



(10) 申请公布号 CN 117043073 A

(43) 申请公布日 2023.11.10

(21) 申请号 202280022759.2

(22) 申请日 2022.03.04

(30) 优先权数据

2021-047128 2021.03.22 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.09.19

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/009487 2022.03.04

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/202231 JA 2022.09.29

(71) 申请人 东洋纺株式会社

地址 日本大阪府

(72) 发明人 石丸慎太郎 春田雅幸

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任  
公司 11021

专利代理师 孙尚昆

(51) Int.Cl.

B65D 65/40 (2006.01)

权利要求书1页 说明书19页

(54) 发明名称

被激光印字了的包装体

(57) 摘要

本发明是一种包装体,该包装体具有至少一层能够通过激光照射来印字的激光印字层,在该包装体中,在该激光印字层存在通过激光而被印字了的激光印字部分、以及非印字部分,包装体的至少一部分被熔断密封,且所述包装体满足以下的条件(1)~(3)。于是,在高的生产率、经济性下提供具有不剥落的激光印字且通过熔断密封而形成了的包装体。(1)激光印字层的厚度为5 $\mu$ m以上且200 $\mu$ m以下,(2)激光印字部分与非印字部分的颜色L\*值之差为1.0以上且10以下,(3)熔断密封强度为5N/15mm以上且40N/15mm以下。

1. 一种包装体,其中,

所述包装体具有至少一层能够通过激光照射来印字的激光印字层,在该包装体中,在该激光印字层存在通过激光而被印字了的激光印字部分、以及非印字部分,包装体的至少一部分被熔断密封,且所述包装体满足以下的条件(1)~(3):

(1) 激光印字层的厚度为 $5\mu\text{m}$ 以上且 $200\mu\text{m}$ 以下,

(2) 激光印字部分与非印字部分的颜色 $L^*$ 值之差为1.0以上且10以下,

(3) 熔断密封强度为 $5\text{N}/15\text{mm}$ 以上且 $40\text{N}/15\text{mm}$ 以下。

2. 根据权利要求1所述的包装体,其特征在于,

激光印字部分中的印字尺寸的高度或宽度中的任一方为 $0.2\text{mm}$ 以上且 $100\text{mm}$ 以下。

3. 根据权利要求1或2所述的包装体,其特征在于,

在包装体平面的整个区域具有激光印字层。

4. 根据权利要求1至3中任一项所述的包装体,其特征在于,

激光印字层中,作为激光印字颜料而包含有从由铋、钷、钆、铽、镱、镲、铝、钙及钡构成的组中选择出的一种以上的单体或化合物。

5. 根据权利要求1至4中任一项所述的包装体,其特征在于,

构成激光印字层的树脂主要是聚酯、聚丙烯或聚乙烯中的任意一种。

## 被激光印字了的包装体

### 技术领域

[0001] 本发明涉及具有通过激光而印字了的层且通过熔断密封而形成的包装体。

### 背景技术

[0002] 以往,在以食品、药品及工业产品为代表的流通物品中广泛使用由塑料膜构成的包装体。包装体根据被制袋的方法、用途而具有各种各样的形态,其中一个存在通过熔断密封而形成的包装体(以下,有时记载为熔断袋)(例如专利文献1)。熔断密封是使成为材料的塑料膜聚合并利用热刃使之粘接的技术。包括熔断袋在内的大多包装体不仅承担保护内容物的作用,也承担显示(以下也有时记载为“印字”)与产品名、制造日、原材料等相关的信息的作用。

[0003] 近年来,公开了例如专利文献2所记载的那样的通过激光而被印字了的包装体。其通过向成为基材的膜涂布(涂覆:coating)包含与激光反应的显色体(颜料)的油墨层而显现激光印字功能。但是,在作为制作该包装体的方法而要适用熔断密封的情况下,有可能由于向熔断密封面(熔断袋的内表面)涂覆能够激光印字的颜料而熔断密封强度降低而导致袋破坏。当为了避免发生该情况而向与熔断面相反一侧(熔断袋的外表面)涂覆激光印字颜料时,出现激光印字颜料剥落的问题。通过使膜层叠(层合:laminate)于涂覆了激光印字颜料的面能够解决这些问题,但由于工序增加而新产生生产率降低这样的问题。

[0004] 在先技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:日本专利6736976号公报

[0007] 专利文献2:日本专利6268873号公报

### 发明内容

[0008] 发明要解决的课题

[0009] 本发明以消除上述那样的以往技术的问题点为课题。即,本发明的课题在于在高的生产率、经济性下提供具有不剥落的激光印字且通过熔断密封而形成的包装体。

[0010] 用于解决课题的方案

[0011] 本发明由以下的结构构成。

[0012] 1.一种包装体,其中,

[0013] 所述包装体具有至少一层能够通过激光照射来印字的激光印字层,在该包装体中,在该激光印字层存在通过激光而被印字了的激光印字部分、以及非印字部分,包装体的至少一部分被熔断密封,且所述包装体满足以下的条件(1)~(3):

[0014] (1)激光印字层的厚度为 $5\mu\text{m}$ 以上且 $200\mu\text{m}$ 以下,

[0015] (2)激光印字部分与非印字部分的颜色 $L^*$ 值之差为1.0以上且10以下,

[0016] (3)熔断密封强度为 $5\text{N}/15\text{mm}$ 以上且 $40\text{N}/15\text{mm}$ 以下。

[0017] 2.根据1.所述的包装体,其特征在于,

- [0018] 激光印字部分中的印字尺寸的高度或宽度中的任一方为0.2mm以上且100mm以下。
- [0019] 3.根据1.或2.所述的包装体,其特征在于,
- [0020] 在包装体平面的整个区域具有激光印字层。
- [0021] 4.根据1.至3.中任一项所述的包装体,其特征在于,
- [0022] 激光印字层中,作为激光印字颜料而包含有从由铋、钷、钆、铈、铈、铈、铈、铈、铈、铈及铈构成的组中选择出的一种以上的单体或化合物。
- [0023] 5.根据1.至4.中任一项所述的包装体,其特征在于,
- [0024] 构成激光印字层的树脂主要是聚酯、聚丙烯或聚乙烯中的任意一种。
- [0025] 发明效果
- [0026] 根据本发明,能够在高的生产率、经济性下提供具有不剥落的激光印字且通过熔断密封而形成的包装体。

### 具体实施方式

[0027] 以下,说明本发明的包装体。

[0028] 1.包装体的结构

[0029] 1.1.层结构、厚度

[0030] 本发明的包装体不得不具有至少一层能够通过激光照射来印字的膜层(激光印字层)。在激光印字层至少一部分具有通过激光而被印字了的激光印字部分,并且存在非印字部分。在本发明中,在包装体的(平面方向上的)整个区域具有激光印字层是优选的形态。另外,本发明的包装体也可以为了使设计性提高而设置记载了通过激光而形成的印字以外的文字、图案的印刷层。这些层所需要或优选的各条件后述。

[0031] 在本发明的包装体中,为了满足熔断密封强度的规定,可以使激光印字层具有熔断密封性能,也可以相对于激光印字层而另外设置具有熔断密封性能的层。用于使熔断密封强度显现的条件见后述。

[0032] 另外,也能够根据需要还在本发明的包装体设置层叠于基材层或粘接层的锚固涂布层、层叠于阻气层的覆盖层。通过设置这些层,能够使包装体的阻气性、耐擦过性提高。

[0033] 构成包装体的膜层的厚度(以下,有时称作包装体的厚度)不特别限定,但优选为5 $\mu\text{m}$ 以上且300 $\mu\text{m}$ 以下。当包装体的厚度比5 $\mu\text{m}$ 薄时,不仅激光印字的视觉辨识性降低,机械强度、熔断密封强度也有可能降低,因此不优选。另一方面,当包装体的厚度超过300 $\mu\text{m}$ 时,在熔断密封时向膜厚度方向的热传递不足而容易引起熔断不良,因此不优选。包装体的厚度更优选为10 $\mu\text{m}$ 以上且295 $\mu\text{m}$ 以下,进一步优选为15 $\mu\text{m}$ 以上且290 $\mu\text{m}$ 以下。

