



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105705559 B

(45)授权公告日 2018.09.25

(21)申请号 201480060963.9

(22)申请日 2014.10.31

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105705559 A

(43)申请公布日 2016.06.22

(30)优先权数据

2013-230318 2013.11.06 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2016.05.06

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2014/079020 2014.10.31

(87)PCT国际申请的公布数据

W02015/068643 JA 2015.05.14

(73)专利权人 优泊公司

地址 日本东京都

(72)发明人 座间高广 岩泽雄太 山田雅弘

(74)专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事
务所(普通合伙) 11277

代理人 刘新宇 李茂家

(51)Int.Cl.

C08J 7/04(2006.01)

B32B 27/32(2006.01)

B41M 5/382(2006.01)

B41M 5/50(2006.01)

B41M 5/52(2006.01)

审查员 王帅

权利要求书2页 说明书24页 附图1页

(54)发明名称

热塑性树脂薄膜、粘合片以及热转印用图像
接受片

(57)摘要

一种热塑性树脂薄膜,其特征在于,在包含热塑性树脂的基层(A)的至少一侧的面上设置有包含分别源自以下成分的涂覆层(B):(a)包含由烯烃系共聚物形成的树脂颗粒的乳液、以及(b)乙烯亚胺系树脂;前述乳液中包含的前述树脂颗粒的体积平均粒径为 $0.1\sim 0.72\mu\text{m}$ 。该热塑性树脂薄膜在使用金油墨/银油墨的印刷时显示良好的显色性、并且即便在熔融热转印中也具有如以往那样的转移性、密合性,纸屑的产生少。

1. 一种热塑性树脂薄膜,其特征在于,在包含热塑性树脂的基层(A)的至少一侧的面上设置有包含分别源自以下成分的涂覆层(B):

(a) 包含由烯烃系共聚物形成的树脂颗粒的乳液、以及

(b) 乙烯亚胺系树脂;

所述乳液中包含的所述树脂颗粒的体积平均粒径为 $0.1\sim 0.6\mu\text{m}$,

所述树脂颗粒存在于所述热塑性树脂薄膜的表面。

2. 根据权利要求1所述的热塑性树脂薄膜,其中,所述涂覆层(B)还包含(c)抗静电剂。

3. 根据权利要求1所述的热塑性树脂薄膜,其中,所述涂覆层(B)还包含(d)交联剂。

4. 根据权利要求2所述的热塑性树脂薄膜,其中,所述涂覆层(B)还包含(d)交联剂。

5. 根据权利要求1所述的热塑性树脂薄膜,其中,所述热塑性树脂包含烯烃系共聚物。

6. 根据权利要求2所述的热塑性树脂薄膜,其中,所述热塑性树脂包含烯烃系共聚物。

7. 根据权利要求3所述的热塑性树脂薄膜,其中,所述热塑性树脂包含烯烃系共聚物。

8. 根据权利要求4所述的热塑性树脂薄膜,其中,所述热塑性树脂包含烯烃系共聚物。

9. 根据权利要求1所述的热塑性树脂薄膜,其中,所述基层(A)包含无机微细粉末以及有机填料的至少一者。

10. 根据权利要求2所述的热塑性树脂薄膜,其中,所述基层(A)包含无机微细粉末以及有机填料的至少一者。

11. 根据权利要求3所述的热塑性树脂薄膜,其中,所述基层(A)包含无机微细粉末以及有机填料的至少一者。

12. 根据权利要求4所述的热塑性树脂薄膜,其中,所述基层(A)包含无机微细粉末以及有机填料的至少一者。

13. 根据权利要求5所述的热塑性树脂薄膜,其中,所述基层(A)包含无机微细粉末以及有机填料的至少一者。

14. 根据权利要求6所述的热塑性树脂薄膜,其中,所述基层(A)包含无机微细粉末以及有机填料的至少一者。

15. 根据权利要求7所述的热塑性树脂薄膜,其中,所述基层(A)包含无机微细粉末以及有机填料的至少一者。

16. 根据权利要求8所述的热塑性树脂薄膜,其中,所述基层(A)包含无机微细粉末以及有机填料的至少一者。

17. 根据权利要求1~16中任一项所述的热塑性树脂薄膜,其中,所述涂覆层(B)包含10~99质量%源自所述乳液的固体成分。

18. 根据权利要求1~16中任一项所述的热塑性树脂薄膜,其中,涂覆层(B)的涂覆量为 $0.05\sim 1.40\text{g}/\text{m}^2$ 。

19. 根据权利要求17所述的热塑性树脂薄膜,其中,涂覆层(B)的涂覆量为 $0.05\sim 1.40\text{g}/\text{m}^2$ 。

20. 根据权利要求1~16中任一项所述的热塑性树脂薄膜,其中,所述基层(A)至少在单轴方向上拉伸。

21. 根据权利要求17所述的热塑性树脂薄膜,其中,所述基层(A)至少在单轴方向上拉伸。

22. 根据权利要求18所述的热塑性树脂薄膜,其中,所述基层(A)至少在单轴方向上拉伸。

23. 根据权利要求19所述的热塑性树脂薄膜,其中,所述基层(A)至少在单轴方向上拉伸。

24. 根据权利要求1~16中任一项所述的热塑性树脂薄膜,其中,所述涂覆层(B)表面的75度光泽度为14~50%的范围。

25. 根据权利要求17所述的热塑性树脂薄膜,其中,所述涂覆层(B)表面的75度光泽度为14~50%的范围。

26. 根据权利要求18所述的热塑性树脂薄膜,其中,所述涂覆层(B)表面的75度光泽度为14~50%的范围。

27. 根据权利要求19所述的热塑性树脂薄膜,其中,所述涂覆层(B)表面的75度光泽度为14~50%的范围。

28. 根据权利要求20所述的热塑性树脂薄膜,其中,所述涂覆层(B)表面的75度光泽度为14~50%的范围。

29. 根据权利要求21所述的热塑性树脂薄膜,其中,所述涂覆层(B)表面的75度光泽度为14~50%的范围。

30. 根据权利要求22所述的热塑性树脂薄膜,其中,所述涂覆层(B)表面的75度光泽度为14~50%的范围。

31. 根据权利要求23所述的热塑性树脂薄膜,其中,所述涂覆层(B)表面的75度光泽度为14~50%的范围。

32. 一种粘合片,其特征在于,具有权利要求1~31中任一项所述的热塑性树脂薄膜和粘合层(C),所述粘合层(C)设置于所述热塑性树脂薄膜的、所述基层(A)的与所述涂覆层(B)相对侧的面上。

33. 根据权利要求32所述的粘合片,其特征在于,在所述粘合层(C)的与所述基层(A)相对侧的面上设置有剥离片(D)。

34. 一种热转印用图像接受片,其特征在于,具有权利要求1~31中任一项所述的热塑性树脂薄膜、或者权利要求32或33所述的粘合片。

热塑性树脂薄膜、粘合片以及热转印用图像接受片

技术领域

[0001] 本发明涉及热塑性树脂薄膜、粘合片以及热转印用图像接受片。更具体而言,涉及在使用金油墨(gold ink)、银油墨(silver ink)进行各种印刷时,显色性优异,并且在利用热转印型打印机的打印中,油墨的转印性、密合性优异,进而纸屑少的热塑性树脂薄膜、使用该薄膜的粘合片以及热转印用图像接受片。

背景技术

[0002] 以往,作为用于要求耐水性、耐候性以及耐久性的用途中的各种印刷用纸、各种宣传画用纸、各种标签用纸、喷墨记录纸、热敏记录纸、热转印接受纸、压敏转印记录纸、电子照片记录纸等记录用纸,进而作为使用了前述记录用纸的粘合纸,提出了:将在聚烯烃树脂、聚酯树脂等热塑性树脂中配混无机微细粉末、有机填料并进行拉伸而成的薄膜法合成纸;以将上述热塑性树脂为主原料的透明的拉伸薄膜等作为支撑体、至少在支撑体的单面上赋予具有适于前述记录方法的记录层而成的纸。

[0003] 例如,专利文献1中公开了在热塑性树脂薄膜的至少单面上设置以丙烯酸类树脂为主构成成分的层(层叠膜)而成的层叠薄膜。

[0004] 此外,专利文献2中提出了一种热转印用图像接受薄膜,其为在包含热塑性树脂薄膜的支撑体的表面设置有涂布层的薄膜,所述涂布层包含分散有烯烃系共聚物的水性分散液、和聚亚胺系聚合物或聚胺聚酰胺的乙烯亚胺加成物,将水性分散液的烯烃系共聚物的平均粒径规定为 $5\mu\text{m}$ 以下。此外,在其中记载了使用平均粒径为 $0.74\mu\text{m}$ 的烯烃系共聚物的水性分散液的例子。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:日本特开平7-290654号公报

[0008] 专利文献2:日本特开2002-113959号公报

发明内容

[0009] 发明要解决的问题

[0010] 然而,本发明人等对于以往的记录用纸用途的薄膜进行评价,结果明确存在以下那样的问题。

[0011] 即,专利文献1中记载的层叠薄膜存在由于层叠膜不具有粘接性,因此实施胶版印刷时,虽然胶版用油墨被转印(以下,有时称为“转移”)到层叠膜表面,但被转印的油墨在干燥后容易剥离的问题。

[0012] 另一方面,专利文献2中记载的薄膜通过涂布层含有聚亚胺系聚合物或聚胺聚酰胺的乙烯亚胺加成物,被转印的胶版用油墨具有不易剥离的性质(以下,有时称为“密合性”)。然而,在印刷金油墨、银油墨时,存在不能得到足够的金属光泽度、缺乏印刷显色性的问题。

[0013] 因此,本发明人等为了解决这样的以往技术问题,以提供油墨的转移性以及密合性优异、并且印刷金油墨、银油墨时得到优异的光泽感的热塑性树脂薄膜、粘合片以及热转印用图像接受片为目的而进行研究。

[0014] 用于解决问题的方案

[0015] 为了解决上述问题,本发明人等进行深入研究,结果发现为了提高在薄膜表面的金油墨、银油墨的光泽度,关键在于热塑性树脂薄膜的表面是否平滑。而且得到以下见解:通过在热塑性树脂薄膜的涂覆层(B)中使用体积平均粒径为 $0.1\sim 0.72\mu\text{m}$ 的烯烃系共聚物乳液,实现薄膜表面的平滑性显著改善、油墨的转移性以及密合性优异、并且印刷金油墨、银油墨时可得到优异的光泽感的热塑性树脂薄膜。具体而言,本发明具有以下的技术方案。

[0016] [1]一种热塑性树脂薄膜,其特征在于,在包含热塑性树脂的基层(A)的至少一侧的面上设置有包含分别源自以下成分的涂覆层(B): (a) 包含由烯烃系共聚物形成的树脂颗粒的乳液、以及 (b) 乙烯亚胺系树脂;前述乳液中包含的前述树脂颗粒的体积平均粒径为 $0.1\sim 0.72\mu\text{m}$ 。

[0017] [2]根据[1]所述的热塑性树脂薄膜,其中,前述涂覆层(B)还包含(c)抗静电剂。

[0018] [3]根据[1]或[2]所述的热塑性树脂薄膜,其中,前述涂覆层(B)还包含(d)交联剂。

[0019] [4]根据[1]~[3]中任一项所述的热塑性树脂薄膜,其中,前述热塑性树脂包含烯烃系共聚物。

[0020] [5]根据[1]~[4]中任一项所述的热塑性树脂薄膜,其中,前述基层(A)包含无机微细粉末以及有机填料的至少一者。

[0021] [6]根据[1]~[5]中任一项所述的热塑性树脂薄膜,其中,前述涂覆层(B)包含10~99质量%源自前述乳液的固体成分。

[0022] [7]根据[1]~[6]中任一项所述的热塑性树脂薄膜,其中,涂覆层(B)的涂覆量为 $0.05\sim 1.40\text{g}/\text{m}^2$ 。

