



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109641433 A

(43)申请公布日 2019.04.16

(21)申请号 201780052701.1

(74)专利代理机构 北京柏杉松知识产权代理事

(22)申请日 2017.09.12

务所(普通合伙) 11413

代理人 邵秋雨 赵曦

(30)优先权数据

2016-181464 2016.09.16 JP

(51)Int.Cl.

B32B 27/30(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2019.02.28

B32B 27/06(2006.01)

C08J 9/30(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2017/032910 2017.09.12

C09J 7/21(2018.01)

C09J 7/30(2018.01)

(87)PCT国际申请的公布数据

W02018/051984 JA 2018.03.22

C09J 11/06(2006.01)

C09J 133/00(2006.01)

G09F 3/10(2006.01)

(71)申请人 日本瑞翁株式会社

地址 日本东京

申请人 优泊公司

(72)发明人 芦田真资 曾根笃 鹿野民雄

小池弘

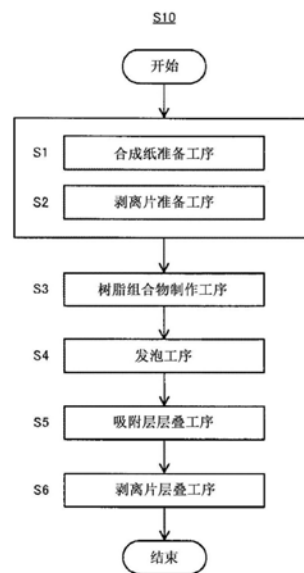
权利要求书1页 说明书25页 附图1页

(54)发明名称

层叠片及其制造方法

(57)摘要

本发明提供一种层叠片,包含封面纸层和剥离片层,上述封面纸层包含合成纸和吸附层,上述层叠片依次包含合成纸、吸附层和剥离片层,吸附层为包含100质量份的具有N-羟甲基且玻璃化转变温度为-10℃以下的(甲基)丙烯酸酯共聚物树脂和1~20质量份的碳二亚胺系交联剂的交联反应物的树脂组合物的发泡片,剥离片层由热塑性树脂的片形成,根据封面纸层的拉伸弹性模量和剥离片层的拉伸弹性模量所算出的拉伸弹性模量比为0.1~10,吸附层与剥离片层间的剥离粘接强度为5~30N/m,该层叠片的品质的平衡优异,将甲醛的产生量极少的新型发泡树脂层用作吸附层并且剥离片与吸附层具有适宜的剥离力。



1. 一种层叠片,包含封面纸层和剥离片层,所述封面纸层包含合成纸和吸附层,所述层叠片依次包含所述合成纸、所述吸附层和所述剥离片层,

所述吸附层是树脂组合物的发泡片,所述树脂组合物包含100质量份的具有N-羟甲基且玻璃化转变温度为 -10°C 以下的(甲基)丙烯酸酯共聚物树脂和1~20质量份的碳二亚胺系交联剂的交联反应物,

所述剥离片层由热塑性树脂的片形成,

根据基于JIS K7161-1:2014所测定的所述封面纸层的拉伸弹性模量和所述剥离片层的拉伸弹性模量所算出的拉伸弹性模量比为 $0.1\sim 10$,基于JIS K6854-2:1999所测定的所述吸附层与所述剥离片层间的剥离粘接强度为 $5\sim 30\text{N/m}$ 。

2. 根据权利要求1所述的层叠片,其中,所述剥离片层的与所述吸附层相接的一侧的表面的JIS B0601:2001所规定的算数平均粗糙度 R_a 为 $0.01\sim 1\mu\text{m}$ 。

3. 根据权利要求1或2所述的层叠片,其中,所述剥离片层由未经包含硅树脂的剥离剂进行表面处理的热塑性树脂的片形成。

4. 根据权利要求1~3中任一项所述的层叠片,其中,所述合成纸为包含热塑性树脂的多孔片,所述合成纸的整体空孔率为 $5\sim 50\%$ 。

5. 一种层叠片的制造方法,是依次包含合成纸、吸附层和剥离片层的层叠片的制造方法,包含下述工序:

准备所述合成纸的工序,

准备剥离片的工序,所述剥离片包含热塑性树脂且至少一个表面的JISB0601:2001所规定的算数平均粗糙度 R_a 为 $0.01\sim 1\mu\text{m}$,

制作吸附层用树脂组合物的工序,所述吸附层用树脂组合物包含100质量份的具有N-羟甲基且玻璃化转变温度为 -10°C 以下的(甲基)丙烯酸酯共聚物树脂和1~20质量份的碳二亚胺系交联剂,

使所述吸附层用树脂组合物发泡而得到发泡体的工序,

在所述合成纸上将所述发泡体成型为片状后,进行所述(甲基)丙烯酸酯共聚物树脂的交联反应,形成所述吸附层,由此将所述合成纸与所述吸附层层叠的工序,以及

以与所述剥离片的算数平均粗糙度 R_a 为 $0.01\sim 1\mu\text{m}$ 的一侧的面相接的方式将所述剥离片层叠在所述吸附层上的工序。

6. 根据权利要求5所述的层叠片的制造方法,其中,所述合成纸为包含热塑性树脂的多孔片,为其整体空孔率为 $5\sim 50\%$ 的包含多孔层的片。

层叠片及其制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及层叠片及其制造方法。

背景技术

[0002] 近年来,作为粘贴于窗户玻璃等平滑的被粘体而使用的贴合片,例如专利文献1中公开了具有发泡树脂层且具有自我吸附性并且上述发泡树脂层具有多个微细的空孔的片,同样的产品正被利用。

[0003] 具有自我吸附性的片的贴合机构相比较于发泡树脂层相对于被粘体的浸润,更主要是利用微细的空孔像吸盘那样吸附被粘体。因此,具有自我吸附性的片即使在贴合后剥离,也残胶少,容易重新粘贴。

[0004] 因为该特征,具有自我吸附性的片能够优选用于以壁纸等室内装饰材料为代表的建筑用装饰材料以及海报、贴纸等广告宣传用粘贴材料等各种用途。为了用于这些用途,通常将树脂膜等基材层叠于具有自我吸附性的片,对该基材实施印刷等装饰。在例如专利文献1中公开了一种所谓的合成纸,其是含有热塑性树脂作为基材的膜层,具有10~60%的空孔率,胶印(off set)印刷性优异。

[0005] 此外,作为构成具有自我吸附性的片的发泡树脂层的主剂,以往从各种机械强度、耐候性优异的观点出发,优选使用(甲基)丙烯酸酯共聚物,进而从湿润环境下的强度提高的观点出发,优选使用具有N-羟甲基的(甲基)丙烯酸酯共聚物。

[0006] 另一方面,在该发泡树脂层中,从提高凝聚力而使各种强度提高的目的出发,多并用交联剂。本发明人发现,在使用三聚氰胺系交联剂作为这样的交联剂的情况下,能够进一步提高各种强度。

[0007] 然而已知,在并用具有N-羟甲基的(甲基)丙烯酸酯共聚物和三聚氰胺系交联剂的情况下,交联反应时作为副产物会产生大量的甲醛。

[0008] 作为减少由具有自我吸附性的片产生的甲醛的量的技术,在例如专利文献2中公开了如下技术:在发泡树脂层中使用含有具有羧基的(甲基)丙烯酸酯共聚物和噁唑啉系交联剂的树脂组合物,从而制作完全或几乎不产生甲醛的具有自我吸附性的片。然而,在专利文献2的发明中,为了得到适宜的自我吸附性,不得不提高了(甲基)丙烯酸酯共聚物的凝胶分数,在此情况下,有损害发泡树脂层的平滑性的情况,难以取得产品的品质平衡。

[0009] 此外,作为减少由具有自我吸附性的片产生的甲醛的量的另一项技术,本发明人等发现,在发泡树脂层中使用含有具有N-羟甲基的(甲基)丙烯酸酯共聚物和碳二亚胺系交联剂的新型树脂组合物,由此可以制作甲醛的产生量极少、具有适宜的自我吸附性并且平滑性优异的、具有自我吸附性的片(日本特愿2015-052998号说明书)。然而,与使用了三聚氰胺系交联剂的情况相比,该发泡树脂层的自我吸附性(吸附力)增大,从被粘体的剥离变难,在制成具备剥离片的层叠片的情况下,有时难以用手将剥离片剥离。

[0010] 现有技术文献

[0011] 专利文献

[0012] 专利文献1:日本特开2004-174918号公报;

[0013] 专利文献2:日本特开2006-176693号公报。

发明内容

[0014] 发明要解决的问题

[0015] 本发明的课题在于提供品质的平衡优异、将甲醛的产生量极少的新型发泡树脂层用作吸附层并且剥离片与吸附层具有适宜的剥离力的层叠片及其制造方法。

[0016] 用于解决问题的方案

[0017] 因此,本发明鉴于上述课题而进行了深入研究,结果发现,对于剥离片使用包含热塑性树脂的片的剥离片、优选使用包含具有特定的组成、特定的表面物性的热塑性树脂的片的剥离片,由此可以解决上述课题。

[0018] 即,本发明为具备以下的实施方式的发明。

[0019] 即,本发明的第1实施方式为层叠片,其包含封面纸层和剥离片层,上述封面纸层包含合成纸和吸附层,上述层叠片依次包含合成纸、吸附层和剥离片层,吸附层为包含100质量份的具有N-羟甲基且玻璃化转变温度为 -10°C 以下的(甲基)丙烯酸酯共聚物树脂和1~20质量份的碳二亚胺系交联剂的交联反应物的树脂组合物的发泡片,剥离片层由热塑性树脂的片形成,根据基于JIS K7161-1:2014所测定的封面纸层的拉伸弹性模量和剥离片层的拉伸弹性模量所算出的拉伸弹性模量比为0.1~10,基于JIS K6854-2:1999所测定的吸附层与剥离片层间的剥离粘接强度为5~30N/m。

[0020] 本说明书中,“(甲基)丙烯酸酯”是“丙烯酸酯和/或甲基丙烯酸酯”的意思。

[0021] 本发明的第1实施方式中,优选剥离片层的与吸附层相接的一侧的表面的JIS B0601:2001所规定的算数平均粗糙度Ra为 $0.01\sim 1\mu\text{m}$ 。

[0022] 本发明的第1实施方式中,优选剥离片层由未经包含硅树脂的剥离剂进行表面处理的热塑性树脂的片形成。

[0023] 本发明的第1实施方式中,优选合成纸为包含热塑性树脂的多孔片,上述合成纸的整体空孔率为5~50%。

[0024] 本发明的第2实施方式为层叠片的制造方法,是依次包含合成纸、吸附层和剥离片层的层叠片的制造方法,包含下述工序:准备合成纸的工序,准备包含热塑性树脂且至少一个表面的JIS B0601:2001所规定的算数平均粗糙度Ra为 $0.01\sim 1\mu\text{m}$ 的剥离片的工序,制作包含100质量份的具有N-羟甲基且玻璃化转变温度为 -10°C 以下的(甲基)丙烯酸酯共聚物树脂和1~20质量份的碳二亚胺系交联剂的吸附层用树脂组合物的工序,使吸附层用树脂组合物发泡而得到发泡体的工序,在合成纸上将发泡体成型为片状后,进行(甲基)丙烯酸酯共聚物树脂的交联反应,形成吸附层,由此将合成纸与吸附层层叠的工序,以及以与剥离片的算数平均粗糙度Ra为 $0.01\sim 1\mu\text{m}$ 的一侧的面相接的方式将剥离片层叠在吸附层上的工序。

[0025] 本发明的第2实施方式中,优选合成纸为包含热塑性树脂的多孔片,为其整体空孔率为5~50%的包含多孔层的片。

[0026] 发明效果

[0027] 根据本发明,能够提供品质的平衡优异、将甲醛的产生量极少的新型发泡树脂层

用作吸附层并且剥离片与吸附层具有适宜的剥离力的层叠片及其制造方法。

附图说明

[0028] 图1为说明本发明的层叠片的制造方法的一个实施方式的流程图。

具体实施方式

[0029] 以下,对本发明的实施方式进行说明。另外,以下所示的实施方式为本发明的示例,本发明并不限于以下所示的实施方式。本发明中,即使称为“膜”的情况下也视为包含“片”,即使称为“片”的情况下也视为包含“膜”。另外,只要没有特别指出,关于数值A和B,“A~B”的表述视为“A以上且B以下”的意思,在该表述中,在只有数值B带有单位的情况下,该单位也适用于数值A。

