

PCT

世界知的所有権機関
国際事務局
特許協力条約に基づいて公開された国際出願



(51) 国際特許分類6 C08J 5/18, C09J 7/02, G09F 3/10		A1	(11) 国際公開番号 WO00/18829 (43) 国際公開日 2000年4月6日(06.04.00)
(21) 国際出願番号	PCT/JP99/05161		
(22) 国際出願日	1999年9月21日(21.09.99)		
(30) 優先権データ 特願平10/287373 特願平10/357231	1998年9月25日(25.09.98) 1998年12月16日(16.12.98)	JP JP	(81) 指定国 JP, KR, US, 歐州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE) 添付公開書類 国際調査報告書
<p>(71) 出願人（米国を除くすべての指定国について） 王子油化合成紙株式会社 (OJI-YUKA SYNTHETIC PAPER CO., LTD.)[JP/JP] 〒101-0062 東京都千代田区神田駿河台四丁目3番地 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者；および (75) 発明者／出願人（米国についてのみ） 渋谷修弘(SHIBUYA, Nobuhiro)[JP/JP] 大川内一郎(OHKAWACHI, Ichiro)[JP/JP] 〒314-0102 茨城県鹿島郡神栖町大字東和田23番地 王子油化合成紙株式会社 鹿島工場内 Ibaraki, (JP)</p> <p>(74) 代理人 弁理士 萩野 平, 外(HAGINO, Taira et al.) 〒107-6028 東京都港区赤坂一丁目12番32号 アーク森ビル28階 栄光特許事務所 Tokyo, (JP)</p>			

(54)Title: **THERMOPLASTIC RESIN FILM AND LABEL SHEET COMPRISING THE SAME**

(54)発明の名称 热可塑性樹脂フィルム及びそれを用いたラベル用紙

(57) Abstract

A thermoplastic resin film (i) having a rate of change in size (α) before the temperature rise and after the temperature fall measured in a temperature range from room temperature to 135 °C by thermomechanical analysis lies in a range from -2% to 2% or having a heat shrinkage ratio of below 1.8% when heated at 130 °C for more than 30 minutes. A label sheet comprising such a film is also disclosed. The film has an adaptability to heat roll fixing electrophotography printers and excellent curling properties after printed.

(57)要約

熱機械的分析により、室温から135°Cの範囲で測定される昇温前と降温後の寸法変化率(α)が-2%~2%の範囲にあるか、または130°C、30分間以上における熱収縮率が1.8%以下である熱可塑性樹脂フィルム(i)、及びこれを用いたラベル用紙である。ヒートロール定着式電子写真プリンタ適正があり、印字後のカールが良好である。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE アラブ首長国連邦	DM ドミニカ	KZ カザフスタン	RU ロシア
AL アルバニア	EE エストニア	LC セントルシア	SD スーダン
AM アルメニア	ES スペイン	LI リヒテンシュタイン	SE スウェーデン
AT オーストリア	FI フィンランド	LK スリ・ランカ	SG シンガポール
AU オーストラリア	FR フランス	LR リベリア	SI スロヴェニア
AZ アゼルバイジャン	GA ガボン	LS レソト	SK スロヴァキア
BA ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB 英国	LT リトアニア	SL シエラ・レオネ
BB バルバドス	GD グレナダ	LU ルクセンブルグ	SN セネガル
BE ベルギー	GE グルジア	LV ラトヴィア	SZ スウェーデン
BF ブルガニア・ファソ	GH ガーナ	MA モロッコ	TD チャード
BG ブルガリア	GM ガンビア	MC モナコ	TG トーゴ
BJ ベナン	GN ギニア	MD モルドバ	TJ タジキスタン
BR ブラジル	GW ギニア・ビサオ	MG マダガスカル	TZ タンザニア
BY ベラルーシ	GR ギリシャ	MK マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TM トルクメニスタン
CA カナダ	HR クロアチア	共和国	TR トルコ
CF 中央アフリカ	HU ハンガリー	ML マリ	TT トリニダッド・トバゴ
CG コンゴー	ID インドネシア	MN モンゴル	UA ウクライナ
CH スイス	IE アイルランド	MR モーリタニア	UG ウガンダ
CI コートジボアール	IL イスラエル	MW マラウイ	US 米国
CM カメルーン	IN インド	MX メキシコ	UZ ウズベキスタン
CN 中国	IS アイスランド	NE ニジエール	VN ヴィエトナム
CR コスタ・リカ	IT イタリア	NL オランダ	YU ユーゴースラビア
CU キューバ	JP 日本	NO ノルウェー	ZA 南アフリカ共和国
CY キプロス	KE ケニア	NZ ニュー・ジーランド	ZW ジンバブエ
CZ チェコ	KG キルギスタン	PL ポーランド	
DE ドイツ	KP 北朝鮮	PT ポルトガル	
DK デンマーク	KR 韓国	RO ルーマニア	

明細書

熱可塑性樹脂フィルム及びそれを用いたラベル用紙

5 技術分野

本発明は、室温から135°Cの範囲で測定される熱機械的分析による昇温前と降温後の寸法変化率（ α ）が-2%～2%の範囲にあるか、または130°C、30分間以上における熱収縮率が小さい熱可塑性樹脂フィルム及びこれを用いた熱エネルギーをかけてプリントする印刷方法、とりわけヒートロール定着式電子写真プリンタでの印字後のカールが小さいラベル用紙に関するものである。

背景技術

従来、屋外宣伝用ステッカーや冷凍食品用容器に貼着されるラベルとしては、該ステッカーやラベル用紙であるコート紙では耐水性が乏しいので、耐水性が良好な熱可塑性樹脂フィルム、なかでもポリオレフィン系合成紙が使用されている。

この様な樹脂フィルムは、公知のものであり、その詳細については、例えば特公昭46-40794号、特公昭49-1782号、特開昭56-118437号、特開昭57-12642号及び特開昭57-56224号の各公報等を参照することができる。

しかしながら、この様なポリオレフィン系合成紙は、ヒートロール表面温度が140～190°Cと高温になるヒートロール定着式の電子写真プリンタによる印字ラベルとして使用すると、貼合されている剥離紙にくらべて熱による収縮が大きく、プリント後に発生するカールが大きく、ひどい場合には円筒状に丸まってしまい、剥離紙から剥がす時に、剥がしにくいという問題があり、ヒートロール定着式の電子写真プリンターでの使用が困難であった。

本発明は、ヒートロール定着式の電子写真プリンタによる印字ラベルとして使用する場合に発生する熱カールが従来に比べて小さく、剥離紙から剥がしやすい熱可塑性樹脂フィルム及びこれを用いるラベル用紙の提供を目的とする。

発明の開示

本発明は、ラベル用原紙として、熱機械的分析により室温から135°Cの範囲で測定される昇温前と降温後の寸法変化率(α)が、-2%~2%の範囲にあるか、または130°C、30分間以上における熱収縮率が1.8%以下である熱可塑性樹脂フィルム(i)及びこれと粘着剤及び剥離紙を用いて得られるラベル用紙であり、ヒートロール定着式電子写真プリンターにて印字した時の印字後のカール高さを低減し、良好な通紙性を有するラベル用紙を提供するものである。

本発明は、上記問題を解決するためにラベル用紙の熱寸法変化量とカール発生の関係に着目し、熱寸法変化の特定によって、上記の目的が達成されることを見い出した。すなわち、ラベル用紙として、特定の範囲の寸法変化率(α)及び特定の熱収縮率のうち少なくともいずれかを満足する熱可塑性樹脂フィルムを用いることにより、カール高さの低減と良好な通紙性を達成したものである。