[0023] [8]根据[1]~[7]中任一项所述的热塑性树脂薄膜,其中,前述基层(A)至少在单轴方向上拉伸。

[0024] [9]根据[1]~[8]中任一项所述的热塑性树脂薄膜,其中,前述涂覆层(B)表面的75度光泽度为14~50%的范围。

[0025] [10]一种粘合片,其特征在于,具有[1]~[9]中任一项所述的热塑性树脂薄膜和粘合层(C),所述粘合层(C)设置于前述热塑性树脂薄膜的、前述基层(A)的与前述涂覆层(B)相对侧的面上。

[0026] [11]根据[10]所述的粘合片,其特征在于,在前述粘合层(C)的与前述基层(A)相对侧的面上设置有剥离片(D)。

[0027] [12]一种热转印用图像接受片,其特征在于,具有[1]~[9]中任一项所述的热塑性树脂薄膜、或者[10]或[11]所述的粘合片。

[0028] 发明的效果

[0029] 根据本发明,能够得到油墨的转移性以及密合性优异、并且印刷金油墨、银油墨时可得到优异的光泽感的热塑性树脂薄膜、粘合片以及热转印用图像接受片。

附图说明

[0030] 图1为本发明的热塑性树脂薄膜的截面图。

具体实施方式

[0031] 以下,详细地说明本发明,以下记载的技术特征的说明为本发明的实施方式的一个例子(代表例子),并不特定于这些内容。

[0032] 需要说明的是,在本说明书中,标记“~”时,是指分别包含在其前后记载的数值作为最小值以及最大值的范围。

[0033] 此外,本说明书中,标记“(甲基)丙烯酸”时,分别包含丙烯酸以及甲基丙烯酸两者,标记为“马来酸(酐)”时,分别包含马来酸酐以及马来酸两者。

[0034] 此外,本说明书中,标记为“主要成分”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。

[0035] <<热塑性树脂薄膜>>

[0036] 本发明的热塑性树脂薄膜的特征在于,在包含热塑性树脂的基层(A)的至少一侧的面上设置有包含分别源自以下成分的涂覆层(B):(a)包含由烯烃系共聚物形成的树脂颗粒的乳液、以及(b)乙烯亚胺系树脂;乳液中包含的树脂颗粒的体积平均粒径为 $0.1\sim 0.72\mu\text{m}$ 。

[0037] 需要说明的是,在以下的说明中,有时将(a)包含由烯烃系共聚物形成的树脂颗粒的乳液称为“(a)烯烃系共聚物乳液”。

[0038] 在使用金油墨、银油墨的印刷中,为了显示良好的显色性,关键在于印刷表面的平滑性。在平滑性低的表面中,光发生漫反射、金属光泽感降低、在金油墨的情况下观察到棕色。金油墨、银油墨中为了表现出金属光泽而配混铝粉、铝箔粉碎物、片状铝粉等,但推测在将包含它们的油墨印刷到平滑性低的表面时,取向度降低、导致光的漫反射。因此,通常有提高金油墨的附着量(以下,有时称为“标量”)而提高印刷面表面的平滑性的方法,但该方法中,存在金油墨层内部的固化变得不充分、密合性降低的倾向。该倾向以紫外线固化型油墨更为显著。此外,该问题不限于胶版方式,在凸版方式、凹版方式、柔性方式、丝网印制方式等其它的使用未固化型油墨的印刷方式中是共通的。因此,在使用金油墨、银油墨的印刷中为了使印刷物兼具良好的显色性和高密合性,关键在于热塑性树脂薄膜的印刷面自身具有高平滑性。

[0039] 本发明中,着眼于以上问题,将在涂覆层(B)中使用的、(a)烯烃系共聚物乳液的树脂颗粒的体积平均粒径规定为 $0.1\sim 0.72\mu\text{m}$ 这一较小范围。由此,涂覆层表面的平滑性被显著改善,可以将金油墨、银油墨密合性良好地印刷在涂覆层(B)的表面,可以得到来自被印刷的金油墨、银油墨的优异的光泽感。此外,该涂覆层(B)无论油墨的种类,均可以得到油墨转印性以及油墨密合性优异、清晰且耐久性高的印刷图像。

[0040] 以下,对于各部分的构成进行详细叙述。

[0041] <涂覆层(B)>

[0042] 将本发明的热塑性树脂薄膜用作例如记录用纸时,涂覆层(B)作为墨水所转印的被印刷层而起作用。

[0043] 涂覆层(B)为含有分别源自(a)包含由烯烃系共聚物形成的树脂颗粒的乳液(烯烃系共聚物乳液)以及(b)乙烯亚胺系树脂的成分的层,例如是将包含(a)烯烃系共聚物乳液和(b)乙烯亚胺系树脂的涂覆层用涂料涂覆到基层(A)的表面进行干燥而形成的。

[0044] 在此,“分别源自(a)包含烯烃系共聚物的树脂颗粒的乳液以及(b)乙烯亚胺系树脂的成分”是指,涂覆层用涂料的溶剂、(a)烯烃系共聚物乳液的分散介质挥发之后残留的烯烃系共聚物、乙烯亚胺系树脂、以及根据需要而添加的其它成分,也可以包含这些成分在形成涂覆层(B)的过程中进行了改性的改性体。

[0045] [(a)烯烃系共聚物乳液]

[0046] 涂覆层(B)中所使用的(a)烯烃系共聚物乳液为在水性分散介质中微粒状的烯烃系共聚物被乳化、分散而成的物质。本发明中的“由烯烃系共聚物形成的树脂颗粒”是指,这样分散于水性分散介质中而构成乳液的烯烃系共聚物的情况。

[0047] 涂覆层(B)包含源自(a)烯烃系共聚物乳液的成分,从而可以在胶版印刷方式、熔融热转印印刷方式、电子照片印刷方式等各种印刷方式中得到良好的油墨密合性以及印刷图像的经时稳定性。推测这是由于如下的理由。

[0048] 即,推测(a)烯烃系共聚物乳液在涂覆层(B)中表现出疏水性、具有抑制对涂覆层(B)过度地赋予亲水性的作用。由此,在胶版印刷时抑制被转印到涂覆层(B)的油墨与周围的水分接触而成为过乳化状态,改善油墨密合性以及印刷图像的经时稳定性。此外,也使得印刷机的条件管理变得容易的优点。

[0049] 此外,推测在熔融热转印印刷方式、电子照片印刷方式等利用加热的印刷方式中,涂覆层(B)中所含的烯烃系共聚物一部分熔融,与熔融热转印墨水或调色剂相容,熔融热转印墨水或调色剂被可靠地固定在涂覆层(B)中。

[0050] ((a1)烯烃系共聚物)

[0051] 作为构成乳液的(a1)烯烃系共聚物,优选使用乳化性良好的、含有羧基或其盐作为共聚成分的烯烃系共聚物。作为这样的共聚物的代表例,可以例示出烯烃系单体与不饱和羧酸或其酐共聚而成的物质、以及其盐。

[0052] 作为(a1)烯烃系共聚物,优选使用如上所述不饱和羧酸或其酐共聚而成的烯烃系共聚物。作为这样的共聚物的具体例,例如,可以列举出乙烯-(甲基)丙烯酸共聚物、乙烯-(甲基)丙烯酸共聚物的碱(土)金属盐、乙烯-(甲基)丙烯酸酯-马来酸(酐)共聚物、(甲基)丙烯酸接枝聚乙烯、马来酸(酐)接枝聚乙烯、马来酸(酐)接枝乙烯-醋酸乙烯酯共聚物、马来酸(酐)接枝(甲基)丙烯酸酯-乙烯共聚物、马来酸(酐)接枝聚丙烯、马来酸(酐)接枝乙烯-丙烯共聚物、马来酸(酐)接枝乙烯-丙烯-丁烯共聚物、马来酸(酐)接枝乙烯-丁烯共聚物、马来酸(酐)接枝丙烯-丁烯共聚物等。这些烯烃系共聚物可以单独使用1种或组合使用2种以上。

[0053] 在它们之中,熔点或软化点为130℃以下的、乙烯-(甲基)丙烯酸共聚物、乙烯-(甲基)丙烯酸酯-马来酸(酐)共聚物、马来酸(酐)接枝乙烯-醋酸乙烯酯共聚物、马来酸(酐)接枝(甲基)丙烯酸酯-乙烯共聚物、马来酸(酐)接枝乙烯-丙烯-丁烯共聚物、马来酸(酐)接枝乙烯-丁烯共聚物、马来酸(酐)接枝丙烯-丁烯共聚物由于墨水的接受性优异,因此特别优选。

[0054] ((a1)由烯烃系共聚物形成的树脂颗粒的体积平均粒径)

[0055] 在本发明中,“树脂颗粒的体积平均粒径”是指,使用激光衍射型粒度分布测定装置(株式会社岛津制作所制:SALD-2200)而测定的体积平均粒径。

[0056] 本发明的特征在于(a)烯烃系共聚物乳液中包含的树脂颗粒的体积平均粒径为 $0.1\sim 0.72\mu\text{m}$ 。树脂颗粒的体积平均粒径优选为 $0.3\mu\text{m}$ 以上、进一步优选为 $0.5\mu\text{m}$ 以上,此外,优选为 $0.7\mu\text{m}$ 以下、更优选为 $0.6\mu\text{m}$ 以下。

[0057] 专利文献2中使用的烯烃系共聚物乳液的体积平均粒径比较大,因此在设置涂覆层(B)时的加热干燥条件下未形成膜状,在涂覆干燥后用扫描电子显微镜(SEM)观察时,烯烃系共聚物的树脂颗粒在热塑性树脂薄膜表面稀疏地存在。

[0058] 与之相对,包含体积平均粒径为 $0.1\sim 0.72\mu\text{m}$ 的(a)烯烃系共聚物乳液的涂覆层用涂料可以在热塑性树脂薄膜上致密地进行制膜,能够得到平滑性高的涂覆层(B)。如此进行制膜而成的涂覆层(B)的表面平滑,因此能够密合性良好地印刷金油墨、银油墨,能够得到来自被印刷的金油墨、银油墨的优异的光泽感。

[0059] 树脂颗粒的体积平均粒径超过 $0.72\mu\text{m}$ 时,不仅损害涂覆层表面的平滑性、而且涂覆层(B)对基层(A)的密合性也变差。另一方面,难以调制出体积平均粒径不足 $0.1\mu\text{m}$ 的烯烃系共聚物乳液,并且即便假设能调制出来粘度也高,处理性差。

[0060] ((a1) 烯烃系共聚物的含量)

[0061] (a) 烯烃系共聚物乳液中的(a1) 烯烃系共聚物的含量优选为20质量%以上、更优选为30质量%以上、进一步优选为40质量%以上。此外,优选为80质量%以下、更优选为70质量%以下、进一步优选为60质量%以下。由此,能够容易地得到体积平均粒径为 $0.1\sim 0.72\mu\text{m}$ 的(a) 烯烃系共聚物乳液。

[0062] ((a2) 分散剂)

[0063] (a) 烯烃系共聚物乳液中,根据需要可以添加(a2) 分散剂。由此,可以使烯烃系共聚物均匀地分散到分散介质中,能够得到平滑性更高的涂覆层表面。

[0064] 作为(a2) 分散剂,优选使用选自非离子性表面活性剂、非离子性水溶性高分子、阳离子性表面活性剂以及阳离子性水溶性高分子的至少一种。

[0065] 作为非离子性表面活性剂,可以例示出聚氧乙烯烷基醚、聚氧乙烯烷基芳基醚、聚氧乙烯-聚氧丙烯嵌段聚合物、聚乙二醇脂肪酸酯、聚氧乙烯山梨糖醇酐脂肪酸酯等。

