



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110447060 A

(43)申请公布日 2019.11.12

(21)申请号 201880020176.X

(74)专利代理机构 北京汇思诚业知识产权代理有限公司 11444

(22)申请日 2018.03.30

代理人 龚敏 王刚

(30)优先权数据

2017-072025 2017.03.31 JP

(51)Int.Cl.

G09F 3/04(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2019.09.23

B29C 45/14(2006.01)

B32B 27/00(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2018/014000 2018.03.30

B32B 27/32(2006.01)

G09F 3/02(2006.01)

(87)PCT国际申请的公布数据

W02018/182026 JA 2018.10.04

B65D 23/00(2006.01)

(71)申请人 优泊公司

地址 日本国东京都千代田区神田骏河台4  
丁目3番地

(72)发明人 五十岚卓哉 中村纲

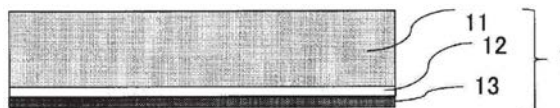
权利要求书1页 说明书18页 附图3页

(54)发明名称

模内成型用标签和带标签的树脂成型品

(57)摘要

本发明提供一种能够维持标签与树脂成型品的粘接性、且能够将基材层等在与油墨接收层之间进行剥离的模内成型用标签。本发明涉及一种模内成型用标签和贴合有该标签的带标签的树脂成型品,所述模内成型用标签依次具有:含有热塑性树脂的基材层(A)、包含聚乙烯亚胺系聚合物的油墨接收层(B)、以及以聚乙烯系树脂作为主成分的印刷层(C)。



1. 一种模内成型用标签,其依次具有:  
含有热塑性树脂的基材层(A);  
包含聚乙烯亚胺系聚合物的油墨接收层(B);以及  
以聚乙烯系树脂作为主成分的印刷层(C)。
2. 根据权利要求1所述的模内成型用标签,其中,所述热塑性树脂为选自烯烃系树脂、苯乙烯系树脂、酯系树脂、酰胺系树脂和聚碳酸酯中的至少1种热塑性树脂。
3. 根据权利要求1或2所述的模内成型用标签,其中,所述聚乙烯系树脂包含乙烯-甲基丙烯酸共聚物。
4. 根据权利要求1~3中任一项所述的模内成型用标签,其中,在所述基材层(A)的与设置有油墨接收层(B)的一面相反的面上,进一步依次包含第二印刷层(c)和第二油墨接收层(b)。
5. 一种带标签的树脂成型品,其中,利用模内成型将权利要求1~4中任一项所述的模内成型用标签贴合至树脂成型品并成为一体。
6. 根据权利要求5所述的带标签的树脂成型品,其中,所述树脂成型品包含选自聚乙烯系树脂、聚苯乙烯树脂中的至少1种热塑性树脂。
7. 根据权利要求5或6所述的带标签的树脂成型品,其中,从所述带标签的树脂成型品剥离所述模内成型用标签时,在基材层(A)与油墨接收层(B)之间的界面处或者油墨接收层(B)与印刷层(C)的界面处发生剥离,在剥离模内成型用标签后的树脂成型品表面至少具有印刷层(C)。

## 模内成型用标签和带标签的树脂成型品

### 技术领域

[0001] 本发明涉及模内成型用标签和贴合有该标签的带标签的树脂成型品。

### 背景技术

[0002] 一直以来,作为向树脂成型品贴附标签的方法之一,使用了模内成型。就模内成型而言,在模具内成型树脂成型品时,将标签预先配置于模具的内侧,在熔融树脂的成型的同时,向树脂成型品贴合标签。模内成型所使用的标签被称为模内成型用标签,从装饰性、设计性的观点出发,通过对模内成型用标签实施印刷而形成印刷层。

[0003] 在模内成型中,构成树脂成型品的树脂在熔融状态下接触构成标签的树脂膜。然后,将标签与树脂成型品贴合后,进行冷却固化,由此成型为标签与树脂成型品贴合并形成一体而得到的带标签的容器。因此,标签相对于树脂成型品的高低差受到抑制,能够成型为可靠地贴合有标签的容器。

[0004] 就上述模内成型用标签而言,至今为止还提出了各种在贴合于树脂成型品后将构成该标签的层的一部分进行剥离的技术。通过使贴合于树脂成型品的标签的一部分能够剥离,能够将原本印刷在标签表面的印刷信息和在剥离标签的一部分后显现的印刷信息以剥离前后分别不同的方式进行显示等,能够提供设计性优异的模内成型用标签。

[0005] 作为这样的技术,例如,专利文献1公开了一种借助能够剥离的紫外线固化型和/或电子射线固化型的伪粘接树脂层将经印刷的多片树脂膜层叠而得的模内成型用标签。另外,专利文献2提出了一种模内成型用标签,其依次包含:包含热塑性树脂的基层(A)、能够进行层间剥离的层(B)、以及热封层(C)。此处,通过能够进行层间剥离的层(B)自身的破坏而能够将标签剥离。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:日本特开2005-91594号公报

[0009] 专利文献2:日本特开2003-295767号公报

### 发明内容

[0010] 发明要解决的课题

[0011] 就专利文献1和2中记载的模内成型用标签而言,为了将构成标签的层的一部分剥离,如上所述,另行需要伪粘接树脂层、能够进行层间剥离的层之类的用于将标签的一部分剥离的层。

[0012] 进而,在专利文献2中,为了进行标签与树脂成型品的粘接而需要热封层。即,为了剥离标签的一部分或者使标签与树脂成型品进行粘接,产生制造用于将标签的一部分剥离的层、热封层的工序,制造模内成型用标签的作业工序相应地变得复杂,还耗费相应的成本。

[0013] 本发明是鉴于该背景技术而进行的。即,提供即使在模内成型用标签中不一定设

置用于剥离的层、热封层也能够将构成标签的层的一部分剥离,且标签与树脂成型品的粘接性得以维持的模内成型用标签、以及贴合有该标签的带标签的树脂成型品。

[0014] 应予说明,不限于于此处提及的目的,可由后述具体实施方式中示出的各技术方案导出并且通过现有技术而无法获得的作用效果也可以确定为本发明的其它目的。

[0015] 用于解决课题的方法

[0016] 本发明人等为了解决上述课题而反复进行了深入研究,结果发现:通过采用依次具备含有热塑性树脂的基材层(A)、包含聚乙烯亚胺系聚合物的油墨接收层(B)、以及以聚乙烯系树脂作为主成分的印刷层(C)的模内成型用标签,可解决上述课题,从而完成了本发明。

[0017] 即,本发明提供以下示出的各种具体方式。

[0018] [1]一种模内成型用标签,其依次具有:

[0019] 含有热塑性树脂的基材层(A);

[0020] 包含聚乙烯亚胺系聚合物的油墨接收层(B);以及

[0021] 以聚乙烯系树脂作为主成分的印刷层(C)。

[0022] [2]根据[1]所述的模内成型用标签,其中,上述热塑性树脂为选自烯烃系树脂、苯乙烯系树脂、酯系树脂、酰胺系树脂和聚碳酸酯中的至少1种热塑性树脂。

[0023] [3]根据[1]或[2]所述的模内成型用标签,其中,上述聚乙烯系树脂包含乙烯-甲基丙烯酸共聚物。

[0024] [4]根据[1]~[3]中任一项所述的模内成型用标签,其中,在上述基材层(A)的与设置有油墨接收层(B)的一面相反的面上,还依次包含第二印刷层(c)和第二油墨接收层(b)。

[0025] [5]一种带标签的树脂成型品,其中,利用模内成型将上述[1]~[4]中任一项所述的模内成型用标签贴合至树脂成型品并成为一体。

[0026] [6]根据[5]所述的带标签的树脂成型品,其中,上述树脂成型品包含选自聚乙烯系树脂、聚苯乙烯树脂中的至少1种热塑性树脂。

[0027] [7]根据[5]或[6]所述的带标签的树脂成型品,其中,从上述带标签的树脂成型品剥离上述模内成型用标签时,在基材层(A)与油墨接收层(B)之间的界面处或者油墨接收层(B)与印刷层(C)的界面处发生剥离,在剥离模内成型用标签后的树脂成型品表面至少具有印刷层(C)。

[0028] 发明的效果

[0029] 本发明的模内成型用标签通过具有上述构成,能够维持油墨接收层与印刷层的粘接性,且确保油墨接收层与基材层等的适度粘接力(降低剥离强度)。即,根据本发明,可提供能够从树脂成型品上粘接有标签的状态将标签在基材层(A)与油墨接收层(B)的界面处或者油墨接收层(B)与印刷层(C)的界面处进行剥离的模内成型用标签。由此,能够将标签与树脂成型品的粘接力维持得较高,且将标签从树脂成型品剥离,由此,能够将预先印刷至标签的与树脂成型品接触的一面侧的印刷信息从标签侧转印至树脂成型品,其结果,能够将印刷信息显示在树脂成型品侧。