[0030] 1. 层叠片

[0031] 本发明的层叠片包含封面纸层和剥离片层,上述封面纸层包含合成纸和吸附层,上述层叠片依次包含合成纸、吸附层和剥离片层。

[0032] 以下,对本发明的层叠片所包含的各层进行说明。

[0033] 1.1. 封面纸层

[0034] 本发明的层叠片所包含的封面纸层包含合成纸和吸附层。

[0035] 1.1.1. 合成纸

[0036] 本发明中使用的合成纸没有特别限定,能够通过将包含无机微细粉末和有机填料中的一者或两者以及热塑性树脂的配合物膜化而构成。

[0037] 合成纸优选为包含热塑性树脂的多孔片,其整体空孔率为5~50%。整体空孔率优选为5~50%,更优选为15~45%。如果整体空孔率为5%以上,则容易提高合成纸的不透明度、柔软性,此外,如果整体空孔率为50%以下,则容易使合成纸的拉伸弹性模量等机械强度在适宜的范围。本说明书中所指的“整体空孔率”的意思是,切出本膜的截面,用电子显微镜进行观察,测定在其整个区域中空孔所占的面积比例(%),由此求出的值。

[0038] 作为热塑性树脂,可举出:低密度聚乙烯、线状低密度聚乙烯、中密度聚乙烯、高密度聚乙烯等聚乙烯系树脂;聚丙烯系树脂;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、尼龙6,10等聚酰胺树脂;聚对苯二甲酸乙二醇酯及其共聚物、聚萘二甲酸乙二醇酯、脂肪族聚酯等聚酯系树脂;聚碳酸酯、无规聚苯乙烯、间规聚苯乙烯、聚苯硫醚等。这些也能够2种以上混合使用。在这些中,优选聚烯烃系树脂、聚酯系树脂。在聚烯烃系树脂中,优选聚丙烯系树脂。作为聚丙烯系树脂,可举出丙烯均聚物、作为主成分的丙烯与乙烯、1-丁烯、1-己烯、1-庚烯、4-甲基-1-戊烯等 α -烯烃的共聚物等。立构规整性没有特别限定,能够使用表现出全同立构或间同立构以及各种程度的立构规整性的树脂。共聚物可以是2元系、3元系、4元系,此外,可以是无规共聚物,也可以是嵌段共聚物。

[0039] 作为无机微细粉末,可举出碳酸钙、烧结黏土、二氧化硅、硅藻土、滑石、云母、合成云母、绢云母、高岭土、二氧化钛、硫酸钡、氧化铝等。其中,优选碳酸钙、二氧化钛。这些可以单独使用,也可以组合2种以上使用。

[0040] 作为有机填料,优选选择与作为上述的主成分的热塑性树脂不同种类的树脂。在例如作为上述的主成分的热塑性树脂为聚烯烃系树脂的情况下,作为有机填料,可举出聚

对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚碳酸酯、尼龙6、尼龙6,6、环状烯烃的均聚物、环状烯烃与乙烯的共聚物等具有120~300℃的熔点或120~280℃的玻璃化转变温度的树脂。在上述的热塑性树脂为聚酯系树脂的情况下,作为有机填料,可举出聚苯乙烯、聚丙烯、聚碳酸酯、尼龙6、尼龙6,6、聚甲基-1-戊烯、环状烯烃的均聚物、环状烯烃与乙烯的共聚物等具有120~300℃的熔点或120~280℃的玻璃化转变温度的树脂。这些有机填料可以单独使用,也可以组合2种以上使用。

[0041] 在合成纸中,无机微细粉末和有机填料的合计的含量优选为8~65重量%,更优选为10~60重量%。通过将合计的含量设为8~65重量%的范围,从而能够取得合成纸自身的白度和不透明度的平衡。

[0042] 在合成纸中,可以根据需要配合抗氧化剂、光稳定剂、分散剂、滑剂等其它配合剂。作为抗氧化剂,可举出位阻酚系、磷系、胺系等。其配合量在合成纸中通常为0.001~1重量%左右。

[0043] 作为光稳定剂,可举出位阻胺、苯并三唑系、二苯甲酮系等。其配合量在合成纸中通常为0.001~1重量%左右。

[0044] 作为无机微细粉末的分散剂,可举出:硅烷偶联剂;油酸、硬脂酸等高级脂肪酸;金属皂;聚丙烯酸;聚甲基丙烯酸;或这些的盐等。其配合量在合成纸中通常为0.01~4重量%左右。

[0045] 合成纸可以是单层结构,或者也可以是多层结构。在单层结构的情况下,膜可以是无拉伸、1轴拉伸、2轴拉伸中的任一者。在多层结构的情况下,可以是2层结构、3层以上的结构。在2层结构的情况下,可以是无拉伸/1轴拉伸、无拉伸/2轴拉伸、1轴拉伸/1轴拉伸、1轴拉伸/2轴拉伸、2轴拉伸/2轴拉伸中的任一结构。在3层以上的结构的情况下,将上述单层结构和2层结构组合即可,可以是任一组合。

[0046] 合成纸的白度优选为80%以上,更优选为85%以上。通过将合成纸自身的白度设为80%以上,从而能够使印刷记录于本发明的层叠片的内容更进一步地容易辨识。本说明书中所说的“白度”的意思是,按照JIS-L1015记载的方法所测定的白度。

[0047] 合成纸能够根据用途设为适当的不透明度。具体而言,合成纸的不透明度优选为40~100%,更优选为70~100%,进一步优选为80~100%。如果不透明度为40%以上,则可得作为印刷用纸的充分的隐蔽性。本说明书中所说的“不透明度”的意思是,按照JIS-P8138记载的方法所测定的不透明度。

[0048] 合成纸的厚度优选为20~900 μm ,更优选为30~800 μm 。通过将合成纸自身的厚度设为20 μm 以上,从而能够使本发明的层叠片整体的机械强度提高,进而能够形成大面积的海报等。通过将合成纸自身的厚度设为900 μm 以下,从而能够防止本发明的层叠片整体的韧性过强且能够防止自重轻而在粘贴使用时脱落。

[0049] 1.1.2. 吸附层

[0050] 构成本发明的层叠片的吸附层为包含100质量份的具有N-羟甲基且玻璃化转变温度为-10℃以下的(甲基)丙烯酸酯共聚物树脂和1~20质量份的碳二亚胺系交联剂的交联反应物的树脂组合物的发泡片。

[0051] <(甲基)丙烯酸酯共聚物树脂>

[0052] 以下,对本发明所使用的(甲基)丙烯酸酯共聚物树脂进行说明。(甲基)丙烯酸酯

共聚物树脂具有N-羟甲基,其玻璃化转变温度为-10℃以下。

[0053] (甲基)丙烯酸酯共聚物树脂的玻璃化转变温度为-10℃以下,优选为-13℃以下。通过将(甲基)丙烯酸酯共聚物树脂的玻璃化转变温度设为上述上限值以下,从而容易将所述的(甲基)丙烯酸酯共聚物树脂的凝胶分数设为规定的上限值以下,作为结果,容易制作包含具有适宜的自粘力且平滑性优异的吸附层的封面纸层。没有特别下限,优选为-40℃以上。另外,在本发明中,“自粘力”是指吸附层与被粘体的剥离强度。

[0054] (甲基)丙烯酸酯共聚物树脂是由50质量%以上的来自(甲基)丙烯酸酯单体的单体单元和50质量%以下的来自能够与之共聚的单体单元形成,优选由70质量%以上的来自(甲基)丙烯酸酯单体的单体单元和30质量%以下的来自能够与之共聚的单体单元形成,更优选由80质量%以上的来自(甲基)丙烯酸酯单体的单体单元和20质量%以下的来自能够与之共聚的单体单元形成,进一步优选由85质量%以上的来自(甲基)丙烯酸酯单体的单体单元和15质量%以下的来自能够与之共聚的单体单元形成。通过将来自(甲基)丙烯酸酯单体的单体单元的含量设为上述范围内,从而能够赋予适度的粘合性。

[0055] 本发明中,(甲基)丙烯酸酯共聚物树脂所具有的N-羟甲基包含于能够与(甲基)丙烯酸酯单体共聚的单体单元,也可以包含于(甲基)丙烯酸酯单体单元。

[0056] 本发明所能够用于的(甲基)丙烯酸酯单体没有特别限定,从容易将(甲基)丙烯酸酯共聚物树脂的玻璃化转变温度设为-10℃以下的观点出发,优选含有形成玻璃化转变温度为-20℃以下的均聚物的(甲基)丙烯酸酯单体的单元。

[0057] 上述形成玻璃化转变温度为-20℃以下的均聚物的(甲基)丙烯酸酯单体没有特别限定,能够举出例如:丙烯酸乙酯(均聚物的玻璃化转变温度为-24℃)、丙烯酸正丙酯(均聚物的玻璃化转变温度为-37℃)、丙烯酸正丁酯(均聚物的玻璃化转变温度为-54℃)、丙烯酸仲丁酯(均聚物的玻璃化转变温度为-22℃)、丙烯酸正庚酯(均聚物的玻璃化转变温度为-60℃)、丙烯酸正己酯(均聚物的玻璃化转变温度为-61℃)、丙烯酸正辛酯(均聚物的玻璃化转变温度为-65℃)、丙烯酸-2-乙基己酯(均聚物的玻璃化转变温度为-50℃)、甲基丙烯酸正辛酯(均聚物的玻璃化转变温度为-25℃)、甲基丙烯酸正癸酯(均聚物的玻璃化转变温度为-49℃)等形成玻璃化转变温度为-20℃以下的均聚物的(甲基)丙烯酸烷基酯;丙烯酸-2-甲氧基乙酯(均聚物的玻璃化转变温度为-50℃)、丙烯酸-3-甲氧基丙酯(均聚物的玻璃化转变温度为-75℃)、丙烯酸-3-甲氧基丁酯(均聚物的玻璃化转变温度为-56℃)、丙烯酸乙氧基甲酯(均聚物的玻璃化转变温度为-50℃)等形成玻璃化转变温度为-20℃以下的均聚物的(甲基)丙烯酸烷氧基烷基酯等。其中,优选形成玻璃化转变温度为-20℃以下的均聚物的(甲基)丙烯酸烷基酯、形成玻璃化转变温度为-20℃以下的均聚物的(甲基)丙烯酸烷氧基烷基酯,更优选形成玻璃化转变温度为-20℃以下的均聚物的(甲基)丙烯酸烷基酯。

[0058] 另外,只要能够使(甲基)丙烯酸酯共聚物树脂的玻璃化转变温度调节至-10℃以下,也可使用丙烯酸甲酯(均聚物的玻璃化转变温度为10℃)、甲基丙烯酸甲酯(均聚物的玻璃化转变温度为105℃)、甲基丙烯酸乙酯(均聚物的玻璃化转变温度为63℃)、甲基丙烯酸正丙酯(均聚物的玻璃化转变温度为25℃)、甲基丙烯酸正丁酯(均聚物的玻璃化转变温度为20℃)。

[0059] 这些(甲基)丙烯酸酯单体可以单独使用一种,也可以将两种以上并用。

[0060] 能够与(甲基)丙烯酸酯单体共聚的单体(以下称为“共聚用单体”)需要使用N-羟甲基丙烯酰胺、N-羟甲基甲基丙烯酰胺等具有N-羟甲基的单体。通过使用具有N-羟甲基的单体,从而容易使后述的凝胶分数为规定的上限值以下,作为结果,容易制作包含具有适宜的自粘力且平滑性优异的吸附层的封面纸层。从该观点出发,就具有N-羟甲基的单体的使用比例而言,将(甲基)丙烯酸酯共聚物树脂作为100质量%,从具有N-羟甲基的单体导入的单体单元优选为0.1质量%以上且10质量%以下,更优选为0.5质量%以上且5质量%以下。

