



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0157359
(43) 공개일자 2023년11월16일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B32B 27/20 (2006.01) B32B 27/00 (2006.01)
B32B 27/32 (2006.01) B65D 65/40 (2006.01)

(52) CPC특허분류
B32B 27/20 (2013.01)
B32B 27/00 (2021.01)

(21) 출원번호 10-2023-7031769
(22) 출원일자(국제) 2022년03월04일
심사청구일자 없음

(85) 번역문제출일자 2023년09월18일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2022/009486
(87) 국제공개번호 WO 2022/196397
국제공개일자 2022년09월22일

(30) 우선권주장
JP-P-2021-044013 2021년03월17일 일본(JP)

(71) 출원인
도요보 가부시키키가이샤
일본 오사카후 오사카시 기타쿠 우메다 1초메 13
반 1코

(72) 발명자
이시마루 신타로
일본국 후쿠이 츠루가시 도요초 10-24 도요보 가
부시키키가이샤 내
하루타 마사유키
일본국 후쿠이 츠루가시 도요초 10-24 도요보 가
부시키키가이샤 내

(74) 대리인
서종완

전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 **레이저 인자된 적층 표시체**

(57) 요약

본 발명은 마찰 등의 외부 자극이 있더라도 인자의 박리가 없는 레이저 인자 가능한 적층 표시체를 제공하고자 하는 것으로, 인자의 농도와 정세도가 높기 때문에 문자를 선명하게 시인할 수 있는 고품질의 레이저 인자가 가능하고, 또한 레이저 인자에 의한 구멍 뚫림 등의 결점을 발생시키지 않는 적층 표시체를 제공하는 것을 과제로 한다.

상기 과제를 해결하기 위해, 본 발명의 적층 표시체는 레이저 조사에 의해 인자가 가능한 인자층을 적어도 한층 갖고, 또한 그 레이저 인자층에는 레이저로 인자된 레이저 인자 부분과 비인자 부분이 존재하며, 그 인자층에 적어도 한층의 레이저 비흡수층이 적층되어 있고, 그 레이저 인자 부분과 비인자 부분의 컬러 L* 값의 차의 절대값이 1.0 이상 10.0 이하이다.

(52) CPC특허분류

B32B 27/32 (2021.01)

B65D 65/40 (2013.01)

B32B 2307/50 (2013.01)

B32B 2307/554 (2013.01)

B32B 2307/7242 (2013.01)

B32B 2310/0843 (2013.01)

B32B 2439/00 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

레이저 조사에 의해 인자가 가능한 인자층을 적어도 한층 갖고, 또한 그 레이저 인자층에는 레이저로 인자된 레이저 인자 부분과 비인자 부분이 존재하며, 그 인자층에 적어도 한층의 레이저 비흡수층이 적층되어 있고, 그 레이저 인자 부분과 비인자 부분의 컬러 L*값의 차의 절대값이 1.0 이상 10.0 이하인 적층 표시체.

청구항 2

제1항에 있어서,

레이저 인자 안료로서, 비스무트, 가돌리늄, 네오디뮴, 티탄, 안티몬, 주석, 알루미늄, 칼슘, 및 바륨으로 이루어진 군으로부터 선택되어 이루어지는 1종 이상의 단체(simple substance) 또는 화합물이 인자층 중에 포함되어 있는 것을 특징으로 하는 적층 표시체.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

레이저 인자 안료로서, 산화티탄 또는 탄산칼슘의 적어도 1종류가 인자층 중에 포함되어 있는 것을 특징으로 하는 적층 표시체.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

레이저 비흡수층이 실링층인 것을 특징으로 하는 적층 표시체.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

레이저 비흡수층으로서 기재층이 적층되어 있는 것을 특징으로 하는 적층 표시체.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서,

추가로 가스 배리어층이 적층되어 있는 것을 특징으로 하는 적층 표시체.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서,

두께가 5 μm 이상 200 μm 이하인 것을 특징으로 하는 적층 표시체.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서,

인자층을 구성하는 수지가 주로 폴리에스테르, 폴리프로필렌, 또는 폴리에틸렌 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 적층 표시체.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서,

인자부에 있어서의 인자 사이즈의 높이 또는 폭 중 어느 하나가 0.2 mm 이상 100 mm 이하인 것을 특징으로 하는 적층 표시체.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 기재된 적층 표시체를 적어도 일부에 사용하고 있는 것을 특징으로 하는 포장체.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 레이저에 의해 인자 가능한 적층체에 레이저를 조사함으로써 인자된 적층 표시체에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 종래, 식품, 의약품 및 공업제품으로 대표되는 유통물품에 포장체가 사용되고 있다. 이들 포장체의 대부분은 내용물을 보호할 뿐 아니라, 제품명이나 제조일, 원재료 등에 관한 정보를 표시(이하, 「인자」라고 기재하는 경우도 있다)하는 역할도 담당하고 있다. 이러한 표시의 수단으로서, 예를 들면 특허문헌 1에 기재되어 있는 바와 같이, 잉크나 열전사 등에 의해 인자하는 것이 가능한 기재의 이면에, 점착체가 도포된 라벨(택 라벨)이 널리 사용되어 왔다. 택 라벨은 사전에 표시면이 되는 겉면에 정보가 인자된 상태에서 박리지(대지)에 첩부되고, 사용 시에는 대지로부터 박리하여 포장체에 첩부된다. 택 라벨을 첩부한 후의 대지는 필요없게 되기 때문에, 라벨을 사용한 분량만큼 쓰레기가 증가하게 된다. 또한, 라벨의 사용자는 내용물의 종류에 따라 표시 내용이 상이한 라벨을 가져야만 하기 때문에, 내용물의 종류가 증가함에 따라 라벨의 관리가 번잡해져, 라벨의 첩착 미스가 일어날 위험을 안고 있었다. 또한, 통상은 라벨의 부족에 대비하여 여분으로 재고를 가질 필요가 있어, 내용물의 제조·판매가 종료된 시점에서 그 라벨은 쓰임새가 없기 때문에 폐기되고 있었다. 이와 같이, 택 라벨은 다양한 문제를 안고 있었다.

[0003] 이러한 모든 문제를 해소하기 위해, 예를 들면 특허문헌 2에는 감열 기록층을 가진 감열 필름이 개시되어 있다. 특허문헌 2의 필름은 열에 의해 변색되기 때문에, 그 자신이 표시성능을 가지고 있어, 택 라벨을 사용할 필요가 없다. 또한, 특허문헌 2와 같은 필름을 사용하면, 포장체를 제대(製袋)하는 공정에, 서멀 프린터 등의 인자기를 편입해 둠으로써 제대와 표시가 한 공정에서 완결되기 때문에, 생력화·비용 절감에도 공헌하고 있다. 이들 장점이 있기 때문에, 최근에는 포장체가 되는 필름 자신에 직접 인자하는 방식이 보급되고 있다. 그러나, 기재 필름 상에 감열층을 설치하면, 외부와의 마찰 등에 의해 감열층이 박리되어 떨어질 우려가 있기 때문에, 통상은 감열층 위(최표층)에 보호층이 설치되어 있다. 이들 보호층을 비롯한 기능층을 설치하는 수단으로서, 코팅이 널리 보급되어 있다. 단, 코팅은 적어도 도포·건조·권취의 공정을 거칠 필요가 있어, 각 기능층의 분량만큼 공정수가 늘어나기 때문에 생산성이 저하되어 버린다. 또한, 이들 기능층은 입자를 갖는 것이 많아, 이 경우는 층 두께가 늘어날수록 투명성이 저하되어 버리는 문제도 있었다. 또한, 상기 택 라벨 등의 잉크에 의한 인자기술, 서멀 라벨 등의 열에 의한 인자기술은 모두, 인자 사이즈를 작게 하려고 하면 번짐에 의해 인간의 시인에 의한 분해능(약 0.2 mm)에 도달할 수 없었다. 약 등의 포장체는 필요한 정보량이 많기 때문에, 인자 사이즈를 작게 하는 요구가 있었으나, 종래의 상기 기술로는 한계가 있었다.

[0004] 한편, 최근에는 상기에 예로 든 잉크나 열전사 뿐만 아니라, 레이저가 트리거가 되는 표시기술도 보급되고 있다. 예를 들면 특허문헌 3에는, 레이저 인자용 다층 적층 필름이 개시되어 있다. 이 적층체의 인쇄층에는, 레이저 인자 가능한 성분으로서 산화티탄이 함유되어 있다. 특허문헌 3의 필름이 지향하는 과제는, 탄화된 잉크 조성물이 퍼져 확산함으로써 선이 굵은 선명한 레이저 화상을 얻는 것이기 때문에, 선이 가늘고 선명한 레이저 화상을 얻을 수 없다. 예를 들면, 의약품의 포장체는, 법 규제에 의해 다량의 정보를 표시할 필요가 있는 것에 대해, 포장체 자신은 내용량이 적기 때문에 사이즈가 작다. 이 때문에, 작은 포장체에 다량의 정보를 표시시키는 데는 문자를 작게 해야만 하기 때문에, 인자의 선이 굵으면 시인성이 극단적으로 저하되어 버린다고 하는 문제가 있었다.

[0005] 이러한 과제를 해결할 수 있는 기술로서, 예를 들면 특허문헌 4에는 산화 비스무트로 이루어지는 레이저 마킹용 첨가제가 개시되어 있다. 이 첨가제를 플라스틱에 반죽하여 넣음으로써, 레이저를 조사한 부분이 변색되어 인자할 수 있게 된다. 통상, 플라스틱 단체는 레이저에는 반응하지 않으나, 이 첨가제가 레이저의 에너지에 의해 여기되어 플라스틱을 태우고, 더욱이 자신도 변색됨으로써 인자가 가능해진다. 첨가제는 필름 내부에 존재하기 때문에, 이 기술에 의해 코팅에서 문제가 되었던 기능층의 박리가 해결될 수 있다. 또한, 레이저를 사용하는 경우는 인자가 번지기 어렵기 때문에, 문자의 사이즈를 인간의 분해능 이하로 하는 것도 가능하다. 단, 이러한 레이저 인자기능을 가진 필름에 있어서, 시인하기 쉬운 인자를 얻으려고 하면, 역시 레이저의 출력을 올릴 필요가 있다. 특히 「8」 등의 교점 부분을 갖는 문자의 경우, 폰트에 따라서는 레이저가 2회 조사되는 경우도 있어,

필름으로의 대미지가 한층 더 가해질 우려가 있다. 즉, 레이저 에너지가 과잉이 됨으로써 필름이 열수축되거나 구멍이 뚫리거나 하는 문제가 있었다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0006] (특허문헌 0001) 일본국 특허공개 제2002-362027호 공보
- (특허문헌 0002) 일본국 특허공개 제2017-209847호 공보
- (특허문헌 0003) 일본국 특허공개 제2014-104735호 공보
- (특허문헌 0004) 국제공개 제2014 / 188828호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명은 상기와 같은 종래기술의 문제점을 해소하는 것을 과제로 하는 것이다. 즉, 본 발명의 과제는 마찰 등의 외부 자극이 있더라도 인자의 박리가 없는 레이저 인자 가능한 적층 표시체를 제공하고자 하는 것으로, 인자의 농도와 정세도가 높기 때문에 문자를 선명하게 시인할 수 있는 고품질의 레이저 인자가 가능하고, 또한 레이저 인자에 의한 구멍 뚫림 등의 결점을 발생시키지 않는 적층 표시체를 제공하고자 하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0008] 본 발명은 아래의 구성으로 이루어진다.
- [0009] 1. 레이저 조사에 의해 인자가 가능한 인자층을 적어도 한층 갖고, 또한 그 레이저 인자층에는 레이저로 인자된 레이저 인자 부분과 비인자 부분이 존재하며, 그 인자층에 적어도 한층의 레이저 비흡수층이 적층되어 있고, 그 레이저 인자 부분과 비인자 부분의 컬러 L*값의 차의 절대값이 1.0 이상 10.0 이하인 적층 표시체.
- [0010] 2. 레이저 인자 안료로서, 비스무트, 가돌리늄, 네오디뮴, 티탄, 안티몬, 주석, 알루미늄, 칼슘, 및 바륨으로 이루어진 군으로부터 선택되어 이루어지는 1종 이상의 단체(simple substance) 또는 화합물이 인자층 중에 포함되어 있는 것을 특징으로 하는 1.에 기재된 적층 표시체.
- [0011] 3. 레이저 인자 안료로서, 산화티탄 또는 탄산칼슘의 적어도 1종류가 인자층 중에 포함되어 있는 것을 특징으로 하는 1. 또는 2.에 기재된 적층 표시체.
- [0012] 4. 레이저 비흡수층이 실링층인 것을 특징으로 하는 1. 내지 3. 중 어느 하나에 기재된 적층 표시체.
- [0013] 5. 레이저 비흡수층으로서 기재층이 적층되어 있는 것을 특징으로 하는 1. 내지 4. 중 어느 하나에 기재된 적층 표시체.
- [0014] 6. 추가로 가스 배리어층이 적층되어 있는 것을 특징으로 하는 1. 내지 5. 중 어느 하나에 기재된 적층 표시체.
- [0015] 7. 두께가 5 μm 이상 200 μm 이하인 것을 특징으로 하는 1. 내지 6. 중 어느 하나에 기재된 적층 표시체.
- [0016] 8. 인자층을 구성하는 수지가 주로 폴리에스테르, 폴리프로필렌, 또는 폴리에틸렌 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 1. 내지 7. 중 어느 하나에 기재된 적층 표시체.
- [0017] 9. 인자부에 있어서의 인자 사이즈의 높이 또는 폭 중 어느 하나가 0.2 mm 이상 100 mm 이하인 것을 특징으로 하는 1. 내지 8. 중 어느 하나에 기재된 적층 표시체.
- [0018] 10. 상기 1. 내지 9. 중 어느 하나에 기재된 적층 표시체를 적어도 일부에 사용하고 있는 것을 특징으로 하는 포장체.