[0066] 此外,作为非离子性水溶性高分子,可以例示出完全皂化聚乙烯醇、部分皂化聚乙烯醇以及它们的改性物、羟基乙基纤维素等。

[0067] 作为阳离子性表面活性剂,可以例示出硬脂基胺盐酸盐、月桂基三甲基氯化铵、三甲基十八烷基氯化铵等。

[0068] 进而,作为阳离子性水溶性高分子,可以例示出具有季铵盐结构、磷盐结构的聚合物、含氮的(甲基)丙烯酸聚合物、具有季铵盐结构的氮的(甲基)丙烯酸系聚合物等。

[0069] 它们之中,从对热塑性树脂薄膜的密合性的观点出发,特别优选使用含氮的(甲基)丙烯酸聚合物、或者具有季铵盐结构的氮的(甲基)丙烯酸系聚合物等阳离子性水溶性高分子。

[0070] ((a2) 分散剂的添加量)

[0071] (a) 烯烃系共聚物乳液中的(a2) 分散剂的添加量以固体成分换算计,相对于100质量份(a1) 烯烃系共聚物优选为1质量份以上、更优选为3质量份以上、进一步优选为5质量份

以上。此外,优选为40质量份以下、更优选为35质量份以下、进一步优选为30质量份以下。通过上述范围的添加量添加(a2)分散剂,从而可以使烯烃系共聚物以体积平均粒径为 $0.1\sim 0.72\mu\text{m}$ 的方式均匀地分散。(a2)分散剂的添加量不足1质量份时,不能充分地得到作为(a2)分散剂的效果。相反,(a2)分散剂的添加量超过40质量份时,存在在高温高湿环境下对墨水密合不良的改善效果产生恶劣影响的倾向。

[0072] (水性分散介质)

[0073] 作为(a)烯烃系共聚物乳液的水性分散介质,可以使用不溶解、或难以溶解所使用的烯烃系共聚物的水性分散介质,具体而言,可以列举出水,乙醇、异丙醇、丙酮等溶剂与水的混合液等。

[0074] [源自(a)烯烃系共聚物乳液的固体成分的含量]

[0075] 涂覆层(B)中的(a)烯烃系共聚物固体成分的含量相对于涂覆层的固体成分总量优选为10质量%以上、更优选为20质量%以上、进一步优选为30质量%以上。此外,优选为99质量%以下、更优选为98质量%以下、进一步优选为95质量%以下。

[0076] [(b)乙烯亚胺系树脂]

[0077] 涂覆层(B)中含有上述的源自(a)烯烃系共聚物乳液的成分以及源自(b)乙烯亚胺系树脂的成分。

[0078] 推测(b)乙烯亚胺系树脂与各种印刷油墨或印刷墨水的亲和性高,因此具有提高涂覆层表面的、与油墨等的密合性的作用。其结果,即便在使用通常容易产生剥离的胶版印刷用紫外线固化型油墨或容易产生渗墨的喷墨用紫外线固化型墨水的情况下,也可以得到清晰且耐久性高的印刷图像。

[0079] 作为(b)乙烯亚胺系树脂,可以例示出聚乙烯亚胺、聚(乙烯亚胺-尿素)、或者聚胺聚酰胺的乙烯亚胺加成物、或它们的烷基改性体、环烷基改性体、芳基(aryl)改性体、烯丙基(allyl)改性体、芳烷基改性体、苄基改性体、环戊基改性体、脂肪族环状烃改性体或者氢氧化物等。例示出的乙烯亚胺聚合物可以单独使用、也可以组合使用多个种类的聚合物。

[0080] 其中,优选使用将聚乙烯亚胺或聚胺聚酰胺的乙烯亚胺加合物利用碳数1~24的卤代烷基、卤代链烯基、卤代环烷基或卤代苄基等改性剂进行改性的改性体。由此,可以进一步提高涂覆层(B)与油墨或墨水的密合性。

[0081] 作为用作改性剂的卤化物,可以例示出氯甲烷、溴甲烷、氯正丁烷、月桂基氯、硬脂基碘、油基氯、环己基氯、苄基氯、烯丙基氯、环戊基氯等。

[0082] 作为(b)乙烯亚胺系树脂,市售有日本触媒公司制的EPOMIN(商品名)、BASF公司制的Polymin SK(商品名)等,可以直接利用、或者用改性剂进行改性来使用。

[0083] [(b)乙烯亚胺系树脂的含量]

[0084] 涂覆层用涂料中的(b)乙烯亚胺系树脂的含量以固体成分换算计,相对于(a)烯烃系共聚物乳液的固体成分100质量份,(b)乙烯亚胺系树脂优选为1质量份以上、更优选为2质量份以上,此外,优选为25质量份以下、更优选为15质量份以下。

[0085] 若(b)乙烯亚胺系树脂的含量为1质量份以上,则存在热塑性树脂薄膜的油墨密合性变得更高的倾向。此外,若(b)乙烯亚胺系树脂的含量为25质量份以下,则存在将本发明的热塑性树脂薄膜重叠静置时不易引起结块的倾向。

[0086] [其它成分]

[0087] 在不大幅损害印刷适应性的范围内,涂覆层(B)中根据需要还可以添加(c)抗静电剂、(d)交联剂、以及(e)其它的助剂。

[0088] ((c)抗静电剂)

[0089] (c)抗静电剂具有抑制热塑性树脂薄膜表面带电而防止尘埃的附着、或者减轻打印或印刷时由静电导致的故障的功能。

[0090] 作为(c)抗静电剂没有特别限定,可以使用阳离子型、阴离子型、两性型、或非离子型的抗静电剂等。此外,也可以为低分子量型的抗静电剂、还可以为高分子量(聚合物)型的抗静电剂。

[0091] 作为阳离子型的抗静电剂,可以例示出具有铵盐结构、磷盐结构等的抗静电剂。

[0092] 作为阴离子型的抗静电剂,可以例示出具有磺酸、磷酸、羧酸等的碱金属盐的结构抗静电剂。作为这些酸的碱金属盐,可以例示出锂盐、钠盐、钾等。对于阴离子型的抗静电剂,分子结构中也可以具有丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸(酐)等的碱金属盐结构。

[0093] 作为两性型的抗静电剂,可以例示出在同一分子中含有阳离子型的抗静电剂以及阴离子型的抗静电剂两者的结构的抗静电剂。两性型的抗静电剂也可以为甜菜碱型的抗静电剂。

[0094] 作为非离子型的抗静电剂,可以例示出具有环氧烷结构的环氧乙烷聚合物、在分子链中具有环氧乙烷聚合成分的聚合物等。

[0095] 作为其它的抗静电剂,可以例示出在分子结构中具有硼的聚合物型抗静电剂。

[0096] 作为抗静电剂,优选使用含氮的聚合物型抗静电剂、更优选使用含叔氮或季氮的丙烯酸系树脂。

[0097] 这些抗静电剂可以单独使用1种、也可以组合使用2种以上。

[0098] 涂覆层用涂料中的(c)抗静电剂的添加量相对于(a)烯烃系共聚物乳液的固体成分100质量份,优选为2质量份以上,此外,优选为30质量份以下、更优选为20质量份以下。(c)抗静电剂的添加量超过上述范围时,存在在胶版印刷时油墨转移性不足的情况。

[0099] ((d)交联剂)

[0100] (d)交联剂具有将(b)乙烯亚胺系树脂等交联而使涂覆层(B)的耐水性提高的功能。

[0101] 作为(d)交联剂没有特别限定,可以使用环氧系、异氰酸酯系、福尔马林系、噁唑啉系那样的水溶性树脂等。

[0102] 具体而言,可以例示出双酚A-表氯醇树脂、聚胺聚酰胺的表氯醇树脂、脂肪族环氧树脂、环氧酚醛清漆树脂、脂环式环氧树脂、溴化环氧树脂等。其中,优选聚胺聚酰胺的表氯醇加成物、单官能或者多官能的缩水甘油醚、或缩水甘油酯类,更优选聚胺聚酰胺的表氯醇加成物。这些交联剂可以单独使用1种、也可以组合使用2种以上。

[0103] 涂覆层用涂料中的(d)交联剂的添加量相对于(a)烯烃系共聚物乳液的固体成分100质量份,优选为2质量份以上、此外,优选为25质量份以下、更优选为15质量份以下。(d)交联剂的添加量超过上述范围时,存在涂覆层(B)的粘合性降低、油墨密合性不足的情况。

[0104] 以如上那样的配混比使用(a)烯烃系共聚物乳液、(b)乙烯亚胺系树脂、各种添加剂,从而可以对各种印刷方式或信息记录方式进行平衡良好地对应,能够得到发挥优异的印刷品质以及优异的耐水性的热塑性树脂薄膜。

[0105] [涂覆层(B)的厚度]

[0106] 涂覆层(B)的厚度优选为 $0.01\mu\text{m}$ 以上、更优选为 $0.05\mu\text{m}$ 以上、特别优选为 $0.1\mu\text{m}$ 以上,此外,优选为 $5\mu\text{m}$ 以下、更优选为 $3\mu\text{m}$ 以下、特别优选为 $1\mu\text{m}$ 以下。由此,能够得到与一般的印刷用纸相似触感的热塑性树脂薄膜。

[0107] [涂覆层表面的75度光泽度]

[0108] 在本发明中,“75度光泽度”是指基于由JIS P 8142:2005规定的方法而测定的75度光泽度。该75度光泽度可以使用袖珍型光泽计(商品名PG-1、日本电色工业公司制)来测定。

[0109] 对于本发明的热塑性树脂薄膜,涂覆层表面的75度光泽度优选为14%以上、更优选为18%以上、进一步优选为20%以上,此外,优选为50%以下、更优选为35%以下、进一步优选为27%以下。75度光泽度为14~50%的涂覆层(B)具有平滑的表面并且具有适度的光泽性。因此,可以将金油墨、银油墨密合性更良好地印刷在涂覆层表面,可以得到来自被印刷的金油墨、银油墨的更优异的光泽感。

[0110] <基层(A)>

[0111] 基层(A)包含热塑性树脂,具有支撑涂覆层(B)的功能。基层(A)可以通过将热塑性树脂、或包含热塑性树脂与后述的其它成分的热塑性树脂组合物成形为薄膜状并根据需要进行拉伸从而得到。需要说明的是,在以下的说明中,有时将热塑性树脂、或包含热塑性树脂与后述的其它成分的热塑性树脂组合物成形为薄膜状的成形体称为“原材料薄膜”,将拉伸该“原材料薄膜”而成的薄膜称为“拉伸薄膜”。

[0112] [热塑性树脂]

[0113] 基层(A)中使用的热塑性树脂的种类没有特别限制。例如,可以列举出高密度聚乙烯、中密度聚乙烯等乙烯系树脂、丙烯系树脂、聚甲基-1-戊烯、乙烯-环状烯烃共聚物等聚烯烃系树脂;尼龙-6、尼龙-6,6等聚酰胺系树脂;聚对苯二甲酸乙二醇酯以及其共聚物、聚萘二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯等芳香族聚酯;聚丁二酸丁二醇酯、聚乳酸那样的脂肪族聚酯等热塑性聚酯系树脂;聚碳酸酯;无规聚苯乙烯、间规聚苯乙烯等聚苯乙烯系树脂等。从这些树脂之中,可以混合1种或者2种以上来使用。

[0114] 这些热塑性树脂之中,从耐热性、机械特性、耐化学试剂性优异的情况出发,作为主要成分优选包含聚烯烃系树脂、更优选包含丙烯系树脂。在基层(A)中包含这些树脂,从而可以以低成本制造耐水性以及耐化学试剂性优异的热塑性树脂薄膜、粘合片以及热转印用图像接受片。特别是,通过在基层(A)中使用丙烯系树脂,可以对粘合片、热转印用图像接受片等记录用纸赋予适合的刚度(硬挺度)。