発明を実施するための最良の形態

15 本発明は、室温から135°Cの範囲で測定される熱機械的分析による昇温前と降温後の寸法変化率(α)もしくは130°C、30分間以上における熱収縮率が小さい熱可塑性フィルム(i)、及びこれに粘着層(ii)と剥離紙(iii)が貼合されたラベル用紙に関するものであり、以下に詳細に説明する。

(1) 热可塑性樹脂フィルム(i)

20 本発明の熱可塑性樹脂フィルム(i)において、使用される熱可塑性樹脂としては、高密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン等のエチレン系樹脂、あるいはプロピレン系樹脂等のポリオレフィン系樹脂、ポリ4-メチル-1-ペンテン、エチレン-環状オレフィン共重合体、ナイロン-6、ナイロン-6,6、ナイロン-6,10、ナイロン-6,12、ナイロン-6,T等のポリアミド系樹脂、
25 ポリエチレンテレフタレートやその共重合体、ポリエチレンナフタレート、脂肪族ポリエステル等の熱可塑性ポリエステル系樹脂、ポリカーボネート、アタクティックポリスチレン、シンジオタクティックポリスチレン、ポリフェニレンスルフィド等の熱可塑性樹脂が挙げられる。これらは2種以上混合して用いることができる。これらの中でも、ポリオレフィン系樹脂を用いることが好ましい。更に

ポリオレフィン系樹脂の中でも、プロピレン系樹脂が、耐薬品性、コストの面などから好ましい。

かかるプロピレン系樹脂としては、プロピレン単独重合体でありアイソタクティックないしはシンジオタクティック及び種々の程度の立体規則性を示すポリプロピレン、プロピレンを主成分とし、これと、エチレン、ブテンー1、ヘキセンー1、ヘプテンー1、4-メチル1-ペンテン等の α -オレフィンとの共重合体が使用される。この共重合体は、2元系でも3元系でも4元系でもよく、またランダム共重合体でもブロック共重合体であってもよい。

熱可塑性樹脂フィルム(i)の成形に熱可塑性樹脂とともに使用される無機微細粉末としては、炭酸カルシウム、焼成クレイ、シリカ、けいそう土、タルク、酸化チタン、硫酸バリウム、アルミナ等であって、その平均粒径が0.01~15 μm のものが使用される。

熱可塑性樹脂フィルムがポリオレフィン系樹脂フィルムである場合には、有機微粉末としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、15 ポリカーボネート、ナイロン-6、ナイロン-6,6、ナイロン-6,T、環状オレフィンの重合体等のポリオレフィン樹脂の融点よりは高い融点(例えば170~300°C)ないしはガラス転移温度(例えば、170°C~280°C)を有するものが使用される。

上記の無機微粉末および有機微粉末のなかで、コストをより安くするという観点から無機微粉末が好ましく、特に炭酸カルシウム、焼成クレイおよびタルクがより好ましく用いられる。

更に必要により、安定剤、光安定剤、分散剤、滑剤等を配合してもよい。安定剤として、立体障害フェノール系やリン系、アミン系等の安定剤を0.001~1重量%、光安定剤として、立体障害アミンやベンゾトリアゾール系、ベンゾフェノン系などの光安定剤を0.001~1重量%、無機微細粉末の分散剤例えば、シランカップリング剤、オレイン酸やステアリン酸等の高級脂肪酸、金属石鹼、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸ないしはそれらの塩等を0.01~4重量%配合してもよい。

熱可塑性樹脂フィルム(i)を形成する熱可塑性樹脂フィルムは、单層であつ

ても、ベース層と表面層の2層構造であっても、ベース層の表裏面に表面層が存在する3層構造であっても、ベース層と表面層間に他の樹脂フィルム層が存在する多層構造であっても良く、また、熱可塑性樹脂35～100重量%に、無機および／または有機微粉末を65～0重量%を含有するものでも良い。

5 熱可塑性樹脂フィルム（i）を形成する熱可塑性樹脂フィルムが単層のポリオレフィン系樹脂フィルムであり、無機および／または有機微細粉末を含有する場合は、通常ポリオレフィン系樹脂35～99.5重量%、無機および／または有機微細粉末65～0.5重量%を含有し、好ましくはポリオレフィン系樹脂50～97重量%、無機および／または有機微細粉末50～3重量%を含有する。熱
10 可塑性樹脂フィルムが多層構造であってベース層及び表面層が無機および／または有機微細粉末を含有する場合は、通常熱可塑性樹脂フィルムのベース層がポリオレフィン系樹脂35～99.5重量%、無機および／または有機微細粉末65～0.5重量%を含有し、表面層がポリオレフィン系樹脂25～100重量%、無機および／または有機微細粉末75～0重量%を含有し、好ましくはベース層
15 がポリオレフィン系樹脂50～97重量%、無機および／または有機微細粉末50～3重量%を含有し、表面層がポリオレフィン系樹脂30～97重量%、無機微細粉末70～3重量%を含有する。

フィルムの柔軟性向上のためには、単層構造、又は多層構造のベース層に含有される無機および／または有機微細粉末の量は65重量%以下が望ましい。フィルムを後述の延伸により製造する場合、延伸物の表面強度をより良いレベルとするためには、表面層に含有される無機および／または有機微細粉末の量は75重量%以下が望ましい。

[樹脂フィルムの成形]

熱可塑性樹脂フィルム（i）を形成する熱可塑性樹脂フィルムの成形方法は特に限定されず、公知の種々の方法が使用できるが、具体例としてはスクリュー型押出機に接続された単層または多層のTダイやIダイを使用して溶融樹脂をシート状に押し出すキャスト成形、カレンダー成形、圧延成形、インフレーション成形、熱可塑性樹脂と有機溶媒やオイルとの混合物のキャスト成形またはカレンダー成形後の溶剤やオイルの除去、熱可塑性樹脂の溶液からの成形と溶媒除去など、

を挙げることができる。さらに、面積の広いフィルムを効率良く得るためには、これらの処理と下記の延伸処理を組み合わせることが好ましい。

[延伸]

延伸には、公知の種々の方法が使用できるが、具体例としては、非結晶樹脂の場合 5 は使用する熱可塑性樹脂のガラス転移点温度以上、結晶性樹脂の場合には非結晶部分のガラス転移点温度以上から結晶部の融点以下のそれぞれの熱可塑性樹脂に好適な公知の温度範囲で行うことができ、ロール群の周速差を利用した縦延伸、テンターオーブンを使用した横延伸、圧延、テンターオーブンとリニアモーターの組み合わせによる同時二軸延伸などを挙げることができる。

延伸倍率は、特に限定されず、目的と使用する熱可塑性樹脂の特性により適宜選択される。例を挙げると、熱可塑性樹脂としてポリプロピレンないしはその共重合体を使用する時には一方向に延伸する場合は約 1.2 ~ 1.2 倍、好ましくは 10 2 ~ 10 倍であり、二軸延伸の場合には面積倍率で 1.5 ~ 6.0 倍、好ましくは 1.0 ~ 5.0 倍である。その他の熱可塑性樹脂を使用する時には一方向に延伸する場合は 1.2 ~ 1.0 倍、好ましくは 2 ~ 5 倍であり、二軸延伸の場合には面積倍率で 1.5 ~ 2.0 倍、好ましくは 4 ~ 1.2 倍である。更に、必要に応じて高温での熱処理が施される。

