[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C08J 7/04 (2006.01)
B29C 55/02 (2006.01)
B32B 27/32 (2006.01)

[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03804660.1

[45] 授权公告日 2007 年 4 月 4 日

[11] 授权公告号 CN 1308382C

[22] 申请日 2003.2.27 [21] 申请号 03804660.1
[30] 优先权
[32] 2002. 2.27 [33] JP [31] 51543/2002
[86] 国际申请 PCT/JP2003/002203 2003.2.27
[87] 国际公布 WO2003/072642 日 2003.9.4
[85] 进入国家阶段日期 2004.8.26
[73] 专利权人 优泊公司
地址 日本东京
[72] 发明人 饭田诚一郎 谷 寿
[56] 参考文献
JP60 – 229751A 1985.11.15
WO2003/000780 2003.1.3
JP2000 – 1554A 2000.1.7
JP2001 – 191462A 2001.7.17
审查员 刘 磊

[74] 专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司
代理人 丁香兰

权利要求书 2 页 说明书 19 页

[54] 发明名称

热塑性树脂膜的制造方法

[57] 摘要

本发明涉及热塑性树脂膜的制造方法，其特征是，对含有不饱和羧酸改性的聚烯烃类树脂的热塑性树脂膜(i)的表面进行氧化处理后，涂布表面改良剂，接着进行延伸。 通过本发明，可以制造膜基材和涂膜之间的粘合性优越、且具有适宜印刷性和抗静电性的热塑性树脂膜。

1.一种热塑性树脂膜的制造方法，其特征在于，对含有不饱和羧酸改性的聚烯烃树脂的热塑性树脂膜(i)的表面进行氧化处理后，涂布表面改良剂，接着进行延伸，所述表面改良剂包括从聚乙烯亚胺聚合物、聚氨酯聚合物、聚丙烯酸酯共聚物及聚酯共聚物中选择的 1 种或 1 种以上的高分子胶粘剂。

2.根据权利要求 1 所述的制造方法，其特征在于，热塑性树脂膜(i)是具有基材层(ii)和在基材层(ii)的至少一个面上的表面层(iii)的多层树脂膜，所述基材层(ii)由热塑性树脂形成，所述表面层(iii)由含有所述不饱和羧酸改性的聚烯烃树脂的热塑性树脂形成。

3.根据权利要求 1 所述的制造方法，其特征在于，热塑性树脂膜(i)是具有基材层(ii)和在基材层(ii)的至少一个面上的表面层(iii)的多层树脂膜，所述基材层(ii)由纵向延伸后的热塑性树脂形成，所述表面层(iii)由含有所述不饱和羧酸改性的聚烯烃树脂的热塑性树脂形成。

4.根据权利要求 1~3 任一项所述的制造方法，其特征在于，所述不饱和羧酸改性的聚烯烃树脂的不饱和羧酸是从丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、富马酸、衣康酸、马来酸酐及衣康酸酐中选择的 1 种物质或 1 种以上物质的混合物。

5.根据权利要求 4 所述的制造方法，其特征在于，所述不饱和羧酸改性的聚烯烃树脂的不饱和羧酸是马来酸或马来酸酐。

6.根据权利要求 1 所述的制造方法，其特征在于，所述不饱和羧酸改性的聚烯烃树脂的聚烯烃树脂是从聚乙烯、聚丙烯、聚(1-丁烯)、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物及乙烯-丙烯共聚物中选择的 1 种物质或 1 种以上物质的混合物。

7.根据权利要求 6 所述的制造方法，其特征在于，所述不饱和羧酸改性的聚烯烃树脂的聚烯烃树脂是聚丙烯。

8.根据权利要求 1 所述的制造方法，其特征在于，所述不饱和羧酸改性的聚烯烃树脂的不饱和羧酸改性量是 0.01 重量%~10 重量%。

9.根据权利要求 1 所述的制造方法，其特征在于，下式表示的热塑性树脂膜(i)的酸含量是 0.01 重量%~1.0 重量%，

酸含量=M×S÷100

式中，以重量百分比计，M 表示热塑性树脂膜(i)中的不饱和羧酸改性的聚烯烃含量，S 表示不饱和羧酸改性量。

10.根据权利要求 2 所述的制造方法，其特征在于，表面层(iii)中下式表示的酸含量是 0.01 重量%~1.0 重量%，

酸含量=H×S÷100

式中，以重量百分比计，H 表示表面层(iii)中不饱和羧酸改性的聚烯烃树脂的含量，S 表示不饱和羧酸改性量。

11.根据权利要求 1 所述的制造方法，其特征在于，热塑性树脂膜(i)含有无机微细粉末及/或有机填料。

12.根据权利要求 1 所述的制造方法，其特征在于，热塑性树脂膜(i)含有聚烯烃树脂。

13.根据权利要求 12 所述的制造方法，其特征在于，所述聚烯烃树脂是丙烯类树脂。

14.根据权利要求 1 所述的制造方法，其特征在于，氧化处理是从电晕放电处理、喷焰处理、等离子体处理、辉光放电处理及臭氧处理中选择的至少 1 种处理。

15.根据权利要求 1 所述的制造方法，其特征在于，表面改良剂包括抗静电性聚合物。

热塑性树脂膜的制造方法

技术领域

本发明涉及可用作照片纸、广告用纸、胶贴纸和装饰品等用纸的热塑性树脂膜的制造方法。更详细地说，本发明涉及涂膜和膜基材之间的粘合性优越、且适宜印刷并具有抗静电性的热塑性树脂膜的制造方法。