[0115] 丙烯系树脂可以为丙烯的均聚物,也可以为作为主要成分的丙烯与乙烯、1-丁烯、1-己烯、1-庚烯、4-甲基-1-戊烯等 α -烯烃的共聚物。共聚物可以为2元系的共聚物、也可以为3元系以上的多元系共聚物。共聚物可以为无规共聚物、也可以为嵌段共聚物。

[0116] 丙烯系树脂的立构规整性没有特别限制。可以使用显示出全同立构或者间同立构以及各种程度的立构规整性的丙烯系树脂。丙烯系树脂优选以2~25质量%的范围含有熔点低于丙烯的均聚物的树脂。作为熔点低于丙烯的均聚物的树脂,可以例示出高密度聚乙烯、低密度聚乙烯等。

[0117] [热塑性树脂的含量]

[0118] 基层(A)为包含热塑性树脂和其它成分的热塑性树脂组合物的成形体的情况下,热塑性树脂的含量相对于热塑性树脂组合物的总量更优选为25质量%以上、进一步优选35质量%以上、特别优选45质量%以上,此外,优选为99质量%以下、更优选为95质量%以下、进一步优选为92质量%以下、特别优选为90质量%以下。通过将热塑性树脂的含量设为前述范围,可以对基层(A)赋予作为支撑体的适宜的刚性、耐水性等。

[0119] [其它成分]

[0120] 基层(A)除热塑性树脂以外还可以包含无机颗粒、有机填料、热稳定剂(抗氧化剂)、光稳定剂、分散剂等添加剂。

[0121] (无机微细粉末、有机填料)

[0122] 基层(A)包含无机微细粉末以及有机填料的至少一者,从而可以使基层(A)白色化或不透明化、或对基层(A)赋予遮蔽性。其结果,可以提高印刷到涂覆层表面的印刷内容的可视性。此外,可以防止印刷内容从基层(A)的背面(与涂覆层(B)侧相对侧的面)透过而可视。

[0123] 作为所述无机微细粉末,可以列举出重质碳酸钙、轻质碳酸钙、烧结粘土、滑石、硅藻土、氧化钛、硫酸钡、氧化铝、硅石、氧化锌、氧化镁等。无机颗粒可以利用表面处理剂而实施表面处理。从这些无机微细粉末之中,可以混合1种或者2种以上来使用。

[0124] 在这些无机微细粉末之中,优选重质碳酸钙或者沉淀性碳酸钙的颗粒或它们的表面处理品、粘土、硅藻土,更优选重质碳酸钙或它们的表面处理品。由此,如后所述,对包含无机微细粉末的原材料薄膜进行拉伸而得到基层(A)的情况下,可以在薄膜中良好地形成微细的孔隙,而且可以降低热塑性树脂薄膜的制造成本。

[0125] 作为无机微细粉末的表面处理剂,可以例示出脂肪酸或其酯、有机酸、硫酸酯型阴离子表面活性剂、磺酸型阴离子表面活性剂、树脂酸或者石油树脂酸或它们的盐(钠盐、钾盐、铵盐等)以及酯、二烯系聚合物、非离子系表面活性剂、非活性无机氧化物、钛酸酯系偶联剂、硅烷系偶联剂、磷酸系偶联剂、蜡、石蜡等。

[0126] 作为上述的脂肪酸,可以例示出己酸、辛酸、壬酸、癸酸、十一烷酸、月桂酸、肉豆蔻酸、棕榈酸、硬脂酸、山萘酸、油酸、亚油酸、亚麻酸、桐酸等。

[0127] 作为上述的有机酸,可以例示出马来酸、山梨酸等。

[0128] 作为上述的硫酸酯型阴离子表面活性剂,可以例示出长链醇硫酸酯、聚氧乙烯烷基醚硫酸酯或者硫酸化油或它们的盐等。

[0129] 作为上述的磺酸型阴离子表面活性剂,可以例示出烷基苯磺酸、烷基萘磺酸、石蜡磺酸、 α -烯基磺酸或者烷基磺基琥珀酸或它们的盐等。

[0130] 作为上述的二烯系聚合物,可以例示出聚丁二烯、异戊二烯等。

[0131] 作为上述的非离子系表面活性剂,可以例示出聚乙二醇酯型表面活性剂等。

[0132] 作为上述的非活性无机氧化物,可以例示出氧化铝、硅石等。

[0133] 无机微细粉末的表面处理方法没有特别限定。具体而言,可以根据日本特开平5-43815号公报、日本特开平5-139728号公报、日本特开平7-300568号公报、日本特开平10-176079号公报、日本特开平11-256144号公报、日本特开平11-349846号公报、日本特开2001-158863号公报、日本特开2002-220547号公报、日本特开2002-363443号公报、日本特开2010-66512号公报中记载的方法来实施无机微细粉末的表面处理。

[0134] 有机填料是由树脂形成的微粒。作为有机填料的主要成分的树脂,优选的是,相对于基层(A)中包含的主要成分的热塑性树脂而言为不相容性的树脂,可以使用具有以下熔点或玻璃化转变点的热塑性树脂、经过交联的热塑性树脂、热固化性树脂等:其熔点或玻璃化转变点高于基层(A)中包含的主要成分的热塑性树脂的熔点或玻璃化转变点。由此,如后所述,对包含有机填料的原材料薄膜进行拉伸而得到基层(A)的情况下,可以在薄膜中良好地形成微细的孔隙。构成有机填料的树脂的熔点或玻璃化转变点与构成基层(A)的主要的热塑性树脂的熔点或玻璃化转变点之差优选为120~300℃。

[0135] 作为基层(A)中所含的主要成分的热塑性树脂,在使用丙烯系树脂的情况下,作为优选的有机填料,可以例示出聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚萘二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚酰胺、聚碳酸酯、聚苯乙烯、环状烯烃均聚物、乙烯-环状烯烃共聚物、聚乙烯基硫醚、聚酰亚胺、聚甲基丙烯酸酯、聚乙基醚酮、聚苯硫醚、三聚氰胺树脂等。

[0136] 基层(A)可以单独包含1种无机微细粉末、也可以包含2种以上的无机微细粉末。此外,可以单独包含1种有机填料、也可以包含2种以上的有机填料。此外,也可以包含1种以上的无机微细粉末与1种以上的有机填料。

[0137] (无机微细粉末的体积平均粒径、有机填料的平均分散粒径)

[0138] 在本说明书中,“无机微细粉末的体积平均粒径”是指如下的值:从用扫描电子显微镜(SEM)观察基层(A)的横截面而得到的观察图像测定100个无机微细粉末的一次粒径,由该一次粒径算出的平均值。

[0139] 此外,在本说明书中,“有机填料的平均分散粒径”是指如下的值:从用扫描电子显微镜(SEM)观察基层(A)的横截面而得到的观察图像测定100个有机填料的一次粒径,由该一次粒径算出的平均值。

[0140] 在此,一次粒径由无机微细粉末或有机填料的轮廓上的2点间的距离的最大值(最大直径)而决定,可以使用图像解析装置而简便地求出。

[0141] 无机微细粉末的体积平均粒径以及有机填料的平均分散粒径优选为0.01μm以上、更优选为0.05μm以上、进一步优选为0.1μm以上,此外,优选为15μm以下、更优选为1.5μm以下、进一步优选为1.3μm以下。无机微细粉末的体积平均粒径以及有机填料的平均分散粒径为0.01μm以上的情况下,拉伸原材料薄膜时,容易形成孔隙,能够容易使热塑性树脂薄膜不透明化。此外,无机微细粉末的体积平均粒径以及有机填料的平均分散粒径为15μm以下,从而可以得到强度高的基层(A)。

[0142] (无机微细粉末以及有机填料的含量)

[0143] 在基层(A)为包含热塑性树脂与无机微细粉末以及有机填料的至少一者的热塑性树脂组合物的成形体的情况下,无机微细粉末以及有机填料的总含量相对于热塑性树脂组合物总量优选为5质量%以上、更优选为8质量%以上、进一步优选为10质量%以上,此外,优选为75质量%以下、更优选为65质量%以下、进一步优选为55质量%以下。无机微细粉末以及有机填料的总含量为5质量%以上,从而在拉伸原材料薄膜时容易形成孔隙,因此存在容易使热塑性树脂薄膜不透明化的倾向。相反,无机微细粉末以及有机填料的总含量为75质量%以下,从而存在容易得到强度高的基层(A)的倾向。

[0144] (热稳定剂)

[0145] 作为热稳定剂,可以例示出空间位阻酚系抗氧化剂、磷系抗氧化剂、胺系抗氧化剂

等。热稳定剂的添加量相对于热塑性树脂组合物总量优选为0.001~1质量%。

[0146] (光稳定剂)

[0147] 作为光稳定剂,可以例示出空间位阻胺系光稳定剂、苯并三唑系光稳定剂、二苯甲酮系光稳定剂、硫系光稳定剂等。光稳定剂的添加量相对于热塑性树脂组合物总量优选为0.001~1质量%。

[0148] (分散剂)

[0149] 分散剂例如具有使无机微细粉末分散到热塑性树脂组合物中的功能。作为分散剂,可以例示出硅烷偶联剂、油酸、硬脂酸等高级脂肪酸、金属皂、聚丙烯酸或者聚甲基丙烯酸或它们的盐等。分散剂的添加量相对于热塑性树脂组合物总量优选为0.01~4质量%。

[0150] [基层(A)的厚度、层结构]

[0151] 基层(A)的厚度优选为30 μm 以上、更优选为40 μm 以上、进一步优选为50 μm 以上,此外,优选为500 μm 以下、更优选为400 μm 以下、进一步优选为300 μm 以下。此外,基层(A)可以为单层结构,也可以为将组成、厚度不同的多层层叠而成的多层结构。通过基层(A)的多层化可以附加记录性、印刷适应性、耐擦拭性、2次加工适应性等各种功能。

[0152] [拉伸]

[0153] 基层(A)优选为将热塑性树脂或热塑性树脂组合物成形为薄膜状而成的成形体(原材料薄膜)至少在单轴方向上拉伸而成的层。特别是,对含有无机微细粉末以及有机填料的至少一者的原材料薄膜进行拉伸时,得到具有多个微细的孔隙的多孔性树脂拉伸薄膜。将多孔性树脂拉伸薄膜用作基层(A),从而可以得到轻量性以及不透明性优异的热塑性树脂薄膜。

[0154] 此外,基层(A)为多层结构时,可以拉伸所有层、也可以拉伸一部分的层。此外,拉伸多层时,各层的拉伸轴的数目以及方向可以彼此相同或不同。基层(A)例如为2层结构时,构成基层(A)的各层的拉伸轴数目可以列举出无拉伸/无拉伸、无拉伸/单轴、单轴/无拉伸、无拉伸/双轴、双轴/无拉伸、单轴/单轴、单轴/双轴、双轴/单轴、双轴/双轴等的组合。

[0155] 在此,对于将含有无机微细粉末的原材料薄膜进行双轴拉伸得到的拉伸薄膜,以无机微细粉末为核在其周边大量具有微细的孔隙,并且在表面具有大量的长条状的龟裂,成为该核的无机微细粉末的一部分从表面突出。因此,不具有涂覆层(B)的结构的情况下,进行胶版印刷等印刷时突出的无机微细粉末容易脱落,脱落后的无机微细粉末污染胶印滚筒、或混入到印刷墨水中,会降低连续印刷性。

[0156] 与之相对,本发明的热塑性树脂薄膜在基层(A)表面设置涂覆层(B),该涂覆层(B)中包含源自体积平均粒径为0.1~0.72 μm 的(a)烯烃系共聚物乳液的成分,从而有效地抑制这样的无机微细粉末的脱落,能够减轻纸屑的产生。

[0157] [基层(A)的物性]