[0030] 另外,本发明的模内成型用标签能够在自容器成型起至废弃为止的任意时刻自由地进行基材层的剥离,能够分别在基材层和印刷层的表面上显示印刷信息,能够增加显示

面积。从带标签的树脂成型品剥离模内成型用标签时,在基材层(A)与油墨接收层(B)之间的界面或者油墨接收层(B)与印刷层(C)的界面发生剥离,因此,印刷层(C)残留在容器表面侧。因此,若剥离模内成型用标签,则能够在容器表面目视确认到印刷信息。像这样,本发明的模内成型用标签不仅能够显示出设置在基材层上的印刷信息,还能够在剥离基材层后显示出设置于印刷层的不同的新印刷信息。

[0031] 进而,本发明的模内成型用标签难以在剥离基材层后将基材层再次重新贴合在油墨接收层上,因此,还能够实现带标签的树脂成型品的防伪、防再利用。另外,从本发明的模内成型用标签剥掉的基材层也可二次利用于优惠券、礼券等,印刷层上的印刷信息还可制成仅商品购买者能够利用的印刷信息(例如观赏用的编码号、条形码、抽签、占卜等)。另外,也可以组合在标签的一部分设置缝线而使得能够进行裁切那样的加工。

### 附图说明

[0032] 图1是本发明的模内成型用标签的一个方式的截面图。

[0033] 图2是使图1的模内成型用标签贴合于树脂成型品而得到的本发明的带标签的树脂成型品的一个方式的截面图。

[0034] 图3是显示图2的带标签的树脂成型品发生界面剥离的状态的截面图。

[0035] 图4是示意性地示出本发明的带标签的树脂成型品的立体图。

[0036] 图5是本发明的模内成型用标签的其它方式的截面图。

[0037] 图6是使图5所示的模内成型用标签贴合于树脂成型品而得到的本发明的带标签的树脂成型品的其它方式的截面图。

[0038] 图7是本发明的模内成型用标签的其它方式的截面图。

### 具体实施方式

[0039] 以下,参照附图来说明本发明的各实施方式。应予说明,以下的各实施方式是用于说明本发明的例示,本发明不仅仅限于该实施方式。另外,以下在没有特别说明的情况下,上下左右等位置关系基于附图中示出的位置关系。另外,附图的尺寸比率不限定于图示的比率。

[0040] 应予说明,本说明书中,例如,“1~100”这一数值范围的表述包括其下限值“1”和上限值“100”这两者。另外,其它数值范围的表述也相同。

[0041] 另外,本说明书中,(甲基)丙烯酸包括丙烯酸和甲基丙烯酸这两者。

[0042] 另外,本说明书中,表述为“主成分”时,是指在作为对象的组合物中所含的各成分之中,以质量基准计含量最多的成分。

[0043] [模内成型用标签的构成]

[0044] 本发明的模内成型用标签包含基材层(A)、油墨接收层(B)和印刷层(C)。图1是示出本发明的模内成型用标签的一个实施方式的图,模内成型用标签1中,以依次具有基材层(A) 11、油墨接收层(B) 12、印刷层(C) 13的方式进行了层叠。另外,如图3所示那样,在本发明的模内成型用标签1中,能够在基材层(A) 11与油墨接收层(B) 12之间的界面处进行剥离。

[0045] 应予说明,模内成型用标签1中,基材层(A) 11、油墨接收层(B) 12、印刷层(C) 13依次邻接并进行了层叠。针对具有其它层的具体构成的例子,在下文中描述。

[0046] 从用于使受自熔融树脂的热不向模具逸散的绝热性的观点出发,本发明的模内成型用标签整体的厚度优选为20 $\mu\text{m}$ 以上、更优选为50 $\mu\text{m}$ 以上。另一方面,若刚度过高,则在通常的搬运时、使用时存在基材层与油墨接收层容易剥离的倾向,因此优选为160 $\mu\text{m}$ 以下、更优选为140 $\mu\text{m}$ 以下。

[0047] [基材层(A)]

[0048] 基材层(A)包含热塑性树脂。如图1所示,在模内成型用标签1中,在基材层(A)11上隔着油墨接收层(B)12而设置有印刷层(C)13。基材层(A)11是至少支承印刷层(C)13和油墨接收层(B)12,并对模内成型用标签1赋予在印刷或加工时能够进行操作这一程度的刚性(硬度)的层。另外,如图3、图4所示,在印刷层(C)13热融合于树脂成型品21的状态下,基材层(A)11存在于带标签的树脂成型品2的外表面,并作为印刷层(C)13和油墨接收层(B)12的保护层而发挥功能。应予说明,如上所述,能够在基材层(A)11与油墨接收层(B)12之间的界面处发生剥离,因此,在剥离后丧失作为上述保护层的功能。

[0049] 基材层(A)11自身可以为单层结构,也可以为两层以上的多层结构。另外,在两层以上的多层结构的情况下,层彼此可以由相同成分构成,也可以由彼此不同的成分构成。

[0050] 基材层(A)11含有热塑性树脂,通常由热塑性树脂的膜片形成,该膜可以未经拉伸或经拉伸,另外,可以为单层也可以为多层。

[0051] (热塑性树脂)

[0052] 基材层(A)11所使用的热塑性树脂的种类没有特别限定。例如可列举出能够进行膜成型的高密度聚乙烯、中密度聚乙烯、低密度聚乙烯、聚丙烯、丙烯系共聚树脂、聚甲基-1-戊烯、乙烯-环状烯烃共聚物等烯烃系树脂;无规聚苯乙烯、间规聚苯乙烯、苯乙烯-马来酸共聚物等苯乙烯系树脂;聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸乙二醇酯-间苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯和聚琥珀酸丁二醇酯、聚己二酸丁二醇酯、聚乳酸等酯系树脂;乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、乙烯-丙烯酸共聚物、马来酸改性聚乙烯、马来酸改性聚丙烯等含有官能团的聚烯烃树脂;尼龙-6、尼龙-6,6等酰胺系树脂;以及聚碳酸酯。在这些树脂之中,可以使用1种或混合使用2种以上。

[0053] 这些热塑性树脂之中,从膜加工性优异的观点出发,优选为选自烯烃系树脂、苯乙烯系树脂、酯系树脂、酰胺系树脂和聚碳酸酯中的至少1种热塑性树脂,更优选为烯烃系树脂或含官能团的烯烃系树脂,特别优选使用烯烃系树脂。

[0054] 作为烯烃系树脂,更具体而言,可列举出由乙烯、丙烯、丁烯、戊烯、己烯、辛烯、丁二烯、异戊二烯、氯丁二烯、甲基-1-戊烯、环状烯烃等中的1种烯烃单体构成的均聚物以及由上述烯烃单体中的2种以上构成的共聚物。其中,优选为聚乙烯系树脂。

[0055] 作为含官能团的烯烃系树脂,更具体而言,可列举出上述烯烃单体中的1种以上与能够与上述烯烃系单体共聚的单体中的1种以上形成的共聚物。

[0056] 作为能够与上述烯烃系单体共聚的单体,可列举出苯乙烯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯等苯乙烯类;乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、丁酸乙烯酯、特戊酸乙烯酯、己酸乙烯酯、月桂酸乙烯酯、硬脂酸乙烯酯、苯甲酸乙烯酯、丁基苯甲酸乙烯酯、环己烷羧酸乙烯酯等羧酸乙烯酯类;(甲基)丙烯酸、马来酸、富马酸、马来酸酐等不饱和羧酸及其酸酐类;(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、马来酸单乙酯、马来酸二乙酯、富马酸单甲酯、富马酸二甲酯、衣康酸单甲酯、衣康酸二乙酯等不饱和羧酸酯类;(甲基)

丙烯酰胺、马来酸单酰胺、马来酸二酰胺、马来酸-N-单乙基酰胺、马来酸-N,N'-二乙基酰胺、马来酸-N-单丁基酰胺、马来酸-N,N'-二丁基酰胺、富马酸单酰胺、富马酸二酰胺、富马酸-N-单乙基酰胺、富马酸-N,N'-二乙基酰胺、富马酸-N-单丁基酰胺、富马酸-N,N'-二丁基酰胺、马来酰亚胺、N-丁基马来酰亚胺、N-苯基马来酰亚胺等不饱和羧酰胺类；甲基乙烯醚、乙基乙烯醚、丙基乙烯醚、丁基乙烯醚、环己基乙烯醚、苄基乙烯醚、苯基乙烯醚等乙烯醚类。

[0057] 可以将上述含官能团的烯烃系树脂用酸或碱进行水解，并将源自羧酸乙烯酯类、不饱和羧酸类、不饱和羧酸酯类、不饱和羧酰胺类的官能团转换成羟基、羧酸或羧酸金属盐。

[0058] 另外，也可以将上述烯烃系树脂或含官能团的烯烃系树脂进行接枝改性。接枝改性可列举出例如在过乙酸、过硫酸、过硫酸钾等过氧酸及其金属盐、臭氧等氧化剂的存在下使不饱和羧酸或其衍生物发生反应的方法。