[0061] 就共聚用单体而言,可以在上述具有N-羟甲基的单体之外并用其它单体。除具有N-羟甲基的单体之外所并用的单体只要能够使(甲基)丙烯酸酯共聚物树脂的玻璃化转变温度为-10℃以下则没有特别限定,作为其具体例子,能够举出 α , β -烯属不饱和多元羧酸全酯、烯基芳香族单体、氰化乙烯基单体、羧酸不饱和醇酯、烯烃系单体、其它具有官能团的单体等。这些单体可以单独使用一种,也可以并用两种以上。

[0062] 作为 α , β -烯属不饱和多元羧酸全酯的具体例子,能够举出富马酸二甲酯、富马酸二乙酯、马来酸二甲酯、马来酸二乙酯、衣康酸二甲酯等。

[0063] 作为烯基芳香族单体的具体例子,能够举出苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、甲基 α -甲基苯乙烯和乙烯基甲苯等。

[0064] 作为氰化乙烯基单体的具体例子,能够举出丙烯腈、甲基丙烯腈、 α -氯丙烯腈、 α -乙基丙烯腈等。

[0065] 作为羧酸不饱和醇酯单体的具体例子,能够举出醋酸乙烯酯等。

[0066] 作为烯烃系单体的具体例子,能够举出乙烯、丙烯、丁烯、戊烯等。

[0067] 为了使共聚物内部间或共聚物间的交联高效地进行,可以在共聚用单体中使用具有官能团的单体。

[0068] 作为这里所说的官能团,能够举出有机酸基、羟基、氨基、酰胺基、巯基、环氧基等。

[0069] 具有有机酸基的单体没有特别限定,作为其代表,能够举出具有羧基、酸酐基、磺酸基等有机酸基的单体。此外,除这些之外,还能够使用含有次磺酸基、亚磺酸基、磷酸基等的单体。

[0070] 作为具有羧基的单体的具体例子,能够举出例如:丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸等 α , β -烯属不饱和单羧酸;衣康酸、马来酸、富马酸等 α , β -烯属不饱和多元羧酸,除此以外,还能够举出例如衣康酸单甲酯、马来酸单丁酯、富马酸单丙酯等 α , β -烯属不饱和多元羧酸部分酯等。此外,还能够同样地使用马来酸酐、衣康酸酐等具有通过水解等能够诱导出羧基的基团的单体。

[0071] 作为具有磺酸基的单体的具体例子,能够举出烯丙基磺酸、甲基烯丙基磺酸、乙烯基磺酸、苯乙烯磺酸、丙烯基酰胺基-2-甲基丙磺酸等 α , β -不饱和磺酸以及这些的盐。

[0072] 在使用具有有机酸基的单体的情况下,将(甲基)丙烯酸酯共聚物树脂作为100质量%,以由上述单体导入的单体单元优选成为0.1质量%以上且20质量%以下、更优选成为0.5质量%以上且15质量%以下的量将其供给聚合。当具有有机酸基的单体的使用量为上述范围内时,容易将聚合时的聚合体系的粘度保持在适当的范围内,并且,容易防止共聚物的交联过度进行而损害吸附层的自我吸附性。

[0073] 另外,具有有机酸基的单体单元通过具有有机酸基的单体的聚合而导入到(甲基)丙烯酸酯共聚物树脂中简便从而优选,但是也可以在(甲基)丙烯酸酯共聚物树脂生成后,

通过公知的高分子反应导入有机酸基。

[0074] 作为具有羟基的单体,能够举出(甲基)丙烯酸-2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸-3-羟基丙酯等(甲基)丙烯酸羟基烷基酯等。

[0075] 作为具有氨基的单体,能够举出(甲基)丙烯酸N,N-二甲基氨基甲酯、(甲基)丙烯酸N,N-二甲基氨基乙酯、氨基苯乙烯等。

[0076] 作为具有酰胺基的单体,能够举出丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、N,N-二甲基丙烯酰胺等 α,β -烯属不饱和羧酸酰胺单体等。

[0077] 作为具有环氧基的单体,能够举出(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、烯丙基缩水甘油醚等。

[0078] 在使用这些具有除有机酸基以外的官能团的单体的情况下,将(甲基)丙烯酸酯共聚物树脂作为100质量%,优选以由上述单体导入的单体单元成为10质量%以下的量将其用于聚合。当除有机酸基以外的官能团的使用量为10质量%以下时,容易将聚合时的聚合体系的粘度保持在适当的范围,并且,容易防止共聚物的交联过度进行而损害吸附层的自我吸附性。

[0079] 此外,作为共聚用单体,也可以并用具有多个聚合性不饱和键的多官能性单体。多官能性单体优选在末端具有该不饱和键。通过使用这样的多官能性单体,从而能够在(甲基)丙烯酸酯共聚物树脂中导入分子内和/或分子间交联、提高凝集力。

[0080] 作为多官能性单体,能够使用例如:1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,2-乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,12-十二烷二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇二(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、双三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯等多官能性(甲基)丙烯酸酯;2,4-双(三氯甲基)-6-对甲氧基苯乙烯-5-三嗪等取代三嗪,除此之外,还能够使用4-丙烯酰氧基二苯甲酮这样的单烯系不饱和芳香族酮等。优选多官能性(甲基)丙烯酸酯,更优选季戊四醇二(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯。多官能性单体可以单独使用一种,也可以并用两种以上。

[0081] (甲基)丙烯酸酯共聚物树脂能够通过共聚(甲基)丙烯酸酯单体和共聚用单体而得到。得到(甲基)丙烯酸酯共聚物树脂时的聚合方法没有特别限定,可以是溶液聚合、乳液聚合、悬浮聚合、本体聚合等中的任一者,也可以是除这些以外的方法。用于聚合的聚合引发剂、乳化剂、分散剂等的种类、量也没有特别限定。聚合时,单体、聚合引发剂、乳化剂、分散剂等的添加方法也没有特别限定。此外,聚合温度、压力、搅拌条件等也没有限定。

[0082] (甲基)丙烯酸酯共聚物树脂的性状可以是固体状也可以是分散体状,当直接使用在乳液聚合、分散聚合中作为乳液或分散液得到的树脂时,在与交联剂、导电性化合物混合的情况下容易操作,并且,在使得到的乳液或分散液发泡方面也便利。

[0083] (甲基)丙烯酸酯共聚物树脂的凝胶分数优选为70%以下,更优选为65%以下。通过凝胶分数为上述范围,从而容易制作包含具有适宜的自粘力且平滑性优异的吸附层的封面纸层。

[0084] 本发明的凝胶分数是指:将500mg的丙烯酸酯共聚物树脂的样本在常温浸渍于100ml的醋酸乙酯中3天后,用200目的金属网过滤不溶解成分,常温下风干15小时,之后在

100℃干燥2小时,测定不溶解成分的干燥质量,通过下式求出的值。

[0085] 凝胶分数(质量%) = ((醋酸乙酯浸渍后的不溶解成分的干燥质量) / (醋酸乙酯浸渍前的样本质量)) × 100

[0086] <碳二亚胺系交联剂>

[0087] 本发明所使用的碳二亚胺系交联剂只要是具有碳二亚胺基的化合物则没有特别限定,优选使用一个分子内具有2个以上碳二亚胺基的化合物。作为这样的化合物,能够使用公知的碳二亚胺化合物。

[0088] 上述公知的碳二亚胺化合物可以合成,也可以使用市售品。作为市售品的碳二亚胺化合物,可举出例如DIC公司制的“DICNAL HX”、日清纺Chemical制的“Carbodilite”等。在合成碳二亚胺化合物的情况下,能够使用例如在碳二亚胺化催化剂的存在下通过脱羧缩合反应将多异氰酸酯碳二亚胺化了的聚碳二亚胺化合物。

[0089] 作为原料多异氰酸酯,能够使用例如六亚甲基二异氰酸酯(HDI)、加氢二甲苯二异氰酸酯(H6XDI)、二甲苯二异氰酸酯(XDI)、2,2,4-三甲基六亚甲基二异氰酸酯(TMHI)、1,12-二异氰酸酯癸烷(DDI)、降冰片烷二异氰酸酯(NBDI)、2,4-双-(8-异氰酸根合辛酯)-1,3-二辛基环丁烷(OCDI)、4,4'-二环戊基甲烷二异氰酸酯(HMDI)、四甲基二甲苯二异氰酸酯(TMXDI)、异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、2,4,6-三异丙基苯基二异氰酸酯(TIDI)、4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)、甲苯二异氰酸酯(TDI)、加氢甲苯二异氰酸酯(HTDI)等,能够在0~200℃的范围内、非活性气体的气流下或在鼓泡下,搅拌任意时间进行混合,之后添加碳二亚胺化催化剂,进行搅拌、混合,由此进行合成。

[0090] 在此,作为上述碳二亚胺化催化剂,优选有机磷系催化剂、从活性方面出发,特别优选磷烯氧化物(Phospholene oxide)类。具体而言,可举出3-甲基-1-苯基-2-磷烯-1-氧化物、3-甲基-1-乙基-2-磷烯-1-氧化物、1,3-二甲基-2-磷烯-1-氧化物、1-乙基-2-磷烯-1-氧化物、1-甲基-2-磷烯-1-氧化物和这些的双键异构体等。

[0091] 碳二亚胺系交联剂通过其所具有的碳二亚胺基与上述(甲基)丙烯酸酯共聚物树脂中的N-羟甲基反应,从而在(甲基)丙烯酸酯共聚物的分子内或分子间形成交联结构。碳二亚胺系交联剂特别是低温时的交联效果优异、能够形成强度、自我吸附性优异的吸附层,因此优选。

[0092] 碳二亚胺系交联剂能够与除碳二亚胺系交联剂以外的交联剂(例如聚乙二醇二缩水甘油醚、甘油聚缩水甘油醚、山梨糖醇聚缩水甘油醚、双酚A聚缩水甘油醚等环氧树脂;醛、丙烯醛等乙烯亚胺衍生物等氮丙啶系化合物;甲苯二异氰酸酯、三羟甲基丙烷甲苯二异氰酸酯、二苯基甲烷三异氰酸酯等多官能性异氰酸酯系交联剂;噁唑啉系交联剂、金属盐系交联剂;金属螯合物系交联剂;过氧化物系交联剂等)并用。但是,优选不使用三聚氰胺-甲醛树脂、脲-甲醛树脂、酚醛树脂等醛树脂等会成为产生甲醛的原因的交联剂。

[0093] 碳二亚胺系交联剂的使用量相对于100质量份的(甲基)丙烯酸酯共聚物树脂,作为固体成分,为1质量份以上且20质量份以下,优选为2质量份以上且15质量份以下,更优选为2.5质量份以上且10质量份以下。通过碳二亚胺系交联剂的使用量为上述范围内,从而能够具有适度的自粘力且提高交联后的树脂强度。

[0094] 包含100质量份的具有N-羟甲基且玻璃化转变温度为-10℃以下的(甲基)丙烯酸酯共聚物树脂和1~20质量份的碳二亚胺系交联剂的交联反应物的树脂组合物的发泡片能

够通过后述的本发明的层叠体的制造方法所具有的树脂组合物制作工序S3~吸附层层叠工序S5而形成。

[0095] (其它添加剂)

[0096] 包含100质量份的具有N-羟甲基且玻璃化转变温度为-10℃以下的(甲基)丙烯酸酯共聚物树脂和1~20质量份的碳二亚胺系交联剂的树脂组合物(吸附层用树脂组合物)虽然能够在不含有甲醛捕获剂的情况下使甲醛的产生量极少,但是也可以进一步含有甲醛捕获剂。

[0097] 本发明中可以使用的甲醛捕获剂只要是可以将甲醛以物理方式吸附或可以与甲醛进行化学方面的反应的化合物则没有特别限定,可以是无机化合物,也可以是也包含聚合物的有机化合物。

