、Ｚｒ、Ａｌが好ましい。一方、上記の金属と塩を形成する基としては、硝酸、硫酸、酢酸、塩素酸、過塩素酸、炭酸、シュウ酸、ケイ酸、リン酸、ホウ酸、シアン酸、ハロゲン、塩素酸、チオシアン酸、水酸、酸素などが挙げられ、これらのうちで、過塩素酸、水酸、リン酸、酢酸、酸素、炭酸、ケイ酸が好ましい。
【００２５】
具体的には、塩素酸ナトリウム、過塩素酸ナトリウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、水酸化亜鉛、水酸化ジルコニウム、リン酸ナトリウム、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、酸化アルミニウム、酸化亜鉛、炭酸カルシウム、塩基性炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、塩基性炭酸マグネシウム、炭酸アルミニウム、炭酸亜鉛、ケイ酸カリウム、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カルシウム、ケイ酸マグネシウムなどが挙げられ、なかでも塩素酸ナトリウム、過塩素酸ナトリウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化ジルコニウム、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、リン酸ナトリウムが好ましい。中間層の上記金属塩の含有量は、通常５重量％以下、好ましくは３重量％以下である。上記範囲を超過すると含有する熱可塑性樹脂の機械物性が劣る。
【００２６】
本発明におけるアイオノマー樹脂としては、エチレンあるいはプロピレンとα、β－不飽和カルボン酸誘導体との共重合体に原子価が１～３の金属イオンを付加せしめたイオン性重合体である。ここでα、β－不飽和カルボン酸誘導体の例としては、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、アクリル酸エチル、アクリル酸イソブチル、メタアクリル酸メチル、マレイン酸水素メチルなどが、また原子価１～３の金属イオンの代表例としてはNa^{+}、K^{+}、Mg^{++}、Zn^{++}、Al^{+++}などが挙げられる。これらアイオノマー樹脂としては一般に“サーリン”、“ハイミラン”、なる商品名で市販されている各種グレ

ードを用いることができる。これらの中でも、金属イオンがＺｎイオンやＮａイオンであるアイオノマー樹脂が特に好ましく用いられる。またこれらの混合物は本発明の熱可塑性樹脂フィルムの機械物性と帯電防止性の両特性が優れる点で特に好ましい。中間層の上記アイオノマーの含有量は、通常２０重量％以下、好ましくは１５重量％以下である。上記範囲を超過すると含有する熱可塑性樹脂の機械物性が劣る。

【００２７】

本発明における変性ポリオレフィンは、水酸基、（無水）カルボン酸基、オキシアルキレン基、エポキシ基およびアミノ基から選ばれる基を分子内に１個以上有する、数平均分子量が８００～２５，０００、好ましくは１，０００～２０，０００であり、酸価が５～１５０、好ましくは１０～１００の変性低分子量ポリエチレンまたはポリプロピレン、または数平均分子量が８５０～２８，０００、好ましくは１，０００～２０，０００であり（無水）カルボン酸単位の一部または全部がアルカノールアミンおよび／または水酸基もしくはアミノ基含有ポリオキシアルキレン化合物で二次変性されてなる変性低分子量ポリエチレンまたはポリプロピレンが好ましい。中間層の上記変性ポリオレフィン成分の含有量は、２０重量％以下、好ましくは１５重量％以下である。上記範囲を超過すると含有する熱可塑性樹脂の機械物性が劣る。

本発明の熱可塑性樹脂フィルムには、目的とする帯電防止性を阻害しない範囲で上記以外の公知の樹脂用添加剤を任意に添加することができる。該添加剤としては、染料、核剤、可塑剤、離型剤、酸化防止剤、難燃剤、紫外線吸収剤等を挙げることができる。

【００２８】

〔活性化処理〕

本発明の熱可塑性樹脂フィルムの印刷面は、各種の印刷インキとフィルムとの密着をより良好とするために、例えばコロナ放電処理、フレームプラズマ処理、フレーム処理、グロー放電処理、オゾン処理等の方法で活性化することが好ましい。それらの中でも、コロナ放電処理、フレームプラズマ処理がインキ密着性に優れる点で好ましい。

【００２９】

〔塗工剤層〕

本発明の熱可塑性樹脂フィルムは、各種の印刷インキとフィルムとの密着をより良好とするために、印刷面の表面に塗工剤層を設けることができる。塗工剤としては、イソシアネート系、ウレタン系、エポキシ系、ポリエチレンイミン系、ポリアミンポリアミド系等の化学的に接着可能な官能基を有する成分を、インキ種類に応じて任意に選定して使用することが好ましい。塗工方法はロールコーター、ブレードコーター、エアーナイフコーター、サイズプレスコーター等を使用して、固形分で０．００１～２０ｇ／m^2、好ましくは０．００５～１０ｇ／m^2となるよう塗工することが好ましい。