背景技术

以往，作为户外宣传用胶贴纸和粘附于冷冻食品用容器的标签，由于作为该胶贴纸和标签用纸的涂布纸缺乏耐水性，所以需要进一步用塑料膜覆盖该涂布纸表面以对其进行补强。近年来，作为有望代替覆盖有塑料膜的涂布纸的标签用材料，耐水性良好的热塑性树脂膜，尤其是聚烯烃类合成纸备受关注(参考特公昭 46-40794 号公报、特公昭 49-1782 号公报、特开昭 56-118437 号公报、特开昭 57-12642 号公报、特开昭 57-56224 号公报等)。

但是，作为这些聚烯烃类合成纸的原料的聚烯烃是非极性的，所以未必能获得令人满意的印刷性和加工性，为此通常在实施适当的表面处理后使用。例如，已经公开的方法为，在制造聚烯烃合成纸时对延伸前的膜表面实施电晕放电处理来进行氧化处理，进而在表面上涂布涂敷液，之后，进行延伸，根据情况进一步对表面实施电晕放电处理等氧化处理。

在特开平 7-266417 号公报中揭示了积层树脂膜的制造方法，其特征如下：对纵向延伸后的膜进行 30~100w·分/m^2 的电晕处理，在处理面涂布乙烯含量为 20 摩尔%~45 摩尔%的乙烯-乙烯醇共聚物的涂敷液，干燥后用展幅机在横向进行延伸，再进行 30~100w·分/m^2 的电晕处理。但是，用该方法制造的积层树脂膜，基材和涂膜之间的粘合性低，而且由于涂敷液是有机溶剂，还具有安全卫生方面的问题，所以期望得以改善。

在特开平 11-342534 号公报中揭示了在氧化处理热塑性树脂膜后，涂

布含有聚乙烯亚胺的涂敷液，之后，进行延伸，由此获得热塑性树脂膜的表面处理方法。该方法中，由于涂敷液是水溶液，解决了安全卫生方面的问题，但是，可能是由于膜基材和涂膜之间的粘合性低，存在适宜印刷的性能低这样的问题。为此，需要加以改善。

发明内容

本发明的目的是提供膜基材和涂膜的粘合性优越、且还具有适宜印刷的性能和抗静电性的热塑性树脂膜的制造方法。

本发明提供热塑性树脂膜的制造方法，其特征在于，对含有不饱和羧酸改性的聚烯烃类树脂的热塑性树脂膜(i)的表面进行氧化处理后，涂布表面改良剂，接着进行延伸。

在本发明中，热塑性树脂膜(i)优选是具有基材层(ii)和在基材层(ii)的至少一个面上的表面层(iii)的多层树脂膜，所述基材层(ii)由热塑性树脂形成，所述表面层(iii)由含有上述不饱和羧酸改性的聚烯烃类树脂的热塑性树脂形成。另外，热塑性树脂膜(i)优选是具有基材层(ii)和在基材层(ii)的至少一个面上的表面层(iii)的多层树脂膜，所述基材层(ii)由纵向延伸后的热塑性树脂形成，所述表面层(iii)是由含有上述不饱和羧酸改性的聚烯烃类树脂的热塑性树脂形成。

本发明中使用的不饱和羧酸改性的聚烯烃类树脂的不饱和羧酸优选是从丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、富马酸、衣康酸、马来酸酐及衣康酸酐中选择的 1 种或 1 种以上的混合物，更优选马来酸或马来酸酐。本发明中使用的不饱和羧酸改性的聚烯烃类树脂的聚烯烃类树脂优选是从聚乙烯、聚丙烯、聚(1-丁烯)、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物及乙烯-丙烯共聚物中选择的 1 种或 1 种以上的混合物，其中特别优选聚丙烯。

本发明中使用的不饱和羧酸改性的聚烯烃类树脂的不饱和羧酸改性量优选是 0.01 重量%~1.0 重量%。热塑性树脂膜(i)为单层的情况下，优选下式表示的酸含量为 0.01 重量%~1.0 重量%。

酸含量(重量%)=M×S÷100

M：热塑性树脂膜(i)中不饱和羧酸改性的聚烯烃的含量(重量%)

S：不饱和羧酸改性量(重量%)

热塑性树脂膜(i)为多层的情况下，优选表面层(iii)中下式表示的酸含量是 0.01 重量%~1.0 重量%。

酸含量(重量%)=H×S÷100

H：表面层(iii)中不饱和羧酸改性的聚烯烃类树脂的含量(重量%)

S：不饱和羧酸改性量(重量%)

另外，在本发明中热塑性树脂膜(i)优选含有无机微细粉末及/或有机填料。另外，热塑性树脂膜(i)优选是聚烯烃类树脂，尤其优选是丙烯类树脂。

本发明中的氧化处理优选是从电晕放电处理、喷焰处理、等离子体处理、辉光放电处理及臭氧处理中选择的至少 1 种处理。

另外，本发明中使用的表面改良剂优选含有从聚乙烯亚胺类聚合物、聚氨酯类聚合物、聚丙烯酸酯类共聚物及聚酯类共聚物中选择的 1 种或 1 种以上的高分子胶粘剂，并优选含有抗静电性聚合物。

具体实施方式

下面，详细地说明对含有不饱和羧酸改性的聚烯烃类树脂的热塑性树脂膜(i)的表面进行氧化处理后，涂布表面处理剂，接着进行延伸的本发明的方法。另外，在本说明书中“~”是指分别以其前后记载的数值作为最小值和最大值而包含的范围。

[不饱和羧酸改性的聚烯烃类树脂]

在本发明中，通过使热塑性树脂基材的表层含有不饱和羧酸改性的聚烯烃类树脂，而提高了膜基材和涂膜之间的粘合性。

在本发明中使用的不饱和羧酸改性的聚烯烃类树脂优选是通过使聚烯烃树脂接枝共聚不饱和羧酸而制造的。

为了使聚烯烃类树脂接枝共聚不饱和羧酸，可以采用如下方法：使聚烯烃类树脂溶解或悬浮在有机溶剂中后，添加不饱和羧酸，加热至自由基引发剂的分解温度(一般为 50~150℃)，一点一点地添加自由基引发剂使发生接枝反应。

