



[12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 94116212.5

[51]Int.Cl⁶

B29C 55 / 02

[43]公开日 1995年8月16日

[22]申请日 94.10.5

[30]优先权

[32]93.10.5 [33]JP[31]271157 / 93

[71]申请人 王子油化合成纸株式会社

地址 日本东京都

[72]发明人 井上正行 中岛光夫

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 吴大建

// B29K23 : 00,105 : 04

说明书页数:

附图页数:

[54]发明名称 可印性优异的白树脂膜

[57]摘要

有微孔的白树脂膜可用热塑性树脂膜拉伸得到, 该热塑性树脂膜包括 40—65wt%聚丙烯树脂, (b) 1—20wt%粒径 1—6 μ m 和比表面 10000—34800cm²/g 的研磨碳酸钙以及 (c) 30—50wt% 粒径不小于 0.5 μ m 和比表面 35000—50000cm²/g 的沉淀碳酸钙以使孔体积达到 20—70%。该膜以白度和油墨干燥性能为指标的可印性令人满意。

(BJ)第 1456 号

权 利 要 求 书

1. 有微孔的白树脂膜, 该膜是用热塑性树脂膜拉伸得到的, 所用热塑料树脂膜中包括 (a) 40 - 65wt% 聚丙烯树脂, (b) 1 - 20wt% 粒径为 $1 - 6 \mu\text{m}$ 的研磨碳酸钙和 (c) 30 - 50wt% 粒径不小于 $0.5 \mu\text{m}$ 的沉淀碳酸钙。

2. 权利要求 1 的白树脂膜, 其中所说研磨碳酸钙比表面为 $10000 - 34800 \text{cm}^2/\text{g}$, 而所述沉淀碳酸钙比表面为 $35000 - 50000 \text{cm}^2/\text{g}$ 。

3. 权利要求 1 的白树脂膜, 其中所说沉淀碳酸钙 (c) 与所说研磨碳酸钙 (b) 之重量比 (c) / (b) 为 2 - 30。

4. 权利要求 1 的白树脂膜, 其中所说研磨碳酸钙 (b) 和所说沉淀碳酸钙 (c) 总量不多于 60wt%。

5. 权利要求 1 的白树脂膜, 其中所说白树脂膜白度不低于 80%。

6. 权利要求 1 的白树脂膜, 其中所说白树脂膜白度为 90 - 100%。

7. 权利要求 1 的白树脂膜, 其中所说研磨碳酸钙 (b) 粒径为 $3 - 4 \mu\text{m}$ 。

8. 权利要求 1 的白树脂膜, 其中所说沉淀碳酸钙 (c) 粒径为 $0.5 - 3 \mu\text{m}$ 。

9. 权利要求 8 的白树脂膜, 其中所说沉淀碳酸钙 (c) 粒径为 $1 - 2 \mu\text{m}$ 。

10. 权利要求 1 的白树脂膜, 其孔体积为 20 - 70%。

11. 权利要求 10 的白树脂膜, 其孔体积为 25 - 50%。

12. 权利要求 1 的白树脂膜, 其中所说膜单向拉伸。
13. 权利要求 1 的白树脂膜, 其中所说膜双向拉伸。

可印性优异的白树脂膜

本发明涉及可印性优异的含微孔的白树脂膜。本发明该树脂膜可作为户外用的广告纸或张贴纸,防水标签纸,防水图书纸等。

用含碳酸钙粉的热塑性树脂带拉伸所得的内部有微孔的合成纸已见于 JP - B - 60 - 36173 (“JP - B”指已审查的日本专利申请公开), JP - B - 1 - 56091, US4341880 和 5204188 以及 JP - A - 62 - 227933 (“JP - A”指未审查的日本专利申请公开), 在防水性和强度方面这种纸优于纸浆纸 (pulp paper), 因此可作为户外广告, 自动售货机招贴, 洗涤剂瓶或冷冻食品标签, 并可作为沐浴时可读的图书纸。