발명의 효과

[0019] 본 발명에 의해, 마찰 등의 외부 자극에 의한 인자 박리가 없는, 선명한 레이저 인자가 가능하고, 또한 레이저

인자에 의한 결점을 발생시키지 않는 적층 표시체를 제공할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0020] 아래에 본 발명의 적층 표시체에 대해서 설명한다.
- [0021] 1. 적층 표시체의 구성
- [0022] 1.1. 층 구성, 두께
- [0023] 본 발명의 적층 표시체는, 레이저 조사에 의해 인자가 가능한 인자층을 적어도 한층 갖고, 그 인자층에 적어도 한층의 레이저 비흡수층이 적층되어 있어야만 한다. 또한, 본 발명의 적층 표시체에는, 인자층과 레이저 비흡수층 이외의 다른 층이 적층되어 있어도 된다. 또한, 본 발명의 적층 표시체에는, 포장체로서의 의장성을 향상시키기 위해, (레이저에 의해 형성된 인자 이외의) 문자나 무늬를 기재한 인쇄층을 설치해도 된다. 이들 층에 필요 또는 바람직한 각 요건은 후술한다.
- [0024] 본 발명의 바람직한 구성으로서, 포장체로서 사용할 때의 최외층으로부터, 아래와 같은 구성을 예시할 수 있다. 또한, 아래의 구성에 있어서의 레이저 비흡수층은, 「1.2.1. 레이저 인자 안료의 종류, 첨가량, 첨가방법」(후술)에서 기재한 레이저 안료를 포함하고 있지 않은 층이다.
- [0025] 인자층 / 인쇄층 / 접착층 / 실링층
- [0026] 기재층 / 인쇄층 / 기재층 / 접착층 / 인자층 / 접착층 / 실링층
- [0027] 기재층 / 인쇄층 / 투명 가스 배리어층 / 접착층 / 인자층 / 접착층 / 실링층
- [0028] 기재층 / 접착층 / 인자층 / 불투명 가스 배리어층(금속박) / 접착층 / 실링층
- [0029] 또한, 본 발명의 적층 표시체는, 필요에 따라 추가로 기재층 또는 실링층에 적층되는 앵커 코트층이나 가스 배리어층에 적층되는 오버 코트층을 설치하는 것도 가능하다. 이들 층을 설치함으로써, 적층 표시체의 가스 배리어성과 내칼과성을 향상시킬 수 있다.
- [0030] 적층 표시체의 두께는 특별히 한정되지 않으나, 5 μm 이상 200 μm 이하가 바람직하다. 적층 표시체의 두께가 5 μm 보다 얇으면 인자 농도의 부족, 히트 실링 강도의 부족, 인쇄 가공이 곤란해지는 등의 우려가 있어 바람직하지 않다. 또한 적층체의 두께가 200 μm 보다 두꺼워도 상관없으나, 적층 표시체의 사용 중량이 증가하여 비용이 높아지기 때문에 바람직하지 않다. 적층 표시체의 두께는 5 μm 이상 160 μm 이하면 보다 바람직하고, 7 μm 이상 120 μm 이하면 더욱 바람직하다.
- [0031] 본 발명의 적층 표시체를 구성하는 인자층의 두께는 3 μm 이상 190 μm 이하면 바람직하다. 이 두께가 3 μm 미만이면, 후술하는 레이저 인자 안료의 농도를 증가시켰다고 하더라도, 레이저 인자의 시인성이 저하되어 버릴 우려가 있다. 한편, 인자층의 두께가 190 μm 를 초과하면, 레이저를 흡수하는 필름의 부피가 극단적으로 커져 대미지가 커져, 적층 표시체의 변형이나 구멍 뚫림이 발생할 우려가 있다. 인자층의 두께는 10 μm 이상 180 μm 이하면 보다 바람직하고, 15 μm 이상 170 μm 이하면 더욱 바람직하다.
- [0032] 또한, 본 발명의 적층 표시체의 최표층(내측, 외측)에는, 필름 표면의 인쇄성이나 미끄럼성을 양호하게 하기 위해 코로나 처리, 코팅 처리나 화염 처리 등을 실시한 층을 설치하는 것도 가능하고, 본 발명의 요건을 벗어나지 않는 범위에서 임의로 설치할 수 있다.
- [0033] 1.2. 인자층
- [0034] 1.2.1. 레이저 인자 안료의 종류, 첨가량, 첨가방법
- [0035] 본 발명을 구성하는 인자층을 레이저 인자 가능한 것으로 하는 데는, 레이저 조사에 의한 변색기능을 갖는 레이저 인자 안료를 첨가할 필요가 있다. 적층 표시체를 구성하는 플라스틱은 통상, 레이저광에는 거의 반응하지 않기 때문에, 레이저 조사에 의해 인자하는 것은 불가능하다. 레이저 인자 안료는 레이저광의 에너지에 의해 여기되어, 주위의 플라스틱이 탄화됨으로써 인자가 가능해진다. 또한, 플라스틱의 탄화작용에 더하여, 레이저 인자 안료의 종류에 따라서는 그 자신이 흑색으로 변화되는 것도 있다. 이 탄화작용과 레이저 인자 안료의 변색작용의 단독 또는 복합효과에 의해, 인자층으로의 인자가 가능해진다. 인자 농도의 관점에서는, 플라스틱의 탄화작용과 자신의 변색작용 모두 가진 레이저 인자 안료를 선택하는 것이 바람직하다. 또한, 레이저 인자 안료 자신에 은폐성을 가진 것을 선택하면 보다 바람직하다.

- [0036] 레이저 인자 안료의 구체적인 종류로서는, 비스무트, 가돌리늄, 네오디뮴, 티탄, 안티몬, 주석, 알루미늄, 칼슘, 바륨 중 어느 하나의 단체 또는 산화물을 들 수 있다. 이들 중에서, 산화티탄, 탄산칼슘, 삼산화비스무트, 삼산화안티몬, 황산바륨이면 바람직하고, 산화티탄, 탄산칼슘, 삼산화비스무트면 보다 바람직하다. 또한, 레이저 인자 안료의 입경은 0.1 μm 이상 10 μm 이하면 바람직하다. 레이저 인자 안료의 입경이 0.1 μm 미만이면, 레이저 조사 시의 색 변화가 불충분해질 우려가 있다. 한편, 레이저 인자 안료의 입경이 10 μm 를 초과하면, 필름을 제작할 때의 압출공정에서의 필터의 눈막힘을 재촉하게 될 우려가 있다. 레이저 인자 안료의 입경은 1 μm 이상 9 μm 이하면 보다 바람직하고, 2 μm 이상 8 μm 이하면 더욱 바람직하다.
- [0037] 인자층 중으로의 레이저 인자 안료의 첨가량은 5 질량% 이상 50 질량% 이하면 바람직하다. 안료의 첨가량이 5 질량% 미만이면, 레이저에 의한 인자 농도가 불충분해지기 때문에 바람직하지 않다. 한편, 안료의 첨가량이 50 질량%를 초과하면, 탄화되는 플라스틱의 양(부피)이 상대적으로 감소되어 버리기 때문에, 역시 인자 농도가 불충분해질 우려가 있다. 레이저 인자 안료의 첨가량은 7 질량% 이상 48 질량% 이하면 보다 바람직하고, 9 질량% 이상 46 질량% 이하면 더욱 바람직하다.
- [0038] 레이저 인자 안료를 배합하는 방법으로서, 적층 표시체의 원료가 되는 레진 또는 필름을 제조하는 임의의 단계에 있어서 첨가할 수 있다. 예를 들면, 레진을 제조하는 단계에 있어서, 벤트 부착 혼련 압출기를 사용하여 용매에 분산시킨 입자의 슬러리와 플라스틱 원료를 블렌드하는 방법이나, 건조시킨 입자와 플라스틱 레진을 혼련 압출기를 사용하여 블렌드하는 방법(마스터배치화) 등도 들 수 있다. 이들 중에서도, 레이저 인자 안료를 포함하는 마스터배치를 필름의 원료로서 사용하는 방법이 바람직하다. 또한, 후술하는 바와 같이 인자층은 일축연신 또는 이축연신되어 있는 것이 바람직하고, 이축연신되어 있는 것이 보다 바람직하다. 인자층이 연신됨으로써, 내마모성을 부여하는 동시에, 기계 강도를 발현할 수 있다.
- [0039] 1.2.2. 플라스틱의 종류
- [0040] 본 발명 중의 인자층을 구성하는 플라스틱의 종류는 특별히 한정되지 않고, 본 발명의 취지를 일탈하지 않는 범위에서 자유롭게 사용할 수 있다. 플라스틱의 종류로서는, 예를 들면 폴리에스테르, 폴리올레핀, 폴리아미드 등을 들 수 있다.
- [0041] 폴리에스테르의 예로서는, 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET), 폴리부틸렌테레프탈레이트(PBT), 폴리에틸렌나프탈레이트(PEN), 폴리트리메틸렌테레프탈레이트(PTT), 폴리부틸렌나프탈레이트(PBN), 폴리젓산(PLA), 폴리에틸렌푸라노에이트(PEF), 폴리부틸렌숙시네이트(PBS) 등을 들 수 있다. 또한, 상기에 예로 든 폴리에스테르에 더하여, 이들 산 또는 디올 부위의 모노머를 변경한 변성 폴리에스테르를 사용해도 된다. 산 부분의 모노머로서는, 예를 들면 이소프탈산, 1,4-시클로헥산디카르복실산, 2,6-나프탈렌디카르복실산, 오르토프탈산 등의 방향족 디카르복실산, 아디프산, 아젤라산, 세바스산, 데칸디카르복실산 등의 지방족 디카르복실산, 및 지환식 디카르복실산을 들 수 있다. 또한, 디올 부위의 모노머로서는, 예를 들면 네오펜틸글리콜, 1,4-시클로헥산디메탄올, 디에틸렌글리콜, 2,2-디에틸 1,3-프로판디올, 2-n-부틸-2-에틸-1,3-프로판디올, 2,2-이소프로필-1,3-프로판디올, 2,2-디-n-부틸-1,3-프로판디올, 헥산디올, 1,4-부탄디올 등의 장쇄 디올, 헥산디올 등의 지방족 디올, 비스페놀 A 등의 방향족계 디올 등을 들 수 있다. 또한, 폴리에스테르를 구성하는 성분으로서, ϵ -카프로락톤이나 테트라메틸렌글리콜 등을 포함하는 폴리에스테르 엘라스토머를 포함하고 있어도 된다. 상기에 예로 든 폴리에스테르 원료는, 카르복실산 모노머와 디올 모노머가 1종 대 1종으로 중합되어 있는 호모폴리에스테르를, 복수 종 혼합(드라이 블렌드)하여 사용해도 되고, 2종 이상의 카르복실산 모노머 또는 2종 이상의 디올 모노머를 공중합하여 사용해도 된다. 또한, 호모폴리에스테르와 공중합 폴리에스테르를 혼합해서 사용해도 된다.
- [0042] 원료로서의 폴리에스테르의 극한점도(IV)는 특별히 한정되지 않고 임의의 것을 사용할 수 있는데, 0.5~1.2 dL/g이면 바람직하다. IV가 0.5 dL/g 미만이면 원료의 분자량이 지나치게 낮기 때문에, 제막 중에 파단이 일어나기 쉬워지는, 표시체의 인장 파단 강도가 40 MPa을 밑도는 등의 문제가 일어나기 쉬워진다. 한편, IV가 1.2 dL/g을 초과하면, 제막 중의 압출공정에 있어서의 수지 압력이 지나치게 높아져 버려, 필터 변형 등을 일으키기 쉬워져 바람직하지 않다. IV는 0.55 dL/g 이상 1.15 dL/g 이하면 보다 바람직하고, 0.6 dL/g 이상 1.1 dL/g 이하면 더욱 바람직하다.
- [0043] 폴리올레핀의 예로서는, 폴리프로필렌(PP)이나 폴리에틸렌(PE) 등을 들 수 있다. 폴리프로필렌을 사용하는 경우, 입체 규칙성은 특별히 한정되지 않고, 아이소택틱, 신디오택틱, 어택틱 중 어느 것이어도 되고, 각각이 임의의 비율로 포함되어 있어도 된다. 또한, 폴리에틸렌을 사용하는 경우, 그 밀도(분기도)는 특별히 한정되지 않고, 고밀도(HDPE), 직쇄상 저밀도(LLDPE), 저밀도(LDPE) 중 어느 것이어도 된다. 또한, 상기 호모폴리머 이외에도, 이종의 모노머를 2종류 이상 공중합한 원료를 사용해도 되고, 공중합에 사용되는 모노머로서는, 예를 들

면 에틸렌이나 α -올레핀 등을 들 수 있고, α -올레핀으로서는, 프로필렌, 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 1-헵텐, 1-옥텐, 1-노넨, 1-데센, 4-메틸-1-펜텐, 4-메틸-1-헥센 등을 들 수 있다. 공중합의 형태는 랜덤 공중합, 블록 공중합 중 어느 것이어도 상관없다. 또한, 상기에 예로 든 원료 이외에도, 폴리올레핀 엘라스토퍼나 아이오노머를 사용해도 된다.

[0044] 원료로서의 폴리올레핀의 용융흐름속도(MFR)는 특별히 한정되지 않고 임의의 것을 사용할 수 있는데, 1~10 g/10분이면 바람직하다. MFR이 1 g/10분 미만이면 원료의 용융점도가 지나치게 높아지기 때문에, 제막 중의 압출 공정에 있어서의 수지 압력이 지나치게 높아져 버려, 필터 변형 등을 일으키기 쉬워져 바람직하지 않다. 한편, MFR이 10 g/10분을 초과하면 분자량이 극단적으로 저하되어 버리기 때문에, 제막 중에 과단이 일어나기 쉬워지거나, 내블로킹성이 저하되거나 할 우려가 있다. MFR은 2 g/10분 이상 8 g/10분이면 보다 바람직하고, 3 g/10분 이상 7 g/10분이면 더욱 바람직하다.

[0045] 폴리아미드의 예로서는, 폴리카프라미드(나일론 6), 폴리헥사메틸렌아디파미드(나일론 66), 카프로락탐 / 라우릴락탐 공중합체(나일론 6 / 12), 카프로락탐 / 헥사메틸렌디암모늄아디페이트 공중합체(나일론 6 / 66), 에틸렌암모늄아디페이트 / 헥사메틸렌디암모늄아디페이트 / 헥사메틸렌디암모늄세바케이트 공중합체(나일론 6 / 66 / 610), 메타크릴릴렌디아민과 아디프산의 중합물(MXD-6), 헥사메틸렌이소프탈아미드 / 테레프탈아미드 공중합체(비정질 나일론)로부터 선택되는 수지의 1종, 또는 이들의 2종 이상을 혼합한 혼합원료 등을 들 수 있다. 또한, 상기에 예로 든 플라스틱으로 이루어지는 필름의 표면에 접착 개질층을 설치하는 것도 가능하다. 접착 개질층의 재료로서는 예를 들면, 아크릴, 수용성 또는 수분산성의 폴리에스테르, 아크릴이 그래프트 공중합된 소수성 폴리에스테르 등을 들 수 있다.

[0046] 원료로서의 폴리아미드의 상대점도(RV)는 2.2 이상 4 이하면 바람직하다. RV가 2.2 미만이면 결정화속도가 지나치게 빨라져, 필름 제막공정 중에서 연신할 때 과단 등이 발생하기 쉬워지는 경우가 있다. 한편, RV가 4를 초과하면 압출기로의 부하가 지나치게 높아져, 필터 변형 등을 일으키기 쉬워져 바람직하지 않다. RV는 2.3 이상 3.9 이하면 보다 바람직하고, 2.4 이상 3.8 이하면 더욱 바람직하다. 또한, 본 발명에 있어서의 상대점도란, 폴리머 0.5 g을 97.5% 황산 50 ml에 용해한 용액을 사용하여 25℃에서 측정된 경우의 값을 말한다.

[0047] 레이저 인자층을 구성하는 플라스틱의 종류는, 상기에 예를 든 것 중에서도 폴리에스테르, 폴리프로필렌, 폴리 에틸렌이면 바람직하고, 특히 폴리에스테르, 폴리프로필렌이면 보다 바람직하다.