延伸温度は使用する熱可塑性樹脂の融点より 2 ~ 150 °C、好ましくは 2 ~ 60 °C 低い温度であり、延伸プロセスに合わせて適宜選択される。特に、樹脂がプロピレン単独重合体ないしは共重合体（融点 155 ~ 167 °C）のときは 110 ~ 164 °C、高密度ポリエチレン（融点 121 ~ 134 °C）のときは 110 ~ 120 °C、ポリエチレンテレフタレート（融点 246 ~ 252 °C）のときは 104 ~ 115 °C の範囲である。

また、延伸速度は 20 ~ 350 m/分である。

熱可塑性樹脂フィルムがポリプロピレン単独重合体を使用し、テンターオーブンを用いた横延伸工程を含む場合、後半に熱セットゾーンを設け、その設定温度をできるだけ高くし、延伸成形されたポリプロピレン系フィルムの温度を、最も高い場合はその融解温度近傍まで高くすることは、熱収縮率低減に効果がある。この目的のために、熱セットゾーンの設定温度は、延伸工程のライン速度や熱セ

ットゾーンで吹き付けられる高温空気の流速や流量、熱セットゾーンの構造等により種々の選択が可能であるが、一例として、158～175°Cの範囲が挙げられる。

熱可塑性樹脂フィルムが、無機微細粉末ないしは有機フィラーを含有する場合、
5 フィルム表面に微細な亀裂が、フィルム内部には微細な空孔が生じる。

延伸後の熱可塑性樹脂フィルムの肉厚は、30～350 μm、好ましくは50
～300 μmの範囲である。

[熱処理]

本発明の熱可塑性樹脂フィルム(i)の、熱機械的分析により室温から135°C
10 の範囲で測定される昇温前と降温後の寸法変化率(α)を-2%～2%、好ましくは-1.5%～1.5%、より好ましくは-1.2%～1.2%とする手段として、又は130°C、30分間における熱収縮率を1.8%以下、好ましくは1.5%以下、より好ましくは1.2%以下とする手段として、通常上記の成形と延伸に加え、熱セットゾーンにおける高温セットや成形後の熱処理により熱収縮率
15 を低減することができる。

加熱温度は、90°C～250°C、好ましくは95°C～250°C、より好ましくは105°C～160°Cの範囲である。90°C未満では熱処理の効果が不十分であり、250°C超ではフィルムの変形やボコッキが起こる場合がある。更に、熱可塑性樹脂がポリプロピレン系樹脂である場合、好ましくは90～175°C、より好ましくは95～158°Cであり、更に好ましくは105～140°Cの範囲である。90°Cより温度が低い範囲では、熱処理の効果が不十分ないしは、十分な効果を得るのに長い時間を必要として工業生産上効率が上がりにくい。更に、加熱温度は、フィルムを構成する熱可塑性樹脂の融点より低い温度であることが好ましい。

25 加熱に使用される熱媒体の温度は、フィルムの温度が上記範囲になるように選択される。

加熱時間は、好ましくは0.1秒以上の範囲で種々の選択が可能であるが、2秒～30日間、より好ましくは4秒～7日間、さらに好ましくは4秒～2日間の範囲である。30日より長いとフィルムの劣化が起こり易く、0.1秒未満では

処理効果が不十分となるケースがある。熱処理は、成形後、あるいは後に示す表面処理の後であってもよい。

熱処理の仕方の例としては、上記のテンターオーブンを使用する延伸後の高温の熱セットゾーンでの熱処理、枚葉ないしは巻きロール状態でオーブン中での処理、高温空気やスチームその他の熱媒体による加熱、等が挙げられる。熱処理は、加熱に伴い徐々に収縮させるようにフィルムの端を拘束しない状態、フィルムの端を固定する場合では、相対する2端又は相対する2組の2端の固定具の間隔をフィルムの熱収縮に伴い縮めることができ可能な状態、ないしはフィルムの少なくとも相対する2端を固定してフィルムの収縮に追随しない状態が挙げられる。具体的には、通風オーブン中での巻きロール状態での加熱、シートを単独又は複数枚重ねた状態での加熱、少なくとも1本の高温のロールに接触させて加熱する方法等が挙げられる。

[表面処理]

熱可塑性樹脂フィルム(i)を形成する熱可塑性樹脂フィルムのトナー密着性向上、トナー受理層と熱可塑性樹脂フィルム(i)との接着向上ないしは帯電防止のために少なくともプリンタ印字面ないしは両面に表面処理を行うことが好ましい。

表面処理の方法としては、表面酸化処理、ないしは表面酸化処理と表面処理剤の組み合わせなどが挙げられる。

表面酸化処理としては、フィルムに一般的に使用されるコロナ放電処理、フレーム処理、プラズマ処理、グロー放電処理、オゾン処理などを単独または組み合わせて使用できる。これらのうちで好ましくはコロナ処理、フレーム処理である。処理量はコロナ処理の場合は $600 \sim 12,000 \text{ J/m}^2$ ($10 \sim 200 \text{ W} \cdot \text{分}/\text{m}^2$)、好ましくは $1200 \sim 9000 \text{ J/m}^2$ ($20 \sim 180 \text{ W} \cdot \text{分}/\text{m}^2$) が用いられ、フレーム処理の場合は $8,000 \sim 200,000 \text{ J/m}^2$ 、好ましくは $20,000 \sim 100,000 \text{ J/m}^2$ が用いられる。

表面処理剤は主として下記のプライマー、帯電防止性ポリマー、より選ばれたもので、単独あるいは2成分以上の混合物である。トナー付着と帯電防止の観点から、表面処理剤として好ましいものはプライマーないしはプライマーと帯電防

止性ポリマーとの組み合わせである。

① プライマー

プライマーとしては、例えば、ポリエチレンイミン、炭素数1～12の範囲のアルキル変性ポリエチレンイミン、ポリ(エチレンイミン-尿素)及びポリアミンポリアミドのエチレンイミン付加物及びポリアミンポリアミドのエピクロルヒドリン付加物等のポリエチレンイミン系重合体、アクリル酸アミド-アクリル酸エステル共重合体、アクリル酸アミド-アクリル酸エステル-メタクリル酸エステル共重合体、ポリアクリルアミドの誘導体、オキサゾリン基含有アクリル酸エステル系重合体、ポリアクリル酸エステル等のアクリル酸エステル系重合体、ポリビニルピロリドン、ポリエチレングリコール、ポリビニルアルコール、樹脂等の水溶性樹脂、また、ポリ酢酸ビニル、ポリウレタン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリ塩化ビニリデン、塩素化ポリプロピレン、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体等の水分散性樹脂等を用いることができる。

これらの内で好ましくは、ポリエチレンイミン系重合体及びウレタン樹脂、ポリアクリル酸エステル等であり、より好ましくはポリエチレンイミン系重合体であり、更に好ましくは重合度は20～3,000のポリエチレンイミン、ポリアミンポリアミドのエチレンイミン付加体、ないしはこれらを炭素数が1～24のハロゲン化アルキル、ハロゲン化アルケニル、ハロゲン化シクロアルキル、ハロゲン化ベンジル基によって変性された変性ポリエチレンイミンである。

② 帯電防止ポリマー

帯電防止ポリマーとしてはカチオン系、アニオン系、両性系等の高分子型ものが挙げられ、カチオン系としては、四級アンモニウム塩構造やホスホニウム塩構造を有するポリマー、窒素含有アクリル系ポリマー、四級アンモニウム塩構造の窒素を有するアクリル系ないしはメタクリル系ポリマーが挙げられ、両性系としては、ベタイン構造の窒素を有するアクリル系ないしはメタクリル系ポリマーや、アニオン系としては、スチレン-無水マレイン酸共重合体ないしはそのアルカリ金属塩、エチレン-アクリル酸共重合体のアルカリ金属塩ないしはエチレン-メタクリル酸共重合体のアルカリ金属塩などが挙げられ、特に四級アンモニウム塩構造の窒素を有するアクリル系ないしはメタクリル系ポリマーが好ましい。