或者，也可以采用在挤出机中同时将作为接枝单体的不饱和羧酸和自由基引发剂加热至150~260℃，使其在聚烯烃树脂上接枝聚合的方法。

在本说明书中“不饱和羧酸”这一术语所用的概念不仅是具有-COOH基的不饱和化合物，还包括作为其衍生物的酯和酸酐。作为不饱和羧酸，可以列举例如丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、富马酸、衣康酸等不饱和羧酸；甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸甲酯、富马酸丁酯等不饱和羧酸酯；马来酸酐、衣康酸酐等酸酐等。优选其中的丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、富马酸、衣康酸、马来酸酐、衣康酸酐，特别优选其中的马来酸及马来酸酐。

作为烯烃类树脂，可以列举例如聚乙烯、聚丙烯、聚(1-丁烯)、聚(4-甲基-1-戊烯)、乙烯-丙烯共聚物、乙烯-(1-丁烯)共聚物、乙烯-(1-己烯)共聚物、乙烯-(4-甲基-1-戊烯)共聚物、乙烯-(1-辛烯)共聚物、丙烯-(1-丁烯)共聚物、丙烯-(1-己烯)共聚物、丙烯-(4-甲基-1-戊烯)共聚物、丙烯-乙烯-(1-辛烯)共聚物、乙烯-丁二烯共聚物、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、乙烯-丙烯酸乙酯共聚物、乙烯-丙烯酸甲酯共聚物、乙烯-丙烯酸共聚物、乙烯-甲基丙烯酸共聚物等。优选其中的聚乙烯、聚丙烯、聚(1-丁烯)、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、乙烯-丙烯共聚物，特别优选其中的聚丙烯。

这样得到的不饱和羧酸改性的聚烯烃类树脂优选接枝有0.01重量%~10重量%的量的不饱和羧酸单元。如果不饱和羧酸单元不足0.01重量%，不饱和羧酸改性的聚烯烃的添加效果通常会不充分，而且，要是超过10重量%，伴随接枝聚合，主链分子量减少，从而膜成型时的加工性通常会恶化。

[热塑性树脂膜(i)]

作为用于热塑性树脂膜(i)的热塑性树脂，可以列举高密度聚乙烯、中密度聚乙烯等乙烯类树脂、或者丙烯类树脂等聚烯烃类树脂；聚(甲基-1-戊烯)、乙烯-环状烯烃共聚物；尼龙-6、尼龙-6,6、尼龙-6,10、尼龙-6,12等聚酰胺类树脂；聚对苯二甲酸乙二酯及其共聚物、聚萘二甲酸乙二酯、脂肪族聚酯等热塑性聚酯类树脂；聚碳酸酯、无规聚苯乙烯、间规聚苯乙烯，聚苯硫醚等热塑性树脂。这些树脂可以2种或2种以上混合使用。

在这些热塑性树脂中，为了更进一步发挥本发明的效果，优选使用非极性的聚烯烃类树脂。而且，在聚烯烃类树脂中，丙烯类树脂从耐化学性、成本方面等考虑是优选的。

作为相关的丙烯类树脂，可以使用作为丙烯均聚物的表示等规立构或间规立构及各种程度的立体规则性的丙烯均聚物，以及，以丙烯为主要成分而与乙烯、1-丁烯、1-己烯、1-庚烯、4-甲基-1-戊烯等 α-烯烃的共聚物。所述共聚物可以是二元体系、三元体系、四元体系，而且，可以是无规共聚物，也可以是嵌段共聚物。

另外，在使用丙烯均聚物的情况下，为了使延伸性良好，优选混合 2 重量%~25 重量%的聚乙烯、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物等比丙烯均聚物熔点还低的树脂。

热塑性树脂膜(i)可以是单层、基材层(ii)和表面层(iii)的 2 层结构、在基材层(ii)的正反面存在表面层(iii)的 3 层结构、在基材层(ii)和表面层(iii)之间存在其他的树脂膜层的多层结构。

热塑性树脂膜(i)为单层的情况下，优选下式表示的酸含量为 0.01 重量%~1.0 重量%。

酸含量(重量%)=M×S÷100

M：热塑性树脂膜(i)中不饱和羧酸改性的聚烯烃类树脂的含量(重量%)

S：不饱和羧酸改性量(重量%)

热塑性树脂膜(i)为多层的情况下，优选下式表示的酸含量是 0.01~1.0 重量%。

酸含量(重量%)=H×S÷100

H：表面层(iii)中不饱和羧酸改性的聚烯烃类树脂的含量(重量%)

S：不饱和羧酸改性量(重量%)

如果酸含量不足 0.01 重量%，基材和涂膜之间的粘合性通常不会得到提高，当超过 1.0 重量%时，不仅其效果饱和，而且通常容易产生膜变黄、表面发粘等不良影响。

另外，热塑性树脂膜(i)含有或不含无机微细粉末或有机填料均可。

热塑性树脂膜(i)为聚烯烃类树脂膜，在(i)为单层并含有无机微细粉末的情况下，通常优选含有 40 重量%~99.5 重量%的聚烯烃类树脂及不饱和羧酸改性的聚烯烃类树脂、60 重量%~0.5 重量%的无机微细粉末。

在热塑性树脂膜(i)为多层结构并且基材层(ii)及表面层(iii)含有无机微细粉末的情况下，通常优选基材层(ii)含有 40 重量%~99.5 重量%的聚烯烃类树脂、60 重量%~0.5 重量%的无机微细粉末，表面层(iii)含有 25 重量%~100 重量%的聚烯烃类树脂及不饱和羧酸改性的聚烯烃类树脂、75 重量%~0 重量%的无机微细粉末。