[0048] 1.2.3. 레이저 인자 안료 이외의 첨가제

[0049] 본 발명의 적층 표시체를 구성하는 인자층 중에는, 필요에 따라 각종 첨가제, 예를 들면, 왁스류, 산화방지제, 대전방지제, 결정핵제, 감점제, 열안정제, 착색용 안료, 착색방지제, 자외선흡수제 등을 첨가할 수 있다. 또한, 인자층이 최표층이 되는 경우는, 미끄럼성을 양호하게 하는 윤활제로서의 미립자를 첨가하는 것이 바람직하다. 미립자로서는, 임의의 것을 선택할 수 있다. 예를 들면, 무기계 미립자로서는, 실리카, 알루미늄, 카올린, 연백, 티타늄 화이트, 제올라이트, 아연화, 리소폰 등을 들 수 있고, 유기계 미립자로서는, 아크릴계 입자, 멜라민 입자, 실리콘 입자, 가교 폴리스티렌 입자, 카본 블랙, 산화철 등을 들 수 있다. 미립자의 평균 입경은 콜터 카운터로 측정하였을 때 0.05~3.0 μm 의 범위 내에서 필요에 따라 적절히 선택할 수 있다. 미립자 함유율의 하한은 바람직하게는 0.01 질량%이고, 보다 바람직하게는 0.015 질량%이며, 더욱 바람직하게는 0.02 질량%이다. 0.01 질량% 미만이면 미끄럼성이 저하되는 경우가 있다. 상한은 바람직하게는 1 질량%이고, 보다 바람직하게는 0.2 질량%이며, 더욱 바람직하게는 0.1 질량%이다. 1 질량%를 초과하면 투명성이 저하되는 경우가 있기 때문에 바람직하지 않다.

[0050] 레이저 인자층 중에 입자를 배합하는 방법으로서, 플라스틱 원료를 제조하는 임의의 단계에 있어서 첨가할 수 있고, 상기 「1.2.1. 레이저 인자 안료의 종류, 첨가량, 첨가방법」과 동일한 방법을 채용할 수 있다.

[0051] 1.3. 레이저 비흡수층

[0052] 본 발명의 적층 표시체를 구성하는 레이저 비흡수층은, 레이저를 조사해도 인자되지 않는 층이다. 인자층은 전술한 바와 같이, 레이저의 에너지를 흡수하여 인자가 성립한다. 인자층이 레이저 에너지를 흡수하면 열이 발생하기 때문에, 해당 부위가 열손상을 입는다. 인자 농도를 향상시키기 위해 레이저 에너지를 증가시키면, 이 열손상에 의해 적층 표시체의 레이저 조사 부분이 열수축하는 경우가 있고, 더 나아가서는 구멍 뚫림이 발생해 버릴 우려가 있다. 적층 표시체가 열수축이나 구멍 뚫림을 일으키면, 최종 제품이 되는 포장체의 외관이 극단적으로 악화될 뿐 아니라, 가스 배리어성을 갖는 적층 표시체의 경우에는, 가스 배리어성이 저하되는 등의 문제가 생긴다. 이 문제를 해결하기 위해, 본 발명의 적층 표시체에는 인자층 외에 레이저 비흡수층을 설치할 필요가

있다. 레이저 비흡수층은 레이저가 흡수되지 않기 때문에 열손상이 발생하지 않는다. 즉, 레이저 비흡수층을 인자층에 적층시킴으로써, 인자층이 받은 열손상에 의한 열수축이나 구멍 뚫림을 커버하는 작용이 있다.

[0053] 레이저 비흡수층은 레이저에 의한 열손상을 커버하는 이외의 기능도 겸하고 있는 층이면 바람직하고, 그 예로서는 실링층이나 기재층을 들 수 있다. 포장체는 통상, 히트 실링에 의해 봉합되어 완성되기 때문에, 레이저 비흡수층이 실링층이면 보다 바람직하다. 적층 표시체의 열손상 저감을 강화하고, 더 나아가서는 적층 표시체의 기계 강도를 향상시키기 위해, 레이저 비흡수층으로서 실링층과 기재층의 2층을 가지고 있으면 더욱 바람직하다.

[0054] 다음은 레이저 비흡수층으로서의 실링층과 기재층의 바람직한 요건에 대해서 기재한다.

[0055] 1.3.1. 실링층

[0056] 본 발명의 적층 표시체를 구성하는 실링층으로서, 접착성을 갖는 것이라면 특별히 한정되지 않고, 본 발명의 취지를 일탈하지 않는 범위에서 종래 공지된 것을 임의로 사용할 수 있다. 예를 들면, 열에 의해 접착성을 발현하는 열실링층, 상온에 있어서 접착성을 갖는 점착(택)층을 들 수 있다.

[0057] 열실링층을 구성하는 플라스틱의 종류로서는, 예를 들면 폴리에스테르, 폴리올레핀, 폴리아미드 등을 들 수 있다.

[0058] 폴리에스테르의 예로서는, 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET), 폴리부틸렌테레프탈레이트(PBT), 폴리에틸렌나프탈레이트(PEN), 폴리트리메틸렌테레프탈레이트(PTT), 폴리부틸렌나프탈레이트(PBN), 폴리젓산(PLA), 폴리에틸렌푸라노에이트(PEF), 폴리부틸렌숙시네이트(PBS) 등을 들 수 있다. 또한, 상기에서 예로 든 폴리에스테르에 더하여, 이들 산 또는 디올 부위의 모노머를 변경한 변성 폴리에스테르를 사용해도 된다. 산 부분의 모노머로서는, 예를 들면 이소프탈산, 1,4-시클로hex산디카르복실산, 2,6-나프탈렌디카르복실산, 오르토포탈산 등의 방향족 디카르복실산, 아디프산, 아젤라산, 세바스산, 데칸디카르복실산 등의 지방족 디카르복실산, 및 지환식 디카르복실산을 들 수 있다. 또한, 디올 부위의 모노머로서는, 예를 들면 네오펜틸글리콜, 1,4-시클로hex산디메탄올, 디에틸렌글리콜, 2,2-디에틸 1,3-프로판디올, 2-n-부틸-2-에틸-1,3-프로판디올, 2,2-이소프로필-1,3-프로판디올, 2,2-디-n-부틸-1,3-프로판디올, 헥산디올, 1,4-부탄디올 등의 장쇄 디올, 헥산디올 등의 지방족 디올, 비스페놀 A 등의 방향족계 디올 등을 들 수 있다. 또한, 폴리에스테르를 구성하는 성분으로서, ε-카프로락톤이나 테트라메틸렌글리콜 등을 포함하는 폴리에스테르 엘라스토머를 포함하고 있어도 된다. 상기에 예로 든 폴리에스테르 원료는 카르복실산 모노머와 디올 모노머가 1종 대 1종으로 중합되어 있는 호모폴리에스테르를, 복수 종 혼합(드라이 블렌드)하여 사용해도 되고, 2종 이상의 카르복실산 모노머 또는 2종 이상의 디올 모노머를 공중합하여 사용해도 된다. 또한, 호모폴리에스테르와 공중합 폴리에스테르를 혼합하여 사용해도 된다.

[0059] 폴리올레핀의 예로서는, 폴리프로필렌(PP)이나 폴리에틸렌(PE) 등을 들 수 있다. 폴리프로필렌을 사용하는 경우, 입체 규칙성은 특별히 한정되지 않고, 아이소택틱, 신디오택틱, 어택틱 중 어느 것이어도 되고, 각각이 임의의 비율로 포함되어 있어도 된다. 또한, 폴리에틸렌을 사용하는 경우, 그 밀도(분기도)는 특별히 한정되지 않고, 고밀도(HDPE), 직쇄상 저밀도(LLDPE), 저밀도(LDPE) 중 어느 것이어도 된다. 또한, 상기 호모폴리머 이외에도, 이중의 모노머를 2종류 이상 공중합한 원료를 사용해도 되고, 공중합에 사용되는 모노머로서는, 예를 들면 에틸렌이나 α-올레핀 등을 들 수 있고, α-올레핀으로서, 프로필렌, 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 1-헵텐, 1-옥텐, 1-노넨, 1-데센, 4-메틸-1-펜텐, 4-메틸-1-헥센 등을 들 수 있다. 공중합의 형태는 랜덤 공중합, 블록 공중합 중 어느 것이어도 상관없다. 또한, 상기에 예로 든 원료 이외에도, 폴리올레핀 엘라스토머나 아이오노머를 사용해도 된다.

[0060] 원료로서의 폴리올레핀의 용융흐름속도(MFR)는 특별히 한정되지 않고 임의의 것을 사용할 수 있는데, 1~10 g/10분이면 바람직하다. MFR이 1 g/10분 미만이면 원료의 용융점도가 지나치게 높아지기 때문에, 제막 중의 압출 공정에서 수지 압력이 지나치게 높아져 버려, 필터 변형 등을 일으키기 쉬워져 바람직하지 않다. 한편, MFR이 10 g/10분을 초과하면 분자량이 극단적으로 저하되어 버리기 때문에, 제막 중에 파단이 일어나기 쉬워지거나, 내블로킹성이 저하되거나 할 우려가 있다. MFR은 2 g/10분 이상 8 g/10분이면 보다 바람직하고, 3 g/10분 이상 7 g/10분이면 더욱 바람직하다.

[0061] 폴리아미드의 예로서는, 폴리카프라미드(나일론 6), 폴리hex사메틸렌아디파미드(나일론 66), 카프로락탐 / 라우릴락탐 공중합체(나일론 6 / 12), 카프로락탐 / hex사메틸렌디아모늄아디페이트 공중합체(나일론 6 / 66), 에틸렌아모늄아디페이트 / hex사메틸렌디아모늄아디페이트 / hex사메틸렌디아모늄세바케이트 공중합체(나일론 6 / 66 / 610), 메타크실렌렌디아민과 아디프산의 중합물(MXD-6), hex사메틸렌이소프탈아미드 / 테레프탈아미드 공중합체(비정질

나일론)로부터 선택되는 수지의 1종, 또는 이들의 2종 이상을 혼합한 혼합원료 등을 들 수 있다. 또한, 상기에 예로 든 플라스틱으로 이루어지는 필름의 표면에 접착 개질층을 설치하는 것도 가능하다. 접착 개질층의 재료로서는 예를 들면, 아크릴, 수용성 또는 수분산성의 폴리에스테르, 아크릴이 그래프트 공중합된 소수성 폴리에스테르 등을 들 수 있다.

[0062] 원료로서의 폴리아미드의 상대점도(RV)의 하한은 바람직하게는 2.2이고, 보다 바람직하게는 2.3이다. 상기 미만이면 결정화속도가 지나치게 빨라 이축연신이 곤란해지는 경우가 있다. 한편, 폴리아미드의 RV의 상한은 바람직하게는 4이고, 보다 바람직하게는 3.9이다. 상기를 초과하면 압출기로의 부하 등이 지나치게 높아져, 생산성이 저하될 우려가 있다. 또한, 본 발명에 있어서의 상대점도란, 폴리머 0.5 g을 97.5% 황산 50 ml에 용해한 용액을 사용하여 25℃에서 측정된 경우의 값을 말한다.

[0063] 접착층을 구성하는 플라스틱의 종류로서는, 예를 들면 폴리에스테르, 폴리올레핀, 폴리스티렌, 아크릴 등을 들 수 있고, 특히 유리 전이 온도 Tg가 실온(25℃ 부근)을 밑돌고 있는 것이 바람직하다.

[0064] 폴리에스테르의 예로서는, Tg를 낮출 수 있는 모노머로서 포화 카르복실산 성분 또는 포화 디올 성분을 사용하는 것이 바람직하다. 포화 카르복실산으로서, 아디프산, 아젤라산, 세바스산, 데칸디카르복실산, 1,4-시클로헥산디카르복실산 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 아디프산, 아젤라산이 바람직하다. 포화 디올 성분으로서는, 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 1,3-프로판디올, 2,2-디에틸-1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올 등의 장쇄 디올, 헥산디올 등의 지방족 디올을 들 수 있다. 이들 중, 디에틸렌글리콜, 1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올을 사용하면 바람직하다. 또한, 폴리에스테르계 수지를 구성하는 성분으로서, ε-카프로락톤이나 테트라메틸렌글리콜 등을 포함하는 폴리에스테르 엘라스토머를 사용해도 된다. 폴리에스테르 엘라스토머는 Tg를 낮추는 효과가 있기 때문에 바람직하게 사용할 수 있다.

[0065] 폴리올레핀계의 예로서는, 폴리올레핀계 엘라스토머를 들 수 있다. 폴리올레핀계 엘라스토머의 예로서는, 에틸렌-프로필렌 공중합체, 에틸렌-1-부텐 공중합체, 에틸렌-1-헥센 공중합체, 에틸렌-1-옥텐 공중합체, 에틸렌-4-메틸-1-펜텐 공중합체, 에틸렌-프로필렌-1-부텐 공중합체, 에틸렌-프로필렌-1-헥센 공중합체, 에틸렌-1-부텐-1-헥센 공중합체, 프로필렌-1-부텐 공중합체, 프로필렌-1-헥센 공중합체, 프로필렌-1-옥텐 공중합체, 프로필렌-4-메틸-1-펜텐 공중합체, 프로필렌-1-부텐-1-헥센 공중합체, 프로필렌-1-부텐-4-메틸-1-펜텐 공중합체 등을 들 수 있다. 또한, 이들 중에 SBS, SEBS 등의 스티렌계 엘라스토머를 소량 첨가해도 된다.

[0066] 폴리스티렌의 예로서는, 폴리스티렌계 엘라스토머를 들 수 있다. 폴리스티렌계 엘라스토머의 예로서는, 방향족 알케닐 화합물과 공액 디엔을 블록 공중합한 폴리머를 들 수 있고, 방향족 알케닐 화합물로서는 예를 들면, 스티렌, tert-부틸스티렌, α-메틸스티렌, p-메틸스티렌, p-에틸스티렌, 디비닐벤젠, 1,1-디페닐에틸렌, 비닐나프탈렌, 비닐안트라센, N,N-디메틸-p-아미노에틸스티렌, N,N-디에틸-p-아미노에틸스티렌 및 비닐피리딘 등을 들 수 있고, 공액 디엔 단량체로서는 예를 들면, 1,3-부타디엔, 1,2-부타디엔, 이소프렌, 2,3-디메틸-부타디엔, 1,3-펜타디엔, 2-메틸-1,3-부타디엔, 2-메틸-1,3-펜타디엔, 1,3-헥사디엔, 1,3-시클로헥사디엔, 4,5-디에틸-1,3-옥타디엔, 3-부틸-1,3-옥타디엔, 미르센 및 클로로프렌 등의 디올레핀을 들 수 있다.