【００３０】

〔ピグメント塗工層〕

本発明の熱可塑性樹脂フィルムの各種の印刷適性をより一層向上させるために、少なくとも印刷がなされる側の面にピグメント塗工層を設けることができる。ピグメント塗工剤としては、通常のコート紙に使用されるクレー、タルク、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、水酸化アルミニウム、シリカ、珪酸アルミニウム、珪酸カルシウム、プラスチックピグメント、二酸化チタン、白土粉等のピグメント１０～８０重量％と、接着剤９０～２０重量％を含有するものを挙げることができる。またこの際に使用される接着剤としては、ＳＢＲ（スチレン・ブタジエンラバー）、ＭＢＲ（メタクリル・ブタジエンラバー）等のラテックス、アクリル系エマルジョン（アクリル酸エステル樹脂含有水溶液など）、澱粉、ＰＶＡ（ポリビニルアルコール）、ＣＭＣ（カルボキシメチルセルロース）、メチルセルロース等を挙げることができる。更にこれら配合剤に、特殊ポリカルボン酸ナトリウム等の分散剤や、ポリアミド尿素系樹脂等の架橋剤、発泡防止剤、耐水化剤、潤滑剤、蛍光塗料等を配合することができる。これらピグメント塗工剤は一般に５～９０重量％、好ましくは３５～６５重量％の固形分濃度の水溶性塗工剤として使用される。

【００３１】

〔塗工方法及び手段〕
このようなピグメント塗工剤を前記基材層に塗工する手段としては、具体的には、グラビア塗工、メイヤーバー塗工、ロール塗工、ブレード塗工、サイズプレス塗工、ホットメルト塗工等の塗工手段を採用することができる。塗工量としては、０．１～５０ｇ／m^2、好ましくは１～１５ｇ／m^2である。その際のコート層の厚みは、０．０５～５０μｍ、好ましくは０．５～２０μｍ、特に好ましくは５～１５μｍの肉厚でフィルムの片面又は両面に形成される。
塗工表面は必要によりカレンダー処理等によりプレススムージング処理を行っても良い。また塗工は必要により２回以上行っても良い。
〔印刷〕
印刷は、グラビア印刷、オフセット印刷、レタープレス印刷、フレキソ印刷、スクリーン印刷、電子写真印刷、溶融熱転写印刷などの印刷方式により、キャラクター、商品名、製造元、販売会社名、使用方法、バーコード、などを印刷することができる。
【００３２】
〔表面固有抵抗〕
本発明の熱可塑性樹脂フィルムの印刷層の印刷面の表面固有抵抗は、ＪＩＳ－Ｋ－６９１１に準拠し、２３℃、相対湿度５０％の雰囲気下で測定した。
表面固有抵抗が1×10^{8}～1×10^{14}Ω／□であることが好ましく、1×10^{9}～1×10^{13}Ω／□であることがより好ましい。1×10^{14}Ω／□を超えては、印刷時に給排紙が困難となる。
〔インキ密着性〕
本発明の熱可塑性樹脂フィルムの印刷層の印刷面のインキ密着強度が、０．５～１０ｋｇ・ｃｍであることが好ましく、１～１０ｋｇ・ｃｍであることがより好ましい。０．５ｋｇ・ｃｍ未満ではインキが剥がれやすく実用に耐えない。インキ密着強度の上限は特にないが、１０ｋｇ・ｃｍを超えては本発明の熱可塑性樹脂フィルムの表面破壊が発生し、正確なインキ密着強度の測定が困難なため上限を１０ｋｇ・ｃｍとした。
【００３３】
【実施例】
以下に実施例及び比較例により本発明を更に具体的に説明する。以下に示す材料、使用量、割合、操作等は、本発明から逸脱しない限り適時変更することができる。従って、本発明の範囲は以下に示す具体例に制限されるものではない。
〔Ｉ〕物性の測定方法と評価方法
実施例及び比較例における物性の測定と評価は、以下に示す方法によって実施した。
（１）物性の測定
（ａ）ＭＦＲ　　：ＪＩＳ－Ｋ－７２１０に準拠
（ｂ）密度　　：ＪＩＳ－Ｋ－７１１２に準拠
（ｃ）不透明度　：ＪＩＳ－Ｐ－８１３８に準拠
（ｄ）光沢度　　：ＪＩＳ－Ｐ－８１４２に準拠し、７５°の角度で測定した。
（ｅ）表面固有抵抗：ＪＩＳ－Ｋ－６９１１に準拠し、２３℃、相対湿度５０％の雰囲気下で測定した。
【００３４】
（２）オフセット印刷性
（ｆ）オフセット印刷給紙性
得られた熱可塑性樹脂フィルムに、三菱重工（株）製「ダイヤＩＩ型」印刷機を使用し、２５℃、相対湿度４０％の環境下、菊半裁版（６３６ｍｍ×４７０ｍｍ）のサイズで、７０００枚／時の速度で１０００枚連続印刷した。その際にシート供給装置でのトラブル（２枚差しや、紙ずれ）により機械が停止した回数を、以下の基準により判断した。
○：１回も機械が停止しない
△：１～３回機械が停止する
×：４回以上機械が停止する