[0034] 构成本发明的包装体的激光印字层的厚度需要为5 $\mu\text{m}$ 以上且200 $\mu\text{m}$ 以下。当该厚度小于5 $\mu\text{m}$ 时,即便使后述的激光印字颜料的浓度增加,激光印字的视觉辨识性也有可能降低。另一方面,当印字层的厚度超过200 $\mu\text{m}$ 时,容易产生上述的熔断不良,因此不优选。激光印字层的厚度更优选为10 $\mu\text{m}$ 以上且195 $\mu\text{m}$ 以下,进一步优选为15 $\mu\text{m}$ 以上且190 $\mu\text{m}$ 以下。

[0035] 另外,为了使表面的印刷性、滑动性等特性良好,也能够构成本发明的包装体的全部的层设置实施了电晕处理、涂覆处理、火焰处理等的层,在不超出本发明的条件的范围内能够任意设置。

[0036] 1.2.激光印字层



与二醇单体以一种对一种的方式聚合的均聚酯,也可以将两种以上的羧酸单体或两种以上的二醇单体共聚而使用。另外,还可以将均聚酯与共聚聚酯混合使用。

[0045] 作为原料的聚酯的极限粘度(IV)不特别限定而能够使用任意的极限粘度,但优选为0.5~1.2dL/g。当IV小于0.5dL/g时,原料的分子量过低,因此在制膜中容易引起断裂、容易引起显示体的拉伸断裂强度低于40MPa等问题。另一方面,当IV超过1.2dL/g时,制膜中的挤出工序中的树脂压力过高,容易引起过滤器变形等而不优选。IV更优选为0.55dL/g以上且1.15dL/g以下,进一步优选为0.6dL/g以上且1.1dL/g以下。

[0046] 作为聚烯烃的例子,可举出聚丙烯(PP)、聚乙烯(PE)等。在使用聚丙烯的情况下,立构规整性不特别限定,可以是全同立构、间同立构、无规立构中的任意立构,也可以以任意的比例含有它们各个。另外,在使用聚乙烯的情况下,其密度(分支度)不特别限定,也可以是高密度(HDPE)、直链状低密度(LLDPE)、低密度(LDPE)中的任意密度。另外,也可以是,除了上述的均聚物以外,还使用将异种的单体以两种以上共聚得到的原料,作为共聚中使用的单体,可举出例如乙烯、 $\alpha$ -烯烃等,作为 $\alpha$ -烯烃,可举出丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-庚烯、1-辛烯、1-壬烯、1-癸烯、4-甲基-1-戊烯、4-甲基-1-己烯等。共聚的形态可以是随机共聚、嵌段共聚中的任意共聚。而且,除了上述举出的原料以外也可以使用聚烯烃弹性体、离聚物。

[0047] 作为原料的聚烯烃的熔体流动速率(MFR)不特别限定而能够使用任意的熔体流动速率,但优选为1~10g/10分钟。当MFR小于1g/10分钟时,原料的熔融粘度过高,因此制膜中的挤出工序中的树脂压力过高,容易引起过滤器变形等而不优选。另一方面,当MFR超过10g/10分钟时,分子量极端降低,因此有可能在制膜中容易发生断裂,耐粘连性降低。MFR更优选为2g/10分钟以上且8g/10分钟以下,进一步优选为3g/10分钟以上且7g/10分钟以下。

[0048] 作为聚酰胺的例子,可举出从聚己内酰胺(尼龙6)、聚己二酰己二胺(尼龙66)、己内酰胺/十二烷基内酰胺共聚物(尼龙6/12)、己内酰胺/己二酸己二胺共聚物(尼龙6/66)、己二酸亚乙基铵/己二酸己二胺/癸二酸己二胺共聚物(尼龙6/66/610)、间苯二甲胺与己二酸的聚合物(MXD-6)、间苯二甲酰己二胺/对苯二甲酰胺共聚物(非晶质尼龙)中选出的树脂的一种、或者将它们中的两种以上混合而得到的混合原料等。另外,也能够由上述举出的塑料构成的膜的表面设置粘接改性层。作为粘接改性层的材料,例如可举出丙烯酸、水溶性或水分散性的聚酯、丙烯酸被接枝共聚而得到的疏水性聚酯等。

[0049] 作为原料的聚酰胺的相对粘度(RV)优选为2.2以上且4以下。当RV小于2.2时,结晶化速度过快,有时在膜制膜工序中拉伸时容易发生断裂等。另一方面,当RV超过4时,对挤出机的负荷过高,容易引起过滤器变形等而不优选。RV更优选为2.3以上且3.9以下,进一步优选为2.4以上且3.8以下。需要说明的是,本发明中的相对粘度是指,使用将0.5g的聚合物溶解于50ml的97.5%硫酸而得到的溶液在25℃下测定出的情况下的值。

[0050] 构成激光印字层的塑料的种类在上述举出的例子中从机械强度、制膜稳定性、激光印字性能的观点出发,尤为优选是聚酯、聚丙烯、聚乙烯。

[0051] 构成激光印字层的塑料的含量优选为50质量%以上且99.95质量%以下。当塑料的含量低于50质量%时,后述的拉伸断裂强度有可能变得容易低于40MPa,因此不优选。另外,当塑料的含量超过99.95质量%时,相对地激光印字颜料的含量变得低于0.05质量%,印字部的颜色L\*值与非印字部的颜色L\*值之差变得容易低于1.0,因此不优选。塑料的含量

更优选为51质量%以上且99.9质量%以下,进一步优选为52质量%以上且99.85质量%以下,尤其优选为53质量%以上且99.8质量%以下。需要说明的是,在激光印字层成为多层的情况下,能够通过将各层的厚度比与塑料含量按比例分配来求出激光印字层整体的塑料含量。

#### [0052] 1.2.3. 激光印字颜料以外的添加剂

[0053] 在构成本发明的包装体的激光印字层中,能够根据需要而添加各种添加剂、例如蜡类、抗氧化剂、抗静电剂、结晶成核剂、减粘剂、热稳定剂、着色用颜料、防着色剂、紫外线吸收剂等。另外,在激光印字层成为最表层的情况下,优选添加作为使滑动性良好的润滑剂的微粒。作为微粒,能够选择任意的微粒。例如,作为无机系微粒,可举出二氧化硅、氧化铝、高岭土、铅白、二氧化钛、沸石、锌华、锌钡白等,作为有机系微粒,可举出丙烯酸系粒子、三聚氰胺粒子、硅酮粒子、交联聚苯乙烯粒子、碳黑、氧化铁等。微粒的平均粒径在利用库尔特计数器测定时,能够根据需要而在0.05~3.0 $\mu\text{m}$ 的范围内适当选择。微粒含有率的下限优选为0.01质量%,更优选为0.015质量%,进一步优选为0.02质量%。当小于0.01质量%时,有时滑动性降低。上限优选为1质量%,更优选为0.2质量%,进一步优选为0.1质量%。当超过1质量%时,有时表面的平滑性降低而发生印刷性露出飞白等问题,因此不优选。

[0054] 作为向激光印字层中掺合粒子的方法,能够在制造塑料原料的任意的阶段添加,能够采用与上述“1.2.1. 激光印字颜料的种类、添加量、添加方法”相同的方法。

#### [0055] 1.3. 熔断密封层

[0056] 对于本发明的包装体,如在“1.1. 层结构、厚度”所记载的那样,可以是激光印字层兼用作熔断密封层,也可以设置相对于激光印字层而言别的熔断密封层。在此,将使后述的熔断密封强度显现的层(也包括激光印字层)记载为熔断密封层。熔断密封层只要具有熔断密封性则不特别限定,能够在不脱离本发明的主旨的范围内任意使用以往公知的材料。作为构成熔断密封层的塑料的种类,可举出例如聚酯、聚烯烃。