[0158] (密度、孔隙率)

[0159] 本说明书中的“密度”是指通过下述式而算出的值。下述式中的“克重”为基于JIS P 8124规定的方法,用电子天平称量冲裁成100mm $\times$ 100mm尺寸的样品的测定值。

[0160] 密度(g/m^3) = 克重(g/m^2) / 厚度(m)

[0161] 基层(A)的密度优选为0.65 g/cm^3 以上、进一步优选为0.7 g/cm^3 以上,此外,优选为1.2 g/cm^3 以下、进一步优选为1 g/cm^3 以下。此外,对于基层(A),由下述式(1)定义的孔隙率优

选为5%以上、更优选为10%以下,此外,优选为60%以下、更优选为50%以下。在下述式中, ρ_0 表示由水中置换法求出的基材层(A)的真密度, ρ 表示由构成基材层(A)的各材料的密度与配混比例求出的基材层(A)的密度。

$$[0162] \quad \frac{\rho_0 - \rho_1}{\rho_0} \times 100 \quad \dots (1)$$

[0163] ρ_0 …热塑性树脂薄膜的真密度

[0164] ρ_1 …热塑性树脂薄膜的密度

[0165] 孔隙率为前述范围,从而可以得到轻量并且具有不透明性、强度优异的热塑性树脂薄膜。

[0166] (不透明度)

[0167] 本说明书中的“不透明度”为基于JIS Z 8722中规定的方法使用色度计而测定的值。作为色度计,可以使用Suga试验仪器公司制的触摸面板式Color Computer SM-T。

[0168] 基层(A)的不透明度优选为50%以上、更优选为60%以上。基层(A)的不透明度为50%以上,从而存在容易提高被印刷到涂覆层表面的印刷内容的可视性的倾向。此外,能够防止印刷到热塑性树脂薄膜的印刷内容从基层(A)的背面(与涂覆层(B)相对侧的面)透过而可视。其结果,例如将该热塑性树脂薄膜作为标签用纸打印条码的情况下,能够抑制条码打印的读取错误。

[0169] (白色度)

[0170] 本说明书中的“白色度”为基于JIS L 1015中规定的方法使用色度计而测定的值。作为色度计,可以使用Suga试验仪器公司制的触摸面板式Color Computer SM-T。

[0171] 基层(A)的白色度优选为80%以上、更优选为90%以上。基层(A)的白色度为80%以上,从而存在容易提高印刷到涂覆层表面的印刷内容的可视性的倾向。

[0172] <<热塑性树脂薄膜的制造方法>>

[0173] 接着,对于本发明的热塑性树脂薄膜的制造方法的一个例子进行说明。

[0174] 对于本发明的热塑性树脂薄膜,例如具有将热塑性树脂组合物成形而得到原材料薄膜的成形工序,对原材料薄膜进行拉伸而得到拉伸薄膜的拉伸工序,对拉伸薄膜实施表面处理而得到基层(A)的表面处理工序,调制用于形成涂覆层(B)的涂覆层用涂料的涂覆层用涂料调制工序,和在基层(A)上涂覆涂覆层用涂料并干燥而得到涂覆层(B)的涂覆层形成工序。

[0175] 以下,对于各工序进行说明。

[0176] (1) 成形工序

[0177] 在该工序中,将前述基层(A)的材料混合来调制热塑性树脂组合物,将该热塑性树脂组合物成形为薄膜状而得到原材料薄膜。

[0178] 热塑性树脂组合物的成形方法没有特别限定。例如,可以使用利用连接于螺杆型挤出机的单层或多层的T口模、I口模等将熔融树脂挤出为片状的挤压成形、轧光成形、压延成形、吹胀成形等,将热塑性树脂组合物成形为薄膜状。也可以使用对热塑性树脂组合物与有机溶剂或油的混合物进行挤压成形或压延成形之后,去除溶剂或油的方法,将热塑性树脂组合物成形为薄膜状。

[0179] (2) 拉伸工序

[0180] 该工序为对由上述工序(1)得到的原材料薄膜进行拉伸而得到拉伸薄膜的工序,根据需要而进行。

[0181] 原材料薄膜的拉伸方法没有特别限定,例如,可以列举出利用了辊组的圆周速度差的纵拉伸、使用拉幅炉的横拉伸、压延、通过拉幅炉与线性马达的组合同时双轴拉伸、或者通过拉幅机与缩放仪的组合同时双轴拉伸等,也可以组合使用这些拉伸方法。

[0182] 原材料薄膜的拉伸优选对于该原材料薄膜中所含的热塑性树脂在适宜的温度范围内实施。对于原材料薄膜的拉伸温度,原材料薄膜中所含的热塑性树脂为非晶性树脂的情况下,优选为该热塑性树脂的玻璃化转变点温度以上的范围。此外,原材料薄膜中所含的热塑性树脂为结晶性树脂的情况下,优选为该热塑性树脂的非晶部分的玻璃化转变点以上且该热塑性树脂的结晶部分的熔点以下的范围内。

[0183] 例如,原材料薄膜中所含的热塑性树脂以丙烯的均聚物(熔点 $155\sim 167^{\circ}\text{C}$)为主要成分的情况下,优选原材料薄膜的拉伸温度为 $152\sim 164^{\circ}\text{C}$ 的范围内。原材料薄膜中所含的热塑性树脂以高密度聚乙烯(熔点 $121\sim 134^{\circ}\text{C}$)为主要成分的情况下,优选为原材料薄膜的拉伸温度为 $110\sim 120^{\circ}\text{C}$ 的范围内。原材料薄膜中所使用的热塑性树脂以聚对苯二甲酸乙二醇酯(熔点 $246\sim 252^{\circ}\text{C}$)为主要成分的情况下,优选为原材料薄膜的拉伸温度为 $104\sim 115^{\circ}\text{C}$ 的范围内。

[0184] 拉伸速度没有特别限定,优选为 $20\sim 350\text{m/分钟}$ 。拉伸倍率没有特别限定,考虑原材料薄膜中所含的热塑性树脂的特性等而适宜决定。例如,原材料薄膜中所含的热塑性树脂以丙烯的均聚物或其共聚物为主要成分的情况下,在一个方向上拉伸时的拉伸倍率通常为1.2倍以上、优选为2倍以上,此外,通常为12倍以下、优选为10倍以下。双轴拉伸时的拉伸倍率以面积倍率计通常为1.5倍以上、优选为10倍以上,此外,通常为60倍以下、优选为50倍以下。以除上述以外的热塑性树脂为主要成分的情况下,在一个方向上拉伸时的拉伸倍率通常为1.2倍以上、优选为2倍以上,此外,通常为10倍以下、优选为5倍以下。双轴拉伸时的拉伸倍率以面积倍率计通常为1.5倍以上、优选为4倍以上,此外,通常为20倍以下、优选为12倍以下。

[0185] 进而,优选在拉伸后进行热处理。热处理的温度优选为拉伸温度以上且与拉伸温度相比高 30°C 的温度以下。通过进行热处理,从而使拉伸方向的热收缩率降低,能够抑制由制品保管时的卷紧、热以及熔断封接时的收缩导致的起伏等。热处理的方法通常用辊以及热炉来进行,也可以组合它们。从得到较高的处理效果的观点出发,热处理优选在将拉伸的薄膜保持在张紧下的状态下进行。

[0186] 拉伸的更优选条件如下所述。

[0187] 例如,将由含有聚烯烃系树脂 $40\sim 99.5$ 质量%以及无机微细粉末 $60\sim 0.5$ 质量%的热塑性树脂组合物形成的原材料薄膜在低于该聚烯烃系树脂的熔点的拉伸温度下在单轴或双轴方向上拉伸,从而可以得到由单层拉伸薄膜形成的基层(A)。拉伸温度优选与聚烯烃系树脂的熔点相比低 $3\sim 60^{\circ}\text{C}$ 的温度。

[0188] 此外,若根据如下工序:将由含有聚烯烃系树脂 $40\sim 100$ 质量%以及无机微细粉末 $60\sim 0$ 质量%的热塑性树脂组合物形成的原材料薄膜在低于该聚烯烃系树脂的熔点的温度下在纵方向(MD方向)上拉伸,得到在MD方向上拉伸的拉伸薄膜的工序,和在该拉伸薄膜的至少一侧的面上层叠由含有聚烯烃系树脂 $25\sim 100$ 质量%以及无机微细粉末 $75\sim 0$ 质量%

的热塑性树脂组合物形成的原材料薄膜而得到层叠薄膜的工序,则可以得到具有多个聚烯烃系树脂薄膜的层叠结构的基层(A)。

[0189] 需要说明的是,在上述中,得到层叠薄膜的工序可以具有如下工序:将由含有聚烯烃系树脂25~100质量%以及无机微细粉末75~0质量%的热塑性树脂组合物形成的原材料薄膜在低于该聚烯烃系树脂的熔点的温度下在横方向(TD方向)上拉伸,得到在TD方向上拉伸的拉伸薄膜的工序,和将在TD方向上拉伸后的拉伸薄膜层叠于在MD方向上拉伸后的拉伸薄膜之上而得到层叠薄膜的工序。此外,得到在MD方向上拉伸后的拉伸薄膜的工序以及得到在TD方向上拉伸后的拉伸薄膜的工序中的拉伸温度优选与各自的聚烯烃系树脂的熔点相比低3~60℃的温度。

[0190] (3) 表面处理工序

[0191] 该工序为对由上述工序(2)得到的拉伸薄膜实施表面氧化处理而得到基层(A)的工序,根据需要而进行。需要说明的是,在不进行该工序(3)的情况下,可使用由前述工序(2)得到的拉伸薄膜作为基层(A),在不进行该工序(3)以及前述工序(2)的情况下,可使用由前述工序(1)得到的原材料薄膜作为基层(A)。在此,以进行工序(2)以及工序(3)的情况为例来说明。

[0192] 作为表面氧化处理,可以列举出电晕放电处理、火焰处理、等离子体处理、辉光放电处理或者臭氧处理等,也可以组合这些表面氧化处理来进行。表面氧化处理之中优选实施电晕放电处理或火焰处理。实施电晕放电处理的情况下,其条件优选为 $600\text{J}/\text{m}^2$ ($10\text{W}\cdot\text{分钟}/\text{m}^2$)以上、更优选为 $1200\text{J}/\text{m}^2$ ($20\text{W}\cdot\text{分钟}/\text{m}^2$)以上,此外,优选为 $12000\text{J}/\text{m}^2$ ($200\text{W}\cdot\text{分钟}/\text{m}^2$)以下、更优选为 $10800\text{J}/\text{m}^2$ ($180\text{W}\cdot\text{分钟}/\text{m}^2$)以下。实施火焰处理的情况下,其条件优选为 $8000\text{J}/\text{m}^2$ 以上、更优选为 $20000\text{J}/\text{m}^2$ 以上,此外,优选为 $200000\text{J}/\text{m}^2$ 以下,更优选为 $10000\text{J}/\text{m}^2$ 以下。

[0193] (4) 涂覆层用涂料调制工序

[0194] 在该工序中,调制(a)烯烃系共聚物乳液,将调制后的(a)烯烃系共聚物乳液与(b)乙烯亚胺系树脂混合而调制涂覆层用涂料。

[0195] 调制(a)烯烃系共聚物乳液的方法没有特别限定,例如可以使用下述的(1)、(2)的方法等。

[0196] (1) 在芳香族烃系溶剂中投入烯烃系共聚物进行加热溶解来调制树脂溶液。在该树脂溶液中添加(a2)分散剂进行混合搅拌,继续边添加水边使其相转换。然后,蒸馏去除芳香族烃系溶剂,从而得到水性分散液((a)烯烃系共聚物乳液)。

[0197] (2) 使用双螺杆挤出机将烯烃系共聚物熔融之后,添加(a2)分散剂的水溶液进行混炼,从而得到水性分散液((a)烯烃系共聚物乳液)(参照日本特公昭62-29447号公报)。