[0098] 作为甲醛捕获剂的具体例子,可举出:硫酸羟胺、盐酸羟胺、醋酸铵、脲、乙烯脲、双氰胺、聚酰胺树脂、三嗪化合物、酰肼化合物等含氮化合物;稳定化二氧化氯等卤素氧化物;磷酸氢二钠、硫酸锌、氯化钙、硫酸镁等金属盐等。在这些中,从获取容易性、处理性和甲醛捕获性的观点出发,优选含氮化合物,特别优选硫酸羟胺。

[0099] 这些甲醛捕获剂能够单独使用1种,或者并用2种以上。

[0100] 吸附层用树脂组合物能够根据需要含有各种添加剂以提高制造工序中的加工性、提高得到的吸附层的性能。

[0101] 作为添加剂的例子,能够举出整泡剂、发泡助剂、增粘剂、填充材料、防腐剂、防霉剂、凝胶化剂、阻燃剂、防老化剂、抗氧化剂、颜料、染料、粘合赋予剂、导电性化合物等。

[0102] 作为整泡剂,能够使用硬脂酸铵等脂肪酸铵、烷基磺酸酯等磺酸型阴离子表面活性剂、季烷基氯化铵、烷基甜菜碱两性化物、脂肪酸烷醇胺等。

[0103] 作为发泡助剂,能够使用十二烷基硫酸钠、烷基二苯基醚二磺酸钠、聚氧乙烯烷基酚醚硫酸钠等。

[0104] 作为增粘剂,能够使用丙烯酸系聚合物粒子、微粒二氧化硅等无机化合物微粒、氧化镁等这样的反应性无机化合物。

[0105] 作为填充剂,能够使用碳酸钙、碳酸镁、氢氧化铝、氢氧化镁、氢氧化钡、黏土、高岭土、玻璃粉等。

[0106] 作为防腐剂、防霉剂,能够使用例如二羟基二氯苯基甲烷、五氯酚钠、2,3,4,6-四氯-4-(甲基磺酰基)吡啶、2,3,5,6-四氯-4-(甲基磺酰基)吡啶、双(三丁基锡)氧化物、六氢-1,3,5-三乙基-s-三嗪、银配位化合物、锌配位化合物等。

[0107] 作为凝胶化剂,能够使用醋酸铵、氯化铵、碳酸铵等铵盐、烷基酚氧化烯加合物、聚乙烯基甲基醚、聚丙二醇、聚醚聚甲缩醛、甲基纤维素、羟基乙基纤维素、硅系热敏剂等。

[0108] 作为阻燃剂,能够使用磷酸酯系化合物、卤素磷酸酯系化合物、聚磷酸铵、三氧化铋、硼酸锌、甲基硼酸钡、氢氧化铵、氢氧化镁、锡化合物、有机磷系化合物、红磷系化合物、硅系阻燃剂等。

[0109] 作为抗氧化剂,能够使用多酚系、对苯二酚系、受阻胺系等抗氧化剂。

[0110] 作为颜料、染料,能够举出例如二氧化钛,炭黑、胭脂、喹吖啶酮等。

[0111] 作为粘合赋予剂,能够使用选自如下中的化合物:脂松香、妥尔油松香、木松香、加氢松香、歧化松香、聚合松香、马来化松香、松香甘油醚、加氢松香甘油醚等的松香系树脂;

萘树脂、萘苯酚树脂、芳香族改性萘树脂等萘系树脂；脂肪族系石油树脂、脂环族系石油树脂、芳香族系石油树脂等石油系树脂；香豆酮茛树脂；萘苯酚系树脂；酚系树脂；加氢松香酯；歧化松香酯；二甲苯树脂等。

[0112] 1.2. 剥离片层

[0113] 构成本发明的层叠片的剥离片层是为了防止封面纸层吸附于作为目标的被粘体以外而层叠在吸附层上的。因此剥离片层是直到使用封面纸层之前层叠于封面纸层来保护封面纸层的层，在使用封面纸层时与封面纸层分离且通常被丢弃。因此，期望剥离片层在层叠片的运送时、印刷等二次加工时不会容易地剥落、而在使用封面纸层时容易用手剥离。

[0114] 从该观点出发，在本发明的层叠片中，重要的是基于JIS K6854-2:1999所测定的吸附层与剥离片层间的剥离粘接强度为5~30N/m，优选为5~20N/m，进一步优选为5~15N/m，特别优选为5~12N/m。如果剥离粘接强度为5N/m以上，则在对层叠片进行印刷等二次加工时，封面纸层与剥离片层不容易凸起剥落，此外，如果剥离强度为30N/m以下，则能够容易用手将两者剥离开。

[0115] 剥离片层期望相对于构成本发明的层叠片的特定的吸附层，具备上述那样的剥离力=剥离粘接强度。然而，如果单纯使用以往公知的剥离片，有时无法得到期望的剥离粘接强度。

[0116] 例如，在使用将硅剥离剂涂覆在纸基材上而得到的片作为剥离片层的情况下，封面纸层(吸附层)的吸附力几乎没有被发挥，容易剥落。因此可知，通常用于剥离片的纸基材的剥离纸不适于构成本发明的层叠片的剥离片层。这被认为是因为纸基材的表面具有来自纸浆纤维的粗大的凹凸，因此难以得到吸附层的吸盘产生的吸附效果。因此，在本发明中，作为剥离片层，使用由容易得到更平滑的表面的热塑性树脂形成的片。

[0117] 在使用表面未经硅等剥离剂处理的热塑性树脂片作为剥离片层、使用聚对苯二甲酸乙二醇酯树脂膜作为该热塑性树脂的情况下，可能是因为剥离片层与吸附层的化学亲和性(浸润性)增大，因此封面纸层(吸附层)的吸附力增大到不能容易用手剥离的程度。然而，在使用将硅剥离剂涂覆于该膜的剥离片层的情况下，与纸基材同样地容易剥落。

[0118] 因此，对使用表面未经硅等的剥离剂处理的聚乙烯树脂膜、聚丙烯树脂膜作为剥离片层的情况进行了研究。在此情况下判断出，剥离片层和封面纸层(吸附层)的吸附力可以取到适宜的值，但即便如此在剥离片层侧表面的粗糙度(凹凸)粗大的情况下，与涂覆了硅剥离剂的片同样地剥离过轻，容易剥落。

[0119] 根据上述的反复试验明确，作为构成本发明的层叠片的剥离片层且可以实现期望的剥离粘接强度的剥离片层，为由热塑性树脂形成的片，优选为由其表面未经包含硅树脂等的剥离剂处理的热塑性树脂形成的片，优选为由聚乙烯树脂、聚丙烯树脂这样的无极性的聚烯烃系树脂形成的片，优选为贴合面的片表面为比较平滑的片。

[0120] 根据进一步的反复试验的结果明确，在使用了上述的剥离片层的表面的粗糙度而言JIS B0601:2001所规定的算数平均粗糙度Ra优选为0.01~1 μ m、更优选为0.02~0.5 μ m、进一步优选为0.03~0.3 μ m的范围内的片的情况下，容易得到可以实现期望的剥离粘接强度的剥离片层。

[0121] 另一方面，作为构成本发明的层叠片的剥离片层的、层叠片的印刷等二次加工时不容易剥落的要素，可举出相对于拉伸应力的其拉伸难度/拉伸容易度。

[0122] 为了使构成本发明的层叠片的封面纸层和剥离片层拉伸困难,两者的拉伸弹性模量优选各自为100~5000MPa,更优选各自为200~4000MPa。

[0123] 本发明的层叠片可以被印刷在合成纸上而以标签、POP等形态使用。作为印刷标签的印刷机,密封打印机正广泛普及。

[0124] 这样的密封印刷机将印刷的片制成长条的卷轴,将其拉出而施加印刷,接下来或者冲压成标签形状或者再卷绕,但是,层叠片由于印刷机的种类(例如凸版旋转印刷机)等被多个辊夹压而处理,此外由于印刷速度等条件而以非常高的张力被拉伸。因此,在构成本发明的层叠片的封面纸层和剥离片层的各自的拉伸弹性模量有大的差异的情况下,由于两者的拉伸率的差异而产生凸起剥落,结果是产生发生多色印刷的错位的问题。

[0125] 作为解决这样的问题的手段,可举出使两者的拉伸难度相对于其拉伸应力匹配的方法。具体而言,将构成层叠片的封面纸层与剥离片层的、基于JIS K7161-1:2014所测定的各自的拉伸弹性模量的比设为0.1~10的范围内。该拉伸弹性模量比优选为0.2~5的范围内,进一步优选为0.3~3。如果在该范围内,就不易产生因不平衡的拉伸率而导致的层叠片的凸起剥落。

[0126] 作为使构成层叠片的封面纸层和剥离片层的各自的拉伸弹性模量匹配的具体方法,本发明中使用在封面纸层的基材中包含热塑性树脂的合成纸、在剥离片层中也使用由热塑性树脂形成的片。从使两者的拉伸弹性模量尽量匹配的观点出发,优选合成纸和剥离片层所使用的热塑性树脂的种类尽可能设为相同。

[0127] 如上所述,剥离片层是由热塑性树脂形成的片,优选是其表面未经包含硅树脂等的剥离剂处理的热塑性树脂形成的片,优选为由聚乙烯树脂、聚丙烯树脂这样的无极性的聚烯烃系树脂形成的片,优选为贴合面的片表面的粗糙度作为JIS B0601:2001所规定的算术平均粗糙度Ra为0.01~1 μ m的片。

[0128] 作为由这样的热塑性树脂形成的片,可举出CPE(无拉伸聚乙烯)膜、OPE(拉伸聚乙烯)膜、CPP(无拉伸聚丙烯)膜、OPP(拉伸聚丙烯)膜等。

[0129] 剥离片层的厚度优选为10~100 μ m,更优选为20~80 μ m,进一步优选为30~60 μ m。如果剥离片层的厚度为该范围内,则容易匹配合成纸的厚度而抑制任一者的不平衡的拉伸率。

[0130] 2.层叠片的制造方法

[0131] 以下,对本发明的层叠片的制造方法进行说明。

[0132] 图1为说明本发明的层叠片的制造方法S10(以下有时会简称为“本制造方法S10”)的流程图。如图1所示,本制造方法S10依次包含合成纸准备工序S1、剥离片准备工序S2、树脂组合物制作工序S3、发泡工序S4、吸附层层叠工序S5、以及剥离片层叠工序S6。另外,合成纸准备工序S1和剥离片准备工序S2可以按顺序先后进行,也可以同时进行。以下,对各工序进行说明。

[0133] (合成纸准备工序S1)

[0134] 合成纸准备工序S1是准备上述合成纸的工序。本工序中准备的合成纸可以是市售品获得的,也可以是将作为上述的合成纸的材料的包含无机微细粉末和有机填料中的一者或两者以及热塑性树脂的配合物进行膜化而制作的。

[0135] 作为将包含无机微细粉末和有机填料中的一者或两者以及热塑性树脂的配合物

进行膜化的方法,可使用通常的成形方法,可举出例如:使用连接于螺杆型挤出机的单层或多层的T型模头、I型模头而将熔融树脂以膜状挤出的模铸(cast)成型法;此外利用辊群的转速差将此模铸膜纵向拉伸而成型的单轴拉伸法;进一步使用拉幅烘箱将该单轴拉伸膜横向拉伸的二轴拉伸法;通过组合拉幅烘箱和直线电机的同时二轴拉伸法;使用O型模头将熔融树脂以管状挤出,以压缩空气使其沿二轴方向膨胀的膨胀成型法等。

[0136] 就拉伸的情况下的拉伸温度而言,在树脂为丙烯均聚物(熔点155~167℃)时优选为152~164℃,在树脂为高密度聚乙烯(熔点121~134℃)时优选为110~120℃左右的、比所使用的热塑性树脂的熔点低2~60℃的温度;树脂为聚对苯二甲酸乙二醇酯(熔点246~260℃)时优选为70~120℃左右的、比树脂的熔点低10℃以上的温度且比树脂的玻璃化转变温度+50℃低的温度。此外,拉伸速度优选为20~350m/分钟。