如果单层结构或多层结构的基材层(ii)含有的无机微细粉末超过 60 重量%，在纵向延伸后进行横向延伸时，延伸树脂膜通常容易破裂。如果表面层(iii)中含有的无机微细粉末超过 75 重量%，通常横向延伸后的表面层的表面强度低、容易产生脱落。

作为无机微细粉末可以列举碳酸钙、烧结粘土、二氧化硅、硅藻土、滑石、氧化钛、硫酸钡、氧化铝等。在本发明中，优选使用平均粒径为 0.01~15μm 的物质，更优选使用 0.2~7μm 的物质。如果平均粒径不足 0.01μm，与热塑性树脂混合时通常容易引起分级和凝集等麻烦，如果超过 15μm 通常容易产生物品等的外观异常。

在热塑性树脂膜为聚烯烃类树脂膜的情况下，作为有机填料可以使用聚对苯二甲酸乙二酯、聚对苯二甲酸丁二酯、聚碳酸酯、尼龙-6、尼龙-6,6、环状烯烃的聚合物等具有比聚烯烃类树脂高的熔点(例如 170~300℃)或者玻璃化温度(例如 170℃~280℃)的物质。

进一步，根据需要也可以混合稳定剂、光稳定剂、分散剂、润滑剂等。作为稳定剂，可以混合 0.001 重量%~1 重量%的空间位阻苯酚类、磷类和胺类等；作为光稳定剂，可以混合 0.001 重量%~1 重量%的空间位阻胺、苯并三唑类和二苯酮类等；作为无机微细粉末的分散剂，可以混合 0.01 重量%~4 重量%的例如硅烷偶合剂、油酸或硬脂酸等高级脂肪酸、金属皂、聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸或者它们的盐等。

[树脂膜的成型]

对热塑性树脂膜(i)的成型方法没有特别限定，可以使用以往公知的各

种方法，作为具体例子可以列举使用连接在螺旋式挤出机的单层或多层 T 塑模或 I 塑模将熔融树脂以片状挤出的铸塑成型、压延成型、轧制成型或吹塑成型的方法；热塑性树脂和有机溶剂或油的混合物经铸塑成型或者压延成型后除去溶剂或油，从热塑性树脂溶液成型并除去溶剂的方法等。

在延伸时，可以使用已知的各种方法，作为具体例子可以列举利用辊组的线速度差的纵向延伸、使用展幅机烘箱的横向延伸等。

[树脂膜]

热塑性树脂膜(i)使用热塑性树脂，可以是经过延伸的也可以是未经延伸的，但是必须是在表面处理后可以延伸的。而且，含有或不含无机微细粉末和有机填料均可。另外，还可以是在经延伸后的基层的至少一个面上设有未经延伸的树脂层而形成的树脂膜。

在热塑性树脂膜(i)为单层的聚烯烃类树脂膜并且含有无机微细粉末的情况下，优选通过如下操作可得到微多孔性延伸树脂膜，其操作为，使由含有 40 重量%~99.5 重量%的聚烯烃类树脂、60 重量%~0.5 重量%的无机微细粉末和 1 重量%~50 重量%的不饱和羧酸改性的聚烯烃类树脂的树脂组合物形成的树脂膜，在比这些成分的聚烯烃类树脂熔点低的温度，优选 3~60℃的低温，在单轴方向或双轴方向上进行延伸，得到在膜表面具有微细龟裂、在膜内部具有微细的空隙的微多孔性延伸树脂膜。

另外，对于其他的优选实施方式，是热塑性树脂膜(i)为多层结构，使基材层(ii)的由含有 40 重量%~100 重量%的聚烯烃类树脂和 60 重量%~0 重量%的无机微细粉末的树脂组合物形成的树脂膜，在比基材层(ii)的聚烯烃类树脂的熔点低的温度，优选 3~60℃的低温，纵向延伸，接着，在表面处理中可以使用含有 25 重量%~99 重量%的聚烯烃类树脂、75 重量%~0 重量%的无机微细粉末、1 重量%~80 重量%的不饱和羧酸改性的聚烯烃类树脂的树脂组合物形成的树脂膜，在基材层(ii)的至少一个面上积层表面层(iii)。

本发明使用的用于前段表面处理的树脂膜的膜厚可以结合延伸倍数和延伸后必须的膜厚度适宜地选择，一般使用 20~4000μm 的厚度，优选厚度在 100~3000μm 的范围。

[表面氧化处理]

作为上述基材的表面氧化处理，可以列举从电晕放电处理、喷焰处理、等离子体处理、辉光放电处理及臭氧处理中选择的至少 1 种处理方法。优选电晕处理、喷焰处理。在电晕处理的情况下，处理量为 600~12,000J/m^2(10~200W·分/m^2)，优选为 1,200~9,000J/m^2(20~180W·分/m^2)。如果不足 600J/m^2(10W·分/m^2)，电晕放电处理的效果不充分，在其后的表面改良剂的涂布时通常容易产生磁性。另外，如果超过 12,000J/m^2(180W·分/m^2)，处理效果到达极限，小于等于 12,000J/m^2(180W·分/m^2)已够充分。在喷焰处理的情况下，使用 8,000~200,000J/m^2 的处理量，优选 20,000~100,000J/m^2。如果不足 8,000J/m^2，喷焰处理的效果不充分，在其后的表面改良剂的涂布时通常容易产生磁性。另外，如果超过 200,000J/m^2，处理效果到达极限，小于等于 200,000J/m^2 已够充分。

[表面改良剂]