帶電防止ポリマーの分子量は、重合温度、重合開始剤の種類及び量、溶剤使用量、連鎖移動剤等の重合条件により任意のレベルとすることができます。一般には得られる重合体の分子量は1,000～1,000,000であるが、中でも1,000～500,000の範囲が好ましい。

5 本発明の前段の表面処理剤は、必要に応じて以下の任意成分を含有するものであってもよい。

③ 任意成分1：架橋剤

架橋剤を添加することにより、さらに塗膜強度や耐水性を向上させることができます。架橋剤としては、グリシジルエーテル、グリシジルエステル等のエポキシ系化合物、エポキシ樹脂、イソシアネート系、オキサゾリン系、ホルマリン系、ヒドラジド系等の水分散型樹脂を挙げることができます。架橋剤の添加量は、通常、上記の表面処理剤の溶媒を除いた有効成分100重量部に対して100重量部以下の範囲である。

④ 任意成分2：アルカリ金属塩又はアルカリ土類金属塩

15 アルカリ金属塩又はアルカリ土類金属塩として、水溶性の無機塩、例えば、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸カリウム、亜硫酸ナトリウム、その他のアルカリ性塩、及び塩化ナトリウム、硫酸ナトリウム、硝酸ナトリウム、トリポリ磷酸ナトリウム、ピロ磷酸ナトリウム、アンモニウム明礬等を挙げることができます。任意成分の量は、通常、上記の表面処理剤の溶媒を除いた有効成分100重量部に対して50重量部以下である。

⑤ 任意成分3：

表面処理剤は、更に、界面活性剤、消泡剤、水溶性或いは水分散性の微粉末物質その他の助剤を含む事もできる。任意成分の量は、通常、上記の表面処理剤の溶媒を除いた有効成分100重量部に対して20重量部以下である。

25 [表面処理層の形成]

上記表面処理層の各成分は、水或いはメチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール等の親水性溶剤に溶解させてから用いるものであるが、中でも水溶液の形態で用いるのが普通である。溶液濃度は通常0.1～20重量%、好ましくは0.1～10重量%程度の範囲である。

塗工方法は、ロールコーティー、ブレードコーティー、バーコーティー、エアーナイフコーティー、サイズプレスコーティー、グラビアコーティー、リバースコーティー、ダイコーティー、リップコーティー、スプレーコーティー等により行われ、必要によりスムージングを行い、乾燥工程を経て、余分な水や親水性溶剤が除去される。

- 5 塗工量は乾燥後の固体分として $0.005 \sim 5 \text{ g/m}^2$ 、好ましくは $0.01 \sim 2 \text{ g/m}^2$ である。

熱可塑性樹脂フィルム（i）を形成する熱可塑性樹脂フィルムが延伸フィルムの場合、表面処理層の塗工はその縦または横延伸の前後を問わず、一段の塗工でも多段の塗工でも構わない。

10 [熱可塑性樹脂フィルム（i）の物性]

この延伸後の熱可塑性樹脂フィルムは、熱可塑性樹脂フィルム部分の次式で示される空孔率が $5 \sim 60\%$ 、好ましくは $8 \sim 35\%$ 、より好ましくは $8 \sim 30\%$ である。5%未満では、軽量化がはかりにくく、60%超では、ラベルとしての強度に難点が生じやすい。

15

$$\text{空孔率 (\%)} = \frac{\rho_0 - \rho}{\rho_0} \times 100$$

ρ_0 ：延伸前の樹脂フィルムの密度

ρ ：延伸後の樹脂フィルムの密度

20

JIS-P 8118-1976に基づく密度は $0.65 \sim 1.3 \text{ g/cm}^3$ 、好ましくは $0.8 \sim 1.1 \text{ g/cm}^3$ の範囲である。 0.65 g/cm^3 未満では、基材強度の面で難点が生じ易く、 1.3 g/cm^3 超では、多数枚重ねたときに重量が大きく、持ち運びしにくくなる。

- 25 また、JIS-P 8138-1976に基づく不透明度 $20 \sim 100\%$ 、好ましくは $60 \sim 100\%$ 、ベック平滑度が $50 \sim 25,000$ 秒である物性を有する。

[熱機械的分析]

本発明の熱可塑性樹脂フィルム（i）は、その熱機械的分析（英文名 Ther

mo Mechanical Analysis、以下「TMA」と略記する。)により、室温から135°Cの範囲で測定され、昇温前と降温後の寸法変化率(α) (以下「寸法変化率(α)」と略記する。)が、-2~2%の範囲にあるものである。

5 热機械的分析は、市販の热機械的分析装置を用いて測定することが出来る。その装置、原理、特徴、用途の代表例は、日本分析機器工業会編集・発行「1997 分析機器総覧」IV章92ページ(1997年9月1日)、Bernhard Wunderlich著「Thermal Analysis」Chapter 6、311頁~332頁、Academic Press, Inc. 1990年などの文献に示されている。

TMA測定装置の具体例として、セイコーインスツルメンツ社の「TMA 120C」、パーキンエルマー社の「TMA 7」、島津製作所社の「TMA-50」、真空理工社の「TM-9200」などが挙げられる。

本発明のTMAによる昇温と降温測定の前後における寸法変化率測定の一例として、TMA装置、たとえば、セイコーインスツルメンツ社の「TMA 120C」を使用し、張力モードにて、荷重を約1~20gの範囲で選択して固定とし、測定するフィルム試片の測定部分の寸法を幅4mm、長さ10mm(上下のクランプ部に固定される部分の寸法は除く)とし、測定時の昇温速度と降温速度と共に2°C/分、測定温度範囲を室温たとえば、25°Cないし50°Cを出発点とし設定温度150°C(実温135°C)まで昇温した後、室温まで降温して測定される。測定前の試片の測定部分の長さ10mmを100%として、収縮ないしは膨張の割合を百分率で表し、寸法変化率とする。

本発明における熱可塑性樹脂フィルム(i)の寸法変化率(α)は、熱機械的分析により測定され、室温から135°Cの範囲で昇温前と降温後の寸法変化率(α)の、縦方向(MD)と横方向(TD)のうち大きい方であり、-2%(伸張)~2%(収縮)、好ましくは-1.5%(伸張)~1.5%(収縮)、より好ましくは-1.2%(伸張)~1.2%(収縮)、さらに好ましくは、-1%(伸張)~1%(収縮)の範囲である。これよりはずれる範囲では、ヒートロール定着方式のプリンターでの通紙に伴うカールが大きく、通紙トラブルが起こり

やすい、ないしは剥離紙から剥がす際に作業性が悪い。

[熱収縮率]

本発明の熱可塑性樹脂フィルム（i）の130°C、30分間加熱後の熱収縮率は、縦と横の両方向の平均値であり、1.8%以下、好ましくは1.5%以下、
5 より好ましくは1.2%以下である。1.8%を越えると、ヒートロール定着方式のプリンターでの通紙に伴うカールが大きくなる。

この熱収縮率は、該フィルムを一定の大きさ、たとえば縦横ともに100mmの正方形に断裁し、気温23°C、相対湿度50%の恒温恒湿室内でその寸法を測定した後、130°Cの通風オーブン中に30分間熱処理し、取り出した後同様の
10 恒温恒湿室内で1時間放冷し、寸法を測定してオーブン熱処理前と比較して算出することにより求めることができる。