【００３５】
（ｇ）インキ転移性
上記（ｆ）で行った印刷機にて、油性インキ（ベストＳＰ、紅、藍、Ｔ＆Ｋ　ＴＯＫＡ製）にて連続印刷を行った際の、インキ転移性を以下の基準により判断した。
○：湿し水の調整が容易で、インキ転移性は良好
△：湿し水の調整が難しく、インキ転移性が悪い
×：湿し水の調整にかかわらず、インキの転移性が悪い
【００３６】
（ｈ）インキ密着性
得られた熱可塑性樹脂フィルムに、ＵＶインキ（ベストキュアー１６１Ｓ、墨、Ｔ＆Ｋ　ＴＯＫＡ製）をＲＩテスター（明製作所製）により２ｇ／m^2 となるよう印刷面に展色し、１００ｍＪ／ｃm^2 のＵＶ照射を行った後、「セロテープ」（商品名、ニチバン（株）製）を貼着し、インターナルボンドテスター（熊谷理機工業（株）製）にてセロテープ剥離した際の強度を（ｋｇ・ｃｍ）測定した。得られた強度と実使用上の良否判断は、以下の基準にて評価した。
１ｋｇ・ｃｍ以上　○：インキが剥がれず、極めて良好。
０．５～１ｋｇ・ｃｍ未満　△：インキが僅かに剥がれるが、実用上問題がない。
０．５ｋｇ・ｃｍ未満　×：インキが全量剥がれ、実用上使用できない。
（ｉ）耐水インキ密着性
上記（ｈ）にて展色、ＵＶ照射した印刷物を、常温の水道水に２時間含浸し、取り出して水分をふき取った直後に、前記と同様の測定器、評価基準にてインキ密着性を評価した。
【００３７】
（３）溶融熱転写印刷適性
（株）テック製溶融熱転写印字装置「バーコードプリンターＢ－３０－Ｓ５」と（株）リコー製の熱溶融型インキリボン「ワックス型Ｂ１１０Ａ」および「樹脂型Ｂ１１０Ｃ」（商品名）を用い、２３℃、５０％の環境下、バーコードの印字を行なった。この印字部分の耐水密着性を、常温の水道水に２時間含浸し、取り出して水分をふき取った直後に、前記（ｈ）と同様の測定器、評価基準にてインキ密着性を評価した。
（４）電子写真印刷適性
キャノン（株）製電子写真プリンター「ＬＡＳＥＲ　ＳＨＯＴ　ＬＢＰ７４０」にてバーコードの印字を行なった。この印字部分の耐水密着性を、常温の水道水に２時間含浸し、取り出して水分をふき取った直後に、前記（ｈ）と同様の測定器、評価基準にてインキ密着性を評価した。
【００３８】
〔ＩＩ〕実験例
〔非移行性の帯電防止剤の製造例〕
１２－アミノドデカン酸５５部、数平均分子量が１，０００のポリエチレングリコール４０部およびアジピン酸１５部を、「イルガノックス１０９８（酸化防止剤）」０．２部および三酸化アンチモン触媒０．１部と共にヘリカルリボン撹拌翼を備えた反応容器に仕込み、窒素置換して２６０℃で６０分間加熱撹拌して透明な均質溶液とした後、２６０℃、０．５ｍｍＨｇ以下の条件で４時間重合し、粘ちょうで透明なポリマーを得た。ポリマーを冷却ベルト上にガット状に吐出し、ペレタイズすることによって、ペレット状のポリエーテルエステルアミドを調製した。このポリエーテルエステルアミド１００重量部に対し、ポリアミド（ナイロン１２、宇部興産（株）製）２０重量部、アイオノマー（ハイミラン１６０５、三井デュポンケミカル（株）製）２０重量部をドライブレンドし、帯電防止剤配合（ｂ１）とした。
【００３９】
ε－カプロラクタム５０部、数平均分子量が１，０００のポリエチレングリコール４０部およびドデカンジ酸１０部を、「イルガノックス１０９８（酸化防止剤）」０．２部および三酸化アンチモン触媒０．０２部と共にｂ１に用いた反応容器に仕込み、窒素置換して

２６０℃で６０分間加熱撹拌して透明な均質溶液とした後、５００ｍｍＨｇに減圧して反応容器気相部の水分を除去し、テトラブチルジルコネート０．０８部添加した。次いで２６０℃、０．５ｍｍＨｇ以下の条件で３時間重合し、粘ちょうで透明なポリマーを得た。ポリマーを冷却ベルト上にガット状に吐出し、ペレタイズすることによって、ペレット状のポリエーテルエステルアミドを調製した。このポリエーテルエステルアミド１００重量部に対し、ポリアミド（ナイロン１２、宇部興産（株）製）１０重量部、過塩素酸ナトリウム５重量部をドライブレンドし、帯電防止剤配合（ｂ２）とした。