与纸浆纸比较, 拉伸时用碳酸钙成孔的有微孔的白化合成纸的不足之处在于该纸表面上印上的印刷油墨的干燥性能差, 因为其基质含有无极性基团的聚烯烃如聚丙烯和聚乙烯。

另外, 碳酸钙颗粒在胶版印刷过程中易脱落并经橡胶毡进入印刷油墨。结果使油墨流动性降低并且不能从印刷机上平滑地转移到印刷纸上, 从而导致印刷质量差, 这在 JP - A - 56 - 137960 中已作说明。以下将该现象称为纸尘麻烦 (paper dust trouble)。

为解决这些问题, 已提出用颜料涂料在聚烯烃合成纸上涂层制成的涂层纸, 所用涂料通常包括填料如粘土或二氧化硅和粘合剂如聚乙烯醇或苯乙烯 - 丁二烯胶乳。但是, 用颜料涂料改进油墨干燥性能意味着增加操作步骤, 这样不经济。

本发明目的是比较经济地提供油墨干燥性能令人满意并具有高白度的合成纸。

本发明提出有微孔的白树脂膜，该膜是用热塑性树脂膜拉伸得到的，所用热塑料树脂膜中包括 (a) 40-65wt% (重量百分比) 聚丙烯树脂，(b) 1-20wt% 粒径为 1-6 μ m 的研磨碳酸钙和 (c) 30-50wt% 粒径不小于 0.5 μ m 的沉淀碳酸钙。

作为组分 (a) 的聚丙烯树脂包括丙烯均聚物和丙烯与 α -烯烃如乙烯，1-丁烯，1-己烯，1-庚烯或 4-甲基-1-戊烯的共聚物。丙烯共聚物可为无规共聚物或嵌段共聚物。以丙烯共聚物量计的 α -烯烃的比例为 0.5-25wt%。

更具体地讲，优选的是聚丙烯树脂的熔体流动率 (按 JIS K-7210 在 230 $^{\circ}$ C 和 2.16kg 负荷下测定，下称 MFR) 为 0.5-50g/10min，结晶度 (X射线方法测定) 不低于 20%，更优选 40-75%，并且熔点为 140-190 $^{\circ}$ C。

组分 (b) 为研磨碳酸钙或碳酸钙粉，可用锤磨机研细石灰石并分级，使其具有 1-6 μ m，优选 3-4 μ m 的粒径而得到。本文中“粒径”指用激光衍射粒径测定装置 (MICROTRACK，由 Nikkiso K. K. 制造) 测定的累积 50wt% 直径。

粒径小于 1 μ m 的研磨碳酸钙不经济，也不应用。而大于 6 μ m 的粉又会使合成纸表面粗糙，导致其胶版印刷时的光泽低并因而不宜作为广告纸。

用恒压充气比表面积测定装置 (SS-100，由 Shimadzu Corporation) 测定的研磨碳酸钙比表面优选为 10000-34800cm²/g。

沉淀碳酸钙制备方法可以是例如将碳酸气吹入石灰乳，即生石灰水悬浮液中而使结晶碳酸钙沉淀的方法，使上述结晶碳酸钙作为晶核在吹入碳酸气的石灰乳中长大的方法或将苏打灰与氯化钙反应的方法。作为组分 (c) 的沉淀碳酸钙用 MICROTRACK 装置测定的粒径优选为 0.5-3 μ m，更优选为 1-2 μ m。若组分 (c) 粒径小于 0.5 μ m，就很难形成孔，从而导致白度不够，并且所谓的色彩减弱

(color depression) 很明显。色彩减弱为印刷油墨的光密度因从印刷机转移到纸上的油墨不足或油墨干燥期间出现的印刷油墨膜不平整而低于设计密度, 并因此使印刷面层 (finish) 变得无光泽和给人印象不深的现象。该沉淀碳酸钙比表面优选为 $35000 - 50000 \text{cm}^2/\text{g}$ 。