[トナー受理層の形成]

熱可塑性樹脂フィルム（i）のトナー受理面側に印字後のトナーの受理性向上のために無機および／または有機顔料とバインダーとからなるトナー受理層を設けても良い。無機顔料としては軽質ないしは重質の炭酸カルシウム、クレー、酸化チタン、シリカ、アルミナ等の通常のピグメントコート層に使用されるものが使用可能である。トナー受理性向上層の厚みは、通常0.1～20μmであり、好ましくは0.5～15μmの範囲である。バインダーとしては、アクリル系、スチレン系、アクリルースチレン系、天然ゴム系、合成ゴム系、エチレンーアクリルないしはメタクリル系、ウレタン系などの高分子系のものであり、通常ディスパージョンやエマルジョンといった水に分散された形態で使用可能である。
20

トナー受理層は、熱可塑性樹脂フィルム（i）の表面上に塗工して形成できる。塗工は、ロールコーティング、ブレードコーティング、バーコーティング、エアーナイフコーティング、グラビアコーティング、リバースコーティング、ダイコーティング、リップコーティング、
25 スプレーコーティング等により行われる。さらに、必要によりスムージングを行い、乾燥工程を経てトナー受理層が形成される。

[粘着剤層]

熱可塑性樹脂フィルム（i）の片面に設けられる粘着剤層（ii）の種類や厚さまたは塗工量は、被着体の種類や使用される環境、接着の強度等により種々選択

が可能である。

一般に用いられる水系もしくは溶剤系の粘着剤を塗工、乾燥して形成でき、天然ゴム系、合成ゴム系、アクリル系等が使用でき、これらの合成高分子粘着剤は、有機溶媒溶液や、ディスパージョンやエマルジョンといった水に分散された形態で使用可能である。
5

ラベルの不透明度向上のため、粘着剤にチタンホワイトなどの顔料を含有したものを使用することも可能である。

[粘着剤層形成]

粘着剤層 (ii) は、溶液状態で剥離紙 (iii) のシリコン処理面上に塗工して
10 形成できる。塗工は、ロールコーティング、ブレードコーティング、バーコーティング、エアーナイフコーティング、グラビアコーティング、リバースコーティング、ダイコーティング、リップコーティング、スプレーコーティング等により行われ、必要によりスムージングを行ったり、乾燥工程を経て、粘着層 (ii) が形成される。

場合によっては熱可塑性樹脂フィルム (i) に直接に粘着剤層 (ii) を塗工し
15 て形成することもある。

また、粘着剤層 (ii) の厚みはラベルの使用目的に応じて種々選択が可能であるが、通常 2~30 μm、好ましくは 5~20 μm の範囲である。

[剥離紙]

熱可塑性樹脂フィルム (i) に粘着剤層を挟んで設けられる剥離紙 (iii) は、
20 ラベル用紙の貼付使用に際して粘着剤層 (ii) との剥離性を良好にするため、粘着剤層 (ii) に接触する面にシリコン処理が施されるのが一般的である。

剥離紙 (iii) は、通常一般的なものが使用でき、上質紙やクラフト紙をそのまま、あるいはカレンダー処理したり樹脂を塗工したりフィルムラミネートしたもの、グラシン紙、コート紙、プラスチックフィルムなどにシリコン処理を施したもののが使用できる。両面にポリマーをラミネートしたものは、周囲の湿度の影響を受けにくいので、カール低減に効果がある。
25

剥離紙の寸法変化率 (β) は、本発明の熱可塑性樹脂フィルム (i) の TMA により測定される寸法変化率と同様の条件で測定することができる。縦方向、すなわちロール巻きの巻き取り方向 (MD) の寸法変化率を剥離紙の寸法変化率 (β)

とする。

[熱可塑性樹脂フィルム（i）と剥離紙の寸法変化率の差]

プリンターでの通紙に伴うカールをより小さくするという観点から、本発明の熱可塑性樹脂フィルム（i）の寸法変化率（ α ）と同様の条件で測定される剥離紙の寸法変化率（ β ）との差（ $\alpha - \beta$ ）は、-1.5%～1.5%、好ましくは-1.2%～1.2%、より好ましくは-0.5%～1%、さらに好ましくは、0%～0.8%の範囲である。

[カール]

本発明のラベル用紙は、ヒートロール定着式電子写真プリンターでのプリントに好適である。印字されたフィルムを剥離紙よりはがす際の作業性向上の観点から、A-4 サイズ（210 mm × 297 mm）用紙の印字プリント通紙後2分以上における4隅のカール高さの平均が50 mm以下であり、好ましくは45 mm以下である。

[印刷]

この様にして得られる熱可塑性樹脂フィルム基材（i）は、ヒートロール定着方式電子写真プリント用ラベルの基材としての使用は勿論のこと、熱エネルギーをかけてプリントする印刷方法、例えば溶融熱転写、昇華型熱転写、感熱方式など、さらには凸版印刷、グラビア印刷、フレキソ印刷、溶剤型オフセット印刷、紫外線硬化型オフセット印刷、シートの形態でもロールの形態の輪転方式の印刷にも使用可能である。また、剥離紙と貼合した状態でフォーム印刷の後、電子写真プリンターでの印字に使用することも可能である。

以下に示す実施例などによって、本発明を更に具体的に説明する。これら実施例などにおいて使用した原料素材及び評価方法は、以下に示すものを採用した。

また、成分配合比における「部」は、「重量部」を示す。

25 実施例 1

(熱可塑性樹脂フィルム（i）)

メルトフローレート（MFR）4 g／10 分のポリプロピレンに、平均粒径1.3 μm の重質炭酸カルシウム 1.5 重量%、チタンホワイト 0.7 重量%、MFR が 1.1 g／10 分の高密度ポリエチレン 5.5 重量% を配合した組成物（C）を、

250°Cに設定した押出機にて混練した後、230°Cに設定した押出機に接続したTダイよりシート状に押し出し、冷却装置にて冷却して無延伸シートを得た。

尚、上記のシート状に押し出した組成物及び以下の実施例や比較例中の押出や積層に使用する組成物には、使用するポリプロピレンと炭酸カルシウムの合計量

5 100部にたいして3-メチル-2,6-ジ-*t*-ブチルフェノール0.05部とフェノール系安定剤であるイルガノックス1010(チバガイキー社製、商品名)0.08部、リン系安定剤であるウエストン618(ジー・イー・プラスチック社製、商品名)0.05部を配合した。実施例2~4に使用する組成物に対しても同様である。

10 この無延伸シートを142°Cの温度に加熱して、周速の異なるロール群からなる縦延伸機で縦方向に4.6倍延伸した。

MFRが8g/10分のポリプロピレン43重量%、マレイン酸変性ポリプロピレン4重量%、高密度ポリエチレン(MFR、10g/10分)5%と平均粒径1.3μmの炭酸カルシウム47.5重量%、チタンホワイト0.5重量%と

15 を混合した組成物(A)を240°Cに設定した押出機により溶融混練したものと、MFRが11g/10分のポリプロピレン47重量%と平均粒径1.3μmの炭酸カルシウム47.5重量%、高密度ポリエチレン(MFR、10g/10分)

5%、チタンホワイト0.5重量%を混合した組成物(B)を240°Cに設定した別の押出機で溶融混練したものをダイ内で積層し、この積層物を(A)が外側

20 となるように、上記(C)の樹脂組成物を押し出して及び延伸して得られた縦4.6倍延伸シートの両面に共押し出しして5層積層物(A/B/C/B/A)を得た。

(延伸)

上記の5層積層物をテンターオーブンにて157°Cに加熱した後、横方向に9.