[0137] 在合成纸为2层结构以上的情况下,层叠法能够以共挤出、熔融挤出层压和这些的组合等公知的方法进行。

[0138] (剥离片准备工序S2)

[0139] 剥离片准备工序S2是准备包含热塑性树脂且至少一个表面的JIS B0601:2001所规定的算数平均粗糙度Ra为0.01~1μm的剥离片的工序。本工序中准备的剥离片可以从市售品获取,也可以制作无拉伸片或拉伸片作为剥离片。

[0140] 无拉伸片能够通过使用混炼挤出机将原料中所使用的热塑性树脂在加热下熔融混炼,挤出成型为片状后冷却而进行制作;拉伸片能够通过将该无拉伸片沿单轴方向或二轴方向拉伸而进行制作。

[0141] 作为对剥离片层赋予上述的表面粗糙度的具体方法,能够通过如下的方法实现:使用对挤出成型后的冷却时所使用的冷却辊的表面以成为上述目的的粗糙度的方式进行加工的冷却辊;调节冷却温度来对挤出成型了的片缓冷或骤冷。

[0142] (树脂组合物制作工序S3)

[0143] 树脂组合物制作工序S3是制作包含100质量份的具有N-羟甲基且玻璃化转变温度为-10℃以下的(甲基)丙烯酸酯共聚物树脂和1~20质量份的碳二亚胺系交联剂的吸附层用树脂组合物的工序。

[0144] 树脂组合物制作工序S3中,能够将作为必须成分的具有N-羟甲基且玻璃化转变温度为-10℃以下的(甲基)丙烯酸酯共聚物树脂和碳二亚胺系交联剂以及根据期望而使用的其它成分以任意的混合,由此制作吸附层用树脂组合物。本工序中使用的各物质、各物质的使用比例等如上所述,在这里省略说明。

[0145] 在(甲基)丙烯酸酯共聚物树脂为乳液或分散液的情况下,在搅拌下以水分散体、水溶液等的状态向其中添加碳二亚胺系交联剂、其它成分,仅此就能够容易地混合。

[0146] 在(甲基)丙烯酸酯共聚物树脂为固体状的情况下也是同样,混合的方法没有特别限定,利用例如辊、Henschel搅拌机、捏合机等来进行混合即可。混合可以是分批式也可以是连续式。

[0147] 作为分批式混合机,可举出擂溃机、捏合机、密炼机、行星式搅拌机等高粘度原料用混炼机、搅拌机。作为连续式混合机,可举出转子与螺杆组合的法雷尔型连续混炼机等、螺杆式的特殊结构的混炼机。此外,可举出挤出加工所使用的单轴挤出机、二轴挤出机。这些挤出机、混炼机可以两种以上组合使用,也可以将多个同型的机械连接使用。

[0148] 本发明的吸附层用树脂组合物的形态没有特别限定,当为乳液或分散液的形态时,便于得到吸附层。

[0149] 乳液或分散液的粘度优选设为2000~10000mPa·s,更优选设为3500~5500mPa·s。

[0150] (发泡工序S4)

[0151] 发泡工序S4是使吸附层用树脂组合物发泡而得到发泡体的工序。

[0152] 在发泡工序S4中,能够使树脂组合物制作工序S3中制作的吸附层用树脂组合物发泡,由此得到未固化状态的发泡体。在吸附层用树脂组合物为乳液或分散液的形态的情况下,可以得到发泡乳液或发泡分散液。

[0153] 作为发泡的方法,通常采用机械发泡。发泡倍率适宜地调节即可,通常为1.2~5倍,优选为1.5~4倍。机械发泡的方法没有特别限定,能够以如下方式进行:在树脂组合物的乳液中混入一定量的空气,通过奥克斯(Oakes)混合机、搅打机(whipper)等连续或分批式地进行搅拌。这样得到的发泡乳液为奶油状。

[0154] 另外,也能够替代上述机器发泡,通过例如下述方法而制备发泡性树脂组合物:将聚偏二氯乙烯共聚物等适宜的合成树脂作为壳壁,将内包低沸点烃系化合物的热膨胀性微囊添加到丙烯酸树脂乳液、丁二烯系合成橡胶乳液中。

[0155] (吸附层层叠工序S5)

[0156] 吸附层层叠工序S5是将发泡体在合成纸上成型为片状后,进行(甲基)丙烯酸酯共聚物树脂的交联反应,形成吸附层,由此层叠合成纸与吸附层的工序。

[0157] 在吸附层层叠工序S5中,将发泡体成型为片状的方法没有特别限定。作为优选的方法,可举出例如将上述发泡体涂敷在合成纸上成形为片状的方法等。

[0158] 作为将发泡体涂敷在合成纸上的方法,能够使用辊涂机、反转辊涂机、网式涂敷机、刮刀式涂敷机、逗号刀涂敷机等通常公知的涂敷装置,特别是在使用刮刀式涂敷机时,能够得到均匀的涂布厚度。

[0159] 如上述那样进行,将发泡体在合成纸上成型为片状后,进行(甲基)丙烯酸酯共聚物树脂的交联反应,由此能够在合成纸上形成片状的发泡体固化而成的吸附层。

[0160] 在吸附层层叠工序S5中,在进行(甲基)丙烯酸酯共聚物树脂的交联反应时,优选进行加热干燥。作为加热干燥的方法,只要是能够使涂布于合成纸上的发泡乳液干燥、交联的方法则没有特别限定,能够使用通常的热风循环型的烘箱、热油循环热风室、远红外加热器室等。就干燥温度而言,60℃~180℃是适当的,能够根据乳液的性质、涂布量、涂布厚度等适宜选定干燥的条件。干燥不是在一定温度下实施的,优选初期以低温从内部使其干燥、后期以相对高温使其充分干燥的多阶段干燥。

[0161] 得到的吸附层的密度、厚度、硬度等根据气泡的混入比率、吸附层用树脂组合物的组成、固体成分浓度、加热干燥固化的条件等进行调节。吸附层的厚度优选为0.03~3mm,更优选为0.05~1mm,特别优选为0.05~0.5mm。当厚度比0.03mm薄时,在将封面纸层用作物品保持材料、物品表面保护材料的情况下,冲击吸收性差,物品保持能力、物品表面保护功能不充分,当厚度比3mm厚时,吸附层的强度差,因此还是不优选。吸附层的密度没有特别限定,从冲击吸收性的观点出发,优选0.1~1.0g/cm³。

[0162] (剥离片层叠工序S6)

[0163] 剥离片层叠工序S6是以与剥离片的算数平均粗糙度Ra为0.01~1 μ m的一侧的面相接的方式将剥离片层叠在吸附上工序。具体而言,在上述吸附上层叠工序S5中,能够通过如下方式得到层叠片:将通过涂敷而成型为片状的吸附上层加热干燥后,将长条的剥离片拉出,以合成纸上的吸附上层与剥离片的该面相接的方式进行层叠,接下来经由压合辊将二者夹压而进行贴合。

[0164] 通过剥离片层叠工序S6得到的层叠片通常通过卷绕机卷绕、压制裁断、以分切机等裁断,从而加工成使用方便的尺寸。

[0165] 3.用途

[0166] 本发明的封面纸层能够在其合成纸上实施例如利用胶版印刷、密封印刷、柔版印刷、丝网印刷、凹版印刷、激光打印机、热转印打印机、喷墨打印机等的印刷。

[0167] 合成纸实施了印刷的封面纸层能够用作建筑用装饰材料、广告宣传用粘贴材料、文具或玩具用材料。能够作为例如如下而进行利用:促销卡;所谓的POP卡(海报、贴纸、展板(display)等);垫(午餐垫、桌垫、文具用等);汉堡、寿司、炒荞麦面等快餐店的菜单;商品名录、面板、盘子(金属板的替代品);感光照片(bromide);店前价格表;指向板(商场指向、指示方向·目的地、甜点·零食等);园艺用POP(插牌等);路标(葬礼、住宅展示场所等);标识牌(禁止进入、林道作业等的);日历(有图像);简易白板;鼠标垫;杯垫;印签机的替代印刷物;粘合标签等。

[0168] 此外,将剥离片层从本发明的层叠片剥离而得到的封面纸层的剥离性优异,因此,它的一部分在剥离后不会残留在被粘贴物品一侧。从而,能够优选用于以各种光学部件、精密部件等为对象的物品表面保护材料、物品保持材料。

[0169] 本发明的层叠片即使产生甲醛量也是极少,通过适宜地设定吸附上层用树脂组合物的组成,也能够使甲醛的产生量小于检出限(例如,小于0.1ppm)。因此,适合用于禁止或不优选产生甲醛的场所、用途。即,将剥离片层从本发明的层叠片剥离而得到的封面纸层优选用作建筑用室内装饰材料、文具或玩具用材料。

[0170] 实施例

[0171] 以下,以实施例对本发明进行详细说明,但是本发明并不限于这些实施例。另外,这里使用的“份”、“%”如无特殊说明,为质量基准。

[0172] [合成纸的制造例]

[0173] 按照下述所示的制造例,使用表1所记载的原料来制作表2所记载的合成纸。

[0174] [合成纸的制造例1]

[0175] 使用混炼挤出机将由65%的丙烯均聚物(NovatecPP MA3)、10%的高密度聚乙烯(NovatecHD HJ360)和25%的重质碳酸钙微细粉末形成的树脂组合物C在250 $^{\circ}$ C熔融混炼后,向设定为250 $^{\circ}$ C的模头供给而挤出为片状,用冷却辊冷却至60 $^{\circ}$ C,得到无拉伸片。将得到的无拉伸片加热至135 $^{\circ}$ C,沿纵向(MD方向)以4倍的倍率进行拉伸而制成基材层。接下来,分别用2台混炼挤出机将由50%的丙烯均聚物(NovatecPP MA3)、5%的高密度聚乙烯(NovatecHD HJ360)和45%的重质碳酸钙微细粉末形成的树脂组合物D以及由40%的丙烯均聚物(NovatecPP MA3)、5%的环状烯烃共聚物和55%的重质碳酸钙微细粉末形成的树脂组合物F在250 $^{\circ}$ C熔融混炼后,向设定为250 $^{\circ}$ C的模头供给而挤出为片状,以树脂组合物F成为外层的方式层叠在上述基材层的单面,接下来用2台混炼挤出机将由50%的丙烯均聚物

(NovatecPP MA3)、5%的高密度聚乙烯(NovatecHD HJ360)和45%的重质碳酸钙微细粉末形成的树脂组合物D在250℃熔融混炼后,向设定为250℃的模头供给而挤出为片状,层叠在上述基材层的另一侧面,接下来冷却至60℃,得到了五层结构的层叠片(F/D/C/D/D)。接下来,将得到的五层结构的层叠片再加热到150℃,沿横向(TD方向)以8.5倍的倍率进行拉伸,在160℃进行退火处理,冷却到60℃,接下来,将片耳部撕下来,得到由多层的树脂拉伸片形成的制造例1的合成纸。

[0176] 得到的合成纸的、用后述的方法测定的总厚度为110 μm (各层厚度:F/D/C/D/D=10 μm /15 μm /60 μm /15 μm /10 μm),整体空孔率为31%,以及不透明度为96%。

[0177] [合成纸的制造例2]

[0178] 使用混炼挤出机将由75%的丙烯均聚物(NovatecPP MA3)、10%的高密度聚乙烯(NovatecHD HJ360)和15%的重质碳酸钙微细粉末形成的树脂组合物B在250℃熔融混炼后,向设定为250℃的模头供给而挤出为片状,用冷却辊冷却至60℃,得到无拉伸片。将得到的无拉伸片加热到135℃,沿纵向(MD方向)以4倍的倍率进行拉伸而制成基材层。接下来,使用混炼挤出机将由50%的丙烯均聚物(NovatecPP MA3)、5%的高密度聚乙烯(NovatecHD HJ360)和45%的重质碳酸钙微细粉末形成的树脂组合物D在250℃熔融混炼后,向设定为250℃的模头供给而挤出为片状,层叠在上述基材层的单面,接下来,使用混炼挤出机将由75%的丙烯均聚物(NovatecPP MA3)、10%的高密度聚乙烯(NovatecHDHJ360)和15%的重质碳酸钙微细粉末形成的树脂组合物B在250℃熔融混炼后,向设定为250℃的模头供给而挤出为片状,层叠在上述基材层的另一侧面,接下来冷却至60℃,得到了三层结构的层叠片(D/B/B)。接下来,将得到的三层结构的层叠片再加热到150℃,沿横向(TD方向)以8.5倍的倍率进行拉伸,在160℃进行退火处理,冷却到60℃,接下来,将片耳部撕下来,得到由多层的树脂拉伸片形成的制造例2的合成纸。