[0067] 아크릴은 아크릴계 모노머의 공중합체, 아크릴계 모노머와 그것 이외의 공중합 가능한 모노머의 공중합체여도 된다. 아크릴계 모노머로서는, 예를 들면, (메타)아크릴산, (메타)아크릴산 메틸, (메타)아크릴산 에틸, (메타)아크릴산 프로필, 아크릴산 이소프로필, (메타)아크릴산 n-부틸, 아크릴산 이소부틸, (메타)아크릴산 t-부틸, (메타)아크릴산 n-아밀, (메타)아크릴산 이소아밀, (메타)아크릴산 n-헥실, (메타)아크릴산 2-에틸헥실, (메타)아크릴산 노말옥틸, (메타)아크릴산 데실, (메타)아크릴산 옥타데실, (메타)아크릴산 라우릴, (메타)아크릴산 스테아릴 등의 (메타)아크릴산 알킬에스테르류, (메타)아크릴산 시클로헥실, (메타)아크릴산 벤질, (메타)아크릴산 페닐 등의 (메타)아크릴산 환상 에스테르류, (메타)아크릴산 알릴, (메타)아크릴산 1-메틸알릴, (메타)아크릴산 2-메틸알릴 등의 (메타)아크릴산 비닐 등의 불포화기 함유 (메타)아크릴산 에스테르류, (메타)아크릴산 글리시딜, (메타)아크릴산(3,4-에폭시시클로헥실)메틸 등의 복소환 함유 (메타)아크릴산 에스테르류, (메타)아크릴산 N-메틸아미노에틸, (메타)아크릴산 N-트리부틸아미노에틸, (메타)아크릴산 N,N-디메틸아미노에틸 등의 아미노기 함유 (메타)아크릴산 에스테르류, 3-메타크릴옥시프로필트리메톡시실란 등의 알콕시실릴기 함유 (메타)아크릴산 에스테르류, (메타)아크릴산 메톡시에틸, (메타)아크릴산의 에틸렌 옥사이드 부가물 등의 (메타)아크릴산 유도체류, (메타)아크릴산 퍼플루오로에틸, (메타)아크릴산 퍼플루오로부틸 등의 (메타)아크릴산 퍼플루오로알킬에스테르류, 트리(메타)아크릴산 트리메틸올프로판 등의 다관능 (메타)아크릴산 에스테르

류 등의 모노머에 유래하는 공중합체를 들 수 있다. 또한, 아크릴계 이외의 공중합 가능한 모노머로서는 예를 들면, 라디칼 중합성 불포화기에 적어도 1개의 카르복실기를 갖는 모노머로서, 말레산, 무수 말레산, 이타콘산, 무수 이타콘산 등을 들 수 있다. 또한, 라디칼 중합성 불포화기 외에 적어도 1개의 수산기를 갖는 모노머로서, 2-히드록시에틸(메타)아크릴레이트, 2-히드록시프로필(메타)아크릴레이트, 2-히드록시부틸(메타)아크릴레이트, 디에틸렌글리콜 모노(메타)아크릴레이트 등을 들 수 있다. 또한, 아크릴계 모노머와 공중합 가능한 비닐 모노머 등으로서, 예를 들면, 스티렌, α -스티렌 등의 방향족 비닐계 모노머; 비닐트리메톡시실란 등의 트리알킬옥시실릴기 함유 비닐 모노머류; 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴 등의 니트릴기 함유 비닐계 모노머류, 아크릴아미드, 메타크릴아미드기 함유 비닐계 모노머류, 초산비닐, 버사트산비닐 등의 비닐에스테르류 등을 들 수 있다.

[0068] 상기에 예로 든 종류의 플라스틱을 원료로 하여, 무연신, 일축연신, 이축연신 중 어느 하나로 제막한 필름, 또는 용매 등에 분산시킨 코팅제로서 임의로 사용할 수 있다. 필름으로서 제막하는 경우, 실링성을 발현시키기 위해서는 무연신 또는 일축연신이면 바람직하고, 무연신이면 더욱 바람직하다. 이 경우, 후술하는 접착층을 매개로 인자층과 실링층을 적층시켜도 되고, 인자층을 제막할 때의 압출공정에서 실링층을 적층시켜도 된다.

[0069] 본 발명의 적층 표시체를 구성하는 실링층의 두께는 2 μm 이상 190 μm 이하면 바람직하다. 실링층의 두께가 2 μm 를 밑돌면, 적층 표시체의 히트 실링 강도가 저하되어 버리기 때문에 바람직하지 않다. 실링층의 두께가 190 μm 를 웃도는, 적층 표시체의 히트 실링성은 향상되지만, 상대적으로 인자층의 두께가 저하되어 버리고, 인자의 시인성이 저하되어 버리기 때문에 바람직하지 않다. 실링층의 두께는 3 μm 이상 180 μm 이하면 보다 바람직하고, 4 μm 이상 170 μm 이하면 더욱 바람직하다.

[0070] 1.3.2. 기재층

[0071] 본 발명의 적층 표시체에 포함할 수 있는 기재층을 구성하는 플라스틱의 종류로서는, 예를 들면 폴리에스테르, 폴레올레핀, 폴리아미드 등을 들 수 있다.

[0072] 폴리에스테르의 예로서는, 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET), 폴리부틸렌테레프탈레이트(PBT), 폴리에틸렌나프탈레이트(PEN), 폴리트리메틸렌테레프탈레이트(PTT), 폴리부틸렌나프탈레이트(PBN), 폴리젓산(PLA), 폴리에틸렌푸라노에이트(PEF), 폴리부틸렌숙시네이트(PBS) 등을 들 수 있다. 또한, 상기에 예로 든 폴리에스테르에 더하여, 이들 산 또는 디올 부위의 모노머를 변경한 변성 폴리에스테르를 사용해도 된다. 산 부분의 모노머로서는, 예를 들면 이소프탈산, 1,4-시클로헥산디카르복실산, 2,6-나프탈렌디카르복실산, 오르토프탈산 등의 방향족 디카르복실산, 아디프산, 아젤라산, 세바스산, 테칸디카르복실산 등의 지방족 디카르복실산, 및 지환식 디카르복실산을 들 수 있다. 또한, 디올 부위의 모노머로서는, 예를 들면 네오헥틸글리콜, 1,4-시클로헥산디메탄올, 디에틸렌글리콜, 2,2-디에틸 1,3-프로판디올, 2-n-부틸-2-에틸-1,3-프로판디올, 2,2-이소프로필-1,3-프로판디올, 2,2-디-n-부틸-1,3-프로판디올, 헥산디올, 1,4-부탄디올 등의 장쇄 디올, 헥산디올 등의 지방족 디올, 비스페놀 A 등의 방향족계 디올 등을 들 수 있다. 또한, 폴리에스테르를 구성하는 성분으로서, ϵ -카프로락톤이나 테트라메틸렌글리콜 등을 포함하는 폴리에스테르 엘라스토머를 포함하고 있어도 된다. 상기에 예로 든 폴리에스테르 원료는, 카르복실산 모노머와 디올 모노머가 1종 대 1종으로 중합되어 있는 호모폴리에스테르를, 복수 종 혼합(드라이 블렌드)하여 사용해도 되고, 2종 이상의 카르복실산 모노머 또는 2종 이상의 디올 모노머를 공중합하여 사용해도 된다. 또한, 호모폴리에스테르와 공중합 폴리에스테르를 혼합해서 사용해도 된다.

[0073] 폴리오레핀의 예로서는, 폴리프로필렌(PP)이나 폴리에틸렌(PE) 등을 들 수 있다. 폴리프로필렌을 사용하는 경우, 입체 규칙성은 특별히 한정되지 않고, 아이소택틱, 신디오택틱, 어택틱 중 어느 것이어도 되고, 각각이 임의의 비율로 포함되어 있어도 된다. 또한, 폴리에틸렌을 사용하는 경우, 그 밀도(분기도)는 특별히 한정되지 않고, 고밀도(HDPE), 직쇄상 저밀도(LLDPE), 저밀도(LDPE) 중 어느 것이어도 된다. 또한, 상기 호모폴리머 이외 예도, 이종의 모노머를 2종류 이상 공중합한 원료를 사용해도 되고, 공중합에 사용되는 모노머로서는, 예를 들면 에틸렌이나 α -올레핀 등을 들 수 있고, α -올레핀으로서, 프로필렌, 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 1-헵텐, 1-옥텐, 1-노넨, 1-데센, 4-메틸-1-펜텐, 4-메틸-1-헥센 등을 들 수 있다. 공중합의 형태는 랜덤 공중합, 블록 공중합 중 어느 것이어도 상관없다. 또한, 상기에 예로 든 원료 이외에도, 폴리오레핀 엘라스토머나 아이오노머를 사용해도 된다.

[0074] 원료로서의 폴리오레핀의 용융흐름속도(MFR)는 특별히 한정되지 않고 임의의 것을 사용할 수 있는데, 1~10 g/10분이면 바람직하다. MFR이 1 g/10분 미만이면 원료의 용융점도가 지나치게 높아지기 때문에, 제막 중의 압출공정에 있어서의 수지 압력이 지나치게 높아져 버려, 필터 변형 등을 일으키기 쉬워져 바람직하지 않다. 한편, MFR이 10 g/10분을 초과하면 분자량이 극단적으로 저하되어 버리기 때문에, 제막 중에 파단이 일어나기 쉬워지

거나, 내블로킹성이 저하되거나 할 우려가 있다. MFR은 2 g / 10분 이상 8 g / 10분이면 보다 바람직하고, 3 g / 10분 이상 7 g / 10분이면 더욱 바람직하다.

[0075] 폴리아미드의 예로서는, 폴리카프라미드(나일론 6), 폴리헥사메틸렌아디파미드(나일론 66), 카프로락탐 / 라우릴락탐 공중합체(나일론 6 / 12), 카프로락탐 / 헥사메틸렌디아모늄아디페이트 공중합체(나일론 6 / 66), 에틸렌아모늄아디페이트 / 헥사메틸렌디아모늄아디페이트 / 헥사메틸렌디아모늄세바케이트 공중합체(나일론 6 / 66 / 610), 메타크실릴렌디아민과 아디프산의 중합물(MXD-6), 헥사메틸렌이소프탈아미드 / 테레프탈아미드 공중합체(비정질 나일론)로부터 선택되는 수지의 1종, 또는 이들의 2종 이상을 혼합한 혼합원료 등을 들 수 있다. 또한, 상기에 예로 든 플라스틱으로 이루어지는 필름의 표면에 접착 개질층을 설치하는 것도 가능하다. 접착 개질층의 재료로서는 예를 들면, 아크릴, 수용성 또는 수분산성의 폴리에스테르, 아크릴이 그래프트 공중합된 소수성 폴리에스테르 등을 들 수 있다.

[0076] 원료로서의 폴리아미드의 상대점도(RV)의 하한은 바람직하게는 2.2이고, 보다 바람직하게는 2.3이다. 상기 미만이면 결정화속도가 지나치게 빨라 이축연신이 곤란해지는 경우가 있다. 한편, 폴리아미드의 RV의 상한은 바람직하게는 4이고, 보다 바람직하게는 3.9이다. 상기를 초과하면 압출기로의 부하 등이 지나치게 높아져, 생산성이 저하될 우려가 있다. 또한, 본 발명에 있어서의 상대점도란, 폴리머 0.5 g을 97.5% 황산 50 ml에 용해한 용액을 사용하여 25℃에서 측정된 경우의 값을 말한다.

[0077] 상기에 예로 든 종류의 플라스틱을 원료로 하여, 무연신, 일축연신, 이축연신 중 어느 하나로 제막한 필름, 또는 용매 등에 분산시킨 코팅제로서 임의로 사용할 수 있다. 필름으로서 제막하는 경우, 기계 강도를 발현시키기 위해서는 일축연신 또는 이축연신이면 바람직하고, 이축연신이면 더욱 바람직하다. 이 경우, 후술하는 접착층을 매개로 인자층과 기재층을 적층시켜도 되고, 인자층을 제막할 때의 압출공정에서 기재층을 적층시켜도 된다.

[0078] 기재층에는 미끄럼성을 양호하게 하기 위해 윤활제를 함유시키면 바람직하고, 함유 농도는 100 ppm 이상 2000 ppm 이하이면 바람직하다. 윤활제의 농도가 100 ppm을 밑돌면 미끄럼성이 악화되기 때문에, 적층 표시체의 제작(접합) 시에 위치 어긋남 등이 발생할 뿐 아니라, 적층 표시체로 하였을 때도 헨들링성이 저하되기 때문에 바람직하지 않다. 한편, 윤활제 농도가 2000 ppm을 초과하면, 기재층의 투명성이 저하되기 때문에 바람직하지 않다. 윤활제 농도는 200 ppm 이상 1900 ppm 이하이면 보다 바람직하고, 300 ppm 이상 1800 ppm 이하이면 더욱 바람직하다.

[0079] 또한, 기재층에는 표면의 인쇄성과 미끄럼성을 양호하게 하기 위해 코로나 처리, 코팅 처리나 화염 처리 등을 실시한 층을 설치하는 것도 가능하고, 본 발명의 요건을 벗어나지 않는 범위에서 임의로 설치할 수 있다.

[0080] 1.4. 접착층

[0081] 본 발명의 적층 표시체에 포함할 수 있는 접착층으로서, 드라이 라미네이트용 접착제나 압출 라미네이트에 의한 수지층을 사용할 수 있다. 접착제는 1액형(건조 타입), 2액형(경화반응 타입) 어느 것이어도 상관없다. 드라이 라미네이트의 경우는 시판의 폴리우레탄계나 폴리에스테르계의 드라이 라미네이션용 접착제를 사용할 수 있다. 대표예로서는, DIC사 제조 디드라이(등록상표) LX-703VL, DIC사 제조 KR-90, 미쯔이 화학사 제조 다케네이트(등록상표) A-4, 미쯔이 화학사 제조 다케라(등록상표) A-905 등이다. 압출 라미네이트의 경우는, 층간, 또는 층과 그 밖의 층 사이에 폴리에틸렌 등의 폴리올레핀계 수지를 용융시켜서 접착시키는데, 층 등의 표면의 접착성을 높이기 위해 앵커 코트층을 적층해 두는 것도 바람직하다.

[0082] 접착층을 매개로 필름끼리를 적층시키는 경우, 접착제를 어느 한쪽의 필름에 도포한 후, 접착제가 건조 또는 반응하여 접착제가 경화됨으로써 적층이 완료한다. 본 발명의 적층 표시체에 있어서, 접착제 건조 후의 접착층의 두께는 1 μm 이상 6 μm 이하이면 바람직하고, 2 μm 이상 5 μm 이하이면 보다 바람직하다.

[0083] 1.5. 그 밖의 층

[0084] 본 발명의 적층 포장체는 상기 이외의 층을 가지고 있어도 된다. 상기 「1.1. 층 구성, 두께」에서 기재한 구성을 예로 들어, 아래에서는 가스 배리어층(투명, 불투명), 인쇄층에 대해서 설명한다.

[0085] 1.5.1. 가스 배리어층

[0086] 본 발명의 적층 표시체로 임의로 적층할 수 있는 가스 배리어층은, 금속 또는 금속 산화물을 주된 구성성분으로 하는 무기 박막으로 구성되는 것이 바람직하다. 또한, 상기 무기 박막으로 이루어지는 가스 배리어에 더하여, 무기 박막층 아래(플라스틱 필름과 무기 박막 사이)에 설치하는 앵커 코트층, 무기 박막층 위에 설치하는 오버 코트층을 가지고 있어도 된다. 이들 층을 설치함으로써, 가스 배리어층과의 밀착성의 향상, 가스 배리어성의 향

상 등을 기대할 수 있다.