25 5倍の延伸を行って、ついでテンターオーブンに続いた熱セットゾーン(設定温度163°C)を通過させて、厚さ84μmの5層積層フィルム(各層の厚さ=5μm/16μm/42μm/16μm/5μm)を得た。

(表面処理層の形成)

このフィルムの両面に、印加工エネルギー密度90W・分/m²にてコロナ放電

処理を行った。

ついで、このフィルムの両面に、ブチル変性ポリエチレンイミン、ポリアミンポリアミドのエチレンイミン付加物、及び第4級アンモニウム塩構造を含む基を分子鎖内に含むアクリル酸アルキルエステル系重合体の等量混合物を含む水溶液をロールコーティング用いて乾燥後の塗工量が片面あたり約 0.1 g/m^2 となるように塗工し、乾燥して表面処理層を形成した。

(熱処理)

得られたフィルム(i)を 110°C に調整した通風オーブン中で2日間熱処理した。

10 (寸法変化率の測定)

寸法変化率は、セイコーインスツルメンツ社のTMA装置「TMA 120 C」を使用し、張力モードにて、荷重 5.25 g （単位面積当たりの張力は 15.625 g/mm^2 、張力一定としフィルム厚さに比例させて荷重を設定）に固定し、測定するフィルム試片の測定部分の寸法を幅 4 mm 、測定部分の長さ 10 mm （上下のクランプ部に固定される部分の寸法は共に 5 mm ）とし、測定時の昇温速度と降温速度を共に $2^\circ\text{C}/\text{分}$ 、測定温度範囲を 40°C を出発点とし設定温度 150°C （実温 135°C ）まで昇温した後、室温まで降温して測定した。測定前の試片の測定部分の長さ 10 mm を 100% として、収縮の割合を百分率で表したMD方向の寸法変化率(α)は 0.59% であった。

20 (物性測定)

本発明の熱可塑性樹脂フィルム(i)のJIS-P 8118-1976に基づく坪量は 71 g/m^2 、密度は 0.85 g/cm^3 、JIS-P 8138-1976に基づく不透明度は 91% であった。また、空孔率は 31% であった。

(トナー受理層の形成)

25 上記フィルム(i)の片面に、以下の操作により、塗工量約 10 g/m^2 のトナー受理層を形成した。

水 100 g にブリリアントS-15(沈降性炭酸カルシウム系顔料、50重量%水分散液、白石工業(株)製、商品名)40部、ウルトラホワイト90(クレー系顔料、エンゲルハード(株)製、商品名)の50重量%水中分散液10部、モ

ビニールM 7 3 5（アクリル系エマルジョン、乾燥固体分43重量%、ヘキスト合成（株）、商品名）45部、Z-100（変形ポリビニルアルコール、日本合成化学工業（株）製、商品名）の15重量%水溶液を5部、をスリーワンモーターを取り付けた攪拌翼にて十分攪拌しながら順に加え、全成分を加え終わった後、
5 室温にて2時間攪拌し、塗工液を作成した。この塗工液を、上記フィルム（i）の片面に、パーコーターを用いて乾燥後の塗工量が約10gとなるように塗工し、105°Cの通風オーブン中で2分間乾燥し、取り出した後室温にて4時間放置した。このものを次の粘着剤、剥離紙との貼合に使用した。

（粘着剤層の形成と剥離紙の貼合）

10 溶剤系アクリル系粘着剤を、クレーコート紙にシリコン処理を施した厚さ115μm、密度1.2g/m²の剥離紙（iii）（以下「剥離紙1」と略記する。）のシリコン処理面に、乾燥後の塗工量が6g/m²となるようにコンマコーターで塗工、乾燥して粘着剤層（ii）とし、上記のトナー受理層を設けた熱可塑性樹脂フィルム（i）と貼合してラベル用紙を得た。
15 熱可塑性樹脂フィルム（i）と同様の条件により、使用した剥離紙のMDの寸法変化率（α）を測定したところ、0.18%（収縮）であった。

（評価）

得られたラベル用紙をA-4（210mm幅方向×297mm流れ方向）に断裁し、23°C、相対湿度50%の恒温恒湿室内で1日間放置後、市販のヒートロール定着式電子写真プリンター（レーザーショット404G2、キャノン（株）製、商品名）にて印字面を下にした通紙経路で印字を行った。

プリンター通紙後、ラベルを室温下平らな台の上に放置し、通紙2分後の四隅のカール高さの平均値を測定したところ、34mmであった。

テストプリントにて印字し、印字品質を目視にて評価し、市販のPPC用パルプ紙に印字したものと比較して同等であれば、問題なし（○）、印字の太りや変形、地汚れ、印字濃度不足等が目立てば不良（×）とした。実施例1は良好なレベルであった。実施例1の評価結果を表1に示した。

比較例1

通風オーブン中の処理を施さないほかは、実施例1と同様の操作を行って、

粘着剤と剥離紙を貼合してラベル用紙を作成し、評価を行った。結果を表1に示した。

実施例2

実施例1と類似の操作により、厚さ $118\mu\text{m}$ の5層積層熱可塑性樹脂フィルム(i)（各層の厚さ $5\mu\text{m}/25\mu\text{m}/58\mu\text{m}/25\mu\text{m}/5\mu\text{m}$ ）を得た。得られた熱可塑性樹脂フィルムを 110°C に調節した通風オーブン中で2日間処理した。

実施例1と同様の表面処理と粘着剤、剥離紙との貼合を行ってラベル用紙を作製し、評価を行った。結果を表1に示した。

実施例3

メルトフローレート(MFR) $4\text{ g}/10\text{ 分}$ のポリプロピレンに、平均粒径 $1.3\mu\text{m}$ の重質炭酸カルシウム 15 重量\% 、チタンホワイト 0.7 重量\% 、MFRが $11\text{ g}/10\text{ 分}$ の高密度ポリエチレン 5.5 重量\% を配合した組成物(C')を、 250°C に設定した押出機にて混練した後、 230°C に設定した押出機に接続したTダイよりシート状に押し出し、冷却装置にて冷却して無延伸シートを得た。

このシートを 148°C の温度に加熱して、周速の異なるロール群からなる縦延伸機で縦方向に 4.6 倍延伸した。

MFRが $10\text{ g}/10\text{ 分}$ のポリプロピレン 45 重量\% 、マレイン酸変性ポリプロピレン 5 重量\% 、高密度ポリエチレン(MFR $10\text{ g}/10\text{ 分}$) 5% と平均粒径 $1.3\mu\text{m}$ の炭酸カルシウム 44.5 重量\% 、チタンホワイト 0.5 重量\% とを混合した組成物(A')を 250°C に設定した押出機により溶融混練したものと、MFRが $11\text{ g}/10\text{ 分}$ のポリプロピレン 47 重量\% と平均粒径 $1.3\mu\text{m}$ の炭酸カルシウム 47.5 重量\% 、高密度ポリエチレン(MFR $10\text{ g}/10\text{ 分}$) 5% 、チタンホワイト 0.5 重量\% を混合した組成物(B')を 240°C に設定した別の押出機で溶融混練したものをダイ内で積層し、この積層物を(A')が外側となるように、上記(C')の樹脂組成物を押し出して及び延伸して得られた縦 4.6 倍延伸シートの両面に共押し出しして5層積層物(A'／B'／C'／B'／A')を得た。

(延伸)

上記の5層積層物をテンターオーブンにて158°Cに加熱した後、横方向に9.5倍の延伸を行って、ついでテンターオーブンに続いた熱セットゾーン（設定温度175°C）を通過させて、厚さ84μmの5層積層フィルム（各層の厚さ=5μm/17μm/40μm/17μm/5μm）を得た。