[0059] 接枝改性率相对于烯烃系树脂或含官能团的烯烃系树脂通常为0.005~10质量%、优选为0.01~5质量%。

[0060] 构成基材层(A)11的膜可以含有无机粉末、有机粉末等填料。作为填料，可列举出例如重质碳酸钙、轻质碳酸钙、烧成粘土、二氧化硅、硅藻土、滑石、氧化钛、硫酸钡和氧化铝等无机粉末；聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚碳酸酯、尼龙-6、尼龙-6,6、尼龙-6、环状烯烃、聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸酯等有机粉末等。

[0061] 基材层(A)11的透明度因这些填料的含量而发生变化，在实质上不含这些填料的情况下是透明的，或者其含量越大则透明度越降低。利用该情况能够遮掩印刷层(C)13的印刷信息或者调整至半透视状态或透视状态。

[0062] 填料的含量通常为5~60质量%、优选为20~50质量%。

[0063] 另外，可以设为实质上不含无机粉末、有机粉末等填料、即无填料(fillerless)。此处，“实质上不含”是指：填料的含量以相对于基材层(A)11总量的固体成分换算为3.0质量%以下、优选为1.0质量%以下、更优选为0.5质量%以下、进一步优选为0.01质量%。通过使基材层(A)11的填料含量为上述范围，基材层(A)11的透明性变得优异，例如，即使不剥离基材层(A)11也能够清晰地观察到印刷层(C)13的印刷内容。

[0064] 另一方面，本发明中，能够在将印刷层(C)13贴合于树脂成型品的状态下，将基材层(A)11在与油墨接收层(B)12之间进行剥离，因此，即使在基材层(A)11含有填料的情况下，即基材层(A)11的透明性欠缺的情况下，通过将基材层(A)11在与油墨接收层(B)12之间进行剥离，能够观察到印刷层(C)13的印刷内容。

[0065] (添加剂)

[0066] 基材层(A)11可以在包含上述热塑性树脂的基础上，根据需要还包含公知的添加剂。作为添加剂，可列举出例如热稳定剂、抗静电剂、抗氧化剂、紫外线稳定剂、分散剂和润滑剂等。基材层(A)11中的添加剂的含量没有特别限定，将基材层(A)11的质量设为100质量份，优选为0.1~10质量份、更优选为0.5~5质量份。

[0067] (基材层(A)的厚度)

[0068] 基材层(A)11的厚度没有特别限定，优选为20~200 $\mu\text{m}$ 、更优选为30~150 $\mu\text{m}$ 、进一步优选为40~100 $\mu\text{m}$ 。通过使基材层(A)11的厚度为上述范围的下限值以上，能够对模内成

型用标签1赋予适度的刚性,防止在形成印刷层(C)13时产生褶皱,并且,容易在插入模具内时将标签固定至期望的位置。另外,通过使基材层(A)11的厚度为上述范围的上限值以下,能够防止所得树脂成型品中的模内成型用标签1的边界部分的强度降低,能够防止模内成型用标签1的自标签端部发生的破损,且能够防止模内成型用标签1的透明性降低。

[0069] 应予说明,本说明书中,构成模内成型用标签1的各层的厚度设为如下数值:通过利用显微镜进行截面观察,使模内成型用标签1整体的厚度与所观察的层的厚度比率相乘而求出的值。

[0070] [油墨接收层(B)]

[0071] 如图1所示那样,油墨接收层(B)12在模内成型用标签1中夹在印刷层(C)13与基材层(A)11之间,是承受印刷层(C)13的印刷的层。通过使印刷层(C)13熔融,印刷层(C)13与油墨接收层(B)12的亲合性提高,各层的密合变强。

[0072] 另外,例如图5所示那样,在印刷层(C)13未设置于油墨接收层(B)12的整面的情况下,即仅设置于油墨接收层(B)12的一部分的情况下,在模内成型时,在模具内构成树脂成型品21的熔融树脂与未被印刷层(C)13覆盖的一部分的油墨接收层(B)12接触。此时,如图6所示那样,因熔融树脂的热而熔融的油墨接收层(B)12通过模内成型时的压力而填埋局部或断续设置的印刷层(C)13之间的间隙,呈现与熔融树脂进行了伪粘接的形态,在冷却后进行固化,有助于树脂成型品21与模内成型用标签1的伪粘接。即,油墨接收层(B)12与印刷层(C)13优选直接接触。

[0073] 油墨接收层(B)12自身可以为单层结构,也可以为两层以上的多层结构。另外,在两层以上的多层结构的情况下,层彼此可以由相同成分构成,也可以由彼此不同的成分构成。

[0074] 通过使油墨接收层(B)12包含聚乙烯亚胺系聚合物,能够将基材层(A)11与油墨接收层(B)12的剥离强度设定得低于印刷层(C)13与树脂成型品21的剥离强度。另外,能够将油墨接收层(B)12与印刷层(C)13的剥离强度设定得低于印刷层(C)13与树脂成型品21的剥离强度。通过这任一种机理,在剥离标签时可实现印刷层(C)13从标签1侧转印至树脂成型品21侧。

[0075] 聚乙烯亚胺系聚合物是聚合有乙烯亚胺的水溶性聚合物,不是完全的线状高分子,而是具有在分子骨架中包含伯胺、仲胺、叔胺的支链结构的聚合物。在聚乙烯亚胺的情况下,分子链的两个末端是伯胺,除此之外的氮原子构成仲胺。另外,若使改性剂或交联剂作用于聚乙烯亚胺,则主要是仲胺发生反应而生成叔胺。像这样,聚乙烯亚胺系树脂富有反应性。

[0076] 作为与聚乙烯亚胺的伯胺~叔胺发生反应的官能团,可列举出醛化合物、烷基卤化物、异氰酸酯化合物、环氧氯丙烷等环氧化合物、氰胺化合物、胍化合物、脲、羧酸化合物、环状酸酐化合物、酰卤化合物等。可以分别将在分子内具有1个这些官能团的化合物用作改性剂,并将在分子内具有多个这些官能团的化合物用作交联剂,能够对聚乙烯亚胺系树脂赋予耐水性和耐溶剂性,并调整与基材层(A)或印刷层(C)的剥离强度等。

[0077] 作为聚乙烯亚胺系聚合物,除了聚乙烯亚胺之外,可列举出碳原子数1~12的烷基改性聚乙烯亚胺、聚(乙烯亚胺-脲)、聚(乙烯亚胺-脲)的乙烯亚胺加成物、多胺聚酰胺、多胺聚酰胺的乙烯亚胺加成物和多胺聚酰胺的环氧氯丙烷加成物等聚乙烯亚胺系聚合物等。



[0078] 从调整所制作的涂布液的使用期限、反应性、与基材层(A)或印刷层(C)的剥离强度的观点出发,聚乙烯亚胺系聚合物的相对于氨基总量的伯氨基的摩尔比率优选为0.01~0.1%、仲氨基的摩尔比率优选为1~99.5%、叔氨基的摩尔比率优选为0.1~10%。此处,摩尔比率是指:各氨基的摩尔数相对于聚乙烯亚胺的伯氨基、仲氨基和叔氨基的氨基总摩尔数的比率。

[0079] 另外,聚乙烯亚胺系聚合物的数均分子量通常为200~100,000、优选为300~70,000。粘度(mPa·s-25℃)通常为200~150,000、优选为10,000~100,000,用水稀释而适当调整至容易操作的粘度。聚乙烯亚胺系聚合物可以使用具有水溶性、有机溶剂可用性和水分散性等性质的聚合物。

[0080] 作为聚乙烯亚胺系聚合物,可以使用市售品,可列举出例如Epomin(注册商标、日本触媒株式会社制、型号:SP-003、SP-006、SP-012、SP-018、SP-200、HM-2000、P-1000)等。

[0081] 另外,也可以使用通过现有公知的方法以乙烯亚胺作为原料并开环聚合而得到的产物。此时,在盐酸、硫酸、对甲苯磺酸等酸催化剂的存在下,使乙烯亚胺与乙二胺、二乙烯三胺、单乙醇胺等基体胺发生反应。所得产物通常被称为聚乙烯亚胺,可以生成源自基体胺的乙二胺、DETA或单乙醇胺与乙烯亚胺的共聚物。

[0082] 另外,油墨接收层(B)12可以包含本技术领域中公知的添加剂。作为油墨接收层(B)12中所含的添加剂,可列举出例如抗静电剂、增塑剂、抗氧化剂和紫外线吸收剂等。油墨接收层(B)12中的添加剂的含量没有特别限定,相对于油墨接收层(B)的总量,优选为0.1~10质量份、更优选为0.5~5质量份。

[0083] (油墨接收层的厚度)

[0084] 油墨接收层(B)12的厚度没有特别限定,优选为0.01~10 $\mu\text{m}$ 、更优选为0.03~5 $\mu\text{m}$ 、进一步优选为0.05~3 $\mu\text{m}$ 、特别优选为0.1~1 $\mu\text{m}$ 。通过使油墨接收层(B)12的厚度为上述范围的下限值以上,存在如下倾向:在模内成型时油墨接收层(B)12因树脂成型品21的熔融树脂的热而与印刷层(C)13一同熔融,树脂成型品21与模内成型用标签1容易融合,能够得到充分的粘接性。另外,通过使油墨接收层(B)的厚度为上述范围的上限值以下,防止模内成型用标签1发生翘曲,印刷层(C)13在油墨接收层(B)12上的形成、在模具中的固定变得容易。