包括组分 (a), (b) 和 (c) 的热塑性树脂带还可含其它组分如热稳定剂, UV 吸收剂, 抗氧化剂, 润滑剂和分散剂。要求时, 亦可用高密度聚乙烯, 线性低密度聚乙烯, 支链低密度聚乙烯等代替最多 30wt% 的聚丙烯树脂。

组分 (c) 与组分 (b) 的重量比, 即 (c) / (b) 从油墨干燥性能角度看优选不低于 2, 而从防止色彩减弱角度看宜不大于 30。

若碳酸钙总量, 即组分 (b) 和 (c) 的总量少于 31wt%, 则拉伸膜的孔体积太小而不能保证达到足够的白度。若该总量超过 60wt%, 又会出现纸尘麻烦。也就是说, 印刷期间脱落的碳酸钙颗粒会进入胶版印刷油墨而使其增稠, 从而导致该油墨向纸上的转移难于进行, 或碳酸钙颗粒从印刷品上脱落, 出现白点。

若组分 (b) 比例低于 1wt%, 则会出现色彩减弱。若该比例超过 20wt%, 又会出现纸尘麻烦。

如果组分 (c) 比例低于 30wt%, 就根本达不到提高油墨干燥性能的效果。如果该比例超过 50wt%, 又会导致色彩减弱。

包括组分 (a), (b) 和 (c) 及需要时的添加剂的组合物可在挤出机中熔融捏和或混合并用吹膜挤出方法或 T 模挤出方法模制成带。所得热塑性带在低于聚丙烯树脂熔点的温度下至少单向拉伸而得到本发明白树脂膜。

热塑性树脂带的拉伸可在轴向或横向单向或在横向和轴向双向用拉幅机 (tenter), 心轴, 多根辊等进行。

拉伸比例取决于要求达到的质量, 带的拉伸工艺和材质。一般来说, 用拉幅机时该比例为 4 - 12; 用心轴时该比例为 1.3 - 4; 而用辊

时该比例为 2.5 - 7。

拉伸温度比作为组分 (a) 的聚丙烯树脂熔点低 3 - 20°C。例如，在用丙烯均聚物作为组分 (a) 时，其拉伸温度为 140 - 162°C，优选 150 - 160°C。

需要时，这样拉伸的膜可进行上胶处理，电晕处理等。

本发明的白树脂膜的孔体积优选为 20 - 70%，更优选为 25 - 50%，其计算式如下：

$$\text{孔体积}(\%) = \frac{\text{拉伸前膜密度} - \text{拉伸后膜密度}}{\text{拉伸前膜密度}} \times 100$$

此外，按 JIS L-1015 测得的本发明白树脂膜白度优选不低于 80%，更优选为 90 - 100%。

在进行胶版印刷时，本发明白树脂膜的油墨干燥性能优异，并且既不会出现纸尘麻烦，又不会出现色彩减弱。

以下参照实施例详述本发明，但不能认为本发明仅限于这些实施例。实施例中，除另有说明而外，所有份数均以重量计。

实施例 1

包括 55 份 MFR 为 4g/min 的丙烯均聚物 (MITSUBISHI POLYPRO MA - 4, 由 Mitsubishi Petrochemical Co., Ltd. 生产), 5 份用 MICROTRACK 仪器测定的累积 50wt% 直径为 3.5 μm 并且比表面为 16000 cm^2/g 的研磨碳酸钙 (SOFTON 1800, 由 Bihoku Funda K. K. 生产) 以及 40 份粒径为 1.5 μm 并且比表面为 39000 cm^2/g 的沉淀碳酸钙 (BRILLIANT 15, Shiraishi Kogyo K. K. 生产) 的组合物在设定为 240°C 的双螺杆挤出机 (由 Tosoku Seimitsu 生产) 中熔融捏和或混合, 经模挤成条带后冷却并切割成粒。再将所得粒熔融并在设定为 230°C 的压力机中压制后冷却而得到长 120mm, 宽 120mm 和厚 1.5mm 的压制带。