通風オーブン中での処理を施さない他は、実施例1と同様の操作を行って、粘着剤と剥離紙を貼合してラベル用紙を作成し、評価を行った。結果を表1に示した。

実施例4

10 メルトフローレート(MFR)4g/10分のポリプロピレンに、平均粒径1.3μmの重質炭酸カルシウム15重量%、MFRが10g/10分の高密度ポリエチレン5重量%、チタンホワイト0.7重量%を配合した組成物(D')を、250°Cに設定した押出機にて混練し、ストランド状に押し出してペレットとした。

15 240°Cに設定した中心層用押出機と、同じく250°Cに設定した表裏層用押出機を接続した3層のTダイを用い、中心層より上記の組成物(D')を、表裏の層より、平均粒径1.3μmの炭酸カルシウム10重量%、チタンホワイト0.7重量%を配合したMFR4g/10分のポリプロピレン(E')を、3層構造のシート状に押し出し、冷却装置にて冷却して無延伸の3層積層シート(E'/D'/E')を得た。

このシートを142°Cの温度に加熱して、周速の異なるロール群からなる縦延伸機で縦方向に4.8倍延伸した。

20 この5層積層物をテンターオーブンにて157°Cに加熱した後、横方向に9.5倍の延伸を行って、ついでテンターオーブンに続いた熱セットゾーン（設定温度170°C）を通過させて、厚さ78μmの3層積層フィルム基材(i)（各層の厚さ=8μm/62μm/8μm）を得た。

得られた熱可塑性樹脂フィルムを110°Cに調整した通風オーブン中で3日間熱処理した。

さらに、実施例1と同様の表面処理、粘着剤と剥離紙の貼合を行い、ラベル用

紙を作製し、評価を行った。結果を表2に示した。

実施例5

使用した剥離紙をクレーコート紙にシリコン処理を施した厚さ $120\mu\text{m}$ 、密度 1.1 g/m^2 の剥離紙(iii)（以下、剥離紙2と略記する。）としたほか
5 は実施例1と同様の操作により、熱可塑性樹脂フィルム(i)の作製、トナー受
理層の形成、粘着剤層の形成と剥離紙の貼合を行い、ラベル用紙を得た。

熱可塑性樹脂フィルム(i)と同様の条件により、使用した剥離紙のMDの寸
法変化率(β)を測定したところ、 -0.1% （伸張）であった。

評価結果を、表1に示した。

10 比較例2

実施例5と同様の剥離紙を使用したほかは、比較例1と同様の操作を行って、
粘着剤と剥離紙を貼合したラベル用紙を作製し、評価を行った。結果を表1に示
した。

表1

		実施例1	比較例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例2
熱可塑性樹脂フィルム基材(i)	厚さ(μm)	84	84	118	84	78	84	84
	坪量(g/m ²)	71	64	99	83	59	71	64
	密度(g/cm ³)	0.85	0.76	0.84	0.99	0.76	0.85	0.76
空孔率(%)		31	33	32	12	30	31	33
不透明度(%)		91	91	92	72	74	91	91
熱機械分析による寸法変化率α(%)	0.6	3.1	0.57	-0.3	0.55	0.6	3.1	
熱収縮率(%)、130°C、30分間	0.82	2.1	0.8	0.7	0.75	0.82	2.1	
使用剥離紙の種類	剥離紙1	剥離紙1	剥離紙1	剥離紙1	剥離紙1	剥離紙1	剥離紙2	剥離紙2
剥離紙の熱機械分析による寸法変化率β(%)	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18	-0.1	-0.1
熱機械分析による寸法変化率の基材(i)と剥離紙との差α-β(%)	0.42	2.92	0.39	-0.48	0.37	0.7	3.2	
印字評価結果	力ール高さ(mm)、印字2分後	35	円筒	33	33	32	38	円筒
	印字品質	○	○	○	○	○	○	○

上記表1から明らかなように、本発明で規定される寸法変化率（ α ）及び熱収縮率のいずれの手段によっても同等の効果が得られることがわかる。

実施例6

(熱可塑性樹脂フィルム(i))

5 メルトフローレート(MFR) 3.3 g/10分のプロピレン単独重合体79.4重量%、平均粒径1.5 μmの重質炭酸カルシウム15重量%、チタンホワイト0.6重量%、MFRが10g/10分の高密度ポリエチレン5重量%を配合した組成物(C')を、250°Cに設定した押し出し機にて混練した後、240°Cに設定した押し出し機に接続したTダイよりシート状に押し出し、冷却装置にて
10 冷却して無延伸シートを得た。

尚、上記のシート状に押し出した組成物及び以下の押出や積層に使用する組成物ならびに以下の実施例に使用する組成物には、使用するプロピレン単独重合体と炭酸カルシウムの合計量100部に対して、3-メチル-2,6-ジ-*t*-ブチルフェノール0.05部とフェノール系安定剤であるイルガノックス1010
15 (チバガイキー社製、商品名)0.05部、リン系安定剤であるウエストン618(ジー・イー・プラスチック社製、商品名)0.05部を配合した。

このシートを142°Cの温度に加熱して、周速の異なるロール群からなる縦延伸機で縦方向に4.5倍延伸した。

MFRが8g/10分のプロピレン単独重合体46重量%、マレイン酸変性ポリプロピレン4重量%、高密度ポリエチレン(MFR:10g/10分)5%と平均粒径1.5 μmの炭酸カルシウム44.4重量%、チタンホワイト0.6重量%とを混合した組成物(A')を240°Cに設定した押し出し機により溶融混練したものと、MFRが10g/10分のプロピレン単独重合体49.4重量%と平均粒径1.5 μmの炭酸カルシウム45重量%、高密度ポリエチレン(MFR:
20 10g/10分)5%、チタンホワイト0.6重量%を混合した組成物(B')を
25 240°Cに設定した別の押し出し機で溶融混練したものをダイ内で積層し、この積層物を(A')が外側となるように、上記(C')の樹脂組成物を押し出して及び延伸して得られた縦4.5倍延伸シートの両面に共押し出しして5層積層物(A' / B' / C' / B' / A')を得た。

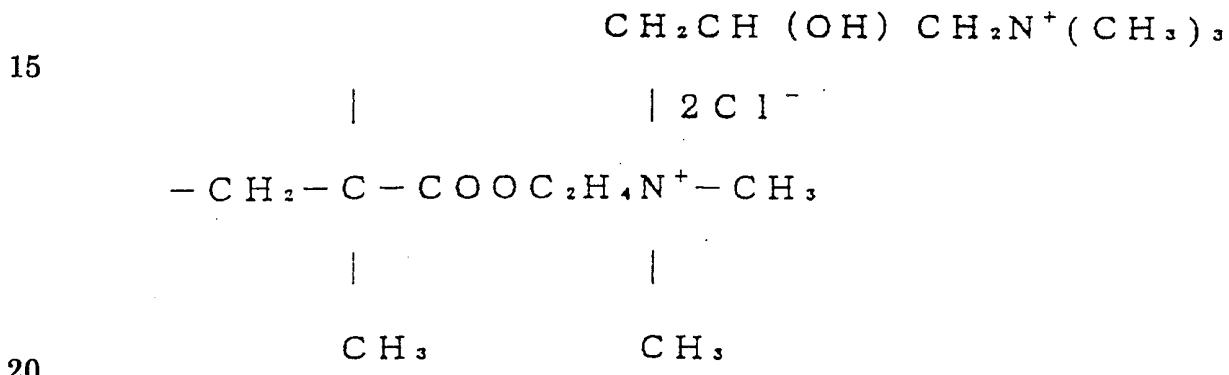
(延伸)