[0085] [基材层与油墨接收层的剥离强度]

[0086] 如上所述,通过使油墨接收层(B)12包含聚乙烯亚胺系聚合物,能够适度降低基材层(A)11等与油墨接收层(B)12的剥离强度。

[0087] 剥离强度如下求出:如实施例后述那样,例如按照JIS K6854-3:1999,将带标签的树脂成型品2切成宽(MD方向)15mm、长(TD方向)110mm,使用拉伸试验机(岛津制作所制、机器名称:AUTOGRAPH AGS-D型),以300mm/min的拉伸速度进行T形剥离而求出。

[0088] 基材层(A)11等与油墨接收层(B)12的剥离强度为模内成型用标签与树脂成型品的剥离强度以上,通常为0.5~10N/15mm、优选为1~5N/15mm。

[0089] [基材层和油墨接收层的成型方法]

[0090] 成型为基材层(A)11的方法没有特别限定,可以使用公知的各种方法。作为具体例,可列举出:使用连接于螺杆型挤出机的单层或多层的T模具、I模具,将熔融树脂挤出成片状的流延成型;使用圆形模具,将熔融树脂以管状挤出并利用内部的空气压力使之膨胀

的吹胀成型;利用多个热辊将已混炼的材料进行压延而加工成片状的压延成型(カレンダー一成形);压延成型等。基材层(A)11自身可以为单层结构,也可以为两层以上的多层结构。

[0091] 油墨接收层(B)12也可以利用与上述基材层(A)11的成型方法相同的方法进行成型。

[0092] 作为将基材层(A)11与油墨接收层(B)12进行层叠的方法,可列举出:例如将两种熔融树脂在模具内进行层叠的共挤出成型;将基材层(A)11和油墨接收层(B)12之中的至少一者预先进行膜成型,向其挤出并层叠构成另一层的经加热熔融的树脂的挤出层压成型;将预先进行膜成型而得到的基材层(A)11与油墨接收层(B)12借助粘接剂层进行层叠的干式层压成型或湿式层压成型等。此时,所得油墨接收层(B)12的厚度优选为3~30 $\mu\text{m}$ 。

[0093] 或者,也可以将构成油墨接收层(B)12的树脂作为涂料,利用后述方法涂布于基材层(A)11,并根据需要进行干燥。该涂料可通过将构成油墨接收层(B)12的树脂溶解于溶剂或分散于溶剂来制作。作为溶剂,没有特别限定,可适合地使用例如水、甲苯、丙酮、甲乙酮、甲醇、乙醇等。作为涂布方法,没有特别限定,可以使用例如模涂机、棒涂机、辊涂机、唇涂机、凹版涂布机、喷涂机、板涂机、逆向涂布机、气刀涂布机等公知的涂布方法。此时,所得油墨接收层(B)12的厚度优选为0.1~10 $\mu\text{m}$ 。

[0094] 这些之中,优选下述方法:通过使用连接于螺杆型挤出机的多层T模具,将基材层(A)11和油墨接收层(B)12的熔融树脂在同一模具内进行层叠,并挤出成片状的共挤出流延成型,同时进行两层的层叠和成型的方法。该方法在工序上是简便的,且基材层(A)11与油墨接收层(B)12作为具有在印刷层(C)13的形成、裁切等后加工工序中不容易剥离这一程度的粘接力的共挤出膜而得到,故而优选。

[0095] 基材层(A)11和油墨接收层(B)12可以制成未实施拉伸的无拉伸(未拉伸)的膜,也可以通过至少单轴方向实施拉伸而制成拉伸膜。无拉伸膜的透明性和对于成型品的形状追随性更优异。另一方面,拉伸膜的基于薄膜化的透明性、轻量性和厚度均匀性更优异。另外,在基材层(A)11和油墨接收层(B)12为两层以上的多层结构的情况下,例如,可以利用单轴拉伸来叠加成双轴拉伸。

[0096] 关于本实施方式的模内成型用标签1,根据需要可以对油墨接收层(B)12实施表面氧化处理。成型后的膜表面的表面自由能较低,通过对膜表面实施表面氧化处理,能够提高膜表面的表面自由能。其结果,调色剂组合物的转移性得以改善,由此,印刷层(C)13与油墨接收层(B)12的粘接性提高。调色剂组合物的转移性的改善可以通过控制油墨接收层(B)12表面的水接触角来进行。作为表面氧化处理,可列举出例如电晕放电处理、火焰处理、等离子体处理、辉光放电处理、臭氧处理等。这些之中,作为表面氧化处理,优选使用电晕放电处理、等离子体处理。或者,也可以对油墨接收层(B)实施火焰处理。另外,关于模内成型用标签1,从与上述表面氧化处理相同的主旨出发,可以在油墨接收层(B)12形成表面涂布层。

[0097] [印刷层(C)]

[0098] 印刷层(C)13在模内成型时在成型机(例如模具)内与构成树脂成型品21的熔融树脂相接触。印刷层(C)13因熔融树脂的热而熔融,因此与该熔融树脂融合,进而在冷却后发生固化,有助于树脂成型品21的壁面与模内成型用标签1的贴合。

[0099] 印刷层(C)13是以聚乙烯系树脂作为主成分的树脂膜层。

[0100] 在模内成型用标签1中,印刷层(C)13可以如图1所示地设置于油墨接收层(B)12的

一面的整面,也可以如图5所示地局部地或断续地设置于油墨接收层(B)12。作为印刷层(C)13局部地或断续地设置于油墨接收层(B)的形态,可列举出以构成文字或图案等的方式设置印刷层(C)13的情况。或者,可列举出以点状、条纹状、格子状等图案来设置印刷层(C)13的情况。或者,也可以在邻接的印刷层(C)13彼此之间隔开间隙并随机配置位置、形状和大小的方式设置印刷层(C)13。

[0101] 印刷层(C)13自身可以为单层结构,也可以为两层以上的多层结构。另外,在两层以上的多层结构的情况下,层彼此可以由相同的成分构成,也可以由彼此不同的成分构成。

[0102] 作为用于形成印刷层(C)13的印刷方式的例子,可列举出胶版印刷、凸版印刷、柔版印刷、凹版印刷、丝网印刷和喷墨印刷等。另外,附着于印刷层(C)13的油墨的种类根据印刷方式进行适当选择即可,没有特别限定。从油墨向油墨接收层(B)12转移的转移性和粘接性的观点出发,作为调色剂组合物,可适合地使用液体静电油墨(代表而言,是Hewlett-Packard公司的电性油墨(ELECTROINK))。

[0103] 本实施方式的印刷层(C)13优选为由含有热塑性调色剂粒子的液体油墨形成的调色剂印刷层,所述热塑性调色剂粒子是向包含乙烯系共聚物的热塑性树脂的粘结剂中配合色料而得到的。该热塑性调色剂粒子更优选具有带电性。进一步优选通过电子照相方式将热塑性调色剂粒子转印于印刷层(C)13来进行印刷。特别优选使用含有该热塑性调色剂粒子的液体电性油墨来形成。使用这种电性油墨来形成印刷层(C)13的情况下,从应对小批量、生产率等的观点出发,印刷方式优选为胶版印刷,更优选为数码胶版印刷。

[0104] 以下,针对通过胶版印刷来形成印刷层(C)13的情况进行说明。此处,针对作为调色剂组合物而使用液体电性油墨的情况的例子进行说明,但不限于于此,印刷层(C)13只要是以聚乙烯系树脂作为主成分的层,则可以使用其它印刷方式或调色剂组合物来形成。

[0105] (调色剂组合物)

[0106] 调色剂组合物含有聚乙烯系树脂。进而,通常含有色料。另外,调色剂组合物优选还含有液体载体和电荷控制化合物。调色剂组合物更优选具有带电性。调色剂组合物可以进一步含有使电荷控制化合物的电性质稳定的分散稳定剂。通过使分散有这种聚乙烯系树脂和色料的调色剂组合物附着(或转移、转印等)在油墨接收层(B)12上,能够形成具有印刷信息的印刷层(C)13。即,印刷层(C)13是含有聚乙烯系树脂作为主成分的聚合物膜,该聚合物膜通常包含色料。应予说明,印刷层(C)13优选含有50质量%以上的聚乙烯系树脂,更优选含有60质量%以上,进一步优选含有70质量%以上。另一方面,优选含有99.9质量%以下,更优选含有99.5质量%以下,进一步优选含有99.0质量%以下。

[0107] (液体载体)