[0179] 得到的合成纸的、用后述的方法测定的总厚度为80 μm (各层厚度:D/B/B=25 μm /40 μm /15 μm),整体空孔率为25%,以及不透明度为89%。

[0180] [合成纸的制造例3]

[0181] 使用混炼挤出机将由65%的丙烯均聚物(NovatecPP MA3)、10%的高密度聚乙烯(NovatecHD HJ360)和25%的重质碳酸钙微细粉末形成的树脂组合物C在250℃熔融混炼后,向设定为250℃的模头供给而挤出为片状,用冷却辊冷却至60℃,得到无拉伸片。将得到的无拉伸片加热到135℃,沿纵向(MD方向)以4倍的倍率进行拉伸而制成基材层。接下来,将得到的基材层再加热到150℃,沿横向(TD方向)以8.5倍的倍率进行拉伸,在160℃进行退火处理,冷却到60℃,接下来,将片耳部撕下来,得到由多层的树脂拉伸片形成的制造例3的合成纸。

[0182] 得到的合成纸的、用后述的方法测定的总厚度为60 μm ,整体空孔率为33%,以及不透明度为83%。

[0183] [合成纸的制造例4]

[0184] 使用混炼挤出机将由85%的丙烯均聚物(NovatecPP MA3)、10%的高密度聚乙烯(NovatecHD HJ360)和5%的重质碳酸钙微细粉末形成的树脂组合物A在250℃熔融混炼后,向设定为250℃的模头供给而挤出为片状,用冷却辊冷却至60℃,得到无拉伸片。将得到的无拉伸片加热至145℃,沿纵向(MD方向)以4倍的倍率进行拉伸而制成基材层。接下来,使用

混炼挤出机将由50%的丙烯均聚物(NovatecPP MA3)、5%的高密度聚乙烯(NovatecHD HJ360)和45%的重质碳酸钙微细粉末形成的树脂组合物D在250℃熔融混炼后,向设定为250℃的模头供给而挤出为片状,层叠在上述基材层的单面,接下来,使用混炼挤出机将由50%的丙烯均聚物(NovatecPP MA3)、5%的高密度聚乙烯(NovatecHD HJ360)和45%的重质碳酸钙微细粉末形成的树脂组合物D在250℃熔融混炼后,向设定为250℃的模头供给而挤出为片状,层叠在上述基材层的另一侧单面,接下来,冷却到60℃,得到了三层结构的层叠片(D/A/D)。接下来,将得到的三层结构的层叠片再加热到160℃,沿横向(TD方向)以8.5倍的倍率进行拉伸,在164℃进行退火处理,冷却到60℃,接下来,将片耳部撕下来,得到由多层的树脂拉伸片形成的制造例4的合成纸。

[0185] 得到的合成纸的、用后述的方法测定的总厚度为75 μm (各层厚度:D/A/D=17 μm /41 μm /17 μm),整体空孔率为7%,以及不透明度为40%。

[0186] [合成纸的制造例5]

[0187] 使用混炼挤出机将由54%的丙烯均聚物(NovatecPP MA3)、1%的高密度聚乙烯(NovatecHD HJ360)和45%的沉降性碳酸钙微细粉末形成的树脂组合物E在250℃熔融混炼后,向设定为250℃的模头供给而挤出为片状,用冷却辊冷却到60℃,得到无拉伸片。将得到的无拉伸片加热到142℃,沿纵向(MD方向)以5倍的倍率进行拉伸而制成基材层。接下来,将得到的基材层再加热到150℃,沿横向(TD方向)以8倍的倍率进行拉伸,在160℃进行退火处理,冷却到60℃,接下来,将片耳部撕下来,得到由单层的树脂拉伸片形成的制造例5的合成纸。

[0188] 得到的合成纸的、用后述的方法测定的总厚度为70 μm ,整体空孔率为48%,以及不透明度为83%。

[0189] [合成纸的制造例6]

[0190] 使用混炼挤出机将由30%的高密度聚乙烯(NovatecHD HB338RE)和70%的重质碳酸钙微细粉末形成的树脂组合物G在200℃熔融混炼后挤出为股状,以切割机切割而制作颗粒。接下来,将该颗粒导入设定为210℃的3台挤出机,向设定为210℃的共挤出模头供给而在模头内层叠,挤出为片状,用冷却辊冷却到60℃,得到三层结构的无拉伸层叠片(G/G/G)。接下来,使用二轴同时拉伸试验装置将得到的无拉伸层叠片加热到97℃,沿纵向、横向均以2.1倍的倍率进行拉伸,接下来,将片耳部切割掉,得到由多层的树脂拉伸片形成的制造例6的合成纸。

[0191] 得到的合成纸的、用后述的方法测定的总厚度为80 μm (各层厚度:G/G/G=0.5 μm /79 μm /0.5 μm),整体空孔率为44%,以及不透明度为72%。

[0192] [合成纸的制造例7]

[0193] 分别使用3台混炼挤出机将由85%的聚对苯二甲酸乙二醇酯、2%的苯乙烯均聚物和13%的丙烯均聚物(NovatecPP FY6)形成的树脂组合物I以及由98%的聚对苯二甲酸乙二醇酯和2%的二氧化钛微细粉末形成的树脂组合物H在280℃熔融混炼后,向设定为280℃的共挤出模头供给而在模头内层叠,挤出为片状,用冷却辊骤冷到30℃,得到三层结构的无拉伸层叠片(H/I/H)。将得到的无拉伸片使用由多个辊群形成的纵向拉伸机加热到85℃,沿纵向(MD方向)以3.4倍的倍率进行拉伸,制成纵向拉伸片。接下来,使用拉幅机将得到的纵向拉伸片再加热到130℃后,用冷风进行冷却,在75℃沿横向(TD方向)以3.7倍的倍率进行

拉伸,在85℃进行退火处理,接下来,将片耳部撕下来,得到由多层的树脂拉伸片形成的制造例7的合成纸。

[0194] 得到的合成纸的、用后述的方法测定的总厚度为45μm(各层厚度:H/I/H=10μm/25μm/10μm),整体空孔率为16%,以及不透明度为85%。

[0195] [表1]

[0196]

(表1)

	树脂组合物A	树脂组合物B	树脂组合物C	树脂组合物D	树脂组合物E	树脂组合物F	树脂组合物G	树脂组合物H	树脂组合物I
丙烯均聚物 (商品名: NovatecPP MA3, 日本聚丙烯公司制)	85	75	65	50	54	40	-	-	-
丙烯均聚物 (商品名: NovatecPP FY6, 日本聚丙烯公司制)	-	-	-	-	-	-	-	-	13
高密度聚乙烯 (商品名: NovatecHD HJ360, 日本聚乙烯公司制)	10	10	10	5	1	-	-	-	-
高密度聚乙烯 (商品名: NovatecHD HB338RE, 日本聚乙烯公司制)	-	-	-	-	-	-	30	-	-
环状烯烃共聚物 (商品名: APEL 6011T, 三井化学公司制)	-	-	-	-	-	5	-	-	-
聚对苯二甲酸乙二醇酯 (商品名: NOVAPEX G5, 三井化学公司制)	-	-	-	-	-	-	-	98	85
聚苯乙烯 (商品名: PSJ-聚苯乙烯 SGP10, PS Japan公司制)	-	-	-	-	-	-	-	-	2
重质碳酸钙微细粉末 (商品名: SOFTON 1800, 备北粉工业化公司制)	5	15	25	45	-	55	70	-	-
沉降性碳酸钙微细粉末 (商品名: KALFAIN YM23, 丸尾钙公司制)	-	-	-	-	45	-	-	-	-
二氧化钛微细粉末 (商品名: TA-300, 富士钛公司制)	-	-	-	-	-	-	-	2	-

[0197] [表2]

制造例1	制造例2	制造例3	制造例4	制造例5	制造例6	制造例7																	
(印刷面侧) 树脂组合物F 树脂组合物D 树脂组合物C 树脂组合物D 树脂组合物D (吸附层侧)	(印刷面侧) 树脂组合物D 树脂组合物B 树脂组合物B (吸附层侧)	(印刷面侧) 树脂组合物C (吸附层侧)	(印刷面侧) 树脂组合物D 树脂组合物A 树脂组合物D (吸附层侧)	(印刷面侧) 树脂组合物E (吸附层侧)	(印刷面侧) 树脂组合物G 树脂组合物G 树脂组合物G (吸附层侧)	(印刷面侧) 树脂组合物H 树脂组合物H 树脂组合物H (吸附层侧)																	
<table border="1"> <tr><td>10</td></tr> <tr><td>15</td></tr> <tr><td>60</td></tr> <tr><td>15</td></tr> <tr><td>10</td></tr> </table>	10	15	60	15	10	<table border="1"> <tr><td>25</td></tr> <tr><td>40</td></tr> <tr><td>15</td></tr> </table>	25	40	15	60	<table border="1"> <tr><td>17</td></tr> <tr><td>41</td></tr> <tr><td>17</td></tr> </table>	17	41	17	70	<table border="1"> <tr><td>0.5</td></tr> <tr><td>79</td></tr> <tr><td>0.5</td></tr> </table>	0.5	79	0.5	<table border="1"> <tr><td>10</td></tr> <tr><td>25</td></tr> <tr><td>10</td></tr> </table>	10	25	10
10																							
15																							
60																							
15																							
10																							
25																							
40																							
15																							
17																							
41																							
17																							
0.5																							
79																							
0.5																							
10																							
25																							
10																							
<table border="1"> <tr><td>一轴</td></tr> <tr><td>一轴</td></tr> <tr><td>二轴</td></tr> <tr><td>一轴</td></tr> <tr><td>一轴</td></tr> </table>	一轴	一轴	二轴	一轴	一轴	<table border="1"> <tr><td>一轴</td></tr> <tr><td>二轴</td></tr> <tr><td>一轴</td></tr> </table>	一轴	二轴	一轴	二轴	<table border="1"> <tr><td>一轴</td></tr> <tr><td>二轴</td></tr> <tr><td>一轴</td></tr> </table>	一轴	二轴	一轴	二轴	<table border="1"> <tr><td>二轴</td></tr> <tr><td>二轴</td></tr> <tr><td>二轴</td></tr> </table>	二轴	二轴	二轴	<table border="1"> <tr><td>二轴</td></tr> <tr><td>二轴</td></tr> <tr><td>二轴</td></tr> </table>	二轴	二轴	二轴
一轴																							
一轴																							
二轴																							
一轴																							
一轴																							
一轴																							
二轴																							
一轴																							
一轴																							
二轴																							
一轴																							
二轴																							
二轴																							
二轴																							
二轴																							
二轴																							
二轴																							
总厚度 (μm)	80	60	75	70	80	45																	
整体孔隙率 (%)	25	33	7	48	44	16																	
不透明度 (%)	96	89	83	40	72	85																	

[0198]

[0199] [剥离片的制造例]

[0200] 按照下述所示的制造例制作表3所记载的剥离片。或者使用表3中记载的市售的热塑性树脂形成的膜或市售的剥离纸作为剥离片。

[0201] [剥离片的制造例8]

[0202] 使用混炼挤出机将丙烯均聚物(商品名:NovatecPP FB3B,日本聚丙烯公司制)在250℃熔融混炼后,向设定为250℃的模头供给而挤出为片状,将片单面用硬铬电镀加工了的金属辊、另一单面用硅橡胶辊夹压,冷却到60℃,得到了本实施例中由称为CPP的无拉伸聚丙烯膜形成的剥离片。得到的剥离片的、用后述的方法测定的厚度为50μm,光泽面侧的算数平均粗糙度Ra为0.21μm,粗糙面侧的算数平均粗糙度Ra为1.4μm。