【００４０】

１２－アミノドデカン酸１１０部、アジピン酸１６．３部、「イルガノックス１０１０（酸化防止剤）」０．３部及び水７部をｂ１に用いた反応容器に仕込み、窒素置換して２２０℃で加圧密閉下４時間加熱撹拌し、両末端にカルボキシル基を有する酸価１０７のポリアミドオリゴマーを１１７部得た。次に、数平均分子量２，０００のビスフェノールＡエチレンオキサイド付加物２２５部、酢酸ジルコニル０．５部を加え、２４５℃、１ｍｍＨｇ以下の減圧の条件下で５時間重合し、粘ちょうで透明なポリマーを得た。ポリマーを冷却ベルト上にガット状に吐出し、ペレタイズすることによって、ペレット状のポリエーテルエステルアミドを調製した。このポリエーテルエステルアミド１００重量部に対し、ポリアミド（ナイロン６、宇部興産（株）製）１０重量部、無水マレイン酸変性ＰＰ（ユーメックス１００１、三洋化成工業（株）製）１０重量部をドライブレンドし、帯電防止剤配合（ｂ３）を調製した。

【００４１】

〔熱可塑性樹脂フィルムの製造例〕

製造例１

（１）日本ポリケム（株）製プロピレン単独重合体である“ノバテックＰＰ、ＭＡ－８”（商品名、融点１６４℃）７５重量％、日本ポリケム（株）製、高密度ポリエチレン“ノバテックＨＤ、ＨＪ５８０”（商品名、融点１３４℃、密度０．９６０ｇ／ｃｍ^3）１０重量％および粒径１．５μｍの炭酸カルシウム粉末（備北粉化工業（株）製、商品名“ソフトン１５００”）１５重量％よりなる樹脂組成物を押出機を用いて溶融混練したのち、ダイより２５０℃の温度でシート状に押出し、約５０℃の温度となるまでこのシートを冷却した。

次いで、このシートを約１４５℃に加熱したのち、ロール群の周速度を利用して縦方向に４倍延伸して、一軸延伸フィルムを得た。（中心層（２））

【００４２】

（２）別に、日本ポリケム（株）製プロピレン単独重合体“ノバテックＰＰ、ＭＡ－３”（商品名；融点１６５℃）５０重量％、高密度ポリエチレン“ノバテックＨＤ、ＨＪ５８０”５重量％、粒径１．５μｍの炭酸カルシウム粉末（備北粉化工業（株）製、商品名“ソフトン１５００”）４５重量％よりなる樹脂組成物（中心層（１））および、“ノバテックＰＰ、ＭＡ－３”４５重量％、帯電防止剤配合（ｂ１）１５重量％、粒径１．５μｍの炭酸カルシウム粉末（備北粉化工業（株）製、商品名“ソフトン１５００”）４０重量％よりなる樹脂組成物（中間層）および、“ノバテックＰＰ、ＭＡ－３”５０重量％、高密度ポリエチレン“ノバテックＨＤ、ＨＪ５８０”５重量％、粒径１．５μｍの炭酸カルシウム粉末（備北粉化工業（株）製、商品名“ソフトン１５００”）４５重量％よりなる樹脂組成物（印刷層）を、それぞれ別の押出機により２４０℃にて溶融混練した後、１台のダイに供給し、ダイ内で積層しこれを前記縦延伸フィルムの表面にフィルム状に押し出し、積層した。（中心層（２）／中心層（１）／中間層／印刷層）