将该压制带加热到 160°C 并同时轴向以 5 的拉伸比例和在横

向以5的拉伸比例用小型双向拉伸机(由Iwamoto Seisakusho制造)拉伸,然后在163°C处理30秒钟。

这样得到的拉伸膜孔体积为39%,白度为92%。

按以下方法评价所得膜的油膜干燥性能和色彩减弱情况。得到的结果列在下表1中。

1) 油墨干燥性能:

在胶版印刷机上用市场上可购得的合成纸胶印油膜(BEST SP PROCESS BLACK,由T & K Toka生产)印刷切割树脂膜的整个表面,油墨转移量为 $1.5\text{g}/\text{m}^2$ 。将未印刷的合成纸(YUPO FPG80,由Oji Yuka Goseishi Co., Ltd.生产,厚度:80 μm)叠在该树脂膜的印刷表面上,并在合成纸表面上每5分钟用圆珠笔划线。将直到树脂膜上印刷的油墨不再使合成纸的背面粘脏为止所需的时间计为油墨干燥时间。油墨干燥时间为30分钟或更短的膜可认为是实用的。

2) 色彩减弱:

在胶版印刷机上用市场上可购得的合成纸胶印油墨(BEST SP PROCESS MAGENTA,由T & K Toka生产)固相(solid)印刷切割树脂膜的整个表面,油墨转移量为 $2\text{g}/\text{m}^2$ 。在油墨干燥之后,用光密度计(MACBETH,由Sakata Inks K. K.制造)测定印制表面的光反射密度。密度为1.50或更高的膜可认为是实用的。

实施例2-4和比较例1-5

同于实施例1制备拉伸膜,只是应用表1所列组合物。并且,同于实施例1评价油墨干燥性能和色彩减弱情况。所得结果列在表1中。

比较例5的膜的孔体积低至18%并且不是白色。该膜因不宜作为印刷纸而未作试验。

实施例5-7和比较例6

同于实施例1制备拉伸膜,只是如表1所示改变作为组分(b)或

(c)的碳酸钙的粒径,并同样评价油墨干燥性能和色彩减弱情况。所得结果列在表1中。

比较例6的膜的孔体积低至17%并且不是白色的。该膜因不宜作为印刷纸而未作试验。

实施例8

包括70wt% MFR为0.8g/10min并且熔点为167°C的聚丙烯,20wt%粒径为 $3.5\mu\text{m}$ 的研磨碳酸钙以及10wt%熔体指数为11g/10min的高密度聚乙烯的组合物在挤出机中260°C下熔融捏和,经设定为250°C的模挤出后用冷却辊冷却至约60°C。将该膜加热到145°C并在轴向以5的拉伸比例,用辊的圆周速度之间的差异进行拉伸。

包括50wt% MFR为10g/10min并且熔点为167°C的聚丙烯,5wt%粒径为 $2\mu\text{m}$ 并且比表面为 $26000\text{cm}^2/\text{g}$ 的研磨碳酸钙,40wt%粒径为 $1.5\mu\text{m}$ 并且比表面为 $38000\text{cm}^2/\text{g}$ 的沉淀碳酸钙以及5wt%熔体指数为11g/10min的高密度聚乙烯的组合物在挤出机中于270°C下熔融捏和,在上述制成的拉伸膜两侧经T模挤出叠层。

将所得叠层制品加热到155°C并在横向以8.5的拉伸比例用拉伸幅机拉伸,然后在158°C热处理。冷却到60°C后,将叠层制品修边而得到三层结构($25\mu\text{m}/50\mu\text{m}/25\mu\text{m}$)拉伸白树脂膜。