[0203] [剥离片的制造例9]

[0204] 使用混炼挤出机将高密度聚乙烯(商品名:NovatecHD LF443,日本聚乙烯公司制)在200℃熔融混炼后,向设定为210℃的模头供给而挤出为片状,将片单面用硬铬电镀加工

了的金属辊、另一单面用硅橡胶辊夹压,冷却到60℃,得到了本实施例中由称为CPE的无拉伸聚乙烯膜形成的剥离片。得到的剥离片的、用后述的方法测定的厚度为30μm,光泽面侧的算数平均粗糙度Ra为0.11μm,粗糙面侧的算数平均粗糙度Ra为1.25μm。

[0205] [表3]

[0206]

(表3)

缩写	内容	算数平均粗糙度Ra (μm)	
		光泽面	粗糙面
CPP	制造例8中制备的、具有一侧光泽面、一侧粗糙面的厚度为50 μm的无拉伸聚丙烯膜	0.21	1.4
CPE	制造例9中制备的、具有一侧光泽面、一侧粗糙面的厚度为30 μm的无拉伸聚乙烯膜	0.11	1.25
OPP	市售的二轴拉伸聚丙烯膜 (商品名: 太阁 FOS#60, 二村化学公司制, 两面光泽面)	0.04	-
PET1	市售的二轴拉伸聚对苯二甲酸乙二醇酯膜 (商品名: lumirror S10#50, 东丽公司制, 两面光泽面)	0.05	-
PET2	市售的二轴拉伸聚对苯二甲酸乙二醇酯膜 (商品名: DIAFOIL MRA#50, 三菱树脂公司制)	0.06 (硅处理面)	0.06
纸隔离材料	由市售的双面聚乙烯层压无木纸形成的剥离纸 (商品名: MW11, 王子TAC公司制)	0.22 (硅处理面)	1.1

[0207] [吸附层用的树脂组合物的制备例]

[0208] 按照下述所示的制备例,使用表4中记载的原料制作了吸附层用的树脂组合物。

[0209] [树脂组合物的制备例1]

[0210] 在混合容器中添加以固体成分计为100份的含有含N-羟甲基(甲基)丙烯酸酯共聚物树脂1的水分散体(固体成分浓度55%)、以固体成分计为3.6份的碳二亚胺系交联剂和以固体成分计为4.2份的颜料,用高速分散机进行搅拌。接下来,一边继续搅拌,一边依次添加以固体成分计为2份的增粘剂、以固体成分计为2.2份的整泡剂1和以固体成分计为1.9份的整泡剂2,混合均匀后,用150目的不锈钢筛进行过滤。最后,以粘度变为4500mPa·s的方式添加铵进行调节,得到吸附层用的树脂组合物J。

[0211] [树脂组合物的制备例2]

[0212] 在上述树脂组合物的制备例1中,替代使用的含N-羟甲基(甲基)丙烯酸酯共聚物树脂1而使用含N-羟甲基(甲基)丙烯酸酯共聚物树脂2,除此以外,与树脂组合物的制备例1

同样地进行,得到吸附层用的树脂组合物K。

[0213] [树脂组合物的制备例3]

[0214] 在上述树脂组合物的制备例1中,将使用的碳二亚胺系交联剂的配合量从以固体成分计为3.6份变更为以固体成分计为6.5份,除此以外,与树脂组合物的制备例1同样地进行,得到吸附层用的树脂组合物L。

[0215] [树脂组合物的制备例4]

[0216] 在上述树脂组合物的制备例1中,替代使用的碳二亚胺系交联剂而使用三聚氰胺系交联剂和交联促进剂,将各原料的配合量如表4所示进行变更,除此以外,与树脂组合物的制备例1同样地进行,得到吸附层用的树脂组合物M。

[0217] [表4]

[0218]

树脂组合物丁	树脂组合物K	树脂组合物L	树脂组合物M
具有N-羟甲基的(甲基)丙烯酸酯共聚物树脂1 (组成: 46.9wt%的丙烯酸乙酯/45.8wt%的丙烯酸丁酯/5.9wt%的丙烯腈/1.4wt%的N-羟甲基丙烯酰胺的共聚物树脂, 玻璃化转变温度: -25.9℃, 凝胶分数: 43.1%)	-	100	100
具有N-羟甲基的(甲基)丙烯酸酯共聚物树脂2 (降低上述组成的丙烯酸乙酯和丙烯酸丁酯的分量, 取而代之, 加入甲基丙烯酸乙酯, 调节成玻璃化转变温度: -10.1℃、凝胶分数: 42.2%的共聚物树脂)	100	-	-
碳二亚胺系交联剂 (商品名: DICNAL HX, DIC公司制)	3.6	6.5	-
三聚氰胺系交联剂 (商品名: BECKAMINE M3, DIC公司制)	-	-	7.3
交联促进剂 (商品名: CATALYST ACX, DIC公司制)	-	-	0.3
颜料/二氧化钛水分散体 (商品名: DISPERSE WHITE HG-701, DIC公司制)	4.2	4.2	4.2
增粘剂/羧酸改性丙烯酸酯聚合物 (商品名: Aron B-300K, 东亚合成公司制)	2.0	2.0	1.6
整泡剂1/烷基甜菜碱两性化合物·脂肪醇醇酰胺混合物 (商品名: DICNAL M-20, DIC公司制)	2.2	2.2	2.2
整泡剂2/磺酸盐型阴离子表面活性剂 (商品名: DICNAL M-40, DIC公司制)	1.9	1.9	1.9

(单位: 质量份)

[0219] [层叠片的制作]

[0220] [实施例1]

[0221] 使用起泡器以吹入空气的方式对在上述树脂组合物的制备例1中得到的吸附层用的树脂组合物J进行搅拌,使其生成微细气泡,以发泡倍率为2倍的方式起泡,进而降低搅拌速度,继续搅拌5分钟。

[0222] 接下来,使用涂敷机在上述合成纸的制造例1中得到的合成纸的单面整面以厚度为300 μm 的方式涂布上述生成的微细气泡的树脂组合物J。接下来,将其投入干燥炉,在80 $^{\circ}\text{C}$ 保持1.33分钟、120 $^{\circ}\text{C}$ 保持1.33分钟、140 $^{\circ}\text{C}$ 保持1.33分钟,进行干燥交联,得到在合成纸上层叠了吸附层的封面纸层。

[0223] 接下来,将在上述剥离片的制造例8中得到的CPP以其光泽面侧与吸附层相接的方式层叠在封面纸层的吸附层上,接下来在温度23 $^{\circ}\text{C}$ 、相对湿度50%环境下使用手动式压合装置施加2kg负荷而进行压合,进而将其在温度23 $^{\circ}\text{C}$ 、相对湿度50%环境下静置24小时,促进交联,得到实施例1的层叠片。

[0224] 分别将得到的层叠片的各层厚度、封面纸层和剥离片各自测定的拉伸弹性模量、根据拉伸弹性模量算出的拉伸弹性模量比、及测定的剥离粘接强度、以及印刷时有无凸起剥落、手剥离容易性和甲醛释放量的评价结果总结示于表5中。

[0225] [实施例2~13、和比较例1~11]

[0226] 将上述实施例1中使用的合成纸、吸附层用的树脂组合物、剥离片和剥离片的贴合面变更为如表5中记载的组合,进而以吸附层的厚度变为表5中记载的厚度的方式调节涂敷机的间隔,除此以外,与实施例1同样地进行,得到了实施例2~13和比较例1~11的层叠片。

[0227] 分别将得到的层叠片的各层厚度、封面纸层和剥离片各自测定的拉伸弹性模量、根据拉伸弹性模量算出的拉伸弹性模量比、及测定的剥离粘接强度、以及印刷时有无凸起剥落、手剥离容易性和甲醛释放量的评价结果总结示于表5中。

[0228] [测定项目]

[0229] [(甲基)丙烯酸酯共聚物树脂的玻璃化转变温度(T_g)]

[0230] 用作吸附层的原料的(甲基)丙烯酸酯共聚物树脂的玻璃化转变温度(T_g)按照以下的方法进行测定。

[0231] 即,使用涂敷机以厚度为250 μm 的方式将含(甲基)丙烯酸酯共聚物树脂的水分散液涂布在表4中记载的PET1膜上,在温度23 $^{\circ}\text{C}$ 、相对湿度50%的环境下干燥24小时,剥离涂膜,得到该树脂的膜。

[0232] 接下来,将此膜作为样本,按照JIS K7121:1987,使用差示扫描量热分析仪(机器名:DSC6220,SII NanoTechnology公司制),以测定温度-50 $^{\circ}\text{C}$ ~160 $^{\circ}\text{C}$ 、升温速度10 $^{\circ}\text{C}$ /分钟的条件进行热流束差示扫描量热测定(热流束DSC),测定玻璃化转变温度($^{\circ}\text{C}$)(中间点玻璃化转变温度(T_{mg}))。

[0233] [(甲基)丙烯酸酯共聚物树脂的凝胶分数]

[0234] 用作吸附层的原料的(甲基)丙烯酸酯共聚物树脂的凝胶分数用以下的方法测定。

[0235] 即,使用涂敷机以厚度为250 μm 的方式将含(甲基)丙烯酸酯共聚物树脂的水分散液涂布在表4中记载的PET1膜上,在温度23 $^{\circ}\text{C}$ 、相对湿度50%的环境下干燥24小时,剥离涂膜,得到该树脂的膜。

[0236] 接下来,将该膜作为样本,精确称取规定量(约500mg),将该质量设为X,将其在温度23℃环境下浸渍于100ml的醋酸乙酯中3天后,用200目的不锈钢筛过滤不溶解成分,将滤液在23℃环境下风干15小时后,以100℃干燥2小时,冷却到23℃后,测定试样的质量,将该质量设为Y。(甲基)丙烯酸酯共聚物树脂的凝胶分数可以将所测定的质量X和Y代入下式1而算出。

[0237] [式1]

[0238] 凝胶分数(%) = $Y/X \times 100 \cdots (1)$

[0239] [算数平均粗糙度Ra]

[0240] 基于JIS B0601:2001的规定,使用表面粗糙度计(商品名:SE-3AK,小坂研究所公司制)和解析装置(商品名:SPA-11,小坂研究所公司制)测定剥离片层的表面的算数平均粗糙度Ra。剥离片层与吸附层相接的一侧的表面的算数平均粗糙度Ra优选为0.01~1μm,更优选为0.02~0.5μm,进一步优选为0.03~0.3μm。如果算数平均粗糙度Ra为0.01μm以上,则层叠片中的吸附层与剥离片间的剥离就不会过于困难。此外,如果算数平均粗糙度Ra为1μm以下,则层叠片中的吸附层与剥离片间的剥离就不会过于容易。

[0241] [厚度]

[0242] 构成层叠片的封面纸层、合成纸和剥离片层的总厚度使用厚度计(HighBridge制作所制),按照JIS-P8118所述的方法进行测定。吸附层的厚度根据封面纸层和其所使用的合成纸的各自的厚度的差求出。

[0243] 对于合成纸为多层结构的情况下的各层的厚度,在下述的观察空孔率时使用电子显微镜观察其截面,通过外观判断层间的界面而求出厚度比率,根据上面求出的总厚度和各层的厚度比率算出。

[0244] [整体空孔率]

[0245] 合成纸的空孔率是通过扫描型电子显微镜观察该合成纸的截面,将观察图像读入图像解析装置,对该观察区域进行图像解析,从而算出截面上的空孔的面积率而得到的值。具体而言,能够对合成纸使用镱聚焦离子束等方法,以空孔等不会破损的方式制作成截面观察用的试样,使用扫描型电子显微镜(日本电子(株)制,商品名:JSM-6490)等将得到的试样以适宜的倍率进行截面观察,对于得到的截面照片的观察区域,使用图像分析装置((株)NIRECO CORPORATION制,商品名:LUZEX AP)等算出片截面中的空孔所占的面积的比例(面积率),将其作为空孔率。整体空孔率是在合成纸厚度方向整体区域观察的情况下的空孔率的平均值。