【００４３】

（３）（２）と同構成にてダイ内で積層した樹脂組成物を、前記（２）のシートの中心層（２）側の面に積層した。

（印刷層／中間層／中心層(1) ／中心層(2) ／中心層(3) ／中間層／印刷層）

（４）この７層よりなるシートをテンターオーブンに導き、１５５℃まで再加熱した後、横方向に８倍に延伸し、引き続き１６４℃で熱セットした後、５５℃まで冷却し耳部をス

リットした。このものの密度は０．８０ｇ／ｃｍ^3、肉厚が１００μｍ（各層厚み１／３／１６／６０／１６／３／１μｍ）の７層構造の多層フィルムを得た。

【００４４】

製造例２～７

各層の配合および肉厚を表１に記載のように変更した。

製造例２　帯電防止剤の配合をｂ２に変更した。

製造例３　帯電防止剤の配合をｂ３に変更した。

製造例４　帯電防止剤の配合はｂ１で、片面のみとした。（裏面中間層なし）計６層。

製造例５　印刷層、中間層に無機微細粉末を含有せず、光沢度の高いフィルムとした。

製造例６　帯電防止剤を配合せず。（両中間層なし）計５層。

製造例７　ｂ３の帯電防止剤を、印刷層に直接配合した。（両中間層なし）計５層。

製造例８

印刷層に移行型の帯電防止剤である「アトマー（Atmer)１２９」（商品名、チバスペシャルティケミカルズ社製、グリセリン脂肪酸エステル系）を１％添加した。

【００４５】

製造例９

（１）“ノバテックＰＰ、ＭＡ－８”７５重量％、“ノバテックＨＤ、ＨＪ５８０”１０重量％および粒径１．５μｍの炭酸カルシウム粉末（備北粉化工業（株）製、商品名“ソフトン１５００”）１５重量％よりなる樹脂組成物（中心層（２））、および“ノバテックＰＰ、ＭＡ－８”４５重量％、帯電防止剤配合（ｂ２）１５重量％、粒径１．５μｍの炭酸カルシウム粉末（備北粉化工業（株）製、商品名“ソフトン１５００”）４０重量％よりなる樹脂組成物（中間層）および、“ノバテックＰＰ、ＭＡ－８”５０重量％、高密度ポリエチレン“ノバテックＨＤ、ＨＪ５８０”５重量％、粒径１．５μｍの炭酸カルシウム粉末（備北粉化工業（株）製、商品名“ソフトン１５００”）４５重量％よりなる樹脂組成物（印刷層）を、それぞれ別の押出機により２５０℃にて溶融混練した後、１台のダイに供給し、ダイ内で３種５層に積層し、これをシート状に押出し、約５０℃の温度となるまでこのシートを冷却した。（印刷層／中間層／中心層（２）／中間層／印刷層）

【００４６】

（２）このシートを約１４５℃に加熱したのち、ロール群の周速度を利用して縦方向に４倍延伸して、一軸延伸フィルムを得た。

（３）次いでこの５層よりなるシートをテンターオーブンに導き、１６０℃まで再加熱した後、横方向に８倍に延伸し、引き続き１６４℃で熱セットした後、５５℃まで冷却し耳部をスリットした。このものの密度は０．７４ｇ／ｃｍ^3、肉厚が８０μｍ（各層厚み１／３／７２／３／１μｍ）の５層構造の多層フィルムを得た。

【００４７】

製造例１０～１２

各層の配合および肉厚を表１に記載のように変更した。

製造例１０　無機微細粉末を含まない、透明なフィルムを得た。

製造例１１　ｂ２の帯電防止剤を、印刷層に直接配合した。（両中間層なし）計３層。

製造例１２　帯電防止剤を配合せず、中心層（２）のみの単層フィルムとした。

【００４８】

製造例１３

（１）“ノバテックＰＰ、ＭＡ－８”７０重量％、“ノバテックＨＤ、ＨＪ５８０”１０重量％および粒径１．５μｍの炭酸カルシウム粉末（備北粉化工業（株）製、商品名“ソフトン１５００”）２０重量％よりなる樹脂組成物（中心層（２））、および“ノバテックＰＰ、ＭＡ－８”４５重量％、帯電防止剤配合（ｂ１）１５重量％、粒径１．５μｍの炭酸カルシウム粉末（備北粉化工業（株）製、商品名“ソフトン１５００”）４０重量％よりなる樹脂組成物（中間層）および、“ノバテックＰＰ、ＭＡ－８”５０重量％、高密度ポリエチレン“ノバテックＨＤ、ＨＪ５８０”５重量％、粒径１．５μｍの炭酸カルシウム粉末（備北粉化工業（株）製、商品名“ソフトン１５００”）４５重量％よりなる樹