[0057] 作为聚酯的例子,可举出聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)、聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN)、聚对苯二甲酸丙二醇酯(PTT)、聚萘二甲酸丁二醇酯(PBN)、聚乳酸(PLA)、聚呋喃二甲酸乙二醇酯(PEF)、聚丁二酸丁二醇酯(PBS)等。而且,也可以除了上述的例子中举出的聚酯以外还使用将这些酸或二醇部位的单体变更后的改性聚酯。作为酸部分的单体,可举出例如间苯二甲酸、1,4-环己烷二甲酸、2,6-萘二甲酸、邻苯二甲酸等芳香族二元羧酸、己二酸、壬二酸、癸二酸、癸烷二甲酸等脂肪族二元羧酸、以及脂环式二元羧酸。另外,作为二醇部位的单体,可举出例如新戊二醇、1,4-环己烷二甲醇、二乙二醇、2,2-二乙基-1,3-丙二醇、2-正丁基-2-乙基-1,3-丙二醇、2,2-异丙基-1,3-丙二醇、2,2-二正丁基-1,3-丙二醇、己二醇、1,4-丁二醇等长链二醇、己二醇等脂肪族二醇、双酚A等芳香族系二醇等。而且,作为构成聚酯的成分,也可以包括聚酯弹性体,该聚酯弹性体包括 $\epsilon$ -己内酯、四亚甲基二醇等。上述举出的聚酯原料也可以混合(干混)使用多种将羧酸单体与二醇单体以一种对一种的方式聚合的均聚酯,也可以将两种以上的羧酸单体或两种以上的二醇单体共聚而使用。另外,还可以将均聚酯与共聚聚酯混合使用。共聚聚酯的熔点、结晶化度低,为了使熔断密封强度显现而能够适宜使用。

[0058] 作为聚烯烃的例子,可举出聚丙烯(PP)、聚乙烯(PE)等。在使用聚丙烯的情况下,立构规整性不特别限定,可以是全同立构、间同立构、无规立构中的任意立构,也可以以任

意的比例含有它们各自。另外,在使用聚乙烯的情况下,其密度(分支度)不特别限定,可以是高密度(HDPE)、直链状低密度(LLDPE)、低密度(LDPE)中的任意密度。另外,也可以除了上述的均聚物以外还使用将异种的单体以两种以上共聚而得到原料,作为使用于共聚的单体,可举出例如乙烯、 $\alpha$ -烯烃等,作为 $\alpha$ -烯烃,可举出丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-庚烯、1-辛烯、1-壬烯、1-癸烯、4-甲基-1-戊烯、4-甲基-1-己烯等。共聚的形态可以是随机共聚、嵌段共聚中的任意共聚。而且,也可以除了上述举出的原料以外还使用聚烯烃弹性体、高聚物。低立构规整性或共聚聚烯烃的熔点、结晶化度低,为了使熔断密封强度显现而能够适宜使用。

[0059] 作为原料的聚烯烃的熔体流动速率(MFR)不特别限定,能够使用任意的熔体流动速率,但优选为1~10g/10分钟。当MFR小于1g/10分钟时原料的熔融粘度过高,因此制膜中的挤出工序中的树脂压力过高,容易引起过滤器变形等,不优选。另一方面,当MFR超过10g/10分钟时,分子量极端降低,因此有可能在制膜中容易发生断裂,耐粘连性降低。MFR更优选为2g/10分钟以上且8g/10分钟以下,进一步优选为3g/10分钟以上且7g/10分钟以下。

[0060] 为了使滑动性良好也能够使熔断密封层含有润滑剂,含有浓度优选为100ppm以上且2000ppm以下。当润滑剂的浓度低于100ppm时,滑动性恶化,因此不优选。另一方面,润滑剂浓度也可以超过2000ppm,但不能期待进一步的滑动性提高效果。润滑剂浓度更优选为200ppm以上且1900ppm以下,进一步优选为300ppm以上且1800ppm以下。

[0061] 另外,为了使表面的润湿性、滑动性良好,也能够使熔断密封层设置实施了电晕处理、涂覆处理、火焰处理等而得到的层,在不超出本发明的条件的范围内能够任意设置。

[0062] 将上述举出的种类的塑料作为原料,能够任意使用通过无拉伸、单轴拉伸、双轴拉伸中的任意方制膜出的膜。

[0063] 1.4.其他层

[0064] 也可以在本发明的包装体具有上述的激光印字层和熔断密封层以外的层。关于在上述“1.1.层结构、厚度”所记载的阻气层(透明、不透明)、印刷层进行说明。

[0065] 1.4.1.阻气层

[0066] 能够向本发明的包装体任意层叠的阻气层优选由以金属或金属氧化物为主要的构成成分的无机薄膜构成。而且,也可以除了由所述的无机薄膜构成的阻气层以外还具有在无机薄膜层的下方(塑料膜与无机薄膜之间)设置的锚固涂布层、在无机薄膜层的上方设置的覆盖层。通过设置这些层,能够期待与阻气层的密接性的提高、阻气性的提高等。

[0067] 阻气层的原料种类不特别限定,能够使用以往公知的材料,为了满足期望的阻气性等能够配合目的而适当选择。作为阻气层的原料种类,例如存在硅、铝、锡、锌、铁、锰等金属、包含这些金属中的一种以上的金属的无机化合物,作为符合的无机化合物,可举出氧化物、氮化物、碳化物、氟化物等。这些无机物或无机化合物可以以单体的方式使用,也可以使用多个。

[0068] 在阻气层透明的情况下,能够以单体(一元体)或并用(二元体)方式使用氧化硅( $\text{SiO}_x$ )、氧化铝( $\text{AlO}_x$ )。在无机化合物的成分由氧化硅和氧化铝的二元体构成的情况下,氧化铝的含量优选为20质量%以上且80质量%以下,更优选为25质量%以上且70质量%以下。在氧化铝的含量为20质量%以下的情况下,有可能阻气层的密度下降,阻气性降低,因此不优选。另外,当氧化铝的含量为80质量%以上时,阻气层的柔软性降低而容易产生裂

纹,其结果是有可能阻气性降低,因此不优选。

[0069] 使用于阻气层的金属氧化物的氧/金属的元素比若为1.3以上且小于1.8,则阻气性的不均变少,始终可得到优异的阻气性,因此优选。通过用X射线光电子能谱分析法(XPS)测定氧及金属的各元素的量,并算出氧/金属的元素比,从而能够求出氧/金属的元素比。

[0070] 本发明的包装体中优选能够使用的阻气层的厚度在使金属或金属氧化物蒸镀而用作阻气层的情况下,优选为2nm以上且100nm以下。当该层的厚度低于2nm时,阻气性容易降低,因此不优选。另一方面,即便该层的厚度高于100nm,也不存在与其相当的阻气性提高的效果,且制造成本变高,因此不优选。无机薄膜层的厚度更优选为5nm以上且97nm以下,进一步优选为8nm以上且94nm以下。

[0071] 在使阻气层为金属箔的情况下,金属箔的厚度优选为3 $\mu\text{m}$ 以上且100 $\mu\text{m}$ 以下。当该层的厚度低于3 $\mu\text{m}$ 时,阻气性容易降低,因此不优选。另一方面,即便该层的厚度高于100nm,也不存在与其相当的阻气性提高的效果,且制造成本变高,因此不优选。无机薄膜层(金属箔)的厚度更优选为5 $\mu\text{m}$ 以上且97 $\mu\text{m}$ 以下,进一步优选为8 $\mu\text{m}$ 以上且94 $\mu\text{m}$ 以下。

[0072] 在阻气层不透明的情况下,能够通过铝箔的粘接或铝的蒸镀来形成阻气层。铝箔的厚度优选为1 $\mu\text{m}$ 以上且100 $\mu\text{m}$ 以下。

[0073] 通过这样而设置出的阻气层叠体优选在温度40 $^{\circ}\text{C}$ 、相对湿度90%RH环境下的水蒸气透过率为0.05[g/( $\text{m}^2 \cdot \text{d}$ )]以上且4[g/( $\text{m}^2 \cdot \text{d}$ )]以下。当水蒸气透过率超过4[g/( $\text{m}^2 \cdot \text{d}$ )]时,在作为包含内存物的包装体而使用了的情况下,内存物的保存期限变短,因此不优选。另一方面,在水蒸气透过率比0.05[g/( $\text{m}^2 \cdot \text{d}$ )]小的情况下,阻气性高,内存物的保存期限变长,因此优选,在现状的技术水准下0.05[g/( $\text{m}^2 \cdot \text{d}$ )]为下限。水蒸气透过率的下限即使为0.05[g/( $\text{m}^2 \cdot \text{d}$ )]在实用上也可以说足够。水蒸气透过率的上限优选为3.8[g/( $\text{m}^2 \cdot \text{d}$ )] ,更优选为3.6[g/( $\text{m}^2 \cdot \text{d}$ )]。