[0246] 合成纸中的整体空孔率优选为5~50%,更优选为15~45%。如果整体空孔率为5%以上,则容易提高合成纸的不透明度、柔软性,此外,如果整体空孔率为50%以下,则容易使合成纸的拉伸弹性模量等机械强度在适宜的范围。

[0247] [不透明度]

[0248] 合成纸的不透明度是基于JIS-P-8138中规定的方法、在测定试样的背面设黑色标准板或白色标准板、测定各个状态的测定试样的光的反射率,将两者的比(黑板/白板)以百分比表示的值。

[0249] 合成纸能够根据用途设为适当的不透明度。具体而言,合成纸的不透明度优选为40~100%,更优选为70~100%,进一步优选为80~100%。如果不透明度为40%以上,则可

得到作为印刷用纸的充分的隐蔽性。

[0250] [拉伸弹性模量]

[0251] 层叠片中的封面纸层和剥离片的各自的拉伸弹性模量是基于JIS K7161-1:2014、使用拉伸试验机所测定的值。

[0252] 所测定的封面纸层的拉伸弹性模量的值除以剥离片的拉伸弹性模量的值而算出的拉伸弹性模量比为0.1~10,优选为0.2~5,进一步优选为0.3~3。如果拉伸弹性模量比为该范围内,则对层叠片进行印刷等二次加工时,封面纸层与剥离片层不会容易地凸起剥落。

[0253] [剥离粘接强度]

[0254] 层叠片中的吸附层与剥离片间的剥离粘接强度为基于JIS K6854-2:1999、使用拉伸试验机、将封面纸层和剥离片180°剥离时求出的平均剥离力。在两者容易剥离而实际上无法测定的情况下,将该值设为0N/m。

[0255] 层叠片中的吸附层与剥离片间的剥离粘接强度为5~30N/m,优选为5~15N/m,进一步优选为5~10N/m。如果剥离粘接强度为5N/m以上,则对层叠片进行印刷等二次加工时封面纸层与剥离片层不容易凸起剥落,此外,如果剥离粘接强度为30N/m以下,则能够将两者容易地用手剥离开。

[0256] [评价项目]

[0257] [印刷时有无凸起剥落]

[0258] 对于当使用间歇式旋转标签印刷机在从各实施例、比较例得到的层叠片上施加彩色印刷时的封面纸层与剥离片层有无凸起剥落,如下进行了评价。具体而言,使用间歇式旋转标签印刷机(机器名:LPM-300iT,Lintec公司制)和UV固化型墨水(商品名:UV-161墨,蓝,红,黄,T&K TOKA公司制),在层叠片的合成纸上,将包含文字信息、直纹和四色全彩图案的印刷以印刷速度100m/分钟印刷,通过紫外线照射使墨水干燥固化后将层叠片卷绕。根据该印刷中的层叠片的状态和印刷后的印刷物的状态,以下述的基准评价有无凸起剥落。

[0259] ○:印刷稳定,4色的图案中确认不出错位。

[0260] ×:印刷中能够看到封面纸层与剥离片层间的凸起,各色间的图案中能够确认到错位。

[0261] [手剥离容易性]

[0262] 将从各实施例、比较例得到的层叠片切成A4尺寸,以下述的基准判断用手试着剥离层叠片的封面纸层与剥离片层时的容易度。

[0263] ○:容易用手剥离。

[0264] ×:即使用指腹摩擦片的端面,封面纸层与剥离片层也不容易分离。

[0265] [甲醛释放量评价]

[0266] 将从各实施例、比较例得到的层叠片切成200mm×200mm尺寸,准备试验片。将试验片加入到容积5L的泰德拉袋中,将袋内脱气密闭。接下来,向袋中封入2L的空气,在设定为温度23℃、相对湿度50%的恒温槽内放置6小时后,用气体检测管(No.91L,GASTEC公司制)测定袋内的甲醛浓度,以下述的基准判断好坏。

[0267] ○:甲醛浓度为0.2ppm以下。

[0268] ×:甲醛浓度超过0.2ppm。

[0269] [表5]

[0270]

(表5)

	结构				厚度 (μm)		拉伸弹性模量				剥离粘接强度 (N/m)		印刷时有无凸起剥落	手剥离容易性	甲醛释放评价	
	合成纸	吸附层	剥离片	剥离片贴合面	合成纸	吸附层	上纸层 (Mpa)		剥离片层 (Mpa)		MD方向	TD方向				
							MD方向	TD方向	MD方向	TD方向						
实施例1	制造例1	树脂组合物J	CPP	光泽面	110	250	490	800	740	740	740	740	7.4	6.9	○	○
实施例2	制造例2	树脂组合物J	CPP	光泽面	80	85	660	1140	740	740	740	740	6.2	6.3	○	○
实施例3	制造例3	树脂组合物J	CPP	光泽面	60	85	610	940	740	740	740	740	6.0	6.1	○	○
实施例4	制造例4	树脂组合物J	CPP	光泽面	75	85	1020	1480	740	740	740	740	8.4	8.5	○	○
实施例5	制造例5	树脂组合物J	CPP	光泽面	70	85	570	930	740	740	740	740	5.0	5.1	○	○
实施例6	制造例6	树脂组合物J	CPP	光泽面	80	85	320	320	740	740	740	740	5.4	5.5	○	○
实施例7	制造例7	树脂组合物J	CPP	光泽面	45	85	1590	1760	740	740	740	740	2.1	2.4	○	○
实施例8	制造例8	树脂组合物K	CPP	光泽面	110	250	490	800	740	740	740	740	10.9	10.1	○	○
实施例9	制造例9	树脂组合物L	CPP	光泽面	110	250	490	800	740	740	740	740	7.8	6.3	○	○
实施例10	制造例10	树脂组合物J	CPE	光泽面	110	250	490	800	360	270	4000	4000	11.8	11.1	○	○
实施例11	制造例11	树脂组合物J	OPP	光泽面	110	250	490	800	2040	4000	4000	4000	18.4	17.6	○	○
实施例12	制造例2	树脂组合物J	CPE	光泽面	80	85	660	1140	360	270	4000	4000	5.6	5.5	○	○
实施例13	制造例2	树脂组合物J	OPP	光泽面	80	85	660	1140	2040	4000	4000	4000	12.3	12.3	○	○
比较例1	制造例1	树脂组合物M	CPP	光泽面	110	250	490	800	740	740	740	740	2.6	2.6	x	x
比较例2	制造例1	树脂组合物M	PET1	光泽面	110	250	490	800	4000	5000	5000	5000	41.2	38.5	○	○
比较例3	制造例1	树脂组合物J	PET2	硅处理面	110	250	490	800	4250	5830	5830	5830	3.5	3.4	x	x
比较例4	制造例1	树脂组合物J	纸隔离材料	硅处理面	110	250	490	800	5700	2350	2350	2350	2.1	2.0	x	x
比较例5	制造例2	树脂组合物J	PET2	硅处理面	80	85	660	1140	4250	5830	5830	5830	3.1	3.1	x	x
比较例6	制造例2	树脂组合物J	纸隔离材料	硅处理面	80	85	660	1140	5700	2350	2350	2350	1.6	1.7	x	x
比较例7	制造例1	树脂组合物J	CPP	粗糙面	110	250	490	800	740	740	740	740	0.5	0.5	x	x
比较例8	制造例1	树脂组合物J	CPE	粗糙面	110	250	490	800	360	270	4000	4000	0.5	1.0	x	x
比较例9	制造例1	树脂组合物M	CPE	光泽面	110	250	490	800	360	270	4000	4000	2.8	3.7	x	x
比较例10	制造例1	树脂组合物M	OPP	光泽面	110	250	490	800	2040	4000	4000	4000	4.7	5.1	○	x
比较例11	制造例1	树脂组合物M	CPP	粗糙面	110	250	490	800	740	740	740	740	0.0	0.0	x	x

[0271] 如表5所示,实施例1~13的层叠片的任何一个的拉伸弹性模量比都在适宜范围内、具有适宜的剥离力、未发现印刷时的凸起剥落、手剥离容易、且甲醛的释放量少。另一方面,使用了三聚氰胺系交联剂的比较例1、9~11的层叠片的甲醛释放量多,比较例1、9的层

叠片和使用了贴合面的算数平均粗糙度Ra高的剥离片的比较例11的层叠片进一步地不具有适宜的剥离力,出现了印刷时的凸起剥落。使用了聚对苯二甲酸乙二醇酯制的剥离片的比较例2的层叠片不具有适宜的剥离力,用手不能够容易地剥离。使用了对贴合面施加了硅处理的剥离片的比较例3~6的层叠片、使用了贴合面的算数平均粗糙度Ra高的剥离片的比较例7和8的层叠片不具有适宜的剥离力,出现了印刷时的凸起剥落。此外,在比较例4的层叠片中,由于合成纸与纸隔离材料的拉伸弹性模量的差异,MD方向的拉伸弹性模量比适宜的范围低,容易产生印刷时的凸起剥落。

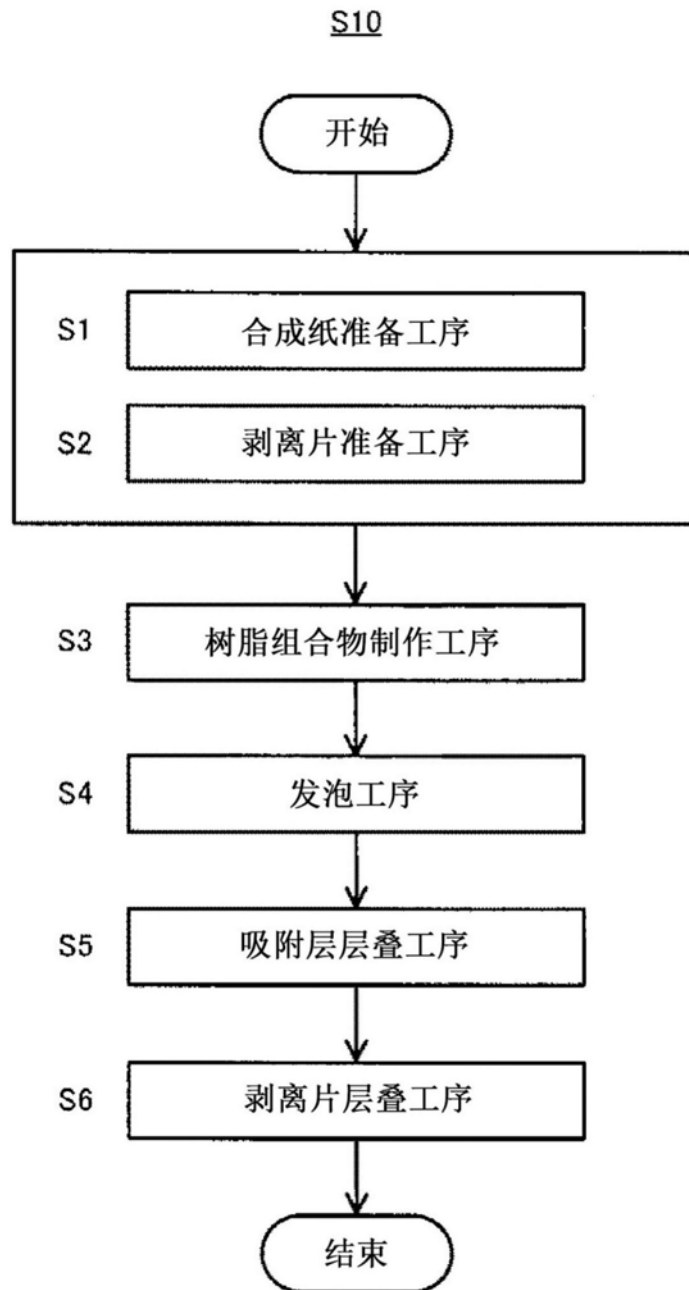


图1