[0108] 液体载体在调色剂组合物中使聚乙烯系树脂和色料发生溶解、分散或乳化。作为液体载体,没有特别限定,优选使用低介电常数的无极性液体。无极性液体优选至少具备 $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上的电阻率和小于3.0的介电常数。作为无极性液体,可列举出例如脂肪族烃、芳香族烃和轻质矿物油等,它们没有特别限定。在脂肪族烃之中,优选为支链脂肪族烃,可适合地使用例如Isopar(注册商标)系列的异构链烷烃(Exxon Mobil公司制)。液体载体的含量没有特别限定,相对于调色剂组合物的总量,优选为10~99质量%、更优选为30~90质量%、进一步优选为50~80质量%。

[0109] (聚乙烯系树脂)

[0110] 就印刷层(C)13中作为主成分而含有的聚乙烯系树脂而言,可列举出例如密度为 $0.900\sim 0.935\text{g}/\text{cm}^3$ 的低密度~中密度的高压法聚乙烯、密度为 $0.880\sim 0.940\text{g}/\text{cm}^3$ 的直链状聚乙烯和乙烯系共聚物等。其中,优选为直链状聚乙烯或乙烯系共聚物。

[0111] (乙烯系共聚物)

[0112] 作为印刷层(C)13中含有的乙烯系共聚物,可列举出乙烯与选自乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯等乙烯基酯;(甲基)丙烯酸;(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丁酯等(甲基)丙烯酸酯;丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-庚烯、1-辛烯、4-甲基-1-戊烯等碳原子数3~10的 $\alpha$ -烯烃;对苯二甲酸;对苯二甲酸丁酯等对苯二甲酸烷基酯中的1种或2种以上共聚单体形成的共聚物,它们没有特别限定。

[0113] 这些之中,从与油墨接收层(B)12、树脂成型品21的粘接性的观点出发,优选为乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、乙烯-甲基丙烯酸共聚物,更优选为乙烯-甲基丙烯酸共聚物。乙烯系共聚物中的乙烯单元的含量没有特别限定,优选为40~95质量%、更优选为50~90质量%、进一步优选为60~85质量%。乙烯系共聚物的含量没有特别限定,相对于调色剂组合物的总量,优选为5~80质量%、更优选为10~60质量%、进一步优选为15~40质量%。

[0114] 印刷层(C)13优选含有熔点为 $135^\circ\text{C}$ 以下的乙烯系共聚物。此时,在使用调色剂组合物来转印聚合物膜图像等时,容易在油墨接收层(B)12上形成印刷层(C)13。另外,也能够提高印刷层(C)13与树脂成型品21的粘接性。从上述观点出发,印刷层(C)13中含有的乙烯系共聚物的熔点优选为 $65^\circ\text{C}\sim 135^\circ\text{C}$ 、更优选为 $75^\circ\text{C}\sim 130^\circ\text{C}$ 、进一步优选为 $85^\circ\text{C}\sim 125^\circ\text{C}$ 以下、特别优选为 $90^\circ\text{C}\sim 120^\circ\text{C}$ 。通过使构成印刷层(C)13的乙烯系共聚物的熔点超过上述范围的下限,能够在常温下抑制发粘,并防止粘连。另外,通过使构成印刷层(C)13的乙烯系共聚物的熔点低于上述范围的上限,存在印刷层(C)13与油墨接收层(B)12的粘接性、以及印刷层(C)13与树脂成型品21的粘接性提高的倾向。

[0115] 另外,通过在油墨接收层(B)12上的整面设置印刷层(C)13,能够提高印刷层(C)13与树脂成型品21的粘接性。另一方面,通过在油墨接收层(B)12上的表面局部地设置印刷层(C)13,也能够将印刷层(C)13与树脂成型品21的粘接性调整得较低。

[0116] 作为在油墨接收层(B)12上的表面局部地设置印刷层(C)13时的印刷层(C)13的形态,可列举出网点状、网格状、等间隔的线状等,印刷层(C)13优选由均匀且尺寸纤细的规则图案构成。

[0117] 通过由上述那样的图案构成印刷层(C)13,能够减少在印刷层(C)13与树脂成型品21之间产生的粘接性的强弱不均,从树脂成型品21剥离标签时的触感也变得光滑。

[0118] 应予说明,本说明书中,树脂的熔点是指由通过差示扫描量热测定(DSC)得到的吸热峰的温度求出的值。另外,构成印刷层(C)13的乙烯系共聚物的熔点优选比构成树脂成型品21的热塑性树脂的熔点低 $5^\circ\text{C}$ 以上,更优选低 $10^\circ\text{C}$ 以上。由此,存在印刷层(C)13与树脂成型品21的粘接性提高的倾向。

[0119] (色料)

[0120] 作为色料,可以使用印刷用油墨所使用的公知的染料或颜料。另外,颜料可以为有机颜料、无机颜料中的任一者。作为染料,可列举出例如偶氮染料、蒽醌染料、靛蓝染料、花青染料、喹啉染料、苯醌染料、萘醌染料、酞菁染料等,它们没有特别限定。作为有机颜料,可列举出喹吡啶酮品红(quinto magenta)等喹吡啶酮系颜料、甲苯胺红等偶氮系颜料、单星

蓝、单星绿等酞菁系颜料等,它们没有特别限定。作为无机颜料,可列举出炭黑、Fe、Co、Ni、Ti等金属的氧化物;Zn、Cd、Ba、Mg等金属的铁素体、合金等,它们没有特别限定。这些之中,优选为颜料,更优选为有机颜料、无机颜料。色料的含量没有特别限定,相对于调色剂组合物的总量,染料和有机颜料优选为0.1~35质量%、更优选为1~30质量%、进一步优选为5~25质量%。无机颜料优选为0.1~80质量%、更优选为10~70质量%、进一步优选为30~50质量%。

[0121] (电荷控制化合物)

[0122] 电荷控制化合物用于控制热塑性调色剂粒子的带电极性、带电量。作为电荷控制化合物,使用阴离子性、阳离子性、两性或非离子性的表面活性化合物。这些电荷控制化合物可以单独使用一种,也可以组合使用两种以上。作为电荷控制化合物,更具体而言,可列举出石油酸钡等金属皂、卵磷脂等磷脂、有机酸的金属盐化合物、有机磷酸化合物、有机磺酸化合物、季铵盐化合物等,它们没有特别限定。带电控制化合物的含量没有特别限定,相对于调色剂组合物的总量,优选为0.1质量%~5质量%、更优选为0.5质量%~4质量%、进一步优选为1质量%~3质量%。

[0123] (分散稳定剂)

[0124] 分散稳定剂用于助长电荷控制化合物的稳定化。作为分散剂,可列举出例如聚乙烯基吡咯烷酮、聚乙烯醇、聚乙二醇、聚乙二醇,它们没有特别限定。

[0125] (调色剂组合物的制备)

[0126] 调色剂组合物可通过将聚乙烯系树脂和色料一边加热一边混合而在液体载体中形成热塑性调色剂粒子,进而根据需要添加电荷控制化合物来制备。应予说明,在制备调色剂组合物时,也可以与色料一同混合蜡。通过使调色剂组合物含有蜡,印刷层(C) 13与树脂成型品21的粘接性提高。

[0127] (印刷层的形成)

[0128] 印刷层(C)的形成可通过例如使用液体电性油墨进行胶版印刷来进行。首先,通过电晕放电使圆筒状的图像形成板带电,接着将该图像形成板进行曝光,由此形成静电图像。接着,通过向形成有静电图像的图像板供给调色剂组合物,从而使静电图像显影。进而,将利用调色剂组合物形成的静电调色剂图像从图像形成板转印至圆筒状的胶布。利用胶布将转印至胶布的调色剂组合物进行加热,从而使调色剂组合物中所含的热塑性调色剂粒子进行融合或聚集。随着融合或聚集的推进,热塑性调色剂粒子形成聚合物膜,在胶布上生成在该聚合物膜中包含色料的聚合物膜图像。将由此形成的聚合物膜图像从胶布转印至油墨接收层(B) 12,进一步冷却并固化,由此形成印刷层(C) 13。

[0129] (油墨浓度)

[0130] 油墨浓度表示印刷层(C) 13的面积相对于油墨接收层(B) 12的面积的比例。通过上述方法在油墨接收层(B) 12上形成印刷层(C) 13的情况下,以形成在油墨接收层(B) 12上的点状油墨的集合(网点)的形式构成印刷层(C) 13。因此,油墨浓度可以用表示油墨接收层(B) 12上的网点部分所占的面积比例的网点面积率来表示。

[0131] 在模内成型用标签1中,印刷层(C) 13所占的网点面积率优选为5~100%、更优选为10~90%、进一步优选为15~80%、特别优选为20~70%。通过使模内成型用标签1的油墨浓度在上述范围内,存在容易发挥出形成有印刷层(C) 13的模内成型用标签1与树脂成型

品21的充分粘接性的倾向。

[0132] 应予说明,本说明书中,网点面积率是指如下算出的数值:例如使用CCD照相机来拍摄模内成型用标签1的印刷层(C)13侧的图像,并利用图像处理求出所印刷的网点部分的面积比例,由此算出的值。

[0133] (印刷层的厚度)