[0074] 另外,阻气层叠体优选在温度23 $^{\circ}\text{C}$ 、相对湿度65%RH环境下的氧透过率为0.05[cc/( $\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{atm}$ )]以上且4[cc/( $\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{atm}$ )]以下。当氧透过率超过4[cc/( $\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{atm}$ )]时,内存物的保存期限变短,因此不优选。另一方面,在氧透过率比0.05[cc/( $\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{atm}$ )]小的情况下,阻气性高,内存物的保存期限变长,因此优选,在现状的技术水准中氧透过率的下限为0.05[cc/( $\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{atm}$ )]。氧透过率的下限即便为0.05[cc/( $\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{atm}$ )]在实用上也可以说足够。氧透过率的上限优选为3.8[cc/( $\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{atm}$ )] ,更优选为3.6[cc/( $\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{atm}$ )]。

[0075] 另外,也能够以提高耐擦过性、进一步提高阻气性的等为目的而在上述的阻气性层叠体上设置覆盖层。

[0076] 覆盖层的种类不特别限定,能够使用由聚氨酯系树脂和硅烷偶联剂构成的组成物、由有机硅及其水解物构成的化合物、具有羟基或羧基的水溶性高分子等以往公知的材料,为了满足期望的阻气性等而能够结合目的适当选择。

[0077] 另外,覆盖层在不损害本发明的目的的范围内,出于赋予防静电性、紫外线吸收性、着色、热稳定性、滑动性等目的,也可以添加一种以上的各种添加剂,各种添加剂的种类、添加量能够根据期望的目的而适当选择。

[0078] 1.4.2.印刷层

[0079] 也可以除了通过激光照射而进行的印字之外出于使外观性提高的目的而在本发

明的包装体还设置文字、花样。作为构成这些文字、花样的材料,能够使用凹版印刷用的油墨、柔性版印刷用的油墨等公知的材料。印刷层数可以是1层,也可以是多层。为了使印刷为多种颜色而使外观性提高,优选存在由多层构成的印刷层。印刷层也可以位于最表层、中间层中的任意层。

## [0080] 2. 包装体的特性

### [0081] 2.1. 颜色L\*值的差(非印字部-印字部)

[0082] 本发明的包装体需要印字部的颜色L\*值与非印字部的颜色L\*值之差的绝对值(以下,有时仅称作“L\*值之差”)为1.0以上且10.0以下。当该差小于1.0时,印字部的色调与非印字部的色调相近,难以视觉辨识印字。另一方面,当L\*值之差超过10.0时,容易视觉辨识印字,但需要将激光照射的功率提高与其相应的量,对包装体的损伤变大而容易发生穿孔等问题,因此不优选。L\*值之差更优选为1.5以上且9.5以下,进一步优选为2.0以上且9.0以下。

### [0083] 2.2. 熔断密封强度

[0084] 本发明的包装体的熔断密封强度需要成为5N/15mm以上且40N/15mm以下。当密封强度小于5N/15mm时,密封部分容易剥离,因此不优选。密封强度更优选为6N/15mm以上,进一步优选为7N/15mm以上。密封强度越大则设为包装体时的封缄性越增大而优选,但现状可得到的上限是40N/15mm左右。密封强度的上限即便为30N/15mm在实用上也足够。

### [0085] 2.3. 印字的大小

[0086] 在本发明的包装体通过激光而形成的印字的大小优选为高度或宽度中的任一一方为0.2mm以上且100mm以下。人的眼睛的分辨率可以说是0.2mm左右,当文字的大小低于0.2mm时,颜色L\*值之差容易小于1.0,难以识别印字。另一方面,当印字的大小高于100mm时,容易识别印字而优选,但是,当印字尺寸过大时,记载于包装体的信息量变少,因此不优选。印字的大小更优选为0.5mm以上且90mm以下,进一步优选为1mm以上且80mm以下。

### [0087] 2.4. 热收缩率

[0088] 本发明的包装体优选在切取最内层彼此未密封的任意的部分而在120℃的热风中处理了30分钟时包装体平面的任意的至少一方向上的热收缩率为-10%以上且10%以下。当热收缩率超过10%时,放置于高温环境下时变形变大而不再保持原来的形状,因此不优选。另一方面,当热收缩率低于-10%的情况下,意味着包装体伸长,与热收缩率高的情况同样,包装体难以维持原来的形状,因此不优选。包装体的热收缩率更优选为-9%以上且9%以下,进一步优选为-8%以上且8%以下。

### [0089] 2.5. 拉伸断裂强度

[0090] 本发明的包装体优选在切取未熔断密封的任意的部分而在包装体平面的任意的至少一方向上测定了拉伸断裂强度时,拉伸断裂强度为40MPa以上且400MPa以下。当拉伸断裂强度低于40MPa时,包装体容易因来自外部的张力而断裂,因此不优选。拉伸断裂强度的下限更优选为50MPa,进一步优选为60MPa。另一方面,当拉伸断裂强度超过400MPa时,作为机械强度而优选,但在本发明的技术水准下400MPa为上限。拉伸断裂强度即便为300MPa在实用上也足够。

## [0091] 3. 制造条件

### [0092] 3.1. 激光印字层

[0093] 构成本发明的包装体的激光印字层能够在以下所例示的方法、条件下制造。

#### [0094] 3.1.1. 原料混合、供给

[0095] 在制造本发明的包装体所包含的激光印字层时,需要添加在上述“1.2.1. 激光印字颜料的种类、添加量、添加方法”中记载的激光印字颜料。

[0096] 激光印字颜料是金属,因此通常情况下,与构成膜的树脂相比,比重较大。当将比重不同的两种以上的原料混合而投入挤出机时,原料的供给容易产生不均(偏析)。为了防止该不均,优选采取在挤出机正上方的配管、料斗设置搅拌机、或者向填充了基底树脂的挤出机正上方料斗的内部插入配管(内管)而供给激光印字颜料、将削减原料的粒体压力的炉算设置于各原料料斗等对策来进行熔融挤出。

#### [0097] 3.1.2. 熔融挤出

[0098] 通过挤出机将上述“3.1.1. 原料混合、供给”中供给的原料熔融挤出而形成未拉伸的膜,并使该未拉伸的膜经过以下所示的规定的工序而能够得到激光印字层。需要说明的是,在使激光印字层与熔断密封层层叠的情况下,优选在挤出工序中层叠。作为层叠方法,优选采用共挤出法,这是将成为各层的原料的树脂分别由各个挤出机熔融挤出,并在树脂流路的中途使用供料头(feedblock)等而接合的方法。另外,在挤出激光印字层后到卷取为止的任意的工序中,也可以采用使成为密封层的树脂从狭缝式模头熔融挤出而层叠的挤出层压。

[0099] 作为原料树脂的熔融挤出的方法,能够使用公知的方法,优选使用具备机筒和螺杆的挤出机的方法。在熔融时因水分的影响而分解的原料(聚酯等)的情况下,优选预先使用料斗干燥机、桨式干燥机等干燥机或真空干燥机而使水分率干燥到100ppm以下,更优选为90ppm以下,进一步优选为80ppm以下。这样使原料干燥后,能够通过利用挤出机将熔融后的树脂骤冷而得到未拉伸膜。挤出能够采用T型模(T-die)法、管(tubular)法等现有的任意的的方法。

[0100] 之后,通过在挤出中将熔融后的膜骤冷,能够得到未拉伸的膜。需要说明的是,作为将熔融树脂骤冷的方法,能够适宜采用通过将熔融树脂从出料口向转筒上浇注而骤冷固化来得到基本上未取向的树脂片的方法。成为印字层的膜也可以通过无拉伸、单轴拉伸(沿着纵(长边)方向、横(宽度)方向中的任意至少一方向的拉伸)、双轴拉伸中的任意方式来制膜。不过,当考虑机械强度时,优选为单轴拉伸,更优选为双轴拉伸。通过设为拉伸膜,能够防止由于使用激光印字颜料而机械强度降低,能够使耐磨损性提高。