本发明中使用的表面改良剂优选是从下述高分子胶粘剂中选择的物质，并且可以是单独 1 种胶粘剂或 2 种或 2 种成分以上的混合物。从膜的抗静电性等方面考虑优选抗静电性聚合物，从提高基材和涂膜之间的粘合性的方面考虑优选添加交联剂。

①高分子胶粘剂

作为高分子胶粘剂优选与不饱和羧酸改性的聚烯烃类树脂及聚烯烃树脂的粘合性高、且具有适宜印刷的性能的水性树脂。

作为高分子胶粘剂的例子，可以使用聚乙烯亚胺、碳原子数在 1~12 范围的烷基改性的聚乙烯亚胺、聚(乙烯亚胺-脲)以及聚胺聚酰胺的乙烯亚胺加成物及聚胺聚酰胺的环氧氯丙烷加成物等聚乙烯亚胺类聚合物；丙烯酰胺-丙烯酸酯共聚物、丙烯酰胺-丙烯酸酯-甲基丙烯酸酯共聚物、聚丙烯酰胺的衍生物、含有噁唑啉基的丙烯酸酯类聚合物等丙烯酸酯类聚合物；聚乙烯吡咯烷酮；聚乙二醇等，除此之外，还有聚乙酸乙烯酯、聚氨酯、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、聚偏氯乙烯、氯化聚丙烯、丙烯腈-丁二烯共聚物、聚酯等水溶性树脂或水分散性树脂等。在这些物质中，

优选聚乙烯亚胺类聚合物、聚氨酯类聚合物、聚丙烯酸酯类聚合物、聚酯类共聚物。

②抗静电性聚合物

作为抗静电性聚合物，可以使用阳离子型、阴离子型、两性型、非离子型等。作为阳离子型，可以列举具有铵盐结构和鏻盐结构的物质。作为阴离子型，可以列举在分子结构内具有磺酸、磷酸、羧酸等的碱金属盐结构，例如丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸(酐)等的碱金属盐(例如锂盐、钠盐、钾盐等)结构的物质。

作为两性型，是在同一分子内含有上述阳离子型和阴离子型两者的结构的物质，例如可以列举甜菜碱型。作为非离子型，可以列举具有环氧化物结构的环氧乙烷聚合物和在分子链内具有环氧乙烷聚合成分的聚合物。另外，作为例子，还可以列举在分子结构中具有硼元素的聚合物。

在这些物质中，优选含氮的聚合物，更优选含有叔氮或季氮的丙烯酸类聚合物。通过在上述的高分子胶粘剂中加入抗静电性聚合物，可以减少由灰尘的附着和印刷时的带电产生的麻烦。通常，相对 100 重量份的上述高分子胶粘剂，抗静电性聚合物的添加量在 1~200 重量份的范围。

③交联剂

通过在上述的高分子胶粘剂中添加交联剂，可以进一步提高涂膜强度和耐水性。作为交联剂，可以列举缩水甘油醚、缩水甘油酯等环氧类化合物、环氧树脂、异氰酸酯类、噁唑啉类、甲醛类、酰肼类、碳二亚胺类等水分散型树脂等。通常，相对 100 重量份的上述高分子胶粘剂，交联剂的添加量在 1~200 重量份的范围。

④颜料

为提高油墨成分的固定性，本发明的油墨固定剂层可以添加原料成分。原料成分可以使用 1 种或 1 种以上从已在上述基材项中说明的无机微细粉末或有机填料中选择的物质。

⑤其他助剂

油墨固定剂层还可以进一步含有表面活性剂、消泡剂、水溶性的金属盐等其他助剂。

[表面改良层的形成]

使上述表面改良层的各成分溶解在水以及甲醇、乙醇、异丙醇等亲水性溶剂中之后进行使用，其中优选以水溶液的形式来使用。溶液浓度通常为 0.05 重量%~20 重量%，优选为 0.1 重量%~10 重量%。如果溶液浓度不足 0.05 重量%，则需要在水分的干燥工序和延长干燥时间等方面下功夫；如果超过 20 重量%，通常容易产生涂布斑。

涂布方法可以通过辊涂、刮刀涂布、棒涂布(bar coater)、气刀式涂布、施胶压榨涂布、凹版式涂布(gravure coater)、反向涂布（reverse coater）、金属模涂布(die coater)、刮板涂布(lip coater)、喷涂等进行，根据需要或增加校平工序，或经过干燥工序以除去多余的水分和亲水性溶剂。

以干燥后的固体成分计，涂布量为 0.005~10g/m^2，优选为 0.01~1g/m^2，更优选为 0.01~0.6g/m^2。如果涂布量不足 0.005g/m^2，高分子胶粘剂的效果不充分；如果超过 10g/m^2，涂布部分和非涂布部分的基材厚度差变大，膜均匀地延伸通常会变得困难。

[延伸]

对于延伸可以使用以往公知的各种方法，作为具体例子，可以列举利用辊组的线速度差的纵向延伸、使用展幅机烘箱的横向延伸、压延、由展幅机烘箱和直线电动机的组合产生的同时双轴延伸等，这些可以在适宜各自的热塑性树脂的公知的温度范围进行，所述公知的温度范围对于非结晶性树脂，是指大于等于所使用的热塑性树脂的玻璃化温度的温度范围；对于结晶性树脂，是指大于等于非结晶部分的玻璃化温度并小于等于结晶部分熔点的温度范围。

延伸倍数没有特别限定，可以根据目的和所使用的热塑性树脂的特性适宜地选择。举例来说，使用丙烯均聚物或其共聚物作为热塑性树脂时，在一个方向延伸的情况下，延伸倍数约为 1.2~12 倍，优选为 2~10 倍；在双轴延伸的情况下，以面积倍数计为 1.5~60 倍，优选为 10~50 倍。在使用其他的热塑性树脂时，在一个方向延伸的情况下，延伸倍数约为 1.2~10 倍，优选为 2~5 倍；在双轴延伸的情况下，以面积倍数计为 1.5~20 倍，优选为 4~12 倍。进而，根据需要可以在高温下实施热处理。