[0134] 印刷层(C)13的厚度根据印刷方式和调色剂组合物进行适当变更,没有特别限定,优选为 $0.5\sim 20\mu\text{m}$ 、更优选为 $0.8\sim 10\mu\text{m}$ 、进一步优选为 $1.0\sim 5\mu\text{m}$ 。通过使印刷层(C)13在上述范围内,能够充分保持油墨浓度而提高观察性,另外,存在能够维持充分粘接性的倾向。

[0135] 另外,上述油墨接收层(B)12的厚度与印刷层(C)13的厚度的比率通常为 $1:20\sim 2:1$ 、优选为 $1:15\sim 1:1$ 、更优选为 $1:12\sim 1:5$ 。通过使油墨接收层(B)12的厚度与印刷层(C)13的厚度的比率为上述范围,在模内成型中利用熔融树脂的热而使印刷层(C)13熔融时,熔融树脂的热也传导至油墨接收层(B)12,油墨接收层(B)12也局部熔融,由此,油墨接收层(B)12也有助于与树脂成型品21的粘接。

[0136] 另外,关于基材层(A)11、油墨接收层(B)12和印刷层(C)13的厚度,优选的是:基材层(A)11最厚、油墨接收层(B)12最薄、印刷层(C)是介于基材层(A)11与油墨接收层(B)12之间的厚度。

[0137] [其它层]

[0138] (第二油墨接收层和第二印刷层)

[0139] 关于本发明的模内成型用标签1,除了上述油墨接收层(B)12、印刷层(C)13,可以另外如图7所示那样地在基材层(A)的与设置有油墨接收层(B)的一面相反的面进一步依次具有第二印刷层(c)和第二油墨接收层(b)。即,关于本发明的模内成型用标签1,可以以依次包含第二印刷层(c)41、第二油墨接收层(b)31、基材层(A)11、油墨接收层(B)12、印刷层(C)13的方式进行层叠。将上述标签1贴合于树脂成型品21的情况下,最外层成为第二印刷层(c)41,印刷层(C)13与树脂成型品21进行粘接。

[0140] 关于第二油墨接收层(b)31和第二印刷层(c)41,分别与油墨接收层(B)12和印刷层(C)13相同。另外,作为任选层,在不损害本发明效果的范围内可以设置调整基材层(A)11与油墨接收层(B)12或者油墨接收层(B)12与印刷层(C)13之间的剥离强度的层,也可以隔着基材层(A)11而在与设置有油墨接收层(B)12或印刷层(C)13的一面相反的面上设置各种层。

[0141] 本发明的模内成型用标签1具有上述第二油墨接收层(b)31和第二印刷层(c)41的形态的情况下,即隔着基材层(A)11在基材层(A)11的两侧分别具有印刷层的情况下,可以使贴合有该标签的带标签的树脂成型品2具备下述那样的各种设计性。

[0142] 例如在基材层(A)11不透明的情况下,在剥离基材层(A)11之前观察到第二印刷层(c)41的印刷信息,但通过剥离基材层(A)11,此次观察到印刷层(C)13的印刷信息。另外,例如在印刷层(C)13的印刷信息为荧光色等的情况下,即使在剥离基材层(A)11之前,通过照射蓝光等,也能够同时观察到第二印刷层(c)41的印刷信息和印刷层(C)13的印刷信息。进而,在基材层(A)11透明的情况下,在剥离基材层(A)11之前,同时观察到印刷层(C)13和第二印刷层(c)41这两者的印刷信息,若剥离基材层(A)11,则仅观察到印刷层(C)13的印刷信息。

[0143] 像这样,例如通过使基材层(A)11透明或不透明,且通过适当设计印刷层(C)13和第二印刷层(c)41的种类,能够提供设计性优异的带标签的树脂成型品2。

[0144] (热封层)

[0145] 本发明的模内成型用标签1可以在任意部位设置热封层。热封层因树脂成型品的成型时的热而发生活化,从而具有粘接剂的作用。热封层例如可以将包含热塑性树脂的树脂组合物成型为膜状而得到。

[0146] 作为热封层中使用的热塑性树脂,可以适当使用现有公知的树脂。

[0147] 应予说明,本发明中,由于油墨接收层(B)12和印刷层(C)13与树脂成型品21的粘接性高,因此,即使不设置热封层也能够充分地进行标签与树脂成型品的粘接。

[0148] (保护层)

[0149] 为了提高耐光性、耐水性、耐气体性、耐摩擦性等坚牢性,可以在本发明的模内成型用标签1中的基材层(A)11侧的面设置包含树脂膜的保护层。构成保护层的树脂没有特别限定,可以使用与上述基材层(A)11中使用的热塑性树脂相同的树脂。保护层的厚度也没有特别限定,优选为5~100 $\mu\text{m}$ 、更优选为10~50 $\mu\text{m}$ 。作为设置保护层的手段,可以采用各种方法,没有特别限定。从使用干式层压法或热层压法向基材层(A)11侧的面进行多层化的方法、与基材层(A)11和油墨接收层(B)12一同进行挤出层压的方法、涂布热塑性树脂的方法等公知手段中适当选择并使用即可。

[0150] [带标签的树脂成型品]

[0151] 本发明还涉及带标签的树脂成型品2,其利用模内成型将上述模内成型用标签1贴合至树脂成型品并成为一体。并且,关于本发明的带标签的树脂成型品2,在基材层(A)11与油墨接收层(B)12的界面处进行剥离而在剥离模内成型用标签1后的树脂成型品表面具有油墨接收层(B)12和印刷层(C)13,或者在油墨接收层(B)12与印刷层(C)13的界面处发生剥离而在剥离模内成型用标签1后的树脂成型品表面具有印刷层(C)13。

[0152] 本发明的模内成型用标签1可特别适合地用作吹塑成型用的模内成型用标签。由此制造的带标签的树脂成型品2在将标签固定至模具内后,使标签与树脂成型品一体成型,因此,标签也不会变形,成型品主体与标签的粘接强度牢固,也不会起泡,成为利用标签进行了装饰的外观良好的成型品。

[0153] 另外,本发明的模内成型用标签1也可以用作差压成型用的模内成型用标签。此时,上述标签以标签的印刷面接触差压成型模具的下阴模的内表面的方式进行设置后,上述标签通过抽吸而固定于模具内壁,接着,容器成型材料树脂片的熔融物被导至下阴模的上方,利用常规方法进行差压成型,从而成型为将标签贴合并一体化至成型品外壁而得的带标签的树脂成型品。差压成型也可以采用真空成型、压空成型中的任意方法,但优选为组合使用两者且利用了助压模塞的方法。

[0154] 应予说明,此处,模内成型用标签与树脂成型品进行“贴合并成为一体”是指:构成树脂成型品的树脂成分的一部分与构成模内成型用标签的油墨接收层(B)12或印刷层(C)13的树脂成分的一部分在它们的界面处混合的状态下进行了粘接的状态。这样的贴合并一体化可通过利用模内成型形成带标签的树脂成型品2来实现。

[0155] 在本发明的模内成型用带标签的树脂成型品2中,树脂成型材料只要是热塑性树脂就没有特别限定,从与油墨接收层(B)12、印刷层(C)13的粘接性的观点出发,可列举出聚

乙烯、聚丙烯等烯烃系树脂；聚苯乙烯树脂和聚对苯二甲酸乙二醇酯树脂等热塑性树脂。这些热塑性树脂可以单独使用，也可以使用多种。其中，优选使用聚乙烯系树脂、聚苯乙烯树脂，更优选使用聚乙烯系树脂。

[0156] 本发明的带标签的树脂成型品2可用作例如家庭用洗涤剂、浴槽用洗涤剂、坐便用洗涤剂、洗车用洗涤剂、洗脸剂、液体皂、香波、护发素、消臭剂、液体入浴剂、熨烫用糊剂、杀菌用醇、上光用蜡、杀虫剂等所使用的化学品用容器(瓶)；清凉饮料、酒、酱油、油、酱汁、调味料(sauce)、调味汁(dressing)等所使用的食品用容器(瓶)；果酱、人造奶油、花生酱、番茄酱、蛋黄酱等酱料所使用的可挤压容器；冰淇淋、酸奶等的容器；洗涤洗涤剂、餐具清洗用洗涤剂、湿巾等的容器。

[0157] 作为用途，可用作优惠券标签、彩票的显示、防伪、保密等。进而，将模内成型用标签1的基材层(A)11变更为透明或半透明的层时，基材层(A)作为阻隔层而发挥功能，由此能够提高带标签的树脂成型品的印刷信息的耐久性。

[0158] 另外，从赋予设计的观点出发，也可以制成具备将印刷层(C)13与第二油墨接收层(b)31的印刷信息叠加而成的设计的带标签的树脂成型品2。

[0159] 实施例

[0160] 以下，列举出实施例来具体说明本发明。应予说明，下述实施例所示的材料、用量、比例、处理内容、处理步骤等可以在不超脱本发明主旨的范围内进行适当变更。因此，本发明不限于以下的实施例。

[0161] [评价方法]