[0101] 以下,将主要着眼点放置于最初实施纵向拉伸接下来实施横向拉伸的通过纵向拉伸-横向拉伸进行的逐次双轴拉伸法来进行说明,但即便是顺序相反的横向拉伸-纵向拉伸,由于仅主取向方向改变,因此也无妨。另外,也可以是纵向和横向同时拉伸的同时双轴拉伸法。

#### [0102] 3.1.3. 第一(纵)拉伸

[0103] 第一方向(纵或长度方向)的拉伸可将膜向连续配置了多个辊群的纵向拉伸机导入。在进行纵向拉伸时,优选利用预热辊对膜预热。作为预热的温度,以构成膜的塑料的玻化温度(Tg)或熔点(Tm)为基准,设定在玻化温度Tg~熔点Tm+50℃的区间。当预热温度比Tg低时,在纵向拉伸时难以拉伸,易于产生断裂,因此不优选。另外,当加热温度比Tm+50℃高时,膜易于粘合于辊,膜易于向辊卷绕,因此不优选。

[0104] 在膜成为 $T_g \sim T_m + 50^\circ\text{C}$ 之后,进行纵向拉伸。纵向拉伸倍率可以是1倍以上且5倍以下。1倍是指未纵向拉伸,因此为了得到横向单轴拉伸膜而使纵的拉伸倍率为1倍,为了得到双轴拉伸膜而成为1.1倍以上的纵向拉伸。通过使纵向拉伸倍率为1.1倍以上,在印字层中出现空腔,因此优选。纵向拉伸倍率的上限可以是任意倍,但当是过高的纵向拉伸倍率时,则在下次的横向拉伸中容易产生断裂,因此优选为10倍以下。纵向拉伸倍率更优选为1.2倍以上且9.8倍以下,进一步优选为1.4倍以上且9.6倍以下。

[0105] 3.1.4. 第二(横)拉伸

[0106] 优选在第一(纵)拉伸后,在拉幅机内由夹具把持膜的宽度方向(与长度方向正交的方向)的两端时的状态下,在 $T_g \sim T_m + 50^\circ\text{C}$ 下以2~13倍程度的拉伸倍率进行横向拉伸。优选在进行横向的拉伸前事先进行预热,可以进行预热直至显示材料或包装体表面温度成为 $T_g \sim T_m + 50^\circ\text{C}$ 。

[0107] 横向拉伸倍率更优选为2.2倍以上且12.8倍以下,更优选为2.4倍以上且12.6倍以下。需要说明的是,在纵向拉伸和横向拉伸中,拉伸速度不同(纵向拉伸的拉伸速度较快),因此优选的拉伸倍率的范围不同。使纵向拉伸与横向拉伸的倍率相乘而得到的面积倍率优选为2.2倍以上且64倍以下。

[0108] 优选在横向拉伸后使膜通过不执行积极的加热操作的中间区域。相对于拉幅机的横向拉伸区域,接下来的最终热处理区域中温度较高,因此当不设置中间区域时,最终热处理区域的热(热风本身、辐射热)流入横向拉伸工序。在该情况下,横向拉伸区域的温度不稳定,因此物质特性产生不均。于是,横向拉伸后的膜优选通过中间区域而经过规定的时间后,实施最终热处理。在该中间区域,在未使膜通过的状态下使短条状的纸片垂下了时,以使该纸片大致完全沿铅垂方向垂下的方式,隔断伴随膜的行进的伴随流、来自横向拉伸区域、最终热处理区域的热风是重要的。中间区域的通过时间为1秒~5秒程度就足够。当比1秒短时,中间区域的长度不够,热的隔断效果不足。另一方面,虽然优选中间区域长,但当中间区域过长时,设备变大,因此为5秒程度就足够。

[0109] 3.1.5. 热处理

[0110] 中间区域的通过后优选在热处理区域以 $100 \sim 280^\circ\text{C}$ 进行热处理。在热处理中促进膜的结晶化,因此能够降低在拉伸工序中产生的热收缩率,不仅如此,拉伸断裂强度也容易增加。当热处理温度小于 $100^\circ\text{C}$ 时,膜的热收缩率易于增加,因此不优选。另一方面,当热处理温度超过 $280^\circ\text{C}$ 时,膜易于溶解,拉伸断裂强度易于降低,因此不优选。热处理温度更优选为 $110^\circ\text{C} \sim 270^\circ\text{C}$ ,进一步优选为 $120^\circ\text{C} \sim 260^\circ\text{C}$ 。

[0111] 热处理区域的通过时间优选为2秒以上且20秒以下。当通过时间为2秒以下时,膜的表面温度未达到设定温度而通过热处理区域,因此热处理变得无意义。通过时间越长则热处理的效果越提高,因此更优选为5秒以上。但是,当欲使通过时间变长时,设备巨大化,因此实用上若为20秒以下就足够。

[0112] 在热处理时,通过使拉幅机的夹具间距离以任意的倍率收缩(沿着宽度方向的松弛),能够使宽度方向的热收缩率降低。因此,在最终热处理中,优选在0%以上且10%以下的范围进行沿宽度方向的松弛(松弛率0%是指不进行松弛)。沿宽度方向的松弛率越高,则宽度方向的收缩率越下降,但是松弛率(刚横向拉伸后的膜的沿宽度方向的收缩率)的上限根据使用的原料、沿宽度方向的拉伸条件、热处理温度而决定,因此不能超过该上限而实施

松弛。在构成本发明的显示材料的激光印字层中,沿宽度方向的松弛率的上限为10%。另外,在热处理时,也能够使长度方向上的夹具间距离以任意的倍率收缩(沿长度方向的松弛)。

#### [0113] 3.1.6. 冷却

[0114] 在通过热处理区域后,优选在冷却区域使用10℃以上且50℃以下的冷却风,以通过时间为2秒以上且20秒以下来冷却膜。

[0115] 之后,若一边裁断而除去膜两端部一边对其卷取,则得到膜卷。

#### [0116] 3.2. 阻气层

[0117] 以下,关于在本发明的包装体能够任意设置的阻气层的制造方法进行说明。

[0118] 阻气层的成膜方法不特别限定,只要不损害本发明的目的,就能够采用公知的制造方法。在公知的制造方法中,尤为优选采用蒸镀法。作为蒸镀法的例子,可举出真空蒸镀法、溅射法、离子镀等PVD法(物理蒸镀法)、或者CVD法(化学蒸镀法)等。在它们中间,尤为优选真空蒸镀法和物理蒸镀法,从生产的速度、稳定性的观点出发,尤为优选真空蒸镀法。作为真空蒸镀法中的加热方式,能够使用电阻加热、高频感应加热、电子束加热等。另外,作为反应性气体,也可以导入氧、氮、水蒸气等,也可以使用反应性蒸镀,该反应性蒸镀使用了臭氧添加、离子辅助等方法。另外,也可以是,只要不损害本发明的目的,就可以变更成膜条件,如对基板施加偏置等、使基板温度上升或冷却等。

[0119] 在此,说明通过真空蒸镀法进行的阻气层的成膜方法。在成膜出阻气层时,借助金属辊将形成本发明的包装体的膜(激光印字层等)向阻气层的制造装置输送。作为阻气层的制造装置的结构例,由卷出辊、涂覆筒、卷取辊、电子枪、坩埚、真空泵构成。膜装配于卷出辊,经过涂覆筒而由卷取辊卷取。膜的通过线(阻气层的制造装置内)被真空泵减压,装配于坩埚的无机材料通过从电子枪发射的电子束而蒸发,对通过涂覆筒的膜进行蒸镀。在无机材料的蒸镀时,对膜加热,进一步在卷出辊与卷取辊之间也施加有张力。当对膜施加的温度过高时,不仅膜的热收缩变大,软化也加剧,因此也容易发生由张力引起的伸长变形。而且,在从蒸镀工序出来后膜的温度降低(冷却)变大,膨胀后的收缩量(与热收缩不同)变大,在阻气层产生裂纹而难以显现期望的阻气性,因此不优选。另一方面,对膜施加的温度越低,则膜的变形越被抑制,因此优选,但是无机材料的蒸发量变少,由此阻气层的厚度降低,因此担心不能满足期望的阻气性。对膜施加的温度优选为100℃以上且180℃以下,更优选为110℃以上且170℃以下,进一步优选为120℃以上且160℃以下。