脂組成物（印刷層）を、それぞれ別の押出機により２５０℃にて溶融混練した後、１台のダイに供給し、ダイ内で３種５層に積層し、これをシート状に押出し、約５０℃の温度となるまでこのシートを冷却した。（印刷層／中間層／中心層(2) ／中間層／印刷層）
（２）このシートを約１４０℃に加熱したのち、ロール群の周速度を利用して縦方向に５倍延伸して、一軸延伸フィルムを得た。引き続き加熱ロールにて１５５℃で熱セットした後、４０℃まで冷却し耳部をスリットした。このものの密度は０．８６ｇ／ｃｍ^3 、肉厚が９０μｍ（各層厚み１／３／８２／３／１μｍ）の５層構造の多層フィルムを得た。
【００４９】
製造例１４～１６
各層の配合および肉厚を表１に記載のように変更した。
製造例１４　無機微細粉末を含まない、透明なフィルムを得た。
製造例１５　ｂ１の帯電防止剤を、中心層（２）に配合した。中心層が中間層として作用。
製造例１６　帯電防止剤を配合しない、３層フィルムとした。
【００５０】
〔塗工剤の製造例〕
塗工剤Ａ
ポリエチレンイミン「エポミンＰ－１０００」の２５重量％水溶液１００部、ｎ－ブチルクロライド１０部およびプロピレングリコールモノメチルエーテル１０部を加え、窒素雰囲気下８０℃にて２０時間変性反応を行って、ブチル変性ポリエチレンイミン水溶液を得た。このものを有効成分量（乾燥固形分量）で１重量％となる水溶液を作成し塗工剤Ａとした。
【００５１】
塗工剤Ｂ
ポリエチレンイミン「エポミンＰ－１０００」の２５重量％水溶液１００部、グリシドール１０部およびプロピレングリコールモノメチルエーテル１０部を加え、窒素雰囲気下８０℃にて１６時間変性反応を行って、グリシドール変性ポリエチレンイミン水溶液を得た。このものを有効成分量（乾燥固形分量）で１重量％となる水溶液を作成し塗工剤Ｂとした。
塗工剤Ｃ
水溶性帯電防止剤「サフトマーＳＴ－１１００」（三菱化学（株）製）を１重量％、前記ブチル変性ポリエチレンイミン０．５重量％、ポリアミンポリアミドのエピクロルヒドリン付加物「ＷＳ－５７０」（日本ＰＭＣ（株）製）を０．５重量％（いずれも有効成分量）となる水溶液を作成し塗工剤Ｃとした。
【００５２】
【実施例１】
製造例１にて得られたフィルムに、春日電機（株）製放電処理機「ＨＦＳ４００Ｓ」を用いて、５０Ｗ／ｍ^2 ・分のコロナ放電処理を行った後、塗工剤Ａをロールコーターにて乾燥後の塗工量が片面で０．０５ｇ／ｍ^2 となるように両面に塗工し、熱風乾燥した。
【実施例２】
塗工剤Ａの替わりに塗工剤Ｂを使用した以外は、実施例１と同様の方法にて熱可塑性樹脂フィルムを得た。このものの評価結果を表２に示す。
【００５３】
【実施例３】
製造例１にて得られたフィルムの両表面を、フリンバーナー社（ＦＬＩＮＮＢＵＲＮＥＲ社）製「フリンＦ３０００」ダイレクトフレームプラズマ処理機を用いて、燃焼ガスにプロパンを使用し、ライン速度４０ｍ／分、印加エネルギー４０，０００Ｊ／ｍ^2 にて火炎処理を行なった。このものの評価結果を表２に示す。
【実施例４、５、７～１３および比較例１～４、６～８】
熱可塑性樹脂フィルム基材、活性化処理、塗工剤の組合せは表２に記載の如くとし、得ら

れた熱可塑性樹脂フィルムの評価結果を表２に示す。

【００５４】

【実施例６】

製造例４にて得られたフィルムの両面に、コロナ放電処理および塗工剤Ｂを塗工乾燥した。これとは別に厚み１５０μｍ、剛度１２ｇ・ｆ・ｃｍのシリコン油塗布クラフト紙に溶剤系の強粘着剤（東洋インキ（株）製「オリバインＢＰＳ－１１０９」（商品名））を固形分２５ｇ／ｍ^2 となる様にナイフコーターを用いて塗工し、これをオーブン中９５℃で乾燥させた後、前記熱可塑性樹脂フィルムの中間層に帯電防止剤を含まない面と貼合わせ、感圧粘着用シートとした。このもののオフセット印刷結果を表２に示す。また、溶融熱転写適性および電子写真印刷適性の評価結果を表３に示す。

【比較例５】

製造例６にて得られたフィルムの両面に、コロナ放電処理および塗工剤Ｃを塗工乾燥した。それ以外は実施例６と同様の方法にて感圧粘着用シートを作成し、評価を行った。結果を表２、３に示す。

【００５５】

【表１】

表1－1

		印刷層	中間層	中心層(1)	中心層(2)	中心層(3)	中間層	印刷層
製造例1	組成	PP:50% HDPE:5% CaCO3:45%	PP:45% b1:15% CaCO3:40%	PP:50% HDPE:5% CaCO3:45%	PP:75% HDPE:10% CaCO3:15%	PP:50% HDPE:5% CaCO3:45%	PP:45% b1:15% CaCO3:40%	PP:50% HDPE:5% CaCO3:45%
	肉厚	1μm	3μm	16μm	60μm	16μm	3μm	1μm
	延伸	一軸延伸	一軸延伸	一軸延伸	二軸延伸	一軸延伸	一軸延伸	一軸延伸
製造例2	組成	→	PP:45% b2:15% CaCO3:40%	→	→	→	PP:45% b2:15% CaCO3:40%	→
	肉厚	→	3μm	→	→	→	3μm	→
	延伸	→	一軸延伸	→	→	→	一軸延伸	→
製造例3	組成	→	PP:40% b3:20% CaCO3:40%	→	→	→	PP:40% b3:20% CaCO3:40%	→
	肉厚	→	3μm	→	→	→	3μm	→
	延伸	→	一軸延伸	→	→	→	一軸延伸	→
製造例4	組成	→	PP:45% b1:15% CaCO3:40%	→	→	→	—	→
	肉厚	→	3μm	→	→	19μm	—	→
	延伸	→	一軸延伸	→	→	→	—	→