[0162] 各实施例、比较例中得到的模内成型用标签和带标签的树脂成型品的评价利用下述方法来进行。

[0163] (标签的油墨转移性的评价)

[0164] ○：良好(油墨向标签转移的油墨转移性良好)

[0165] △：尚可(向标签进行的油墨转移观察到局部缺损)

[0166] ×：不可(油墨向标签转移的油墨转移性差)

[0167] (剥离强度的评价)

[0168] 基材层(A)与油墨接收层(B)之间的剥离强度如下求出：按照JIS K6854-3:1999，将带标签的树脂成型品切成宽(MD方向)15mm、长(TD方向)110mm，使用拉伸试验机(岛津制作所制、机器名称：AUTOGRAPH AGS-D型)，以300mm/min的拉伸速度进行T形剥离来求出。

[0169] (油墨向树脂成型品转印的油墨转印性的评价)

[0170] 针对从树脂成型品剥离标签时的油墨转印性，利用下述基准进行判定。

[0171] ◎：优(油墨完全转印至树脂成型品)

[0172] ○：良(在一部分油墨欠缺的状态下转印至树脂成型品)

[0173] △：可(印刷信息基本转印至树脂成型品，但也薄薄地残留于标签侧)

[0174] ×：不可(油墨完全未转印至树脂成型品)

[0175] 表1示出实施例、比较例中使用的材料的详情。

[0176] [表1]

[0177] 表1



[0178]

种类	简称	内容
(A) 基材层	A1	将配合有聚丙烯（〔日本聚丙烯公司制、NOVATEC PP FY6〕、MFR（JIS K7210:1999）=2.5g/10分钟）67质量%、高密度聚乙烯〔日本聚乙烯公司制、NOVATEC HD HJ580N〕、MFR（JIS K6922-2:2010）=12g/10分钟、熔点（JIS K7121:2012）=134℃）10质量%、以及碳酸钙（〔备北粉化工业公司制、SOFTON2200〕、平均粒径为1.0μm（测定方法：空气透过法））23质量%的组合物用设定为230℃这一温度的挤出机进行混炼而得的树脂组合物
	A2	高密度聚乙烯〔日本聚乙烯公司制、NOVATEC HD HF560N、MFR（JIS K6922-2:2010）=7g/10分钟、熔点（JIS K7121:2012）=134℃〕
(B) 油墨接收层	B1	聚乙烯亚胺〔日本触媒株式会社制、Epomin P-1000〕
	B2	乙烯-醋酸乙烯酯共聚物〔日本涂覆树脂公司制、AQUATECHS EC-1800〕
	B3	聚氨酯树脂〔第一工业制药株式会社制、SUPERFLEX650〕
	B4	丙烯酸类树脂〔日本涂覆树脂公司制、RIKABOND ES-330〕
(C) 印刷层	C1	包含色料的乙烯-甲基丙烯酸共聚物〔Hewlett-Packard Indigo B.V.公司制、HP ElectroInk Black〕
	C2	包含色料的松香改性酚醛树脂（氧化聚合类型）〔T&K TOKA公司制、BEST ONE BEST SP墨〕
	C3	包含色料的丙烯酸酯低聚物（光聚合类型）〔T&K TOKA公司制、UV161墨〕
树脂成型品	D1	高密度聚乙烯〔日本聚乙烯公司制、NOVATEC HD HJ490〕、MFR（JIS K6922-2:2010）=20g/10分钟、熔点（JIS K7121:2012）=133℃
	D2	低密度聚乙烯〔日本聚乙烯公司制、NOVATEC LD LJ802〕、MFR（JIS K6922-2:2010）=22g/10分钟、熔点（JIS K7121:2012）=106℃
	D3	直链状低密度聚乙烯〔日本聚乙烯公司制、NOVATEC LL UJ990〕、MFR（JIS K6922-2:2010）=35g/10分钟、熔点（JIS 11357-3:2013）=126℃
	D4	丙烯-乙烯无规共聚物〔日本聚丙烯公司制、NOVATEC MG03BD〕、MFR（JIS K7210:1999）=30g/10分钟

[0179] &lt;实施例1&gt;

[0180] (基材层的制造)

[0181] 将基材层材料A1用设定为230℃的挤出机进行混炼。其后，供给至设定为250℃的模具，并挤出成片状。将挤出的片用冷却辊冷却至约40℃为止，得到无拉伸片。接着，将无拉伸片再次加热至150℃的温度后，利用辊组的圆周速度差向纵向（MD方向）拉伸5倍，接着使用拉幅机烘箱，再次加热至155℃的温度为止，使用拉幅机向横向（TD方向）拉伸7.5倍。其后，以165℃的温度进行退火处理，冷却至60℃的温度后，裁切边部，由此得到双轴拉伸膜的

基材层。此时,基材层的厚度为80 $\mu\text{m}$ 。

[0182] (油墨接收层的形成)

[0183] 使用电晕放电处理装置(春日电机株式会社制、机器名称:HF400F),对利用前一工序制作的基材层的单面实施电晕放电处理。电晕放电处理使用了长度为0.8m的铝制放电电极和在处理辊上覆盖硅酮而得的辊。另外,将放电电极与处理辊的间隙设为5mm,将线处理速度设为15m/分钟,将施加能量密度设为4,200J/m<sup>2</sup>。

[0184] 接着,在实施了电晕放电处理的一侧的面上,按照以干燥后的固体成分计达到0.2g/m<sup>2</sup>的方式涂布油墨接收层材料B1。涂布使用了棒涂机。接着,利用烘箱使其干燥而形成油墨接收层,进行卷取。油墨接收层的厚度约为0.2 $\mu\text{m}$ 。

[0185] (模内成型标签的制造)

[0186] 通过在利用上述工序制作的油墨接收层上进行印刷而形成印刷层。作为印刷层材料,使用表1中记载的印刷层材料C1,并使用湿式电子照片印刷机(Hewlett-Packard Inc.制、机器名称:HP Indigo WS6800)。在温度23 $^{\circ}\text{C}$ 、相对湿度50%的室内环境下、胶布温度105 $^{\circ}\text{C}$ 、转印压200kg的印刷条件下实施。另外,将网点面积率设为100%。

[0187] 接着,利用冲切机(DUMBELL公司制、机器名:SD型杠式试样裁切器SDL-100),冲切成基材层的MD方向为70mm、TD方向为90mm的尺寸,得到模内成型用标签。

[0188] (带标签的树脂成型品的制造)

[0189] 在具有长130mm、宽150mm、厚2mm的模腔的试验片成型用模具中,以模内成型用标签的未经印刷的面接触模腔的方式,将标签配置在模具内,并抽吸固定。接着,关闭模具,使用注射成型机(新泻铁工所制、机器名称:NV50ST),将表1中记载的树脂成型品材料D1在树脂温度为230 $^{\circ}\text{C}$ 、注射压力为74N/m<sup>2</sup>的条件下进行注射成型。接着,在注射成型后,将模具充分冷却20秒钟,打开模具,得到带标签的树脂成型品。

[0190] <实施例2、3、实施例6>

[0191] 在实施例1中,将树脂成型品材料D1分别变更为表1中记载的树脂成型品材料,除此之外,与实施例1同样操作,得到实施例2、3和6的标签和带标签的树脂成型品。

[0192] <实施例4>

[0193] 在实施例3中,将基材层材料A1变更为表1中记载的基材层材料A2,除此之外,与实施例3同样操作,得到实施例4的标签和带标签的树脂成型品。

[0194] <实施例5>

[0195] 在实施例1中,将作为印刷条件的网点面积率100%变更为50%的点状印刷,除此之外,与实施例1同样操作,得到实施例5的标签和带标签的树脂成型品。

[0196] <比较例1、2>

[0197] 在实施例1中,将油墨接收层材料B1变更为表1中记载的油墨接收层材料,除此之外,与实施例1同样操作,得到比较例1和2的标签和带标签的树脂成型品。

[0198] <比较例3>

[0199] 在实施例1中,将油墨接收层材料B1变更为表1中记载的油墨接收层材料B4,其结果,油墨未定影至油墨接收层,无法印刷。

[0200] <比较例4>

[0201] 在实施例1中,未设置油墨接收层(B),其结果,油墨未定影至基材层(A),无法进行

印刷。

[0202] <比较例5、6>

[0203] 在实施例1中,将印刷层材料C1变更为表1中记载的印刷层材料,除此之外,与实施例1同样操作,得到比较例5和6的标签和带标签的树脂成型品。

[0204] [评价]

[0205] 表2示出模内成型用带标签的树脂成型品的构成和评价结果。

[0206] [表2]

[0207] 表2

[0208]