- [0087] 가스 배리어층의 원료종은 특별히 한정되지 않고, 종래부터 공지된 재료를 사용할 수 있고, 목적하는 가스 배리어성 등을 만족시키기 위해 목적에 따라 적절히 선택할 수 있다. 가스 배리어층의 원료종으로서는, 예를 들면, 규소, 알루미늄, 주석, 아연, 철, 망간 등의 금속, 이들 금속의 1종 이상을 포함하는 무기 화합물이 있고, 해당하는 무기 화합물로서는, 산화물, 질화물, 탄화물, 불화물 등을 들 수 있다. 이들 무기물 또는 무기 화합물은 단체로 사용해도 되고, 복수로 사용해도 된다.
- [0088] 가스 배리어층이 투명한 경우, 산화규소(SiO_x), 산화알루미늄(AlO_x)을 단체(일원체) 또는 병용(이원체)으로 사용할 수 있다. 무기 화합물의 성분이 산화규소와 산화알루미늄의 이원체로 이루어지는 경우, 산화알루미늄의 함유량은 20 질량% 이상 80 질량% 이하면 바람직하고, 25 질량% 이상 70 질량% 이하면 보다 바람직하다. 산화알루미늄의 함유량이 20 질량% 이하인 경우, 가스 배리어층의 밀도가 내려가, 가스 배리어성이 저하될 우려가 있기 때문에 바람직하지 않다. 또한, 산화알루미늄의 함유량이 80 질량% 이상이면, 가스 배리어층의 유연성이 저하되어 크랙이 발생하기 쉬워져, 결과적으로 가스 배리어성이 저하될 우려가 생기기 때문에 바람직하지 않다.
- [0089] 가스 배리어층에 사용하는 금속 산화물의 산소 / 금속의 원소비는, 1.3 이상 1.8 미만이면 가스 배리어성의 편차가 적어, 항상 우수한 가스 배리어성이 얻어지기 때문에 바람직하다. 산소 / 금속의 원소비는 산소 및 금속의 각 원소의 양을 X선 광전자 분광 분석법(XPS)으로 측정하여, 산소 / 금속의 원소비를 산출함으로써 구할 수 있다.
- [0090] 본 발명의 적층 표시체에 바람직하게 사용할 수 있는 가스 배리어층의 두께는, 금속 또는 금속 산화물을 증착시켜서 가스 배리어층으로서 사용하는 경우, 2 nm 이상 100 nm 이하면 바람직하다. 이 층의 두께가 2 nm를 밑돌면, 가스 배리어성이 저하되기 쉬워지기 때문에 바람직하지 않다. 한편, 이 층의 두께가 100 nm를 웃돌아도, 그에 상당하는 가스 배리어성의 향상효과는 없어, 제조 비용이 높아지기 때문에 바람직하지 않다. 무기 박막층의 두께는 5 nm 이상 97 nm 이하면 보다 바람직하고, 8 nm 이상 94 nm 이하면 더욱 바람직하다.
- [0091] 가스 배리어층을 금속박으로 하는 경우는, 금속박의 두께가 3 μm 이상 100 μm 이하면 바람직하다. 이 층의 두께가 3 μm를 밑돌면, 가스 배리어성이 저하되기 쉬워지기 때문에 바람직하지 않다. 한편, 이 층의 두께가 100 nm를 웃돌아도, 그에 상당하는 가스 배리어성의 향상효과는 없어, 제조 비용이 높아지기 때문에 바람직하지 않다. 무기 박막층(금속박)의 두께는 5 μm 이상 97 μm 이하면 보다 바람직하고, 8 μm 이상 94 μm 이하면 더욱 바람직하다.
- [0092] 가스 배리어층이 불투명한 경우, 알루미늄박의 접착, 또는 알루미늄의 증착에 의해 가스 배리어층을 형성할 수 있다. 알루미늄박의 두께는 1 μm 이상 100 μm 이하면 바람직하다.
- [0093] 이와 같이 하여 설치한 가스 배리어성 적층 표시체는 온도 40℃, 상대습도 90%RH 환경하에서의 수증기 투과도가 0.05 [g / (m² · d)] 이상 4 [g / (m² · d)] 이하면 바람직하다. 수증기 투과도가 4 [g / (m² · d)] 를 초과하면, 내용물을 포함하는 포장체로서 사용한 경우에, 내용물의 유통기한이 짧아져 버리기 때문에 바람직하지 않다. 한편, 수증기 투과도가 0.05 [g / (m² · d)] 보다 작은 경우는 가스 배리어성이 높아져, 내용물의 유통기한은 길어지기 때문에 바람직하나, 현재의 기술수준으로는 0.05 [g / (m² · d)] 가 하한이다. 수증기 투과도의 하한이 0.05 [g / (m² · d)] 여도 실용상은 충분하다고 할 수 있다. 수증기 투과도의 상한은 3.8 [g / (m² · d)] 이면 바람직하고, 3.6 [g / (m² · d)] 이면 보다 바람직하다.
- [0094] 또한, 가스 배리어성 적층 표시체는 온도 23℃, 상대습도 65%RH 환경하에서의 산소 투과도가 0.05 [cc / (m² · d · atm)] 이상 4 [cc / (m² · d · atm)] 이하면 바람직하다. 산소 투과도가 4 [cc / (m² · d · atm)] 를 초과하면, 내용물의 유통기한이 짧아져 버리기 때문에 바람직하지 않다. 한편, 산소 투과도가 0.05 [cc / (m² · d · atm)] 보다 작은 경우는 가스 배리어성이 높아져, 내용물의 유통기한은 길어지기 때문에 바람직하나, 현재 기술수준으로는 산소 투과도가 0.05 [cc / (m² · d · atm)] 가 하한이다. 산소 투과도의 하한이 0.05 [cc / (m² · d · atm)] 여도 실용상은 충분하다고 할 수 있다. 산소 투과도의 상한은 3.8 [cc / (m² · d · atm)] 이면 바람직하고, 3.6 [cc / (m² · d · atm)] 이면 보다 바람직하다.
- [0095] 또한, 본 발명의 적층 표시체를 사용한 가스 배리어성 적층 표시체(이 항목에서는, 이들을 통틀어 「적층 표시체」라 부른다)는, 상기 가스 배리어층을 적층한 후에, 내칼과성이나 추가적인 가스 배리어성의 향상 등을 목적으로 오버 코트층을 설치하는 것도 가능하다.
- [0096] 오버 코트층의 종류는 특별히 한정되지 않으나, 우레탄계 수지와 실란 커플링제로 이루어지는 조성물, 유기 규소 및 그의 가수분해물로 이루어지는 화합물, 히드록실기 또는 카르복실기를 갖는 수용성 고분자 등, 종래부터 공지된 재료를 사용할 수 있고, 목적하는 가스 배리어성 등을 만족시키기 위해 목적에 따라 적절히 선택할 수

있다.

[0097] 또한, 오버 코트층은 본 발명의 목적을 손상시키지 않는 범위에서, 대전방지성, 자외선흡수성, 착색, 열안정성, 미끄럼성 등을 부여할 목적으로, 각종 첨가제가 1종류 이상 첨가되어 있어도 되고, 각종 첨가제의 종류나 첨가량은 소망하는 목적에 따라 적절히 선택할 수 있다.

[0098] 1.5.2. 인쇄층

[0099] 레이저 조사에 의한 인자 이외에, 의장성을 향상시킬 목적으로 문자나 무늬를 마련해도 된다. 이들 문자나 무늬를 구성하는 재료로서는, 그라비아 인쇄용 잉크나 플렉소 인쇄용 잉크 등, 공지의 것을 사용할 수 있다. 인쇄층수는 1층이어도 되고, 복수 층이어도 된다. 인쇄를 복수 색으로 하여 의장성을 향상시키기 위해서는, 복수 층으로 이루어지는 인쇄층이 있으면 바람직하다. 인쇄층은 최표층, 중간층 중 어느 것에 위치해도 상관없다.

[0100] 2. 적층 표시체의 특성

[0101] 2.1. 히트 실링 강도

[0102] 본 발명의 적층 표시체는 실링층끼리를 온도 140℃, 실링 바 압력 0.2 MPa, 실링 시간 2초로 히트 실링하였을 때의 히트 실링 강도가 2 N/15 mm 이상 70 N/15 mm 이하면 바람직하다. 히트 실링 강도가 2 N/15 mm 미만이면, 실링 부분이 용이하게 박리되기 때문에 바람직하지 않다. 히트 실링 강도는 3 N/15 mm 이상이면 보다 바람직하고, 4 N/15 mm 이상이면 더욱 바람직하다. 히트 실링 강도가 클수록 포장체로 하였을 때의 봉합성이 증가하여 바람직하나, 현재 상태에서 얻어지는 상한은 70 N/15 mm 정도이다. 히트 실링 강도의 상한은 69 N/15 mm여도 실용상은 충분히 바람직한 것이라 할 수 있다.

[0103] 2.2. 열수축률

[0104] 본 발명의 적층 표시체는, 98℃의 온탕 중에서 3분간에 걸쳐 처리한 경우에 있어서의 폭방향, 길이방향의 온탕 열수축률이 모두 -5% 이상 5% 이하면 바람직하다. 온탕 열수축률이 5%를 초과하면, 레이저를 조사한 경우에 변형이 커져 원래의 형상을 유지할 수 없게 될 뿐 아니라, 무기물로 이루어지는 층에 크랙이 생겨 가스 배리어성이 저하되어 버리기 때문에 바람직하지 않다. 온탕 열수축률은 4% 이하면 보다 바람직하고, 3% 이하면 더욱 바람직하다. 한편, 온탕 열수축률이 -5%를 밑도는 경우, 적층 표시체가 신장되는 것을 의미하고 있어, 수축률이 높은 경우와 동일하게 봉지가 원래의 형상을 유지하기 어려워지기 때문에 바람직하지 않다. 적층 표시체의 온탕 열수축률은 -4% 이상 4% 이하면 보다 바람직하고, -3% 이상 3% 이하면 더욱 바람직하다.

[0105] 2.3. 인장 파단 강도

[0106] 본 발명의 적층 표시체는 평면 내 360도 중 어느 하나 적어도 일방향에 있어서 인장 파단 강도가 40 MPa 이상 400 MPa이면 바람직하다. 인장 파단 강도가 40 MPa를 밑돌면, 적층 표시체가 장력에 의해 용이하게 파단되기 때문에 바람직하지 않다. 인장 파단 강도의 하한은 50 MPa이면 보다 바람직하고, 60 MPa이면 더욱 바람직하다. 한편, 인장 파단 강도가 400 MPa를 초과하면 기계 강도로서는 바람직한 것이지만, 본 발명의 기술수준에서는 400 MPa 이상한이다. 인장 파단 강도는 390 MPa이어도 실용상은 충분하다.

[0107] 3. 적층 표시체의 제조조건

[0108] 3.1. 제조조건

[0109] 본 발명의 적층 표시체에 필수가 되는 인자층, 또한 바람직한 실링층, 기재층은, 아래에 기재되는 제조조건에 의해 제조할 수 있다. 아래에서는, 인자층을 예로 들어 설명한다. 또한 여기서는, 레이저 인자된 것을 「적층 표시체」, 레이저 인자되기 전의 것을 「적층체」라 칭한다.

[0110] 3.1.1. 원료 혼합, 공급

[0111] 본 발명의 적층체에 포함되는 인자층을 제조하는 데 있어서, 상기 「1.2.1. 레이저 인자 안료의 종류, 첨가량, 첨가방법」에서 기재한 레이저 인자 안료를 첨가할 필요가 있다.

[0112] 레이저 인자 안료는 금속이기 때문에, 통상은 필름을 구성하는 수지보다도 비중이 크다. 압출기에 비중이 상이한 2종 이상의 원료를 혼합하여 투입하면, 원료의 공급에 편차(편석)가 발생하기 쉬워진다. 이 편차를 방지하기 위해, 압출기 바로 위의 배관이나 호퍼에 교반기를 설치하거나, 또는 베이스 수지가 충전된 압출기 바로 위 호퍼의 내부에 배관(이너 파이프)을 삽입하여 레이저 인자 안료를 공급하는, 원료의 입체압을 커트하는 진가사를 각 원료 호퍼에 설치하는 등의 대책을 강구하여 용융 압출하는 것이 바람직하다.

- [0113] 3.1.2. 용융 압출, 적층
- [0114] 인자층은, 상기 「3.1.1. 원료 혼합, 공급」에서 공급된 원료를 압출기로부터 용융 압출하여 미연신의 필름을 형성하고, 그것을 아래에 나타내는 소정의 공정을 거쳐 얻을 수 있다. 또한, 압출공정에서 인자층과 함께 실링층이나 기계층을 적층해도 되고, 각 층은 임의의 타이밍에 적층시킬 수 있다. 용융 압출 시에 적층시키는 공압출법을 채용하는 것이 바람직하다. 이것은 각 층의 원료가 되는 수지를 각각 별도의 압출기에 의해 용융 압출하고, 수지 유로의 도중에 피드블록 등을 사용하여 접합시키는 방법이다. 또한, 인자층을 압출하여 종연신에서 권취까지의 공정에 있어서, 실링층이 되는 수지를 슬롯 다이로부터 용융 압출하여 적층시키는 압출 라미네이트를 채용해도 된다.
- [0115] 원료 수지의 용융 압출의 방법으로서의 공지의 방법을 사용할 수 있고, 배럴과 스크루가 구비된 압출기를 사용하는 방법이 바람직하다. 용융 시에 수분의 영향으로 분해되는 원료(폴리에스테르, 폴리아미드 등)의 경우는 사전에, 호퍼 드라이어, 패들 드라이어 등의 건조기, 또는 진공 건조기를 사용하여 수분율이 100 ppm 이하, 보다 바람직하게는 90 ppm 이하, 더욱 바람직하게는 80 ppm 이하가 될 때까지 건조하는 것이 바람직하다. 이와 같이 원료를 건조시킨 후, 압출기에 의해 용융된 수지를 급랭함으로써 미연신 필름을 얻을 수 있다. 압출은 T 다이법, 튜블러법 등, 기존의 임의의 방법을 채용할 수 있다.
- [0116] 그 후, 압출로 용융된 필름을 급랭함으로써, 미연신의 필름을 얻을 수 있다. 또한, 용융 수지를 급랭하는 방법으로서, 용융 수지를 구름으로부터 회전 드럼 상으로 캐스팅하여 급랭 고화함으로써, 실질적으로 미배향의 수지 시트를 얻는 방법을 바람직하게 채용할 수 있다.
- [0117] 인자층이 되는 필름은 무연신, 일축연신(세로(길이)방향, 가로(폭)방향 중 적어도 어느 일방향으로의 연신), 이축연신 중 어느 방식으로 제막되어도 된다. 단, 기계 강도를 고려하면, 일축연신이면 바람직하고, 이축연신이면 보다 바람직하다. 기계층에 대해서도 동일하게, 일축연신이면 바람직하고, 이축연신이면 보다 바람직하다. 단, 실링층에 대해서는 실링 강도를 발현시키기 위해 무연신이면 바람직하다.
- [0118] 아래에서는 처음에 종연신, 다음으로 횡연신을 실시하는 종연신-횡연신에 의한 축차 이축연신법에 주안을 두고 설명하지만, 순서를 반대로 하는 횡연신-종연신이어도, 주 배향방향이 바뀔 뿐이기 때문에 상관없다. 또한, 세로방향과 가로방향을 동시에 연신하는, 동시 이축연신법이어도 상관없다.
- [0119] 3.1.3. 제1 (종)연신
- [0120] 제1 방향(세로 또는 길이방향)의 연신은, 필름을 복수의 롤군을 연속적으로 배치한 종연신기로 도입하면 된다. 종연신에 있어서는, 예열 롤로 필름을 예비 가열하는 것이 바람직하다. 예비 가열의 온도로서는, 필름을 구성하는 플라스틱의 Tg를 기준으로 하여, 유리 전이 온도 Tg~융점 Tm+50℃ 사이에서 설정한다. 예비 가열 온도가 Tg보다도 낮으면, 세로방향으로 연신할 때 연신하기 어려워져, 파단이 발생하기 쉬워지기 때문에 바람직하지 않다. 또한, 가열온도가 Tm+50℃보다 높으면, 롤에 필름이 점착되기 쉬워져, 필름이 휘감기기 쉬워지기 때문에 바람직하지 않다.
- [0121] 필름이 Tg~Tm+50℃가 되면 종연신을 행한다. 종연신배율은 1배 이상 5배 이하로 하면 된다. 1배는 종연신을 하고 있지 않다고 하는 것이기 때문에, 가로 일축연신 필름을 얻는 데는 세로의 연신배율을 1배로, 이축연신 필름을 얻는 데는 1.1배 이상의 종연신이 된다. 종연신배율을 1.1배 이상으로 함으로써, 인자층 중에 공동이 발현하기 때문에 바람직하다. 종연신배율의 상한은 몇배여도 상관없으나, 지나치게 높은 종연신배율이면 다음의 횡연신에서 파단이 발생하기 쉬워지기 때문에 10배 이하인 것이 바람직하다. 종연신배율은 1.2배 이상 9.8배 이하면 보다 바람직하고, 1.4배 이상 9.6배 이하면 더욱 바람직하다.
- [0122] 3.1.4. 제2 (횡)연신
- [0123] 제1 (종)연신 후, 텐터 내에서 필름의 폭방향(길이방향과 직교하는 방향)의 양쪽 끝을 클립에 의해 파지한 상태로, Tg~Tm+50℃에서 2~13배 정도의 연신배율로 횡연신을 행하는 것이 바람직하다. 가로방향의 연신을 행하기 전에는, 예비 가열을 행하여 두는 것이 바람직하고, 예비 가열은 표시재료 또는 포장체 표면온도가 Tg~Tm+50℃가 될 때까지 행하면 된다.
- [0124] 횡연신배율은 2.2배 이상 12.8배 이하면 보다 바람직하고, 2.4배 이상 12.6배 이하면 보다 바람직하다. 또한, 종연신과 횡연신에서는, 연신속도가 상이하기(종연신 쪽이 연신속도는 빠르기) 때문에, 바람직한 연신배율의 범위는 상이하다. 종연신과 횡연신의 배율을 곱한 면적배율은 2.2배 이상 64배면 바람직하다.
- [0125] 횡연신 후에는, 필름을 적극적인 가열조작을 실행하지 않는 중간 구역을 통과시키는 것이 바람직하다. 텐터의