【００５６】
【表２】

表1－2

製造例5	組成	PP:100%	PP:85% b1:15%	↓	↓	↓	PP:85% b1:15%	PP:100%
	肉厚	↓	3μm	↓	↓	16μm	3μm	↓
	延伸	↓	一軸延伸	↓	↓	↓	一軸延伸	↓
製造例6	組成	PP:50% HDPE:5% CaCO3:45%	—	↓	↓	↓	—	PP:50% HDPE:5% CaCO3:45%
	肉厚	1μm	—	19μm	↓	19μm	—	1μm
	延伸	一軸延伸	—	↓	↓	↓	—	一軸延伸
製造例7	組成	PP:40% b3:20% CaCO3:40%	—	↓	↓	↓	—	PP:40% b3:20% CaCO3:40%
	肉厚	3μm	—	17μm	↓	17μm	—	3μm
	延伸	一軸延伸	—	↓	↓	↓	—	一軸延伸
製造例8	組成	PP:54% 移行型:1% CaCO3:45%	—	↓	↓	↓	—	PP:54% 移行型:1% CaCO3:45%
	肉厚	3μm	—	17μm	↓	17μm	—	3μm
	延伸	一軸延伸	—	↓	↓	↓	—	一軸延伸

【００５７】
【表３】

表1－3

製造例9	組成	PP:50% HDPE:5% CaCO3:45%	PP:45% b2:15% CaCO3:40%	—	PP:75% HDPE:10% CaCO3:15%	—	PP:45% b2:15% CaCO3:40%	PP:50% HDPE:5% CaCO3:45%
	肉厚	1μm	3μm	—	72μm	—	3μm	1μm
	延伸	二軸延伸	二軸延伸	—	二軸延伸	—	二軸延伸	二軸延伸
製造例10	組成	PP:100%	PP:85% b1:15%	—	PP:100%	—	PP:85% b1:15%	PP:100%
	肉厚	1μm	3μm	—	72μm	—	3μm	1μm
	延伸	二軸延伸	二軸延伸	—	二軸延伸	—	二軸延伸	二軸延伸
製造例11	組成	PP:45% b2:15% CaCO3:40%	—	—	PP:75% HDPE:10% CaCO3:15%	—	—	PP:45% b2:15% CaCO3:40%
	肉厚	3μm	—	—	74μm	—	—	3μm
	延伸	二軸延伸	—	—	二軸延伸	—	—	二軸延伸
製造例12	組成	—	—	—	↓	—	—	—
	肉厚	—	—	—	80μm	—	—	—
	延伸	—	—	—	二軸延伸	—	—	—

【００５８】
【表４】

表1－4

製造例13	組成	PP:50% HDPE:5% CaCO3:45%	PP:45% b1:15% CaCO3:40%	—	PP:70% HDPE:10% CaCO3:20%	—	PP:45% b1:15% CaCO3:40%	PP:50% HDPE:5% CaCO3:45%
	肉厚	1μm	3μm	—	82μm	—	3μm	1μm
	延伸	一軸延伸	一軸延伸	—	一軸延伸	—	一軸延伸	一軸延伸
製造例14	組成	PP:100%	PP:85% b1:15%	—	PP:100%	—	PP:85% b1:15%	PP:100%
	肉厚	1μm	3μm	—	82μm	—	3μm	1μm
	延伸	一軸延伸	一軸延伸	—	一軸延伸	—	一軸延伸	一軸延伸
製造例15	組成	PP:50% HDPE:5% CaCO3:45%	—	—	PP:65% b1:15% CaCO3:20%	—	—	PP:50% HDPE:5% CaCO3:45%
	肉厚	1μm	—	—	82μm	—	—	1μm
	延伸	一軸延伸	—	—	一軸延伸	—	—	一軸延伸
製造例16	組成	PP:50% HDPE:5% CaCO3:45%	—	—	PP:70% HDPE:10% CaCO3:20%	—	—	PP:50% HDPE:5% CaCO3:45%
	肉厚	1μm	—	—	82μm	—	—	1μm
	延伸	一軸延伸	—	—	一軸延伸	—	—	一軸延伸