#### [0120] 3.3. 覆盖层

[0121] 以下,关于在本发明的包装体能够任意设置的覆盖层的制造方法进行说明。

[0122] 在成膜出覆盖层时,借助金属辊将形成本发明的包装体的膜(激光印字层等)向涂覆设备输送。作为设备的结构例,可举出卷出辊、涂覆工序、干燥工序、卷取工序。在覆盖时,装配于卷出辊的膜借助金属辊经涂覆工序和干燥工序最终被引导至卷取辊。涂覆方法不特别限定,能够采用凹版涂布法、反向涂布法、浸渍法、流涂法、气刀涂布法、逗点涂布法、丝网印刷法、喷涂法、凹版胶版法、模涂法、棒涂法等以往公知的方法,能够根据期望的目的适当选择。在它们中间,从生产率的观点出发优选凹版涂布法、反向涂布法、棒涂法。干燥方法能够使用热风干燥、热辊干燥、高频照射、红外线照射、UV照射等加热的方法的一种或者使用两种以上组合。

[0123] 在干燥工序中膜被加热,而且在金属辊间也施加有张力。当在干燥工序中膜被加热的温度过高时,不仅膜的热收缩变大,软化也加剧,因此也容易产生由张力引起的伸长变形,在膜的阻气层容易产生裂纹。而且,在从干燥工序出来后膜的温度降低(冷却)变大,且膨胀后的收缩量(与热收缩不同)变大与其相应的量,在阻气层、覆盖层产生裂纹而不易满足期望的阻气性,因此不优选。另一方面,膜被加热的温度越低,则膜的变形越被抑制,因此优选,但是涂覆液的溶剂不易被干燥,因此担心不能满足期望的阻气性。膜被加热的温度优选为60℃以上且200℃以下,更优选为80℃以上且180℃以下,进一步优选为100℃以上且160℃以下。

[0124] 3.5. 制袋条件

[0125] 作为将本发明的包装制袋的方法,需要采用熔断密封。熔断密封例如在利用将包装体的左右的端缘加热了的刃(熔断刃)进行热密封(侧密封或侧熔接)中成立。不过,包装体的形状无特别限制,例如能够采用长方形、正方形、三角形等任意的形状。使用于熔断密封的机器、条件能够任意采用以往公知的内容,只要不脱离本发明的主旨则并不特别限定。

[0126] 作为熔断密封条件的一例,可举出熔断刃温度、刃尖的角度、制袋速度(熔断刃的行程频率)。具体而言,熔断刃的温度优选为300℃以上且450℃以下。熔断刃的温度根据使用的膜的熔点而改变,但上述的聚酯、聚烯烃的熔点为110℃以上且300℃以下,熔断刃的温度需要设定得比该熔点高。当熔断刃的温度小于300℃时容易产生熔断不良,因此不优选。另一方面,当熔断刃的温度超过450℃时不易产生熔断不良,但熔断部分的膜容易因热收缩而变形,因此不优选。熔断刃的温度更优选为310℃以上且440℃以下,进一步优选为320℃以上且430℃以下。

[0127] 熔断刃的刃尖的角度优选为相对于水平方向(膜流动的方向)是50°以上且130°以下。当刃尖的角度低于50°、或高于130°时,针对膜的熔断部而言热传递效率变差而熔断密封强度降低,因此不优选。刃尖的角度更优选为52°以上且128°以下,进一步优选为54°以上且126°以下。

[0128] 制袋速度优选为60个/分钟以上且240个/分钟以下。当制袋速度小于60个/分钟时,包装体的生产率极低,因此不优选。另一方面,当制袋速度为240个/分钟时,容易产生熔断不良,因此不优选。制袋速度更优选为65个/分钟以上且235个/分钟以下,进一步优选为70个/分钟以上且230个/分钟以下。

[0129] 3.6. 激光印字条件

[0130] 作为在本发明的包装体中激光印字时能够使用的激光的种类(波长),例如可举出CO<sub>2</sub>激光(10600nm)、YAG激光(1064nm)、YVO<sub>4</sub>激光(1064nm)、光纤激光(1064、1090nm)、绿激光(532nm)、UV激光(355nm)。在这些激光中,作为使用于本发明的印字的激光的种类不特别限定,CO<sub>2</sub>激光大多为了烧断塑料而使用,大多出于与作为本发明的主旨的印字不同的目的而使用,因此不优选CO<sub>2</sub>激光作为激光源。优选YAG激光、YVO<sub>4</sub>激光、光纤激光、绿激光、UV激光作为激光源,更优选YAG激光、光纤激光、UV激光作为激光源。能够将市售的装置使用于激光印字,作为代表例,可举出BROTHER INDUSTRIAL PRINTING公司制LM-2550(YAG激光)、OMRON制MX-Z2000H-V1(光纤激光)、TROTEC制8028Trotec Speedy 100flexx(光纤激光)、基恩士制MD-X1000(YVO<sub>4</sub>激光)、MD-U1000C(UV激光)等。

[0131] 关于激光的印字条件,规格、能够设定的条件按每个装置制造商、机型而不同,而

且也根据进行印字的膜而不同,因此不能一概而论,但若举出基恩士制MD-U1000C(UV激光、波长355nm)的例子则如以下这样。

[0132] 激光功率优选相对于装置规格最大13W为输出20%以上且80%以下。当小于输出20%时,则印字浓度降低,视觉辨识性降低,因此不优选。当输出为80%以上时,在显示体发生穿孔,因此不优选。输出更优选为25%以上且75%以下,进一步优选为30%以上且70%以下。脉冲频率优选为10kHz以上且100kHz以下。在频率低于10kHz的情况下,每次照射的激光能量高,印字部的厚度减少率容易高于80vol%,因此不优选。相反当频率高于100kHz时,印字部的厚度减少率容易成为80vol%以下,但有时难以使印字部的颜色L\*值之差为1以上。更优选为15kHz以上且95kHz以下,进一步优选为20kHz以上且90kHz以下。扫描速度优选为10mm/秒以上且3000mm/秒以下。当扫描速度低于10mm/秒时,印字速度极端降低,因此显示体的生产速度变慢,不优选。另一方面,当扫描速度高于3000mm/秒时,印字浓度降低而难以使颜色L\*值之差为1以上,因此不优选。扫描速度更优选为100mm/秒以上且2900mm/以下,进一步优选为200mm/秒以上且2800mm/以下。

[0133] 实施例

[0134] 接着,使用实施例及比较例来具体说明本发明,但本发明丝毫不被所涉及的实施例的方案限定,在不脱离本发明的主旨的范围内能够适当变更。

[0135] <聚烯烃原料>

[0136] <聚烯烃A>

[0137] 作为聚烯烃A,使用了作为均聚丙烯的FS2011DG3(住友化学株式会社制)。

[0138] <聚烯烃B>

[0139] 作为聚烯烃B,使用了作为丙烯·丁烯-1共聚物(共聚比25摩尔%)的SPX78J1(住友化学株式会社制)。

[0140] <聚烯烃C>

[0141] 向聚烯烃A作为激光印字颜料而掺入30质量%的CaCO<sub>3</sub>、5质量%的TiO<sub>2</sub>,得到聚烯烃C。

[0142] <聚烯烃D>

[0143] 向聚烯烃A作为激光颜料而掺入5质量%的TOMATECCOLOR42-920A(主成分Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、东罐材料科技公司制),得到聚烯烃D。

[0144] <聚烯烃E>

[0145] 向聚烯烃A作为润滑剂而掺入15000ppm的SiO<sub>2</sub>,得到聚烯烃E。

[0146] <聚酯原料>

[0147] [聚酯A]

[0148] 作为聚酯A,使用了作为均聚对苯二甲酸乙二醇酯的RE553(东洋纺株式会社制)。

[0149] [聚酯B]

[0150] 作为聚酯B,使用了作为新戊二醇共聚物(共聚比30摩尔%)的SR173(东洋纺株式会社制)。

[0151] [聚酯C]