횡연신 구역에 대해, 그 다음의 최종 열처리 구역에서는 온도가 높기 때문에, 중간 구역을 설치하지 않으면 최종 열처리 구역의 열(열풍 그 자체나 복사열)이 횡연신공정으로 흘러들어가 버린다. 이 경우, 횡연신 구역의 온도가 안정하지 않기 때문에, 물성에 편차가 생기게 된다. 이에, 횡연신 후의 필름은 중간 구역을 통과시켜서 소정 시간을 경과시킨 후, 최종 열처리를 실시하는 것이 바람직하다. 이 중간 구역에 있어서는, 필름을 통과시키지 않은 상태로 직사각형상의 종이조각을 늘어뜨렸을 때, 그 종이조각이 거의 완전하게 연직방향으로 아래로 드리워지도록, 필름의 주행에 수반되는 수반류, 횡연신 구역이나 최종 열처리 구역으로부터의 열풍을 차단하는 것이 중요하다. 중간 구역의 통과시간은 1초~5초 정도면 충분하다. 1초보다 짧으면, 중간 구역의 길이가 불충분해져, 열의 차단효과가 부족하다. 한편, 중간 구역은 긴 쪽이 바람직하나, 너무 길면 설비가 커져 버리기 때문에, 5초 정도면 충분하다.

[0126] 3.1.5. 열처리

[0127] 중간 구역의 통과 후에는 열처리 구역에서, 100~280℃에서 열처리하면 바람직하다. 열처리에서는 필름의 결정화가 촉진되기 때문에, 연신공정에서 발생한 열수축률을 저감시킬 수 있을 뿐 아니라, 인장 파단 강도가 증가하기 쉬워진다. 열처리온도가 100℃ 미만이면, 필름의 열수축률이 증가하기 쉬워지기 때문에 바람직하지 않다. 한편, 열처리온도가 280℃를 초과하면, 필름이 용해되기 쉬워지고, 인장 파단 강도가 저하되기 쉬워지기 때문에 바람직하지 않다. 열처리온도는 110℃~270℃면 보다 바람직하고, 120℃~260℃면 더욱 바람직하다.

[0128] 열처리 구역의 통과시간은 2초 이상 20초 이하면 바람직하다. 통과시간이 2초 이하면, 필름의 표면온도가 설정온도에 도달하지 않은 채로 열처리 구역을 통과해 버리기 때문에, 열처리의 의미를 이루지 못하게 된다. 통과시간은 길면 길수록 열처리의 효과가 올라가기 때문에, 5초 이상이면 보다 바람직하다. 단, 통과시간을 길게 하고자 하면, 설비가 거대화되어 버리기 때문에, 실용상은 20초 이하면 충분하다.

[0129] 열처리 시, 텐터의 클립 간 거리를 임의의 배율로 단축하는 것(폭방향으로의 릴랙스)에 의해 폭방향의 열수축률을 저감시킬 수 있다. 이 때문에, 최종 열처리에서는, 0% 이상 10% 이하의 범위에서 폭방향으로의 릴랙스를 행하면 바람직하다(릴랙스율 0%는 릴랙스를 행하지 않는 것을 가리킨다). 폭방향으로의 릴랙스율이 높을수록 폭방향의 수축률은 내려가지만, 릴랙스율(횡연신 직후 필름의 폭방향으로의 수축률)의 상한은 사용하는 원료나 폭방향으로의 연신조건, 열처리온도에 의해 결정되기 때문에, 이를 초과하여 릴랙스를 실시하는 것은 불가능하다. 본 발명의 표시재료를 구성하는 레이저 인자층에 있어서는, 폭방향으로의 릴랙스율은 10%가 상한이다. 또한, 열처리 시에, 길이방향에 있어서의 클립 간 거리를 임의의 배율로 단축하는 것(길이방향으로의 릴랙스)도 가능하다.

[0130] 3.1.6. 냉각

[0131] 열처리 구역 통과 후에는, 냉각 구역에서 10℃ 이상 50℃ 이하의 냉각풍을 사용하여, 통과시간 2초 이상 20초 이하에서 필름을 냉각하는 것이 바람직하다.

[0132] 나머지는 필름 양단부를 재단 제거하면서 권취하면, 필름 롤이 얻어진다.

[0133] 3.2. 공압출 이외의 적층방법

[0134] 본 발명의 적층체를 제조할 때, 인자층과 레이저 비흡수층이나 그 밖의 층(필요에 따라, 어느 하나의 층에 적층된 가스 배리어층, 앵커 코트층, 오버 코트층을 포함한다)을 상기 「3.1. 필름의 제조조건」에서 기재한 방법으로 각각 제막한 후에 적층시키는 경우, 적층방법은 특별히 한정되지 않고, 종래 공지의 드라이 라미네이트나 압출 라미네이트에 의해 인접하는 필름끼리를 접착할 수 있다. 본 발명의 적층체에 있어서, 인자층과 레이저 비흡수층이나 그 밖의 층을, 접착층을 매개로 적층하는 데는, 먼저, 접착층을 구성하는 접착제를 어느 한쪽 필름에 도포한다. 그 후, 다른 한쪽의 필름을, 접착제를 도포한 면에 첩합하고, 접착제를 건조시켜서 용제를 휘발시킨다. 건조조건은 접착제에 따라 상이하나, 예를 들면 40℃ 환경하에서 1일 이상 방치하는 등에 의해 접착제가 경화된다.

[0135] 3.3. 가스 배리어층의 적층(성막)방법

[0136] 가스 배리어층의 성막방법은 특별히 한정되지 않고, 본 발명의 목적을 손상시키지 않는 한 공지의 제조방법을 채용할 수 있다. 공지의 제조방법 중에서도, 증착법을 채용하는 것이 바람직하다. 증착원으로서의 예는, 진공 증착법, 스퍼터법, 이온 플레이팅 등의 PVD법(물리 증착법), 또는, CVD법(화학 증착법) 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 진공 증착법과 물리 증착법이 바람직하고, 생산의 속도나 안정성의 관점에서는 특히 진공 증착법이 바람직하다. 진공 증착법에 있어서의 가열방식으로서, 저항 가열, 고주파 유도 가열, 전자 빔 가열 등을 사용

할 수 있다. 또한, 반응성 가스로서, 산소, 질소, 수증기 등을 도입하거나, 오존 첨가, 이온 어시스트 등의 수단을 사용한 반응성 증착을 사용하거나 해도 된다. 또한, 기판에 바이어스 등을 가하거나, 기판 온도를 상승 또는 냉각하는 등, 본 발명의 목적을 손상시키지 않는 한 성막조건을 변경해도 된다.

[0137] 여기서, 진공 증착법에 의한 가스 배리어층의 성막방법을 설명한다. 가스 배리어층을 성막할 때, 본 발명의 적층체를 가스 배리어층의 제조장치로 금속 물을 매개로 반송한다. 가스 배리어층의 제조장치의 구성예로서는, 권출 롤, 코팅 드럼, 권취 롤, 전자 빔 총, 도가니, 진공 펌프로 이루어진다. 적층체는 권출 롤에 세팅되어, 코팅 드럼을 거쳐 권취 롤로 권취된다. 적층체의 패스라인(가스 배리어층의 제조장치 내)은 진공 펌프에 의해 감압되어 있어, 도가니에 세팅된 무기 재료가 전자 총으로부터 발사된 빔에 의해 증발되어, 코팅 드럼을 통과하는 적층체로 증착된다. 무기 재료의 증착 시, 적층체에는 열이 가해지고, 또한 권출 롤과 권취 롤 사이에서 장력도 가해진다. 적층체에 가해지는 온도가 지나치게 높으면, 적층체의 열수축이 커질 뿐 아니라, 연화가 진행되기 때문에, 장력에 의한 신장 변형도 발생하기 쉬워진다. 또한, 증착공정을 거친 후에 적층체의 온도 강하(냉각)가 커지고, 팽창 후의 수축량(열수축과는 상이함)이 커지며, 가스 배리어층에 크랙이 생겨 목적하는 가스 배리어성을 발현하기 어려워지기 때문에 바람직하지 않다. 한편, 적층체에 가해지는 온도는 낮을수록, 적층체의 변형은 억제되기 때문에 바람직하나, 무기 재료의 증발량이 적어짐으로써 가스 배리어층의 두께가 저하되기 때문에, 목적하는 가스 배리어성을 만족시킬 수 없게 될 우려가 발생한다. 적층체에 가해지는 온도는 100℃ 이상 180℃ 이하면 바람직하고, 110℃ 이상 170℃ 이하면 보다 바람직하며, 120℃ 이상 160℃ 이하면 더욱 바람직하다.

[0138] 또한, 불투명 가스 배리어층으로서 알루미늄박을 접착시키는 경우, 상기 「1.4. 접착층」에서 예로 든 방법으로 접착할 수 있다.

[0139] 3.4. 오버 코트층의 적층(성막)방법

[0140] 오버 코트층을 성막할 때, 적층체를 코팅 설비로 금속 물을 매개로 반송한다. 설비의 구성예로서는, 권출 롤, 코팅공정, 건조공정, 권취공정을 들 수 있다. 오버 코트 시, 권출 롤에 세팅된 적층체가 금속 물을 매개로 코팅공정과 건조공정을 거쳐, 최종적으로 권취 롤까지 도입된다. 코팅방법은 특별히 한정되지 않고, 그라비아 코트법, 리버스 코트법, 딥핑법, 롤 코트법, 에어 나이프 코트법, 콤팩트 코트법, 스크린 인쇄법, 스프레이 코트법, 그라비아 오프셋법, 다이 코트법, 바 코트법 등, 종래 공지의 방법을 채용할 수 있어, 소망하는 목적에 따라 적절히 선택할 수 있다. 이들 중에서도, 그라비아 코트법, 리버스 코트법, 바 코트법이 생산성의 관점에서 바람직하다. 건조방법은 열풍 건조, 열 롤 건조, 고주파 조사, 적외선 조사, UV 조사 등, 가열하는 방법을 1종류 또는 2종류 이상 조합해서 사용할 수 있다.

[0141] 건조공정에서는 적층체가 가열되고, 또한 금속 물 간에서 장력도 가해진다. 건조공정에서 적층체가 가열되는 온도가 지나치게 높으면, 적층체의 열수축이 커질 뿐 아니라, 연화가 진행되기 때문에, 장력에 의한 신장 변형도 발생하기 쉬워지고, 적층체의 가스 배리어층에 크랙이 발생하기 쉬워진다. 또한, 건조공정을 나온 후에 적층체의 온도 강하(냉각)가 커지고, 그 만큼 팽창 후의 수축량(열수축과는 상이함)이 커져, 가스 배리어층이나 오버 코트층에 크랙이 생겨 목적하는 가스 배리어성을 만족시키기 어려워지기 때문에 바람직하지 않다. 한편, 적층체가 가열되는 온도는 낮을수록, 적층체의 변형은 억제되기 때문에 바람직하지만, 코팅액의 용매가 건조되기 어려워지기 때문에, 목적하는 가스 배리어성을 만족시키지 못할 우려가 생긴다. 적층체가 가열되는 온도는 60℃ 이상 200℃ 이하면 바람직하고, 80℃ 이상 180℃ 이하면 보다 바람직하며, 100℃ 이상 160℃ 이하면 더욱 바람직하다.

[0142] 4. 레이저 인자된 적층 표시체

[0143] 본 발명의 적층체로 레이저를 조사함으로써 인자를 형성할 수 있다. 또한, 아래에서 기재하는 「인자부」, 「비인자부」는 표시체의 면내방향에 있어서의 위치관계를 나타내고 있어, 전자는 레이저가 조사되어 검게 변색되어 있는 부분, 후자는 레이저가 조사되어 있지 않은 부분을 가리킨다.

[0144] 4.1. 레이저 인자된 적층 표시체의 특성

[0145] 4.1.1. 컬러 L*값(비인자부-인자부)

[0146] 본 발명의 적층 표시체는, 인자부와 비인자부의 컬러 L*값의 차의 절대값(이하, 간단히 「L*값의 차」라 칭하는 경우가 있다)이 1.0 이상 10.0 이하면 바람직하다. 이 차이가 1.0 미만이면, 인자부와 비인자부의 색조가 가까워져 인자를 시인하는 것이 곤란해진다. 한편, L*값의 차이가 10.0을 초과하면 인자는 시인하기 쉬워지는데, 그만큼 레이저 조사의 출력력을 올릴 필요가 있어, 적층 표시체로의 대미지가 커져 구멍이 뚫리는 등의 문제가 발생하기 때문에 바람직하지 않다. L*값의 차는 1.5 이상 9.5 이하면 보다 바람직하고, 2.0 이상 9.0 이하면 더욱 바람직

하다.