延伸温度比使用的热塑性树脂的熔点低 2~60℃，当树脂为丙烯均聚物(熔点 155~167℃)时，延伸温度为 110~164℃，当树脂为高密度聚乙烯(熔点 121~134℃)时，延伸温度为 110~120℃，当树脂为聚对苯二甲酸乙二酯(熔点 246~252℃)时，延伸温度为 104~115℃，延伸温度可以根据延伸方法和条件适宜地选择。另外，延伸速度为 20~350 米/分钟。

在热塑性树脂膜含有无机微细粉末或者有机填料时，在膜表面会产生微细的龟裂，在膜内部会形成微细的空隙。

延伸后的热塑性树脂膜的膜厚优选为 20~500μm，更优选为 35~300μm。

延伸后的膜的物性

该延伸后的热塑性树脂膜具有如下物性，基材部分的用下式表示的空隙率为 10%~60%、密度为 0.650~1.20g/cm^3、不透明度大于等于 75%、贝克（ベック）光滑度为 50~25,000 秒。

$$\text{空隙率（\%）} = \frac{\rho_0 - \rho}{\rho_0} \times 100 \quad \cdots\cdots \quad (1)$$

ρ_0：延伸前的树脂膜的密度

ρ ：延伸后的树脂膜的密度

在本发明中得到的热塑性树脂膜，除了膜基材和涂膜之间的粘合性良好外，还具有优越的印刷性，不仅可用于凸版印刷、凹版印刷、苯胺印刷、溶剂型胶印印刷，而且也可用于紫外线固化型胶印印刷。

下面举出制造例、实施例、比较例、试验例进一步具体地说明本发明的特征。下面的实施例中表示的材料、使用量、比例、处理内容、处理顺序等只要不超出本发明的意旨，可以适宜地改变。因此，本发明的范围不应该限定在下面描述的具体例来进行解释。另外，成分配比中的“份”表示“重量份”。

[制造例]

表面改良剂的配制

在实施例及比较例中使用的表面改良剂 G1~G7 是如下所述的物质。

(G1)高分子胶粘剂成分 1：改性的乙烯亚胺类聚合物

向具有搅拌机、回流冷却器、温度计及氮气导入口的四口烧瓶中加入 100 份聚乙烯亚胺“エポシン P-1000(聚合度 1600)”(日本催化剂(株)社生产，商品名)的 25 重量%水溶液、10 份缩水甘油及 10 份丙二醇单甲醚，在氮气流下搅拌，接着，在 80℃的温度进行 16 小时的改性反应，得到缩水甘油改性的聚乙烯亚胺水溶液。干燥该物质后，通过红外分光分析、^{1}H-核磁共振分光分析(^{1}H-NMR)及 ^{13}C-核磁共振分光分析(^{13}C-NMR)，确认了缩水甘油的环氧基加成在聚乙烯亚胺的氮上而生成的结构、以及 23%的聚乙烯亚胺的氮与缩水甘油反应后的产物。

(G2)高分子胶粘剂成分 2：聚丙烯酸酯共聚物

使用聚丙烯酸酯树脂乳剂“DICNAL WF-73H”(大日本油墨化学工业(株)社生产，商品名，固体成分浓度 40 重量%)。

(G3)高分子胶粘剂成分 3：聚氨酯类聚合物

使用聚醚类聚氨酯树脂乳剂“VONDIC 1040NS”(大日本油墨化学工业(株)社生产，商品名，固体成分浓度 50 重量%)。

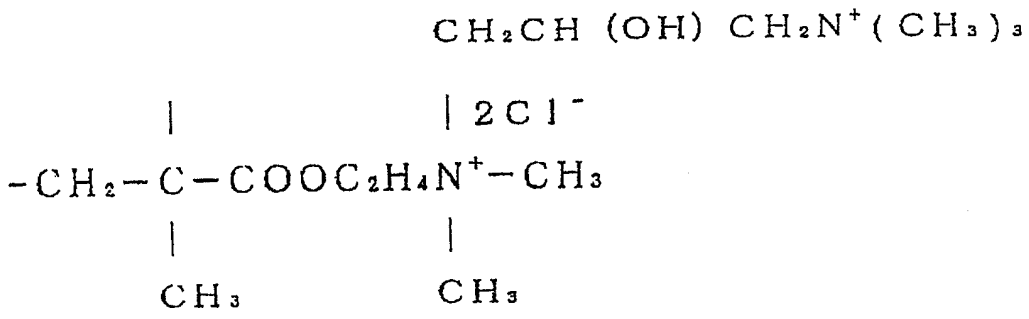
(G4)高分子胶粘剂成分 4：聚丙烯酸酯共聚物

使用聚丙烯酸酯树脂乳剂“モビニール 735”(クラリアントポリマー(株)社生产，商品名，固体成分浓度 40 重量%)。

(G5)抗静电性聚合物 1：丙烯酸酯型抗静电性聚合物

在安装有回流冷却器、温度计、氮气交换用玻璃管及搅拌装置的四口烧瓶中加入 35 份甲基丙烯酸二甲氨基乙酯、20 份甲基丙烯酸乙酯、20 份甲基丙烯酸环己酯、25 份甲基丙烯酸十八酯、150 份乙醇和 1 份偶氮二异丁腈，在氮气流下，于 80℃的温度进行 6 小时聚合反应。

接着，加入 70 份 60%的 3-氯-2-羟丙基氯化铵溶液，进而在 80℃的温度使其反应 15 小时后，一边滴加水，一边蒸馏掉乙醇，作为最终固体成分得到 30%的季铵盐型共聚物(简称 G5)。该物质是在分子链内含有用下面的通式表示的基团的丙烯酸烷基酯类聚合物。