[0198] 由这些方法调制(a)烯烃系共聚物乳液的情况下,优选作为(a2)分散剂使用阳离子系水溶性高分子等高分子乳化剂,进而,优选使用(2)的利用双螺杆挤出机的分散法。由此,能够容易地将(a)烯烃系共聚物乳液的树脂颗粒的体积平均粒径调整为 $0.1\sim 0.72\mu\text{m}$ 。(2)的方法中,对于(a)烯烃系共聚物乳液中的树脂颗粒的体积平均粒径,例如可以在双螺杆挤出机的运转条件中通过控制相对于烯烃系共聚物量的水的量、料筒温度与其分布、挤出机中的树脂的滞留时间、挤出机的机筒转速等从而调整。

[0199] 用于混合(a)烯烃系共聚物乳液与(b)乙烯亚胺系树脂的溶剂可以为水,也可以为

甲醇、乙醇、异丙醇、丙酮、甲乙酮、醋酸乙酯、甲苯、二甲苯等有机溶剂,还可以为水以及有机溶剂的混合溶剂。溶剂优选为水或以水为主要成分的溶剂。此外,也优选预先将疏水性高的成分在上述的有机溶剂中溶解,用水进行稀释的方法。基于这些方法,工序管理变得容易。

[0200] 涂覆剂的固体成分浓度相对于涂覆剂总量优选为0.1质量%以上、更优选为1.5质量%以上,此外,优选为20质量%以下、更优选为15质量%以下。

[0201] (5) 涂覆层形成工序

[0202] 在该工序中,将由涂覆层用涂料调制工序(4)得到的涂覆层用涂料涂覆到由表面处理工序(3)得到的基层(A)的表面之后,通过干燥而使其固化,从而形成涂覆层(B)。由此,得到本发明的热塑性树脂薄膜。

[0203] 涂覆层用涂料的涂覆例如可以使用辊涂机、刮刀涂布机、棒涂机、气刀涂布机、施胶压榨涂布机、凹版涂布机、模涂布机、唇口涂布机、喷涂机等涂覆装置来进行。

[0204] 涂覆层用涂料的涂覆量以干燥后的固体分量计优选为 $0.05\text{g}/\text{m}^2$ 以上、更优选为 $0.10\text{g}/\text{m}^2$ 以上、特别优选为 $0.15\text{g}/\text{m}^2$ 以上,此外,优选为 $1.40\text{g}/\text{m}^2$ 以下、更优选为 $0.50\text{g}/\text{m}^2$ 以下、更优选为 $0.30\text{g}/\text{m}^2$ 以下、特别优选为 $0.24\text{g}/\text{m}^2$ 以下。

[0205] 涂覆量为上述下限值以上,从而使通常缺乏密合性的胶版印刷用紫外线固化型油墨可以密合性良好地转印到所得到的涂覆层(B)的表面。另一方面,(a) 烯烃系共聚物乳液的粘合性不高,因此涂覆量过多时,存在对于胶版印刷用油墨的涂覆层表面的密合性反而降低的情况。

[0206] 该涂覆层形成工序优选利用辊对辊法来连续地进行。由此,可以提高热塑性树脂薄膜的生产率。此外,在辊对辊法中,能够比较容易地调整涂覆层(B)的厚度,因此能够容易地制造维持印刷适应性、同时减薄涂覆层(B)的厚度等所希望的触感的热塑性树脂薄膜。

[0207] 此外,涂覆层形成工序可以在与用于制作基层(A)的生产线相同的生产线进行、也可以在与用于制作基层(A)的生产线不同的生产线来进行。

[0208] <<粘合片>>

[0209] 接着,对于本发明的粘合片进行说明。

[0210] 本发明的粘合片具有本发明的热塑性树脂薄膜和粘合剂层,所述粘合剂层设置于该热塑性树脂薄膜所具备的基层(A)的与涂覆层(B)相对侧的面上。其中,对于热塑性树脂薄膜的结构,可以参照前述的<<热塑性树脂薄膜>>一栏。在此,对于粘合剂层和根据需要而设置的剥离片(D)进行说明。

[0211] <粘合层(C)>

[0212] 作为粘合层(C)中使用的粘合剂,可以列举出粘合剂手册第3版(日本粘合带工业会发行)(粘着剂ハンドブック第3版(日本粘着テープ工業会発行))20页~88页中记载的粘合剂等。作为粘合剂,具体而言,可以列举出将聚异丁烯橡胶、丁基橡胶、它们的混合物溶解在苯、甲苯、二甲苯、己烷那样的有机溶剂中的橡胶系粘合剂;或者在这些橡胶系粘合剂中配混松香酸松香酯、萜烯·苯酚共聚物、萜烯·茛共聚物等赋粘剂而成的物质;或者用有机溶剂溶解丙烯酸2-乙基己酯·丙烯酸正丁酯共聚物、丙烯酸2-乙基己酯·丙烯酸乙酯·甲基丙烯酸甲酯共聚物等玻璃化转变点为 -20°C 以下的丙烯酸系共聚物而成的丙烯酸系粘合剂;进而同一组成的乳液系粘合剂等。

[0213] 粘合剂层可以将上述的粘合剂涂覆到基层(A)的与涂覆层(B)相对侧的面、进行干燥而形成。

[0214] 粘合剂的涂覆量以固体分量计通常为 $3\sim 40\text{g}/\text{m}^2$ 、优选为 $10\sim 30\text{g}/\text{m}^2$ 。

[0215] 对于粘合层(C)的厚度,丙烯酸系粘合剂的情况下,优选为 $10\sim 50\mu\text{m}$,橡胶系粘合剂的情况下,优选为 $80\sim 150\mu\text{m}$ 。

[0216] 此外,在涂覆粘合剂之前,也可以在基层(A)的与涂覆层(B)相对侧的面(粘合剂层的被形成面)实施表面处理、或涂敷锚固涂布剂。由此,能够提高基层(A)与粘合层(C)的剥离强度。

[0217] 作为表面处理,优选使用电晕放电处理。对基层(A)的表面进行电晕放电处理,从而后述的剥离片(D)中使用的硅酮剥离剂的密合性提高,并且能够去除成为使硅酮固化时的障碍物质的在该层表面上渗出的添加剂。

[0218] 从发挥电晕放电处理的效果的观点出发,电晕放电处理量优选为 $10\text{W}\cdot\text{分钟}/\text{m}^2$ 以上、更优选为 $10\sim 50\text{W}\cdot\text{分钟}/\text{m}^2$ 。电晕放电处理量为 $10\text{W}\cdot\text{分钟}/\text{m}^2$ 以上,从而存在容易充分地提高基层(A)和粘合层(C)的剥离强度的倾向。此外,电晕放电处理量若为 $50\text{W}\cdot\text{分钟}/\text{m}^2$ 以下,则存在电晕放电处理的能量效率良好,容易促进基层(A)内部的添加剂的渗出的倾向。此外,也存在容易抑制由薄膜表面的带电产生涂覆不均的倾向。

[0219] 作为锚固涂布剂,可以使用聚氨酯、聚异氰酸酯·聚醚多元醇、聚异氰酸酯·聚酯多元醇·聚乙烯亚胺、烷基钛酸酯等。这些锚固涂布剂通常溶解于水或甲醇、醋酸乙酯、甲苯、己烷等有机溶剂而制成涂覆层用涂料。

[0220] 锚固涂布剂的涂覆量以涂覆并干燥后的固体分量计,通常为 $0.01\text{g}/\text{m}^2$ 以上、优选为 $0.05\text{g}/\text{m}^2$ 以上,此外,通常为 $5\text{g}/\text{m}^2$ 以下、优选为 $2\text{g}/\text{m}^2$ 以下。

[0221] 此外,对于以上的粘合层(C)的形成方法为将粘合剂直接涂覆到基层(A)的所谓直接法,粘合层(C)也可以使用如下方法而形成:将粘合剂涂覆到剥离基材,进行干燥之后,在基层(A)的与涂覆层(B)相对侧的面上贴合剥离基材的涂覆有粘合剂的面,根据需要,将剥离基材剥离的方法(反转法)。此外,涂覆层(B)与粘合剂层的形成顺序可以为在基层(A)上形成涂覆层(B)之后形成粘合剂层的顺序,也可以为在基层(A)上形成粘合剂层之后形成涂覆层(B)的顺序。

[0222] <剥离片(D)>

[0223] 作为剥离片(D),只要是与粘合层(C)的粘接力比基层(A)与粘合层(C)的粘接力低的片就没有限制。其中,适宜使用在纸、树脂薄膜等片基材上涂覆硅酮剥离剂而成的剥离片。

[0224] 作为硅酮剥离剂,可以使用硅酮手册(日本工业新闻公司发行,518页~530页)(シリコーンハンドブック(日本工業新聞社発行,518頁~530頁))中记载的物质,其中,可以使用加成反应型硅酮、以及紫外线固化型硅酮、进而硅酮改性热固化性树脂等的、作为薄膜用剥离硅酮剂而市售、广泛使用的物质。进而,也可以在这些原材料中适时添加反应控制剂、剥离调整剂、增滑改良剂等。

[0225] 从使剥离剂均匀分布于片基材表面的观点出发,硅酮剥离剂的固体成分的涂覆量优选为 $0.03\text{g}/\text{m}^2$ 以上、更优选为 $0.05\text{g}/\text{m}^2$ 以上,此外,优选为 $5\text{g}/\text{m}^2$ 以下、更优选为 $1\text{g}/\text{m}^2$ 以下。固体成分涂覆量低于上述范围时,存在剥离力变得过高、或引起剥离不均匀的倾向。另

一方面,固体成分涂覆量超过上述范围时,有时剥离片(D)从粘合层(C)脱落。

[0226] 硅酮剥离剂向片基材的涂覆可以使用模涂布机、棒涂机、唇口涂布机、辊涂机、凹版涂布机、喷涂机、刮刀涂布机、气刀涂布机、施胶压榨涂布机等涂覆装置来进行。

[0227] <<热转印用图像接受片>>

[0228] 接着,对于本发明的热转印用图像接受片进行说明。

[0229] 本发明的热转印用图像接受片为适于熔融热转印方式的接受片,具有本发明的热塑性树脂薄膜或本发明的粘合片。在该热转印用图像接受片中,通过熔融热转印而使油墨转印到涂覆层(B)而印刷图像。

[0230] 对于热塑性树脂薄膜的结构,可以参照前述的<<热塑性树脂薄膜>>一栏,对于粘合片的构成,可以参照前述的<<粘合片>>一栏。

[0231] <<印刷方式>>

[0232] 本发明的热塑性树脂薄膜以及粘合片由于具有涂覆层(B),因此可以直接实施使用油性油墨以及紫外线固化型油墨的任一者的胶版方式、凸版方式、凹版方式、柔性方式以及丝网印制方式;点阵(Dot impact)方式;熔融热转印方式;紫外线固化型喷墨、热熔型喷墨等喷墨方式;激光标记方式等的印刷。进而,在涂覆层(B)上设置适于各种印刷方式的接受层,从而可以在升华热转印方式;水性喷墨、油性喷墨、紫外线固化型喷墨、热熔型喷墨等喷墨方式;静电破坏方式;直接热敏方式等中应用。

[0233] 实施例

[0234] 以下列举出制造例、实施例以及试验例来进一步具体地说明本发明,材料、使用量、比例、处理内容、处理顺序等只要不脱离本发明的主旨即可适宜变更。因此,本发明的范围不受以下示出的具体例子的限定性解释。

[0235] [热塑性树脂薄膜的制造例]