[0152] 作为聚酯C,向聚酯A掺入50质量%的TiO<sub>2</sub>,得到聚酯C。

[0153] [聚酯D]

[0154] 作为聚酯D,向聚酯A作为激光颜料而掺入5质量%的TOMATECCOLOR42-920A(主成分Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,东罐材料科技公司制),得到聚酯D。

[0155] [聚酯E]

[0156] 作为聚酯E,使用向均聚对苯二甲酸乙二醇酯掺入7000ppm的SiO<sub>2</sub>得到的RE555(东洋纺株式会社制)。

[0157] 表1中示出各聚烯烃原料、聚酯原料的组成。

[0158] [表1]

原料名	树脂种类	激光印字颜料		其他添加剂	
		种类	添加量	种类	添加量
聚烯烃A	聚丙烯	无	—	无	—
聚烯烃B	丙烯-丁烯共聚物	无	—	无	—
聚烯烃C	聚丙烯	CaCO <sub>3</sub>	60wt%	无	—
聚烯烃D	聚丙烯	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5wt%	无	—
聚烯烃E	聚丙烯	无	—	SiO <sub>2</sub>	15000ppm
聚酯A	均聚对苯二甲酸乙二醇酯	无	—	无	—
聚酯B	新戊二醇共聚物	无	—	无	—
聚酯C	均聚对苯二甲酸乙二醇酯	TiO <sub>2</sub>	50wt%	无	—
聚酯D	均聚对苯二甲酸乙二醇酯	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5wt%	无	—
聚酯E	均聚对苯二甲酸乙二醇酯	无	—	SiO <sub>2</sub>	7000ppm

[0159] [实施例1]

[0161] 作为A层的原料而将聚烯烃A、聚烯烃D及聚烯烃E以质量比92:3:5混合,作为B层的原料而将聚烯烃B及聚烯烃E以质量比95:5混合。

[0162] A层及B层的混合原料分别向各个螺杆挤出机投入而熔融,并从T型模挤出。各个熔融树脂在流路的中途由供料头接合并从T型模排出,在设定为表面温度30℃的冷却辊上一边冷却一边牵引而得到未拉伸的层叠膜。层叠膜调整了排出量,以使A层与B层的厚度比成为95/5。

[0163] 将冷却固化而得到的未拉伸的层叠膜导向连续配置了多个辊群的纵向拉伸机,并在预热辊上进行预热直至膜温度成为125℃,之后将层叠膜拉伸了3.8倍。

[0164] 将纵向拉伸后的膜导向横向拉伸机(拉幅机)而预热了8秒直至表面温度成为155℃后,在宽度方向(横向)上拉伸了8.6倍。横向拉伸后的膜直接导中间区域,以1.0秒通过。需要说明的是,在拉幅机的中间区域,在未使膜通过的状态下使短条状的纸片垂下时,以该纸片大致完全沿铅垂方向垂下的方式隔断来自热处理区域的热风和来自横向拉伸区域的热风。

[0165] 之后,将通过了中间区域的膜导向热处理区域,并在160℃下热处理了9秒。此时,与进行热处理同时地缩窄膜宽度方向的夹具间隔,由此在宽度方向上进行了3%松弛处理。在通过最终热处理区域后将膜以30℃的冷却风冷却了5秒。将两缘部裁断除去而以宽度600mm卷取成卷状,由此在规定的长度上连续制造厚度30μm的双轴拉伸膜。

[0166] 从所得到的膜辊抽出膜,以使B层彼此重合而折痕沿着流动方向的方式使用对折机连续地对折。将该对折后的膜导向熔断密封机(共荣印刷机械材料(株)制:PP500型),以沿着膜的宽度方向的方式连续地熔断密封,制作出A4尺寸(流动方向210mm×宽度方向300mm)包装体。需要说明的是,熔断密封条件设为熔断刃温度400℃、刃尖的角度60°、制袋速度120个/分钟。

[0167] 对所得到的包装体,使用波长1064nm的光纤激光(TROTEC公司制激光打标机

8028Trotec Speedy 100flexx),在脉冲频率30kHz、扫描速度1500mm/分钟、输出80%下在膜的中央部印出“12345ABCDE”而制作出显示体。每个文字的大小设为是高度约8mm×宽度约5mm。

[0168] 表2中示出制作出的带激光印字的包装体的制造条件和评价结果。

[0169] [实施例2~4]

[0170] 实施例2~4也与实施例1同样地制作出将各种条件变更了的包装体。表2中示出各实施例中的带激光印字的制造条件和评价结果。

[0171] [比较例1]

[0172] 在作为聚丙烯膜的东洋纺株式会社制PYLEN膜(注册商标)P5562-30 $\mu$ m的一方的面上,通过利用凹版辊连续地涂覆白色油墨层形成激光印字层而得到层叠体。白色油墨层以使甲乙酮、异丙醇、聚氨酯及TiO<sub>2</sub>成为11:3:38:48质量%的方式混合而制作出。需要说明的是,激光印字层的厚度是3 $\mu$ m。将该层叠体的两缘部裁断除去而以宽度600mm卷取为卷状,由此在规定的长度上连续地制造出厚度33 $\mu$ m的膜。

[0173] 从所得到的膜辊抽出膜,以使TiO<sub>2</sub>涂布面重合而折痕沿着流动方向的方式使用对折机连续地对折。将该对折后的膜导向熔断密封机(共荣印刷机械材料(株)制:PP500型),以沿着膜的宽度方向的方式连续地熔断密封,制作出A4尺寸(流动方向210mm×宽度方向297mm)包装体。需要说明的是,熔断密封条件设为是熔断刃温度400℃、刃尖的角度60°、制袋速度120个/分钟。

[0174] 对所得到的包装体,使用波长355nm的UV激光(基恩士公司制激光打标机MD-U1000C),在脉冲频率40kHz、扫描速度2000mm/分钟、输出30%下在膜的中央部印出“12345ABCDE”。每个文字的大小设为是高度约3mm×宽度约3mm。

[0175] 表2中示出制作出的带激光印字的包装体的制造条件和评价结果。

[0176] [比较例2]

[0177] 关于与比较例1同样地得到的涂布了TiO<sub>2</sub>的层叠体,以使与TiO<sub>2</sub>涂布面相反一侧重合而折痕沿着流动方向的方式使用对折机连续地对折,利用与比较例1同样的方法进行了熔断密封和激光印字。表2中示出制作出的带激光印字的包装体的制造条件和评价结果。

[0178] [比较例3]

[0179] 以使作为聚丙烯膜的东洋纺株式会社制PYLEN膜(注册商标)P5562-30 $\mu$ m的一方的面重合而折痕沿着流动方向的方式使用对折机连续地对折,利用与比较例1同样的方法进行了熔断密封和激光印字。表2中示出制作出的带激光印字的包装体的制造条件和评价结果。

[0180] <包装体的评价方法>

[0181] 包装体的评价方法如以下这样。非印字部分的样本切出与印字部分、熔断密封部分分离1mm以上的部分,并作为样本而使用。

[0182] [厚度]

[0183] 使用测微计(feinpruef公司制millitron1254D),测定5点,并求出其平均值。

[0184] [颜色L\*值(印字部、非印字部)]

[0185] 使用分光式色差计(日本电色株式会社制,ZE-6000),通过反射法以1片膜样本测定印字部和非印字部各自的L\*值。印字部的测定方法具体而言如以下的这样。

[0186] 以印有“12345ABCDE”字的文字中的“B”全部进入的方式切出了3cm四方的样本,并对其进行了测定(此时,“B”以外的文字也可以进入)。另外,对于色差计的测定光源使用6φ试样台(测定光照上的开口部的直径约1cm)和6φ观察口,并使文字“B”进入试样台的开口部。需要说明的是,在印字未完全进入试样台的开口部(伸出)的情况下,也可以根据需要来变更试样台(例如,10φ、30φ等)。假设即便印字伸出了,印字的一部分也进入试样台的开口部而照射测定光即可。

[0187] 另外,关于非印字部,从不是印字部的部分切出3cm四方的样本,对于色差计的观察口和试样台使用6φ的观察口和试样台而测定了颜色L\*值。需要说明的是,色差计的观察口和试样台也可以根据需要而变更为10φ、30φ等,该情况下的样本尺寸只要覆盖试样台的开口部(测定光不漏出)则可以是任意的尺寸。