(G6)交联剂成分 1：聚胺聚酰胺衍生物

使用聚胺聚酰胺的环氧氯丙烷加成物“WS-570(固体成分 12.5%)”(日本 PMC(株)社生产，商品名)。

(G7)颜料成分 1：碳酸钙

使用轻质碳酸钙“ブリリアント S-15”(白石工业(株)社生产，商品名)。

实施例 1

(1)树脂片

将在熔体流动速率(MFR)为 0.8g/10 分钟的丙烯均聚物(日本ポリケム(株)，ノバテック PP：EA8)中混合有 15 重量%的平均粒径为 1.5μm 的碳酸钙(備北粉化工业(株)生产，ソフトン 1800)的组合物(c')，用设定在 240℃的挤出机混炼后，以片状挤出，用冷却装置冷却后得到未延伸片。另外，在上述的以片状挤出的组合物及下述的用于挤出和层积的组合物中，相对于 100 份所使用的丙烯均聚物和碳酸钙的总量，混合 0.05 份 3-甲基-2,6-二叔丁基苯酚、0.05 份苯酚类稳定剂欧加诺斯(イルガノックス)1010(チバガイキ—社生产，商品名)和 0.05 份磷类稳定剂ウエストン 618(ボ—グワ—ナ—(株)生产，商品名)。在 140℃的温度加热该片，使其纵向延伸 5 倍。

用设定在 250℃的挤出机，对占 90 重量%的熔体流动速率为 5.0g/10 分钟的丙烯均聚物(日本ポリケム(株)，ノバテック PP：MA4)和占 10 重量%的马来酸改性的聚丙烯(马来酸酐产生的改性率为 0.5 重量%)混合形成的组合物(a')熔融混炼；用设定在 250℃的其他挤出机，对占 55 重量%的熔体流动速率为 5.0g/10 分钟的丙烯均聚物(日本ポリケム(株)，ノバテ

ック PP：MA4)和占 45 重量%的平均粒径为 1.5μm 的碳酸钙(備北粉化工业(株)生产，ソフトン 1800)混合形成的组合物(b')熔融混炼，将这两种混炼得到的物质在塑模内进行层积，以(a')为外侧、在上述得到的纵向延伸 5 倍的片的两侧同时挤压该积层物，得到 5 层的积层物(a'/b'/c'/b'/a')(下面，简称为“P1”)。

(2)氧化处理

对上述 5 层的积层物(P1)的正面进行如下所述的电晕放电处理。电晕放电处理机使用春日电气(株)生产的电晕放电处理机 HFS400F，使用铝电极，对于处理器辊使用被覆聚硅氧烷的辊，使电极和辊的间距为 2mm，以线速度约 30 米/分钟、外加能量密度为 100W·分/m^2 进行处理。

(3)表面改良剂的涂布

接着，在上述经电晕放电处理后的表面上，涂布上述的表面改良剂(G1)，使干燥时的涂布量约为 0.2g/m^2，随后，导入下述的展幅机烘箱中。

(4)延伸

用展幅机烘箱将上述实施了氧化处理和涂布的 5 层的积层物加热到 155℃后，沿横向进行 8.5 倍的延伸，得到厚度 110μm 的 5 层积层膜(各层的厚度为 6μm/23μm/52μm/23μm/6μm)。

实施例 2~8

除了将表面改良剂变换为表 1 中表示的混合物外，以和实施例 1 同样的方法得到 5 层的积层膜。

实施例 9

除了使用占 95 重量%的熔体流动速率为 5.0g/10 分钟的丙烯均聚物(日本ポリケム(株)，ノバテック PP：MA4)和占 5 重量%的马来酸改性的聚丙烯(马来酸酐产生的改性率为 0.5 重量%)混合形成的组合物(d')来替代实施例 1 中使用的组合物(a')外，以和实施例 1 同样的操作得到 5 层的积层膜。

实施例 10

除了使用占 45 重量%的熔体流动速率为 5.0g/10 分钟的丙烯均聚物(日本ポリケム(株)，ノバテック PP：MA4)、占 10 重量%的马来酸改性

的聚丙烯(马来酸酐产生的改性率为 0.5 重量%)、以及平均粒径为 1.5μm 的碳酸钙(備北粉化工业(株)生产，ソフトン 1800)混合形成的组合物(e')来替代实施例 1 中使用的组合物(a')外，以和实施例 1 同样的操作得到 5 层的积层膜。

实施例 11

除了使用占 90 重量%的熔体流动速率为 5.0g/10 分钟的丙烯均聚物(日本ポリケム(株)，ノバテック PP：MA4)和占 10 重量%的马来酸改性的高密度聚乙烯(马来酸酐产生的改性率为 0.5 重量%)混合形成的组合物(f')来替代实施例 1 中使用的组合物(a')外，以和实施例 1 同样的操作得到 5 层的积层膜。

实施例 12

除了使用占 90 重量%的熔体流动速率为 5.0g/10 分钟的丙烯均聚物(日本ポリケム(株)，ノバテック PP：MA4)和 10 重量%马来酸改性的乙烯-乙酸乙烯酯共聚物(马来酸酐产生的改性率为 0.5 重量%)混合形成的组合物(g')来替代实施例 1 中使用的组合物(a')外，以和实施例 1 同样的操作得到 5 层的积层膜。

比较例 1

不对实施例 1 中使用的树脂片进行氧化处理，就实施表面改良剂的涂布，由于片表面的润湿性不足而产生排斥，不能均匀地实施涂布，从而中断了实验。

比较例 2

除了使用占 55 重量%的熔体流动速率为 5.0g/10 分钟的丙烯均聚物(日本ポリケム(株)，ノバテック PP：MA4)和占 45 重量%的平均粒径为 1.5μm 的碳酸钙(備北粉化工业(株)生产，ソフトン 1800)混合形成的组合物(h')来替代实施例 1 中使用的组合物(a')外，以和实施例 1 同样的操作得到 5 层的积层膜。