[0236] 将MFR(由JIS K 7210:1999规定的熔体质量流动速率、230℃)2.4g/10分钟、熔点164℃的丙烯均聚物(日本聚丙烯有限公司制、商品名:NOVATEC PP FY6)60质量%、MFR(230℃)9.2g/10分钟、熔点164℃的丙烯均聚物(日本聚丙烯有限公司制、商品名:NOVATEC PP MA3)14质量%、MFR(190℃)10g/10分钟、熔点132℃的高密度聚乙烯(日本聚乙烯株式会社制、商品名:NOVATEC HD US070G)10质量%、以及体积平均粒径1.5μm的重质碳酸钙(备北粉化工业株式会社制、商品名:Soften 1800)16质量%的混合物供给到设定为270℃的挤出机(三菱重工业株式会社制、PM-115),进行混炼之后,从挤出机挤出为片状,利用冷却滚筒而冷却,从而得到无拉伸片(原材料薄膜)。将所得到的无拉伸片再次加热至150℃的温度之后,利用辊组的圆周速度差在纵方向(MD方向)上拉伸至5倍,从而得到纵向5倍拉伸薄膜。

[0237] 除上述的工序以外,将MFR(230℃)2.4g/10分钟、熔点164℃的丙烯均聚物(日本聚丙烯有限公司制、商品名:NOVATEC PP FY6)22质量%、MFR(230℃)9.2g/10分钟、熔点164℃的丙烯均聚物(日本聚丙烯有限公司制、商品名:NOVATEC PP MA3)30质量%、MFR(190℃)10g/10分钟、熔点132℃的高密度聚乙烯(日本聚乙烯株式会社制、商品名:NOVATEC HD US070G)3质量%、以及体积平均粒径1.5μm的重质碳酸钙(备北粉化工业株式会社制、商品名:Soften 1800)45质量%的混合物供给至设定为270℃的2台挤出机中进行混炼之后,从各自的挤出机挤出为片状,并层叠于由上述工序得到的纵向5倍拉伸薄膜的双面上,从而得到三层薄膜。

[0238] 接着,将由上述工序得到的三层薄膜冷却至60℃之后,再次加热至155℃,使用拉幅机在横方向(TD方向)上拉伸7.5倍。接着,在165℃下进行退火处理,冷却至60℃之后,切掉边角部,从而得到三层拉伸薄膜。

[0239] 所得到的三层拉伸薄膜的整体厚度为80μm、各层各自的厚度为15μm/50μm/15μm。此外,三层拉伸薄膜的密度为0.79g/cm³、孔隙率为29%、不透明度为90%、白色度为95%。需要说明的是,三层拉伸薄膜的厚度、密度、孔隙率、不透明度以及白色度通过以下的方法而测定。

[0240] (测定法)

[0241] 1.厚度

[0242] 基于JIS P 8118,使用定压厚度测定器(ハイブリッチ制作所制)而测定。

[0243] 2.密度

[0244] 通过下述式而算出。需要说明的是,在下述式中克重是基于JIS P 8124、用电子天平称量冲裁为100mm×100mm尺寸的样品而测定的。

[0245] 密度(g/m³) = 克重(g/m²) / 厚度(m)

[0246] 3.孔隙率

[0247] 孔隙率通过下述式而算出。

[0248] 孔隙率(%) = $(\rho_0 - \rho) / \rho_0 \times 100$

[0249] 在此,ρ₀表示由水中置换法求出的基材层(A)的真密度,ρ表示由构成基材层(A)的各材料的密度与配混比例而求出的基材层(A)的密度。

[0250] 4.不透明度

[0251] 基于JIS Z 8722,使用色度计(Suga试验仪器公司制、触摸面板式Color Computer SM-T)而测定。

[0252] 5.白色度

[0253] 基于JIS L 1015,使用色度计(Suga试验仪器公司制、触摸面板式Color Computer SM-T)而测定。

[0254] [烯烃系共聚物乳液的制造]

[0255] ((a2)分散剂的制造)

[0256] 在具备冷却器、氮气导入管、搅拌机以及独立滴液漏斗以及加热用的夹套的内容积150L的反应器中,投入异丙醇(株式会社德山制:商品名TOKUSO IPA)40kg,接着边搅拌边投入N,N-二甲基氨基乙基甲基丙烯酸酯(三洋化成工业株式会社制:商品名甲基丙烯酸酯DMA)12.6kg、甲基丙烯酸丁酯(三菱丽阳株式会社制:商品名ACRYESTER B)12.6kg、以及甲基丙烯酸高级醇酯(三菱丽阳株式会社制:商品名ACRYESTER SL、甲基丙烯酸月桂酯与甲基丙烯酸十三烷酯的混合物)2.8kg。接着,进行氮气置换之后,使内温升温至80℃,作为聚合引发剂添加偶氮双异丁腈(和光纯药工业株式会社制:商品名V-60(AIBN))0.3kg而开始聚合。

[0257] 将反应温度保持在80℃,进行4小时聚合之后,将所得到的共聚物使用冰醋酸(和光纯药工业株式会社制)4.3kg进行中和之后,边蒸馏去除异丙醇边添加离子交换水48.3kg对体系内进行置换,得到包含(甲基)丙烯酸系共聚物的阳离子性高分子乳化剂的中和物的水溶液(固体成分浓度35重量%)。所得到的高分子乳化剂的重均分子量为40000。

[0258] (烯烃系共聚物乳液的制造例子)

[0259] 制造例1: (平均粒径:0.5 μ m的乳液)

[0260] 使用双螺杆挤出机(株式会社日本制钢所制、TEX30HSS),由以下的顺序进行原料树脂的熔融混炼与乳化,制造平均粒径0.5 μ m的乳液。

[0261] 具体而言,从料斗将作为烯烃系共聚物(a1)的粒料状的乙烯·甲基丙烯酸·丙烯酸酯共聚树脂(DU PONT-MITSUI POLYCHEMICALS CO.,LTD.制、NUCREL N035C、2.0kg)供给到挤出机,在螺杆转速270rpm、料筒温度160℃~250℃的条件下进行熔融、混炼。接着,从料筒中间部的注入口将由上述制造例制成的(a2)分散剂的水溶液以相对于(a1)100质量份成为(a2)20质量份(固体成分换算)的方式供给而进行乳化、分散处理,由挤出机出口得到白色的烯烃系共聚物乳液。

[0262] 该乳液的固体成分为45质量%、体积平均粒径为0.5 μ m。

[0263] 制造例2: (平均粒径:0.7 μ m的乳液)

[0264] 将挤出机的螺杆转速设为300rpm,将树脂供给量设为3倍、以及将(a2)分散剂使用量减至75%,除此以外与制造例1同样地制造烯烃共聚物乳液。

[0265] 所得到的乳液的固体成分为45质量%、体积平均粒径为0.7 μ m。

[0266] 制造例3: (平均粒径1.0 μ m的乳液)

[0267] 在制造例2中,将螺杆转速变更为230rpm,除此以外与该例子同样地进行混炼,制造烯烃系共聚物乳液。

[0268] 所得到的乳液的固体成分为45质量%、体积平均粒径为1.0 μ m。

[0269] 制造例4: (平均粒径1.3 μ m的乳液)

[0270] 在制造例2中,将螺杆转速变更为100rpm,除此以外与该例子同样地进行混炼,制造烯烃系共聚物乳液。

[0271] 所得到的乳液的固体成分为45质量%、体积平均粒径为1.3 μ m。

[0272] 制造例5: (平均粒径0.75 μ m的乳液)

[0273] 根据日本特开2002-113959号公报记载的(A)成分的制造方法而制造烯烃系共聚物乳液。

[0274] 所得到的乳液的固体成分为45质量%、体积平均粒径为0.75 μ m。

[0275] 乳液的体积平均粒径如以下所述来测定。

[0276] (体积平均粒径)

[0277] 使用激光衍射型粒度分布测定装置(株式会社岛津制作所制:SALD-2200)来测定体积平均粒径。

[0278] [(b) 乙烯亚胺系树脂的制造]

[0279] 在具备搅拌机、循环冷却器、温度计以及氮气导入口的四口烧瓶中,导入聚乙烯亚胺(株式会社日本触媒制、商品名:EPOMIN P-1000)25质量%水溶液100质量份、1-氯丁烷(和光纯药工业株式会社制、试剂)10质量份、以及丙二醇单甲醚(和光纯药工业株式会社制、试剂)10质量份,在氮气气流下搅拌,在80℃的温度下进行20小时改性反应,接着,在该溶液中添加水,将固体成分浓度调整为20质量%,得到(b)乙烯亚胺系树脂的溶液。

[0280] [(c) 抗静电剂的制造]

[0281] 将N,N-二甲基氨基乙基甲基丙烯酸酯(三菱瓦斯化学株式会社制)35质量份、乙基

甲基丙烯酸酯(和光纯药工业株式会社制、试剂) 20质量份、甲基丙烯酸环己酯(和光纯药工业株式会社制、试剂) 20质量份、甲基丙烯酸硬脂酯(和光纯药工业株式会社制、试剂) 25质量份、乙醇150质量份和2,2'-偶氮双(异丁腈)(和光纯药工业株式会社制、试剂) 1质量份导入到具备搅拌装置、回流冷却管(冷凝器)、温度计以及滴液漏斗的四口烧瓶中,对体系内进行氮气置换,在氮气气流下在80℃下进行6小时聚合反应。接着,加入3-氯-2-羟基丙基三甲基氯化铵的50质量%水溶液85质量份(和光纯药工业株式会社制、试剂),进而在80℃下使其反应15小时之后,边滴加水边蒸馏去除乙醇,得到包含固体成分浓度20质量%的季铵盐型共聚物的(c)抗静电剂的溶液。

[0282] [实施例1]

[0283] (涂覆层(B)用涂料的调制)

[0284] 制备包含12.97质量%的由制造例1得到的(a)烯烃系共聚物乳液、0.43质量%的(b)乙烯亚胺系树脂、0.55质量%的(c)抗静电剂、0.55质量%的作为(d)交联剂的聚酰胺·表氯醇树脂(星光PMC株式会社制、WS4082、固体成分浓度25%)的水溶液,从而得到涂覆层(B)用涂料。需要说明的是,涂覆层(B)用涂料中的各成分的浓度表示各成分相对于涂料整体的固体浓度。

[0285] (涂覆层(B)的形成)

[0286] 使用连续涂覆设备,对由上述制造例得到的热塑性树脂薄膜的单面实施电晕放电处理、涂覆层(B)用涂料的涂覆以及干燥,从而设置涂覆层(B)。

[0287] 电晕放电处理用电晕放电处理装置(春日电气株式会社制、HF400F)、使用长度0.8m的铝制放电电极和作为绝缘辊的覆盖硅酮的辊,将放电电极与绝缘辊的间隙设为5mm、将生产线处理速度设为15m/分钟、将施加能量密度设为4200J/m²。接着,使用辊涂机,涂敷涂覆层(B)用涂料,立刻用60℃的暖风送风干燥设备进行干燥,用辊卷取装置卷取,得到实施例1的热塑性树脂薄膜。干燥后的涂覆层(B)的固体成分为0.23g/m²。

[0288] [比较例1]

[0289] 在实施例1中,作为(a)烯烃系共聚物乳液,使用由制造例3得到的物质代替由制造例1得到的物质,除此以外,与实施例1同样地操作,得到比较例1的热塑性树脂薄膜。干燥后的涂覆层(B)的固体成分为0.15g/m²。

[0290] [比较例2]

[0291] 在实施例1中,不使用(a)烯烃系共聚物乳液,包含0.40质量%的(c)抗静电剂、0.40质量%的(d)交联剂,除此以外与实施例1同样地操作,得到比较例2的热塑性树脂薄膜。干燥后的涂覆层(B)的固体成分为0.02g/m²。

[0292] 对于由实施例1、比较例1,2得到的热塑性树脂薄膜,进行金油墨印刷适应性、纸屑量、熔融热转印适应性评价。在表1中示出结果。

[0293] [实施例2]