【００５９】

【表５】

表2

	熱可塑性樹脂フィルムの製造			評価						
	基材	活性化処理	塗工剤	光沢度	不透明度	表面固有抵抗	オフセット印刷給紙	オフセット印刷転移	インキ密着性	耐水インキ密着性
実施例1	製造例1	コロナ放電処理	塗工剤A	15	92	5×10^{11}	○	○	○	○
実施例2	製造例1	コロナ放電処理	塗工剤B	15	92	4×10^{11}	○	○	○	○
実施例3	製造例1	プレームプラズマ処理	—	15	92	5×10^{11}	○	○	○	○
実施例4	製造例2	コロナ放電処理	塗工剤A	15	92	8×10^{10}	○	○	○	○
実施例5	製造例3	プレームプラズマ処理	塗工剤B	15	92	2×10^{12}	○	○	○	○
実施例6	製造例4+粘着加工	コロナ放電処理	塗工剤B	15	92	7×10^{11}	○	○	○	○
実施例7	製造例5	コロナ放電処理	塗工剤A	98	91	6×10^{11}	○	○	○	○
実施例8	製造例9	コロナ放電処理	塗工剤A	35	87	1×10^{12}	○	○	○	○
実施例9	製造例10	プレームプラズマ処理	—	99	3	9×10^{11}	○	○	○	○
実施例10	製造例13	コロナ放電処理	塗工剤A	24	88	2×10^{12}	○	○	○	○
実施例11	製造例13	プレームプラズマ処理	—	24	88	8×10^{11}	○	○	○	○
実施例12	製造例14	プレームプラズマ処理	—	98	4	3×10^{12}	○	○	○	○
実施例13	製造例15	プレームプラズマ処理	—	24	87	5×10^{12}	○	○	○	○
比較例1	製造例6	コロナ放電処理	塗工剤A	15	92	7×10^{15}	×	○	○	○
比較例2	製造例6	コロナ放電処理	塗工剤C	15	92	5×10^{10}	○	○	○	×
比較例3	製造例7	コロナ放電処理	—	18	92	8×10^{11}	○	△	○	×
比較例4	製造例8	プレームプラズマ処理	—	15	92	6×10^{12}	○	△	×	×
比較例5	製造例6+粘着加工	コロナ放電処理	塗工剤C	15	92	3×10^{10}	○	○	○	×
比較例6	製造例11	コロナ放電処理	—	37	87	2×10^{11}	○	△	○	×
比較例7	製造例12	コロナ放電処理	塗工剤C	67	87	5×10^{10}	○	○	○	×
比較例8	製造例16	プレームプラズマ処理	—	24	88	1×10^{16}	×	○	○	○

【００６０】

【表６】

表3

	熱可塑性樹脂フィルムの製造			耐水インキ密着性		
	基材	活性化処理	塗工剤	溶融熱転写	溶融熱転写	レーザープリンター
				ワックス型B110A	樹脂型B110C	LBP740
実施例6	製造例4+粘着加工	コロナ放電処理	塗工剤B	○	○	○
比較例5	製造例6+粘着加工	コロナ放電処理	塗工剤C	×	△	×

【００６１】

【発明の効果】

本発明により、帯電防止性の持続性、低湿度での帯電防止性、耐水洗性が優れるばかりではなく、湿度の影響を受けにくい安定した印刷が可能になり、さらにはインキの耐水密着性が極めて良好な熱可塑性樹脂フィルムが得られた。

【図面の簡単な説明】

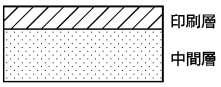
【図１】印刷層、中間層の２層からなるフィルムの概略断面図である。

【図２】印刷層、中間層、印刷層の３層からなるフィルムの概略断面図である。

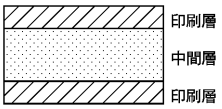
【図３】印刷層、中間層、中心層、中間層、印刷層の５層からなるフィルムの概略断面図である。

【図４】印刷層と中間層の間に、さらに別の機能を有する中間層を有するフィルムの概略断面図である。

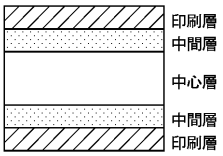
【図１】


印刷層
中間層

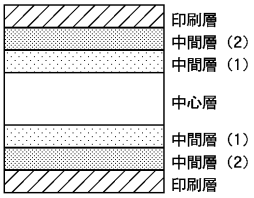
【図２】


印刷層
中間層
印刷層

【図３】


印刷層
中間層
中心層
中間層
印刷層

【図４】


印刷層
中間層（2）
中間層（1）
中心層
中間層（1）
中間層（2）
印刷層

フロントページの続き

(51)Int.Cl.			FI	
C08L 77/00	***(2006.01)***		C08L	77/00
C08L 77/12	***(2006.01)***		C08L	77/12
C08L 101/00	***(2006.01)***		C08L	101/00
B29L 7/00	*(2006.01)*		B29L	7:00
B29L 9/00	*(2006.01)*		B29L	9:00

(56)参考文献 特開平１０－０８３１４０（ＪＰ，Ａ）
特開平１１－０５８６２８（ＪＰ，Ａ）
特開平１１－１１５１２４（ＪＰ，Ａ）
特開平１１－３２１１２５（ＪＰ，Ａ）

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