比较例 3

除了使用作为 100 重量%的熔体流动速率为 5.0g/10 分钟的丙烯均聚物(日本ポリケム(株)，ノバテック PP：MA4)的组合物(i')来替代实施例 1

中使用的组合物(a')外，以和实施例 1 同样的操作得到 5 层的积层膜。

试验例

对实施例 1~12 及比较例 1~3 中制备的各膜，进行下面所述的试验。

[白纸粘合性]

在 23℃的温度、相对湿度 50%的气氛下将膜保管 3 天后，用粘合强度测定机“Internal Bond Tester”(熊谷理机工业(株)社生产，商品名)测定粘合强度。

上述粘合强度的测定原理为，在膜涂布面贴有透明纸带的试样的上面贴附铝角，下面也同样固定在规定的夹具上，以 90 度的角度锤击，对该铝角施加冲击，测定此时的剥离能量。以粘合强度大于等于 1.0 为合格。

[油墨转移性]

在 23℃的温度、相对湿度 50%的气氛下将膜保管 3 天后，在印刷机“RI-III 型印刷适性试验机”((株)明制作所社生产，商品名)中对膜的涂布面印刷上印刷油墨“ベスト SP(蓝)”((株)T&K TOKA 社生产，商品名)，使厚度为 1.5g/m^2，然后，在室温干燥 24 小时。用“麦克贝思浓度计”((株)コルモーゲン社生产(美国)，商品名)测定印刷面的麦克贝思浓度。以麦克贝思浓度大于等于 1.5 为合格。如果不足 1.5，油墨转移不充分，是不实用的。

[油墨粘合性]

用和油墨转移性评价同样的方法实施印刷后，使用上述粘合强度测定机“Internal Bond Tester”测定印刷面的油墨粘合强度。

以油墨粘合强度大于等于 1.0kg·cm 为合格。如果不足 1.0kg·cm，油墨粘合强度不充分，是不实用的。

[耐水性评价]

将用与油墨转移性评价同样的方法实施处理后的印刷物，浸入 23℃的水中 3 小时后，通过在水中折弯印刷面并在 30 秒内对印刷面间互相摩擦 30 次，评价印刷面在水中的擦过性。评价基准如下。

5：良好(油墨完全没有剥离)

4：合格(一点点油墨发生剥离，但维持在实用水平)

3：合格(剥离部分不足 25%)

2：不合格(剥离部分为 25%~75%)

1：不合格(剥离部分超过 75%)

[抗静电性评价]

在 23℃的温度、相对湿度 50%的气氛下对膜进行不少于 2 小时的状态调节后，用绝缘计“DSM-8103”(东亚电波工业(株)社生产，商品名)测定膜涂布面的表面固有阻抗（Ω）。

对实施例 1~12 及比较例 1~3 中制备的各膜进行上述试验的结果汇总于表 1 中。

表1

		实施例												比较例		
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3
表面层种类	组合物	a'	a'	a'	a'	a'	a'	a'	a'	d'	e'	f'	g'	a'	h'	i'
表面层组成（重量%）	丙烯均聚物	90	90	90	90	90	90	90	90	95	45	90	90	90	55	100
	马来酸酐改性聚丙烯	10	10	10	10	10	10	10	10	5	10	0	0	10	0	0
	马来酸酐改性高密度聚乙烯	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	10	0	0	0	0
	马来酸酐改性乙烯乙酸乙烯共聚物	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	10	0	0	0
	碳酸钙	0	0	0	0	0	0	0	0	0	45	0	0	0	45	0
	酸含量（重量%）	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.025	0.05	0.05	0.05	0.05	0	0
氧化处理	电晕处理	有	有	有	有	有	有	有	有	有	有	有	有	无	有	有
表面改良剂	G1	100	—	—	50	—	—	34	—	100	100	100	100	100	100	100
	G2	—	100	—	—	50	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	G3	—	—	100	—	—	50	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	G4	—	—	—	—	—	—	—	50	—	—	—	—	—	—	—
	G5	—	—	—	50	50	50	33	—	—	—	—	—	—	—	—
	G6	—	—	—	—	—	—	33	—	—	—	—	—	—	—	—
	G7	—	—	—	—	—	—	—	50	—	—	—	—	—	—	—
评价	白纸粘合性	2.5	2.4	2.5	2.7	2.7	2.4	2.4	2.4	2.4	1.5	2.3	2.5	—	0.8	1.5
	油墨转移性	1.9	2.0	1.9	1.8	1.9	1.9	2.0	2.0	2.0	1.9	2.0	1.9	—	1.8	1.9
	油墨粘合性	2.6	2.4	2.5	2.5	2.5	2.4	2.4	2.4	2.3	1.5	2.6	2.4	—	0.4	0.3
	耐水性评价	3	4	4	6	5	5	5	5	3	3	3	3	—	1	1
	表面固有阻抗（Ω）	$1x10^{14}$	$1x10^{14}$	$1x10^{14}$	$1x10^{11}$	$1x10^{11}$	$1x10^{11}$	$1x10^{11}$	$1x10^{11}$	$1x10^{14}$	$1x10^{14}$	$1x10^{14}$	$1x10^{14}$	—	$1x10^{14}$	$1x10^{14}$

产业上应用的可能性

通过本发明，可以制造膜基材和涂膜之间的粘合性优越、且适宜印刷并具有抗静电性的热塑性树脂膜。通过本发明的制造方法得到的热塑性树脂膜可用作照片纸、广告用纸、胶贴纸和装饰品等的用纸。