[0147]

4.1.2. 인자의 크기

[0148]

본 발명의 적층 표시체에 그려지는 인자(문자나 무늬 등의 백색 부분과는 컬러 L*값이 상이한 부분)의 크기는, 높이 또는 폭 중 어느 하나가 0.2 mm 이상 100 mm 이하면 바람직하다. 인간의 눈의 분해능은 0.2 mm 정도로 알려져 있어, 문자의 크기가 0.2 mm를 밑돌면 컬러 L*값의 차가 1 미만이 되기 쉬어, 인자를 인식하는 것이 곤란해진다. 한편, 인자의 크기가 100 mm를 웃돌면 인자를 인식하는 것이 용이해져 바람직하지만, 본 발명의 용도가 포장체로의 표시를 상정하고 있는 것으로부터, 인자 사이즈가 지나치게 크면 포장체에 기재되는 정보량이 적어져 버리기 때문에 바람직하지 않다. 인자의 크기는 0.5 mm 이상 90 mm 이하면 보다 바람직하고, 1 mm 이상 80 mm 이하면 더욱 바람직하다.

[0149]

4.2. 레이저 인자조건

[0150]

본 발명에서 인자하는 데 사용할 수 있는 레이저의 종류(파장)로서는, 예를 들면 CO₂ 레이저(10600 nm), YAG 레이저(1064 nm), YVO₄ 레이저(1064 nm), 파이버 레이저(1064, 1090 nm), 그린 레이저(532 nm), UV 레이저(355 nm)를 들 수 있다. 이들 중에서, 본 발명의 표시재료에 사용하는 레이저종으로서 특별히 한정되지 않으나, CO₂ 레이저는 플라스틱을 달구어서 끊기 위해 사용되는 경우가 많고, 본 발명의 취지인 인자와는 상이한 목적으로 사용되는 경우가 많기 때문에, 레이저원으로서 바람직하지 않다. YAG 레이저, YVO₄ 레이저, 파이버 레이저, 그린 레이저, UV 레이저가 레이저원으로서 바람직하고, YAG 레이저, 파이버 레이저, UV 레이저가 보다 바람직하다. 레이저 인자에는 시판의 장치를 사용할 수 있고, 대표예로서 브라더 인터스트리얼 프린팅사 제조 LM-2550(YAG 레이저), 오프론 제조 MX-Z2000H-V1(파이버 레이저), 트로텍 제조 8028 Trotec Speedy 100 flexx(파이버 레이저), 키엔스 제조 MD-X1000(YVO4 레이저), MD-U1000C(UV 레이저) 등을 들 수 있다.

[0151]

레이저의 인자조건에 대해서는, 장치 메이커나 기종별로 사양이나 설정할 수 있는 조건이 상이하고, 또한 인자하는 필름에 따라라도 상이하기 때문에 일률적으로는 말할 수 없으나, 키엔스 제조 MD-U1000C(UV 레이저, 파장 355 nm)를 예로 들면 아래와 같다.

[0152]

레이저 파워는 장치 사양 최대 13 W에 대해 출력 20% 이상 80% 이하가 바람직하다. 출력 20% 미만이면 인자 농도가 저하되어 버려, 시인성이 저하되기 때문에 바람직하지 않다. 출력이 80% 이상이면, 표시체에 구멍 뚫림이 발생해 버리기 때문에 바람직하지 않다. 출력은 25% 이상 75% 이하면 보다 바람직하고, 30% 이상 70% 이하면 더욱 바람직하다. 펄스 주파수는 10 kHz 이상 100 kHz 이하면 바람직하다. 주파수가 10 kHz를 밑도는 경우, 1 조사당 레이저 에너지가 높아져 버려 인자부 두께 감소율이 80 vol%를 웃돌기 쉬워지기 때문에 바람직하지 않다. 반대로 주파수가 100 kHz를 웃돌면, 인자부의 두께 감소율은 80 vol% 이하로 하기 쉬워지는데, 인자부의 컬러 L*값의 차를 1 이상으로 하는 것이 곤란해지는 경우가 있다. 15 kHz 이상 95 kHz 이하면 보다 바람직하고, 20 kHz 이상 90 kHz 이하면 더욱 바람직하다.

[0153]

스캔 스피드는 10 mm / 초 이상 3000 mm / 초 이하면 바람직하다. 스캔 스피드가 10 mm / 초를 밑돌면 인자속도가 극단적으로 저하되기 때문에, 표시체의 생산속도가 느려져 바람직하지 않다. 한편, 스캔 스피드가 3000 mm / 초를 웃돌면, 인자 농도가 저하되어 컬러 L*값의 차를 1 이상으로 하기 어려워지기 때문에 바람직하지 않다. 스캔 스피드는 100 mm / 초 이상 2900 mm / 초 이하면 보다 바람직하고, 200 mm / 초 이상 2800 mm / 초 이하면 더욱 바람직하다.

[0154]

5. 포장체의 제조방법

[0155]

본 발명의 적층 표시체는 인자를 갖는 포장체로서 바람직하게 사용할 수 있다. 포장체로서는 예를 들면, 세로 필로, 가로 필로, 가제트 봉지 등 히트 실링에 의해 제대되는 봉지, 용단 실링에 의해 제대되는 용단 봉지 등을 들 수 있다. 또한, 이들의 접착은 핫멜트 등의 접착제를 사용하고 있어도 된다. 또한, 플라스틱 용기의 덮개재나, 용체에 의한 센터 실링에 의해 통형상으로 형성된 보틀용 라벨도 포장체에 포함된다. 또한, 포장체의 적어도 일부가 본 발명의 표시체로 구성되어 있으면 된다.

[0156]

본 발명의 적층 표시체 또는 이것을 갖는 포장체는 식품, 의약품, 공업제품 등의 다양한 물품에 바람직하게 사용할 수 있다.

[0157]

실시예

[0158]

다음으로, 실시예 및 비교예를 사용하여 본 발명을 구체적으로 설명하는데, 본 발명은 이러한 실시예의 태양에

전혀 한정되는 것은 아니며, 본 발명의 취지를 일탈하지 않는 범위에서 적절하게 변경하는 것이 가능하다.

- [0159] <폴리올레핀 원료>
- [0160] <폴리올레핀 A>
- [0161] 폴리올레핀 A로서, 스미토모 화학 주식회사 제조 FS2011DG3를 사용하였다.
- [0162] <폴리올레핀 B>
- [0163] 폴리올레핀 B로서, 스미토모 화학 주식회사 제조 FS7053G3를 사용하였다.
- [0164] <폴리올레핀 C>
- [0165] 폴리올레핀 A에 CaCO_3 를 60 질량% 반죽하여 넣어, 폴리올레핀 C로 하였다.
- [0166] <폴리올레핀 D>
- [0167] 폴리올레핀 A에 TiO_2 를 60 질량% 반죽하여 넣어, 폴리올레핀 D로 하였다.
- [0168] <폴리에스테르 원료>
- [0169] [폴리에스테르 A]
- [0170] 폴리에스테르 A로서, 도요보 주식회사 제조 RE553를 사용하였다.
- [0171] [폴리에스테르 B]
- [0172] 폴리에스테르 B로서, 폴리에스테르 A에 TiO_2 를 50 질량% 반죽하여 넣어, 폴리에스테르 B로 하였다.
- [0173] [폴리에스테르 C]
- [0174] 폴리에스테르 C로서, 폴리에스테르 A에 레이저 안료 「TOMATEC COLOR42-920A(주성분 Bi_2O_3)」(토칸 머티리얼·테크놀로지사 제조)를 질량비 95:5로 혼합(드라이 블렌드)하여 스크루 압출기에 투입하고, 275℃에서 가열하여 용융·혼합시켰다. 이 용융 수지를 스트랜드 다이로부터 원기둥형상으로 연속적으로 토출하고, 스트랜드 커터로 재단함으로써 칩형상의 폴리에스테르 C(마스터배치)를 얻었다.
- [0175] [폴리에스테르 D]
- [0176] 폴리에스테르 D로서, 도요보 주식회사 제조 RE555(SiO_2 를 7000 ppm 반죽하여 넣은 마스터배치)를 사용하였다.
- [0177] 각 폴리올레핀 원료, 폴리에스테르 원료의 조성을 표 1에 나타낸다.

표 1

원료명	수지종	레이저 인자 안료	
		종류	첨가량
폴리올레핀 A	폴리프로필렌	없음	—
폴리올레핀 B	프로필렌-에틸렌 공중합체	없음	—
폴리올레핀 C	폴리프로필렌	CaCO ₃	60wt%
폴리올레핀 D	폴리프로필렌	TiO ₂	60wt%
폴리올레핀 E	폴리메틸렌 70wt% / 폴리스티렌 30wt%	없음	—
폴리에스테르 A	폴리에틸렌테레프탈레이트	없음	—
폴리에스테르 B	폴리에틸렌테레프탈레이트	TiO ₂	50wt%
폴리에스테르 C	폴리에틸렌테레프탈레이트	Bi ₂ O ₃	5wt%
폴리에스테르 D	폴리에틸렌테레프탈레이트	SiO ₂	7000ppm

[0178]

[0179]

[필름 1]

[0180]

A층의 원료로서 폴리올레핀 A와 폴리올레핀 C와 폴리올레핀 D를 질량비 45 : 50 : 5로 혼합하고, B층의 원료로서 폴리올레핀 A와 폴리올레핀 B와 폴리올레핀 C를 질량비 10 : 70 : 20으로 혼합하였다.

[0181]

A층 및 B층의 혼합 원료는 각각 별도의 스크루 압출기에 투입하여 용융시켜서 T 다이로부터 전단속도 1000 sec⁻¹으로 압출하였다. 각각의 용융 수지는 유로의 도중에 피드블록에 의해 접합시켜서 T 다이로부터 토출하고, 표면 온도 30℃로 설정한 칠물 상에서 냉각하면서 드래프트비 1.2로 인취하여 미연신의 적층 필름을 얻었다. 적층 필름은 중심층이 A층, 양쪽의 최표층이 B층(B/A/B의 2중 3층 구성)이 되도록 용융 수지의 유로를 설정하고, A층과 B층의 두께 비율이 90 / 10(B/A/B=5 / 90 / 5)이 되도록 토출량을 조정하였다.

[0182]

냉각 고화하여 얻은 미연신의 적층 필름을 복수의 물군을 연속적으로 배치한 종연신기에 도입하고, 예열 물 상에서 필름온도가 125℃가 될 때까지 예비 가열한 후에 4배로 연신하였다.

[0183]

종연신 후의 필름을 횡연신기(텐터)에 도입하여 표면온도가 155℃가 될 때까지 8초간의 예비 가열을 행한 후, 폭방향(가로방향)으로 9.8배 연신하였다. 횡연신 후의 필름은 그대로 중간 구역으로 도입하여, 1.0초에 통과시켰다. 또한, 텐터의 중간 구역에 있어서는, 필름을 통과시키지 않은 상태에서 직사각형상의 종이조각을 늘어뜨렸을 때, 그 종이조각이 거의 완전하게 연직방향으로 아래로 드리워지도록, 열처리 구역으로부터의 열풍과 횡연신 구역으로부터의 열풍을 차단하였다.

[0184]

그 후, 중간 구역을 통과한 필름을 열처리 구역으로 도입하고, 155℃에서 9초간 열처리하였다. 이때, 열처리를 행하는 동시에 필름 폭방향의 클립 간격을 좁힘으로써, 폭방향으로 6% 릴랙스 처리를 행하였다. 최종 열처리 구

역을 통과 후에는 필름을 30℃의 냉각풍으로 5초간 냉각하였다. 양쪽 가장자리부를 재단 제거하여 폭 400 mm로 롤형상으로 권취함으로써, 두께 80 μm의 이축연신 필름을 소정의 길이에 걸쳐 연속적으로 제조하였다. 얻어진 필름의 특성은 상기 방법에 의해 평가하였다. 제조조건을 표 2에 나타낸다.

[0185] [필름 2~4]

[0186] 필름 2~4도 필름 1과 동일하게 하여, 각종 조건을 변경한 필름을 연속적으로 제막하였다. 각 필름의 제조조건을 표 2에 나타낸다.

[0187] [필름 5~8]

[0188] 필름 5에는 무연신의 폴리프로필렌 필름인 도요보 주식회사 제조 파일렌 필름 CT(등록상표) P1128-30 μm를, 필름 6에는 무연신의 직쇄상 저밀도 폴리에틸렌 필름인 도요보 주식회사 제조 릭스 필름(등록상표) L4102-30 μm를, 필름 7에는 이축연신한 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름인 도요보 주식회사 제조 에스테르 필름(등록상표) E5102-12 μm를, 필름 8에는 이축연신한 폴리아미드 필름인 도요보 주식회사 제조 하든 필름(등록상표) N1102-15 μm를 사용하였다. 각 필름의 명칭을 표 2에 나타낸다.

표 2

	필름 1	필름 2	필름 3	필름 4	필름 5	필름 6	필름 7	필름 8
A층의 원료 조성 [질량%]	폴리올레핀 A	45	55	0	0			
	폴리올레핀 B	0	0	0	0			
	폴리올레핀 C	50	20	0	0			
	폴리올레핀 D	5	25	0	0			
	폴리올레핀 E	0	0	7	0			
	폴리에스테르 A	0	0	88	90			
	폴리에스테르 B	0	0	5	0			
	폴리에스테르 C	0	0	0	3			
	폴리에스테르 D	0	0	0	7			
	B층의 원료 조성 [질량%]	폴리올레핀 A	10	30	0	—		
폴리올레핀 B		70	70	0	—			
폴리올레핀 C		20	0	0	—			
폴리올레핀 D		0	0	0	—			
폴리올레핀 E		0	0	0	—			
폴리에스테르 A		0	0	60	—			
폴리에스테르 B		0	0	30	—			
폴리에스테르 C		0	0	0	—			
폴리에스테르 D		0	0	10	—			
A층의 레이저 안료		TiO ₂ / CaCO ₃ 3.0 / 30	TiO ₂ / CaCO ₃ 15 / 12	TiO ₂	Bi ₂ O ₃ 0.15			
B층의 레이저 안료	CaCO ₃	없음	TiO ₂	—				
층 구성	B/A/B	B/A/B	B/A/B	A				
각 층의 두께 비율 [vol%]	5/90/5	20/60/20	25/50/25	100				
길이방향으로의 연신(중연신)	125	120	90	90				
폭방향으로의 연신(횡연신)	4.0	4.7	3.1	3.5				
열처리 온도 [°C]	155	145	125	105				
킬랙스율 (폭방향) [%]	9.8	10.1	4.2	3.8				
필름의 두께 [μm]	155	160	230	230				
	5	8	6	3				
	50	35	100	50	30	30	12	15

[0189]

[0190]

[실시예 1]

[0191]

필름 1 위에, 우레탄계 2액 경화형 접착제(미쯔이 화학사 제조 「다케락(등록상표) A525S」와 「다케네이트(등록상표) A50」을 중량비 13.5 : 1의 비율로 배합)를 사용하여 드라이 라미네이트법에 의해, 필름 5와 접합하여, 40°C에서 4일간 에이징함으로써 적층체를 얻었다. 이때, 접착층의 두께는 3 μm였다.

[0192]

이 적층체를 A4 사이즈(길이방향 290 mm×폭방향 210 mm)로 잘라내어, 파장 355 nm의 UV 레이저(키엔스사 제조 레이저 마커 MD-U1000C)를 사용하여, 펄스 주파수 40 kHz, 스캔 스피드 2000 mm / 분, 출력 30%로 필름의 중앙부에 「12345ABCDE」로 인자하여 적층 표시체를 제작하였다. 1 문자당 크기는 높이 약 5 mm×폭 약 3 mm로 하였다.