[0294] (涂覆层(B)用涂料的调制)

[0295] 制备包含17.90质量%的由制造例1得到的(a)烯烃系共聚物乳液、0.60质量%的(b)乙烯亚胺系树脂、0.75质量%的(c)抗静电剂、0.75质量%的作为(d)交联剂的聚酰胺·表氯醇树脂(星光PMC株式会社制、WS4082、固体成分浓度25%)的水溶液,从而得到涂覆层(B)用涂料。

[0296] (涂覆层(B)的形成)

[0297] 使用连续涂覆设备,对由上述制造例得到的热塑性树脂薄膜的单面与实施例1同样地进行电晕放电处理,保持原样用辊卷取装置卷取之后,从辊截取A4尺寸,得到涂覆用片。

[0298] 接着,在间歇涂覆设备上设置上述A4尺寸的热塑性树脂薄膜,使用迈耶棒对电晕放电处理面实施涂覆层(B)用涂料的涂覆以及干燥,从而设置涂覆层(B)。接着,使用暖风送风干燥机,涂敷涂覆层(B)用涂料,立刻用60℃的暖风送风干燥设备干燥,得到实施例2的热塑性树脂薄膜。干燥后的涂覆层(B)的固体成分为0.23g/m²。

[0299] [实施例3、比较例3~5]

[0300] 在实施例2中,使用由表1中示出的制造例制造的(a)烯烃系共聚物乳液代替由制造例1得到的(a)烯烃系共聚物乳液,除此以外与实施例2同样地操作,得到热塑性树脂薄膜。此外,表1中一并示出干燥后的涂覆层(B)的固体成分量。

[0301] [评价方法]

[0302] (1) 金油墨印刷适应性评价

[0303] (印刷)

[0304] 在23℃·相对湿度50%的气氛下对所得到的热塑性树脂薄膜进行3天调湿。对调湿后的热塑性树脂薄膜的涂覆面实施满版印刷。作为印刷机,使用株式会社明制作所社制、RI-III型印刷适应性试验机、作为油墨使用女神油墨工业株式会社制的紫外线固化型印刷用金油墨、商品名:MegaCure UV 550X Super Gold,将油墨量设定为1.5g/m²。接着,对印刷面照射紫外线,使油墨干燥固化。作为紫外线照射装置,使用Eye Graphics Co.,Ltd制的金属卤化物灯、输出80W/cm、1灯,将紫外线灯和热塑性树脂薄膜的距离设为10cm,以10m/分钟的速度使其通过1次。

[0305] (光泽度评价)

[0306] 对于干燥固化后的印刷面的光泽度,使用日本电色工业株式会社制、光泽度计、袖珍型光泽计PG-1型,测定75°光泽度。

[0307] (目视评价)

[0308] 用目视判定印刷面的光泽感。判定基准如以下所述,○水平为合格。

[0309] ○:表现出优异的金属光泽,良好

[0310] △:金属光泽感弱,差

[0311] ×:没有金属光泽感、稍稍看到棕色,不良

[0312] (2) 纸屑量评价

[0313] (采集纸屑)

[0314] 在压块的底面贴上黑布,擦拭热塑性树脂薄膜的涂覆层(B)表面,采集纸屑。作为压块使用质量:200g、底面:直径30mm,作为黑布使用仓敷纺绩株式会社制、商品名:Color twill BK7431-28。压块的移动量总计设为5m。

[0315] (数值评价)

[0316] 使用分光光度计测定纸屑附着于上述黑布上伴随的浓度变化量。作为分光光度计使用X-RITE社制、SpectroEye,光源使用气体填充式钨灯的(C2/D65),测定黑色浓度,将由纸屑附着前的浓度(1.72)至纸屑附着后的浓度之差以Δ0.D来表示。

[0317] (目视评价)

[0318] 接着,目视判定在上述黑布上附着的纸屑的量。判定基准如以下所述,◎或○水平为合格。

[0319] ◎:完全没有变白。

[0320] ○:稍稍变白,但处于没有问题的水平。

[0321] ×:变白,为实际使用上产生纸屑故障的水平。

[0322] (3) 熔融热转印适应性评价

[0323] (打印)

[0324] 在热塑性树脂薄膜的涂覆层(B)面,使用打印机印刷条码。作为打印机使用TEC Corporation制、B-30-S5、作为墨带使用株式会社理光制、商品名:B110C、作为条码使用JIS X 0503:2012“自动识别和数据获取技术-条码符号规范-法规39”,打印浓度设定为27,在23℃・相对湿度50%的环境下实施。

[0325] (墨水转移性评价)

[0326] 对于所得到的打印物,使用条码验证机进行评价。作为条码验证机使用富士电机冷冻机株式会社制、LASERCHE II,利用打印在热塑性树脂薄膜的条码基于ANSI X3.182-1990规定的ANSI GRADE(等级A~等级D)进行评价。改变位置而进行3次墨水转移性的评价,用以下的评价基准进行判定。

[0327] 等级A:优秀(在3个位置均通过1次扫描能够辨认)

[0328] 等级B:良好(在3个位置均通过2次以内的扫描能够辨认)

[0329] 等级C:好(在3个位置均通过4次以内的扫描能够辨认)

[0330] 等级D:不好(至少在1个位置即便进行4次扫描也不能辨认)

[0331] (墨水密合性评价)

[0332] 将进行上述墨水转移性评价之后的打印有条码的热塑性树脂薄膜在35℃・相对湿度85%的环境下进行2小时以上调湿。在相同环境下,在上述条码上贴附透明胶带,用手指挤出空气,使其充分密合之后,缓慢剥离该透明胶带。作为透明胶带使用米其邦株式会社(NICHIBAN CO.,LTD)制、商品名:CELLOTAPE(注册商标)CT-18。胶带剥离后立刻测定条码的ANSI GRADE,评价墨水密合性。改变位置而进行3次墨水密合性的评价,用以下的评价基准判定。

[0333] 等级A:优秀(在3个位置均通过1次扫描能够辨认)

[0334] 等级B:良好(在3个位置均通过2次以内的扫描能够辨认)

[0335] 等级C:好(在3个位置均通过4次以内的扫描能够辨认)

[0336] 等级D:不好(至少在1个位置即便进行4次扫描也不能辨认)

[0337] 对于由实施例1~3以及比较例1~5得到的热塑性树脂薄膜,如下所述,评价金油墨印刷适应性、纸屑量、熔融热转印适应性。在表1中表示评价结果。

[0338] [表1]

[0339]

	(a) 乳液		干燥后的涂覆层的 固体成分量 (g/m ²)	金油墨印刷适应性		纸质量		熔融热转印适应性	
	制造例	体积平均粒径 (μm)		75度光泽度 (%)	外观	浓度变化量 ΔOD	目视	墨水转移性 等级	墨水密合性 等级
实施例 1	制造例 1	0.5	0.23	26.2	○	0.04	◎	A	A
比较例 1	制造例 3	1.0	0.15	11.3	×	0.22	○	A	A
比较例 2	— ¹⁾	— ¹⁾	0.02	27.9	○	0.34	×	C	D
实施例 2	制造例 1	0.5	0.23	20.9	○	0.06	◎	— ²⁾	— ²⁾
实施例 3	制造例 2	0.7	0.16	18.2	○	0.14	○	— ²⁾	— ²⁾
比较例 3	制造例 3	1.0	0.25	15.9	△	— ²⁾	— ²⁾	— ²⁾	— ²⁾
比较例 4	制造例 4	1.3	0.17	13.5	×	— ²⁾	— ²⁾	— ²⁾	— ²⁾
比较例 5	制造例 5	0.75	0.18	16.3	△	0.20	○	— ²⁾	— ²⁾

1) 不使用乳液

2) 未实施评价

[0340] [实施例4]

[0341] 使用连续涂覆设备,对于由实施例1得到的热塑性树脂薄膜进行粘合加工。

[0342] 在由实施例1得到的基材层 (A) 的未涂覆涂覆层 (B) 的面上,以固体成分量计25g/m²涂覆粘合剂 (东洋油墨株式会社制、商品名:Oribain BPS-1109,形成粘合层 (C) ,进而在其上层叠 (D) 剥离纸 (王子化工株式会社制、商品名:Nonkaru、厚度:150μm) ,从而得到粘合片。

[0343] 由表1可知,实施例1~3的热塑性树脂薄膜的金油墨印刷面的75度光泽度高、外观也良好。此外,纸屑的产生也少、墨水转移性以及墨水密合性优异。

[0344] 另一方面,烯烃系共聚物乳液的体积平均粒径超过 $0.72\mu\text{m}$ 的比较例1、3~5的热塑性树脂薄膜的金油墨印刷面的光泽度低至不足17%、外观也差,是不良的。

[0345] 此外,不使用烯烃系共聚物乳液的比较例2的热塑性树脂薄膜的墨水转移性以及墨水密合性差。

[0346] 进而,对于烯烃系共聚物乳液的体积平均粒径为 $0.7\mu\text{m}$ 的实施例3而言, $0.5\mu\text{m}$ 的实施例2的金油墨印刷面的75度光泽、外观均良好。

[0347] 并且可知,实施例1的熔融热转印适应性评价为与比较例1为同等良好,即便烯烃系共聚物乳液的体积平均粒径变小也未看到不良影响,本发明的热塑性树脂薄膜作为热转印用图像接受片是适宜的。

[0348] 另一方面,实施例1~3的纸屑量评价可以通过基于由烯烃系共聚物形成的树脂颗粒的热塑性树脂薄膜表面的覆盖程度(以下,简称为“覆盖度”、完全未覆盖的状态为0、完全覆盖的状态为1)如下理解。比较例2为覆盖度无限接近于0的例子,纸屑量评价不合格。此外,比较例1、3、4那样,粒径大的情况下,覆盖不完全且无机颗粒在表面露出,因此覆盖度不高、纸屑评价即便良好也只停留在○水平。另一方面,实施例1~3那样,将体积平均粒径设为小至 $0.72\mu\text{m}$ 以下时,在热塑性树脂薄膜表面存在的颗粒数目增加,覆盖度提高,因此纸屑评价达到○水平以上,体积平均粒径为 $0.5\mu\text{m}$ 的实施例1、2中达到◎水平,浓度变化量(Δ O.D.)与实施例3相比有飞跃性地提高。由以上可知,本发明的热塑性树脂薄膜的纸屑少,作为加工用原卷是适宜的。

[0349] 此外,从实施例4的结果明确,本发明的热塑性树脂薄膜适宜作为粘合片用基材。

[0350] 产业上的可利用性

[0351] 根据本发明,本发明所述的热塑性树脂薄膜、粘合片以及热转印用图像接受薄膜在使用金油墨进行印刷时具有优异的光泽感。此外,纸屑产生量少、也具有高熔融热转印适应性。因此,适宜用于商品包装等那样使用了金油墨的华丽的印刷和条码等数字数据进行两者印刷的用途的包装薄膜、标签的领域。

[0352] 附图标记说明

[0353] (A) 基层

[0354] (B) 涂覆层

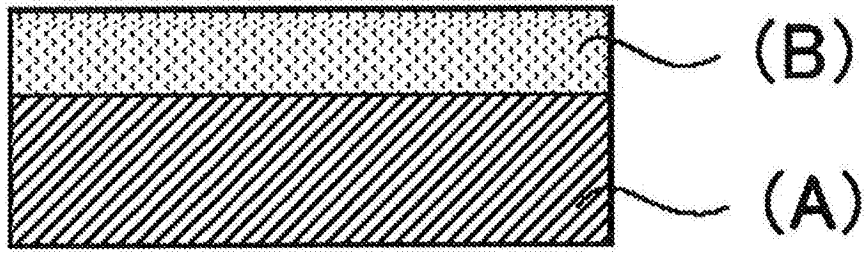


图1