所得树脂膜孔体积为28%,白度为93%,油墨干燥时间为20分钟。表示色彩减弱程度的反射光密度为1.72,这令人满意。

该膜长788mm,宽545mm,并在双色胶版印刷机(DIA INSATSUKI,由Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.制造)上用TSP-400系列的胶印刷墨(由Toyo Ink Mfg. Co., Ltd.生产)以双色印刷切割膜,得到2000份复制件。直到2000次印刷为止,也未观察到纸尘麻烦的迹象。

比较例 7

包括 70wt% MFR 为 0.8g/10min 并且熔点为 167°C 的聚丙烯, 20wt% 粒径为 3.5 μm 的研磨碳酸钙和 10wt% 熔体指数为 11g/10min 的高密度聚乙烯的组合物在挤出机中 260°C 熔融捏和, 经设定为 250°C 的模挤出成带后用冷却辊冷却到约 60°C。将所得带加热到 145°C 并在轴向以 5 的拉伸比例用辊的圆周速度之间的差异进行拉伸。

包括 32wt% MFR 为 10g/10min 并且熔点为 167°C 的聚丙烯, 25wt% 粒径为 2 μm 并且比表面为 26000 cm^2/g 的研磨碳酸钙, 40wt% 粒径为 1.5 μm 并且比表面为 38000 cm^2/g 的沉淀碳酸钙以及 3wt% 熔体指数为 11g/10min 的高密度聚乙烯的组合物在挤出机中于 270°C 下熔融捏和, 在上述制成的拉伸膜两侧经 T 模挤出叠层。

将所得叠层制品加热到 155°C 并在横向以 8.5 的拉伸比例用拉伸幅机拉伸, 然后在 158°C 热处理。冷却到 60°C 后, 将叠层制品修边而得到三层结构 (25 $\mu\text{m}/50 \mu\text{m}/25 \mu\text{m}$) 拉伸白树脂膜。

所得树脂膜孔体积为 38%, 白度为 94%, 油墨干燥时间长达 45 分钟。印刷品的反射光密度为 1.80。

该膜同于实施例 8 印刷时, 经过 600 次印刷, 根据纸尘观察的印刷品质量就已降到实用水准以下。

尽管以上已参照具体实施例对本发明进行了详细说明, 但本技术领域的技术人员可以清楚地看出在本发明构思和保护范围内仍可作出各种变化和改进。

表 1

实施例	研磨CaCO ₃ (b)			沉淀CaCO ₃ (c)			白树脂膜			
	聚丙烯 树脂(a)	粒 径	比表面 量	粒 径	比表面 量	孔 体 积	油 墨 干 燥性能	色 彩 减 弱		
	(wt%)	(μm)	(cm^2/g)	(wt%)	(μm)	(cm^2/g)	(%)	(分钟)		
实施例1	55	3.5	16000	5	1.5	39000	40	39	15	1.67
实施例2	62	3.5	16000	5	1.5	39000	33	29	20	1.74
实施例3	48	3.5	16000	5	1.5	39000	47	49	5	1.56
实施例4	42	3.5	16000	15	1.5	39000	43	59	10	1.79
实施例5	55	1.5	31000	5	1.5	39000	40	37	10	1.62
实施例6	55	5	12000	5	1.5	39000	40	41	20	1.73
实施例7	55	3.5	12000	5	1.1	41000	40	38	5	1.56
比较例1	60	3.5	16000	15	1.5	39000	25	36	120	1.81
比较例2	42	3.5	16000	5	1.5	39000	53	52	5	1.39
比较例3	55	-	-	0	1.5	39000	45	34	15	1.46
比较例4	55	3.5	16000	45	-	-	0	42	>180	1.83
比较例5	70	3.5	16000	5	1.5	39000	25	18	-	-
比较例6	55	3.5	16000	5	0.1*	-	40	17	-	-

注：* “HAKUENKA 0”，由 Shiraishi Kogyo K.K. 生产