[0193]

적층 표시체의 층 구성, 물성, 인자에 관한 평가결과를 표 3에 나타낸다.

- [0194] [실시에 2]
- [0195] 필름 7의 한쪽에, 증착원으로서 알루미늄을 사용하여, 진공 증착기로 산소 가스를 도입하면서 진공 증착법으로 산화알루미늄(Al_2O_3) 박막을 가스 배리어층으로서 성막하였다. 가스 배리어층의 두께는 10 nm였다. 필름 7의 가스 배리어층 측과 필름 1을, 실시예 1과 동일한 방법으로 첩합하여 적층체를 제작하였다.
- [0196] 이 적층체를 A4 사이즈(길이방향 290 mm×폭방향 210 mm)로 잘라내고, 과장 1064 mm의 파이버 레이저(트로텍사 제조 레이저 마커 8028 Trotec Speedy 100 flexx)를 사용하여, 펄스 주파수 30 kHz, 스캔 스피드 1500 mm/분, 출력 80%로 필름의 중앙부에 「12345ABCDE」로 인자하여 적층 표시체를 제작하였다. 1 문자당 크기는 높이 약 8 mm×폭 약 5 mm로 하였다.
- [0197] 적층 표시체의 층 구성, 물성, 인자에 관한 평가결과를 표 3에 나타낸다.
- [0198] [실시예 3~6, 비교예 1, 2]
- [0199] 실시예 3~6, 비교예 1, 2도 실시예 1 또는 2와 동일하게 하여, 사용하는 필름의 종류, 증착원, 레이저원·조사 조건을 각종 변경하여 적층 표시체를 제작하였다. 실시예 6에 있어서는, 진공 증착 시에 산소 가스를 도입하지 않았다. 또한, UV 레이저에는 모두 키엔스사 제조 레이저 마커 MD-U1000C를 사용하고, 파이버 레이저에는 모두 트로텍사 제조 레이저 마커 8028 Trotec Speedy 100 flexx를 사용하였다.
- [0200] 적층 표시체의 층 구성, 물성, 인자에 관한 평가결과를 표 3에 나타낸다.
- [0201] <적층 표시체의 평가방법>
- [0202] 적층 표시체의 평가방법은 아래와 같다. 비인자 부분의 샘플은, 인자 부분에서 1 mm 이상 떨어진 부분을 잘라내어, 샘플로서 사용하였다. 또한, 필름의 면적이 작은 등의 이유로 길이방향과 폭방향을 바로 특정할 수 없는 경우는, 임시로 길이방향과 폭방향을 정하여 측정하면 되고, 임시로 정한 길이방향과 폭방향이 진짜 방향에 대해 90도 틀렸다고 해서, 특별히 문제를 발생시키는 경우는 없다.
- [0203] [두께]
- [0204] 마이크로미터(파인 프류프사 제조 밀리트론 1254D)를 사용해서, 5점을 측정하여, 그의 평균값을 구하였다.
- [0205] [히트 실링 강도]
- [0206] 히트 실링 강도는 JIS Z1707에 준거하여 측정하였다. 구체적인 순서를 나타낸다. 히트 실러로, 샘플의 실링층끼리를 접착하였다. 히트 실링조건은 위 바 온도 140℃, 아래 바 온도 30℃, 압력 0.2 MPa, 시간 2초로 하였다. 접착 샘플은 실링 폭이 15 mm가 되도록 잘라내었다. 박리 강도는 만능 인장시험기 「오토그래프 AG-Xplus」(시마즈 제작소 제조)를 사용하여 인장 속도 200 mm/분으로 측정하였다. 박리 강도는 15 mm당 강도(N/15 mm)로 나타낸다.
- [0207] [열수축률]
- [0208] 필름을 10 cm×10 cm의 정사각형으로 재단하고, 98±0.5℃의 온수 중에 무하중 상태로 10초간 침지하여 수축시킨 후, 25℃±0.5℃의 수중에 10초간 침지하고, 수중에서 꺼냈다. 그 후, 필름의 세로방향 및 가로방향의 치수를 측정하여, 아래 식 3에 따라 각 방향의 수축률을 구하였다. 또한, 측정은 2회 행하고, 그의 평균값을 구하였다.
- $$\text{수축률} = \{ (\text{수축 전 길이} - \text{수축 후 길이}) / \text{수축 전 길이} \} \times 100 (\%) \quad \text{식 3}$$
- [0209] %)
- [0210] [인장 파단 강도]
- [0211] JIS K7113에 준거하여, 측정방향이 140 mm, 측정방향과 직교하는 방향(필름 폭방향)이 20 mm인 직사각형상의 필름 샘플을 제작하였다. 만능 인장시험기 「오토그래프 AG-Xplus」(시마즈 제작소 제조)를 사용하여, 시험편의 양단을 척으로 한쪽 20 mm씩 파지(척간 거리 100 mm)하고, 분위기온도 23℃, 인장속도 200 mm/min의 조건에서 인장시험을 행하여, 인장 파단 시의 강도(응력)를 인장 파단 강도(MPa)로 하였다. 또한, 측정방향은 길이방향, 폭방향으로 하였다.
- [0212] [전광선 투과율(비인자부)]

- [0213] JIS-K-7136에 준거하여, 헤이즈미터(닛폰 덴쇼쿠 공업 주식회사 제조, 300A)를 사용하여 비인자부의 전광선 투과율을 측정하였다. 측정은 2회 행하고, 그의 평균값을 구하였다.
- [0214] [수증기 투과도]
- [0215] 수증기 투과도는 JIS K7126 B법에 준하여 측정하였다. 수증기 투과도 측정장치(PERMATRAN-W3 / 33MG MOCON사 제조)를 사용하여, 온도 40℃, 습도 90%RH의 분위기하에 있어서, 적층체의 히트 실링층 측으로부터 무기 박막층 측에 조습 가스가 투과하는 방향에서 수증기 투과도를 측정하였다. 또한, 측정 전에는 습도 65%RH 환경하에서, 샘플을 4시간 방치하여 조습하였다.
- [0216] [산소 투과도]
- [0217] 산소 투과도는 JIS K7126-2법에 준하여 측정하였다. 산소 투과량 측정장치(OX-TRAN 2 / 20 MOCON사 제조)를 사용하여, 온도 23도, 습도 65%RH의 분위기하에 있어서, 적층 표시체의 히트 실링층 측으로부터 무기 박막층 측에 산소가 투과하는 방향에서 산소 투과도를 측정하였다. 또한, 측정 전에는 습도 65%RH 환경하에서, 샘플을 4시간 방치하여 조습하였다.
- [0218] <레이저 인자된 적층 표시체의 평가방법>
- [0219] [인자 사이즈]
- [0220] 「12345ABCDE」로 인자되어 있는 문자 중, 「345ABC」의 높이와 폭에 대해서, 스테인리스 끝은자(고쿠요 주식회사 제조 TZ-RE15)를 사용하여, 육안으로 0.5 mm 간격으로 계측하여 그의 평균값을 인자 사이즈로 하였다. 인자의 크기가 0.5 mm를 밀도는 경우는 별도로, HIROX사 제조 디지털 현미경 RH-2000을 사용하여 인자의 크기를 계측하였다. 인자 사이즈의 계측에는, HIROX사 제조 디지털 현미경 RH-2000에 부착된 소프트웨어를 사용하였다.
- [0221] [컬러 L*값(인자부, 비인자부)]
- [0222] 분광식 색차계(닛폰 덴쇼쿠 주식회사제, ZE-6000)를 사용하여, 반사법에 의해 필름 샘플 1장으로 인자부와 비인자부 각각의 L*값을 측정하였다. 인자부의 측정방법은 구체적으로 아래와 같다.
- [0223] 「12345ABCDE」로 인자되어 있는 문자 중, 「B」 전부가 들어가도록 사방이 3 cm인 샘플을 잘라내어 측정하였다(이때, 「B」 이외의 문자가 들어가도 된다). 또한, 색차계의 측정 광원에는 6φ 시료대(측정광이 닿는 개구부가 직경 약 1 cm)와 6φ 건구를 사용하여, 시료대의 개구부에 문자 「B」가 들어가도록 하였다. 또한, 인자가 시료대의 개구부에 다 들어가지 않는(비어져 나오는) 경우, 필요에 따라 시료대를 변경해도 된다(예를 들면, 10φ, 30φ 등). 가령 인자가 비어져 나왔다고 하더라도, 인자의 일부가 시료대의 개구부에 들어가 측정광이 닿으면 된다.
- [0224] 또한, 비인자부에 대해서는, 인자되어 있지 않은 부분으로부터 사방이 3 cm인 샘플을 잘라내어, 색차계의 건구와 시료대에는 6φ의 것을 사용하여 컬러 L*값을 측정하였다. 또한, 색차계의 건구와 시료대는 필요에 따라 10φ, 30φ 등으로 변경해도 되고, 그 경우의 샘플 사이즈는 시료대의 개구부를 덮도록(측정광이 새지 않도록) 하면 임의의 사이즈여도 된다.
- [0225] [인자부의 육안평가]
- [0226] 적층체에 인자된 문자 「12345ABCDE」의 시인성을 아래의 기준으로 판정하였다.
- [0227] 판정 ○ 육안으로 문자를 인식할 수 있다
- [0228] 판정 × 육안으로 문자를 인식할 수 없다
- [0229] 또한, 인자된 부분에 적층체의 변형 또는 구멍 뚫림 유무를 아래의 기준으로 판정하였다.
- [0230] 판정 ○ 육안으로 봤을 때 변형 또는 구멍 뚫림이 없다
- [0231] 판정 × 육안으로 봤을 때 변형 또는 구멍 뚫림이 있다
- [0232] [인자부의 내마모성]
- [0233] 간이형 내마모 시험기(주식회사 이모토 제작소 IMC-1557형)를 사용하여, 인자부의 내마모성을 평가하였다. 인자부를 포함하는 필름을 150 mm×150 mm로 커트하여, 측정 샘플로 하였다. 인자부가 강모에 닿도록 내마모 시험기에 세팅하여, 왕복거리를 10 cm, 횡수를 50회, 속도를 15초 / 10회로 하여 인자부를 강모로 문질렀다. 또한,

강도의 변수는 #0000, 주는 1 kg으로 하였다.

[0234] 강모로 문지른 후의 인자부를 육안으로 아래의 기준으로 평가하였다.

[0235] 판정 ○ 육안으로 문자를 인식할 수 있다(마찰에 의해 문자가 없어지지 않는다)

[0236] 판정 × 육안으로 문자를 인식할 수 없다(마찰에 의해 문자가 없어진다)

표 3

종 구성	실시예 1		실시예 2		실시예 3		실시예 4		실시예 5		실시예 6		비교예 1		비교예 2	
	필름 1	필름 7	필름 1	필름 7	필름 2	필름 8	필름 3	필름 7	필름 4	필름 8	필름 5	필름 8	필름 6	필름 7	필름 1	필름 2
기재층	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
가스 배리어층	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
점착층	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
인자층	필름 1	필름 1	필름 1	필름 1	필름 2	필름 4	필름 3	필름 3	필름 4	필름 1	필름 1	필름 1	필름 1	필름 1	필름 1	필름 1
점착층	우레탄계 3μm	우레탄계 3μm	우레탄계 3μm	우레탄계 3μm	우레탄계 3μm	우레탄계 3μm	우레탄계 3μm	우레탄계 3μm	우레탄계 3μm	우레탄계 3μm	우레탄계 3μm	우레탄계 3μm	우레탄계 3μm	우레탄계 3μm	우레탄계 3μm	우레탄계 3μm
실링층	필름 5	필름 6	필름 6	필름 5	필름 5	필름 5	필름 5	필름 5	필름 5	필름 5	필름 5	필름 6	필름 5	필름 5	필름 5	필름 5
적층체의 두께[μm]	85	102	102	88	88	148	148	148	101	101	101	101	45	45	50	50
히트 실링 강도[N/15mm]	45	52	52	39	39	58	58	58	51	51	41	41	32	32	0	0
열수축률[%]	1.8	1.3	1.3	0.9	0.9	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	1.3	1.3	0.5	0.5	1.1	1.1
인장 파단 강도[MPa]	1.4	1.2	1.2	0.8	0.8	0.3	0.3	0.3	0.4	0.4	1.1	1.1	0.4	0.4	0.9	0.9
인장 파단 강도[MPa]	54	220	220	62	62	250	250	250	201	201	260	260	218	218	50	50
인장 파단 강도[MPa]	158	234	234	147	147	267	267	267	228	228	278	278	234	234	163	163
가스 배리어성	6	1.5	1.5	6	6	6	6	6	1.3	1.3	0.5	0.5	38	38	8	8
수증기 투과도(g/m ² ·d)	407	1.2	1.2	401	401	9	9	9	0.9	0.9	0.5	0.5	98	98	421	421
산소 투과도(cc/m ² ·d·atm)	UV	파이버	파이버	UV	UV	파이버	파이버	파이버	파이버	파이버	파이버	파이버	UV	UV	UV	UV
레이저 조사조건	40	30	30	40	40	45	45	45	50	50	60	60	40	40	40	40
인자 사이즈	2000	1500	1500	2000	2000	800	800	800	1500	1500	2000	2000	2000	2000	2000	2000
인자 사이즈	30	80	80	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
인자 사이즈	5	8	8	1	1	7	7	7	5.5	5.5	9	9	-	-	5	5
인자 사이즈	3	5	5	1	1	7	7	7	4.5	4.5	10	10	-	-	3	3
인자부 L*값	94.8	95.3	95.3	89.7	89.7	88.5	88.5	88.5	83.9	83.9	91.2	91.2	-	-	94.5	94.5
인자부 a*값	97.1	96.4	96.4	97.5	97.5	95.3	95.3	95.3	92.4	92.4	94.2	94.2	-	-	97.2	97.2
인자부 b*값	2.3	1.1	1.1	7.8	7.8	6.8	6.8	6.8	8.5	8.5	3	3	-	-	2.7	2.7
인자부의 육안평가	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
인자부의 육안평가	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
인자부의 육안평가	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
인자부의 육안평가	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
인자부의 내마모성	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

[0237]

[0238] [필름의 제조조건과 평가결과]

[0239] 실시예 1에서 6까지의 적층 표시체는 모두 표 3에 기재한 물성이 우수하여, 양호한 평가결과가 얻어져, 표시를 포함하는 포장체로서 바람직하게 사용할 수 있는 것이었다.

- [0240] 한편, 비교예 1은 인자층이 포함되어 있지 않기 때문에, 레이저로 인자할 수 없어, 적층 표시체로서 바람직하지 않은 것이 되었다.
- [0241] 비교예 2는 레이저 비흡수층이 포함되어 있지 않기 때문에, 인자 부분에 변형과 구멍 뚫림이 보였다. 또한, 비교예 2에는 실링층도 포함되어 있지 않기 때문에, 포장체로 하는 데 필요한 히트 실링성을 만족시킬 수 없었다.

산업상 이용가능성

- [0243] 본 발명의 적층 표시체는 마찰 등의 외부 자극에 의한 인자 박리가 없는, 선명한 인자가 가능한 적층 표시체를 제공할 수 있기 때문에, 라벨이나 덮개재를 포함하는 포장체에 바람직하게 사용할 수 있다.