[0188] [熔断密封强度]

[0189] 从包装体的任意的位置共计采集10个样本,关于该采集的样本的尺寸,从熔断密封的部分(单侧300mm×2=两侧600mm)沿着熔断密封线的方向(样本宽度)为15mm,与样本宽度正交的正交方向(拉伸方向)为100mm。以JIS Z1707为依据,将该样本打开180度并将其两端装配到万能拉伸试验机“AutographAG-Xplus”(岛津制作所制)。夹子间距离为50mm且拉伸速度为200mm/分钟,进行拉伸试验,测定了熔断密封部断裂时的剥离强度。将剥离强度的最大值设为熔断密封强度,在每样本宽度15mm的强度(N/15mm)下进行记录,将10个样本的平均值设为熔断密封强度的平均值。

[0190] 需要说明的是,在因包装体尺寸的限制而不能将样本长以100mm以上切出时,也可以设为100mm以下的长度(例如50mm等)。在该情况下,只要单侧的夹子中至少抓住样本的长度设为5mm以上即可,也可以将夹子间距离设为50mm以下(例如,在样本长为50mm的情况下,夹子间距离为40mm)。

[0191] [印字尺寸]

[0192] 关于印有“12345ABCDE”字的文字中的“345ABC”的高度和宽度,使用不锈钢直尺(国誉株式会社制TZ-RS15),通过目视以0.5mm刻度计测使其平均值为印字尺寸。在印字的大小低于0.5mm的情况下,另使用HIROX公司制数码显微镜RH-2000计测了印字的大小。对于印字尺寸的计测,使用了附属于HIROX公司制数码显微镜RH-2000的软件。

[0193] [热收缩率]

[0194] 将膜裁断成10cm×10cm的正方形,并在120℃的热风中以无载荷状态暴露30分钟而使其收缩后,测定膜的纵向及横向的尺寸,按照下式1求出各方向的收缩率。需要说明的是,进行两次测定,求出其平均值。

[0195] 收缩率 = { (收缩前的长度 - 收缩后的长度) / 收缩前的长度 } × 100 (%) 式1

[0196] [拉伸断裂强度]

[0197] 以JIS K7113为依据,制作了测定方向为140mm、且与测定方向正交的方向(膜宽度方向)为20mm的短条状的膜样本。使用万能拉伸试验机“AutographAG-Xplus”(岛津制作所制),用夹子以单侧各20mm的方式把持(夹子间距离100mm)试验片的两端,并在气氛温度23℃、拉伸速度200mm/min的条件下进行拉伸试验,使拉伸破坏时的强度(应力)为拉伸破坏强度(MPa)。需要说明的是,测定方向设为是长度方向、宽度方向。

[0198] [印字部的目视评价]

[0199] 通过以下的基准判定印于层叠体的文字“12345ABCDE”的视觉辨识性。

[0200] 判定○能够通过目视来识别文字

[0201] 判定×不能通过目视来识别文字

[0202] [印字部的耐磨损性]

[0203] 使用简易型耐磨损试验机(株式会社井元制作所IMC-1557型),关于包装体外表面的印字部评价了耐磨损性。从包装体以包含印字部的方式将样本消减为150mm×150mm,得到测定样本。包装体以包装体外表面的印字部碰上钢丝棉的方式装配于耐磨损试验机,将往复距离设为10cm,将次数设为50次,并将速度设为15秒/10次而用钢丝棉擦拭了印字部。钢丝棉的支数为#0000,纺锤设为1kg。需要说明的是,关于参考例的显示体,测定了记载有赏味期限的文字的任意的一部分。

[0204] 通过目视以以下的基准评价了用钢丝棉擦拭后的印字部。

[0205] 判定○能够通过目视来识别文字(文字不因摩擦而消失)

[0206] 判定×不能通过目视来识别文字(文字因摩擦而消失)

[0207] [表2A]

[0208]

		实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	比较例1	比较例2	比较例3	
制膜条件	A层的组成原料 [质量%]	聚烯烃A	92	0	0	0	向P5562涂布 TiO <sub>2</sub>	向P5562涂布 TiO <sub>2</sub>	P5562 单体
		聚烯烃B	0	0	0	0			
		聚烯烃C	0	97	0	0			
		聚烯烃D	3	0	0	0			
		聚烯烃E	5	3	0	0			
		聚酯A	0	0	20	70			
		聚酯B	0	0	70	5			
		聚酯C	0	0	0	20			
		聚酯D	0	0	3	0			
		聚酯E	0	0	7	5			
	B层的组成原料 [质量%]	聚烯烃A	0	0	—	0			
		聚烯烃B	95	95	—	0			
		聚烯烃C	0	0	—	0			
		聚烯烃D	0	0	—	0			
		聚烯烃E	5	5	—	0			
		聚酯A	0	0	—	10			
		聚酯B	0	0	—	83			
		聚酯C	0	0	—	0			
	A层的激光颜料	种类	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub> / CaCO <sub>3</sub>	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>			
		添加量[wt%]	0.15	5 / 30	0.15	10			
B层的激光颜料	种类	无	无	无	无				
	添加量[wt%]	—	—	—	—				
层结构		A/B	A/B	A	A/B				
各层的厚度比[vol%]		95/5	95/5	100	50/50				
沿长度方向的拉伸 (纵向拉伸)	拉伸温度[°C]	125	125	90	95				
	拉伸倍率	3.8	4.5	3.8	3.1				
沿宽度方向的拉伸 (横向拉伸)	拉伸温度[°C]	155	160	115	110				
	拉伸倍率	8.6	9.8	3.8	3.5				
热处理	温度[°C]	160	165	160	220				
	松弛率 (宽度方向)[%]	3	5	7	6				
厚度[μm]	全体	30	40	30	20	30	30	30	
	激光印字层	28.5	38	30	10	3	3	0	

[0209] [表2B]

[0210]

	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	比较例1	比较例2	比较例3	
制袋条件	熔断面	B层	—	B层	TiO <sub>2</sub> 面	与TiO <sub>2</sub> 相反的面	—	
	热刃温度[°C]	400	420	410	400	400	400	
	刃尖的角度[°]	60	60	65	60	60	60	
	制袋速度[个/分]	120	120	140	120	120	120	
激光照射条件	激光源	光纤	UV	UV	UV	UV	UV	
	脉冲频率[kHz]	30	40	40	45	40	40	
	扫描速度[mm/min.]	1500	2000	2000	800	2000	2000	
	输出[%]	80	30	30	30	30	30	
熔断袋的特性	印字尺寸	高度[mm]	8	1	5	4	3	4
		宽度[mm]	5	1	5	4	3	4
	颜色L*值	印字部(激光照射部)	83.9	95.7	85.6	94.5	83.9	82.1
		非印字部	92.5	97.4	93.4	97.2	87.5	86.1
		差	8.6	1.7	7.8	2.7	3.6	4
	熔断密封强度[N/15mm]	28	17	21	8	2	18	20
	热收缩率[%]	长度方向	4.3	3.2	7.9	1.2	3.6	3.8
		宽度方向	1.2	2.1	7.6	0.9	1	0.5
	拉伸断裂强度[MPa]	长度方向	117	125	160	178	120	118
		宽度方向	278	289	188	191	301	305
印字部的目视评价(视觉辨识度)	○	○	○	○	○	○	×	
印字部的耐磨损性(包装体外表面)	○	○	○	○	○	×	—	

[0211] [膜的制造条件和评价结果]

[0212] 实施例1至实施例4的包装体对于登载于表2的物性均优异。

[0213] 另一方面,在比较例1中,将TiO<sub>2</sub>涂布面熔断密封了,因此熔断密封强度变差。

[0214] 在比较例2中,将TiO<sub>2</sub>涂布面设为包装体的外表面,因此不能识别到磨损后的激光印字,作为进行了激光印字的包装体而不优选。

[0215] 在比较例3中,不包含激光印字颜料,因此不能进行激光印字。

[0216] 产业上的可利用性

[0217] 本发明的被激光印字了的包装体能够在高的生产率、经济性下提供具有不剥落的激光印字部分且通过熔断密封而形成的包装体。