	模内成型用标签					树脂成型品		
	(A) 基材层	(B) 油墨接收层	(C) 印刷层	网点面积率 (%)	油墨 转移性	(D) 树脂成 型品材料	剥离强度 (N/m <sup>2</sup> )	油墨向树脂 成型品转移 的油墨转移性
实施例1	A1	B1	C1	100	○	D1	2.1	◎
实施例2	A1	B1	C1	100	○	D2	1.9	◎
实施例3	A1	B1	C1	100	○	D3	2.5	◎
实施例4	A2	B1	C1	100	○	D3	9.5	◎
实施例5	A1	B1	C1	50	○	D1	1	◎
实施例6	A1	B1	C1	100	○	D4	0.8	△
比较例1	A1	B2	C1	100	○	D1	13.7	○
比较例2	A1	B3	C1	100	○	D1	10.8	○
比较例3	A1	B4	C1	100	×			
比较例4	A1	无	C1	100	×			
比较例5	A1	B1	C2	100	○	D1	0.3	×
比较例6	A1	B1	C3	100	○	D1	0.3	×

[0209] 由表2可以明确:在实施例1~6中,通过印刷在基材层(A)上隔着油墨接收层(B)而设置印刷层(C),且结果,油墨转移性良好。进而,利用通过模内成型而熔融的树脂成型品材料的热,能够使印刷层(C)与树脂成型品进行贴合。

[0210] 从带标签的树脂成型品剥离标签(基材层)时,印刷层(C)从标签(基材层)侧转印至树脂成型品侧,能够得到具有印刷信息的附带图案的树脂成型品。剥离标签时,在实施例1~6中,剥离强度示为1~10N/15mm,显示了作为易剥离性标签可实用的值。剥离标签时,印刷层(C)从标签侧转印至树脂成型品侧可通过印刷层(C)与树脂成型品的剥离强度高于印刷层(C)与油墨接收层(B)的剥离强度、或者印刷层(C)与树脂成型品的剥离强度高于油墨接收层(B)与基材层(A)的剥离强度的关系来实现。

[0211] 并且,若将实施例1与实施例5进行对比,则示出:通过变更网点面积率,能够控制剥离强度。

[0212] 另一方面,关于油墨接收层(B)与实施例不同的比较例1、2的带标签的树脂成型品,在剥离标签时,印刷层(C)未转印至树脂成型品,一部分印刷层(C)残留在标签侧。另外,

剥离强度也强,超过作为易剥离性标签可实用的范围。比较例3的标签的油墨接收层(B)的油墨接受性差,无法设置印刷层(C)。比较例4的带标签的树脂成型品没有油墨接收层(B),因此无法使油墨转移至标签,无法设置印刷层(C)。

[0213] 作为胶版印刷用途而使用通常的油性油墨或紫外线固化型油墨的比较例5、6的带标签的树脂成型品无法获得在实用方面上期望的剥离强度。

[0214] 由实施例1~6与比较例1~4的对比示出:作为油墨接收层(B)的材料,适合使用聚乙烯亚胺系树脂。其中,如果油墨接收层(B)的材料满足上述剥离强度的关系,则自不用说不限于聚乙烯亚胺(B1)。

[0215] 另外,在实施例和比较例中使用了注射成型用模具,但不限于于此,也可以用于直接吹塑、拉伸吹塑、注射吹塑等中空成型、压空成型、真空成型。

[0216] 使用特定的方式对本发明进行了详细说明,但本领域技术人员显然能够在不偏离本发明的意图和范围的条件下进行各种变更和变形。应予说明,本申请基于2017年3月31日申请的日本专利申请(特愿2017-072025),通过引用而将其整体并入本文中。

[0217] 附图标记说明

[0218] 1 模内成型用标签

[0219] 2 带标签的树脂成型品

[0220] 11 基材层(A)

[0221] 12 油墨接收层(B)

[0222] 13 印刷层(C)

[0223] 21 树脂成型品

[0224] 31 第二油墨接收层(b)

[0225] 41 第二印刷层(c)

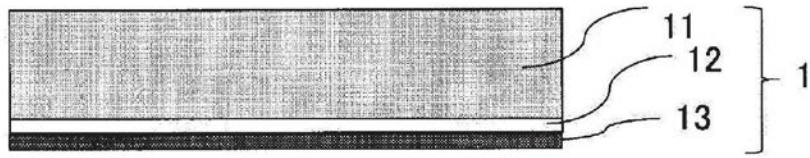


图1

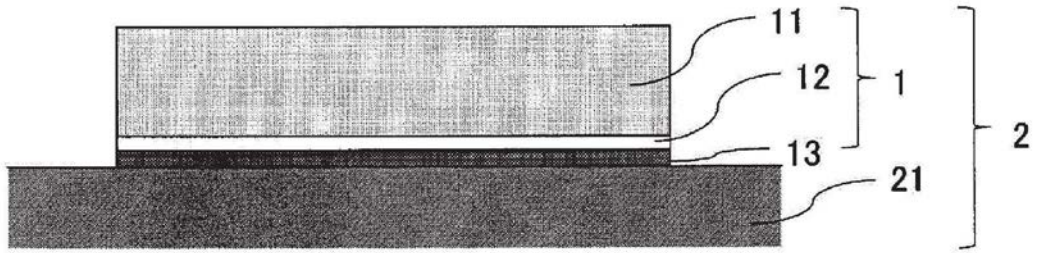


图2

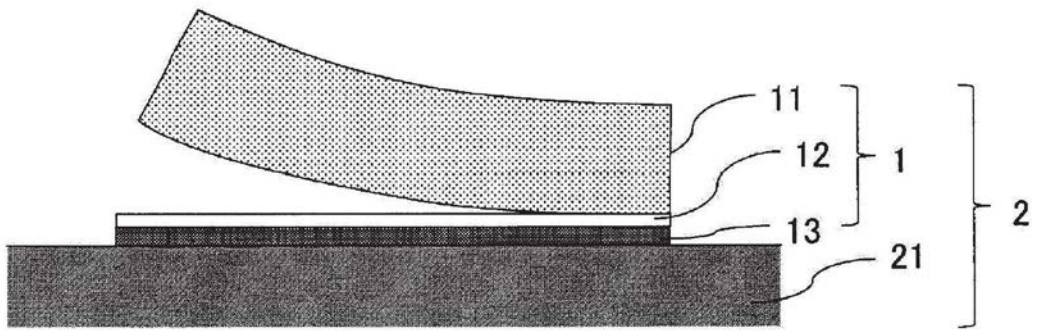


图3

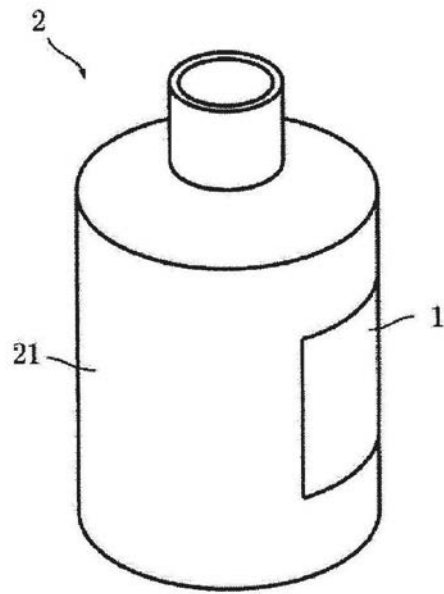


图4

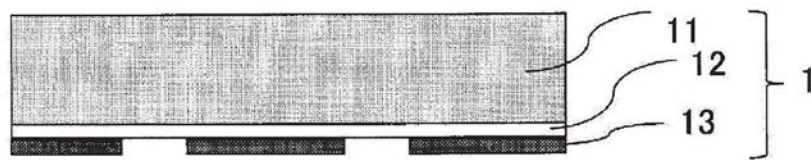


图5

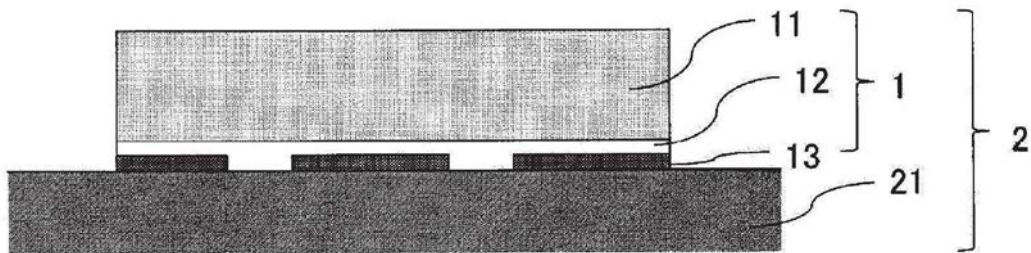


图6

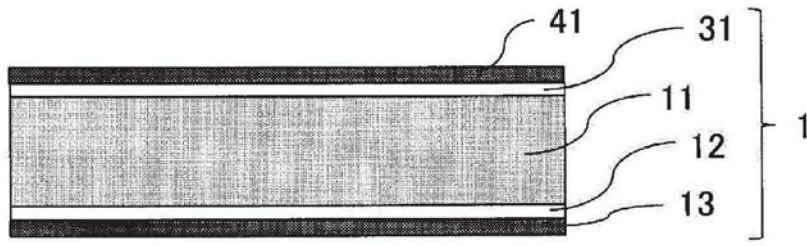


图7