上記の5層積層物をテンターオーブンにて157°Cに加熱した後、横方向に9.4倍の延伸を行い、次いでテンターオーブンに続いた熱セットゾーン（設定温度168°C）を通過させて、厚さ80μmの5層積層フィルム（各層の厚さ；5μm/15μm/40μm/15μm/5μm）を得た。

(表面処理層の形成)

このフィルムの両面に、印加工エネルギー密度90W・分/m²にてコロナ放電処理を行った。

ついで、このフィルムの両面に、ブチル変性ポリエチレンイミン、ポリアミン10 ポリアミドのエチレンイミン付加物、及び次の構造式で示される第4級アンモニウム塩構造を含む基を分子鎖内に含むアクリル酸アルキルエステル系重合体の等量混合物を含む水溶液をロールコーティングを用いて乾燥後の塗工量が片面あたり約0.1g/m²となるように塗工し、乾燥して表面処理層を形成した。



(熱処理)

本フィルム(i)をB4サイズに断裁し、110°Cに調整した通風オーブン中で1時間熱処理した。

(物性測定)

25 このものを、縦横ともに100mmの正方形に断裁し、気温23°C、相対湿度50%の恒温恒湿室内でカセトメーターを用いてその寸法を測定した後、130°Cの通風オーブン中に30分間熱処理し、取り出した後、同様に恒温恒湿室内で1時間放冷し、寸法を測定してオーブン熱処理前と比較して収縮率を算出したところ、縦1.0%、横0.6%で、平均0.8%であった。また、JIS P

8118-1976に基づく坪量は、 68.4 g/m^2 、密度 0.85 g/cm^3 であった。また空孔率は31%であった。

(トナー受理層の形成)

上記フィルム(i)の片面に、実施例1と同様の操作により、塗工量約 10 g/m^2 のトナー受理層を形成した。

このものを次の粘着剤、剥離紙との貼合に使用した。

(粘着剤、剥離紙との貼合)

溶剤系アクリル系粘着剤を、クレーコート紙にシリコン処理を施した厚さ $11.5 \mu\text{m}$ 、密度 1.2 g/m^2 の剥離紙(iii)（以下、コート型と略記する。）のシリコン処理面に、乾燥後の塗工量が 8 g/m^2 となるようにバーコーターで塗工、乾燥して粘着剤層(ii)とし、上記のトナー受理層を設けた可塑性樹脂フィルム(i)と貼合してラベル用紙を得た。

(評価)

得られたラベル用紙をA-4（ 210 mm 幅× 297 mm 流）に断裁し、 23°C 、相対湿度50%の恒温恒湿室内で1日間放置後、市販のヒートロール定着式電子写真プリンター（レーザーショット404G2、キャノン（株）製、商品名）にて印字面を上にした通紙経路で印字を行った。

プリンター通紙後、ラベルを室温下平らな台の上に放置し、通紙2分後の四隅のカール高さの平均値を測定したところ、 39 mm であった。

テストプリントにて印字し、印字品質を目視にて評価し、市販のPPC用バルブ紙に印字したものと比較して同等であれば、問題なし(○)、印字の太りや変形、地汚れ、印字濃度不足等が目立てば不良(×)とした。実施例6は良好なレベルであった。実施例6の評価結果を表2に示した。

比較例3

熱処理を施さないほかは、実施例6と同様の操作を行って、粘着剤と剥離紙を貼合してラベル用紙を作成し、評価を行った。結果を表2に示した。

比較例4

熱可塑性樹脂フィルムに、合成紙ユポFPG-80（王子油化合成紙（株）製、商品名）を使用したほかは、実施例6と同様の操作を行って、粘着剤と剥離紙を

貼合してラベル用紙を作製し、評価を行った。結果を表2に示した。

実施例7～実施例9

通風オーブン中での熱処理時間を0.5時間、4時間、168時間とするほかは実施例6と同様の操作を行った。評価結果を表2に示した。

5 実施例10

通風オーブン中での熱処理温度を130°Cとするほかは、実施例6と同様の操作を行った。評価結果を表2に示した。

実施例11

通風オーブン中での熱処理温度を105°C、熱処理時間を24時間とするほかは、実施例6と同様の操作を行った。評価結果を表2に示した。

実施例12

メルトフローレート(MFR)3.3g/10分のプロピレン単独重合体79.4重量%に、平均粒径1.5μmの重質炭酸カルシウム15重量%、チタンホワイト0.6重量%、MFRが10g/10分の高密度ポリエチレン5重量%を配合した組成物(C')を、250°Cに設定した押し出し機にて混練した後、240°Cに設定した押し出し機に接続したTダイよりシート状に押し出し、冷却装置にて冷却して無延伸シートを得た。

このシートを147°Cの温度に加熱して、周速の異なるロール群からなる縦延伸機で縦方向に4.4倍延伸した。

20 MFRが8g/10分のプロピレン単独重合体46重量%、マレイン酸変性ポリプロピレン4重量%、高密度ポリエチレン(MFR:10g/10分)5%と平均粒径1.5μmの炭酸カルシウム44.4重量%、チタンホワイト0.6重量%とを混合した組成物(A')を240°Cに設定した押し出し機により溶融混練したものと、MFRが10g/10分のプロピレン単独重合体49.4重量%と平均粒径1.5μmの炭酸カルシウム45重量%、高密度ポリエチレン(MFR:10g/10分)5%、チタンホワイト0.6重量%を混合した組成物(B')を240°Cに設定した別の押し出し機で溶融混練したものをダイ内で積層し、この積層物を(A')が外側となるように、上記(C')の樹脂組成物を押し出して及び延伸して得られた縦4.5倍延伸シートの両面に共押し出して5層積層物(A')

$/B'/ / C' / B' / A')$ を得た。

(延伸)

上記の5層積層物をテンターオーブンにて160°Cに加熱した後、横方向に9倍の延伸を行い、ついでテンターオーブンに続いた熱セットゾーン（設定温度168°C）を通過させて、厚さ132μmの5層積層熱可塑性樹脂フィルム（i）（各層の厚さ；6μm/27μm/66μm/27μm/6μm）を得た。得られた熱可塑性樹脂フィルムをB-4サイズに断裁し、110°Cに調整した通風オーブン中で2時間処理した。

実施例6と同様の表面処理と粘着剤、剥離紙との貼合を行ってラベル用紙を作製し、評価を行った。結果を表3に示した。

実施例13

メルトフローレート(MFR)3.3g/10分のプロピレン単独重合体78.4重量%に、平均粒径1.5μmの重質炭酸カルシウム16重量%、MFRが1.0g/10分の高密度ポリエチレン5重量%、チタンホワイト0.6重量%を配合した組成物(D')を、250°Cに設定した押し出し機にて混練し、ストランド状に押し出してペレットとした。

240°Cに設定した中心層用押し出し機と、250°Cに設定した表裏層用押し出し機を接続した3層のTダイを用い、中心層用押し出し機より上記の組成物(D')を、表裏層用押し出し機より、平均粒径1.5μmの炭酸カルシウム10重量%、チタンホワイト0.6重量%を配合したMFR4g/10分のプロピレン単独重合体89.4重量%を配合した組成物(E')を、3層構造のシート状に押し出し、冷却装置にて冷却して無延伸の3層積層シート(E'/D'/E')を得た。

このシートを139°Cの温度に加熱して、周速の異なるロール群からなる縦延伸機で縦方向に4.6倍延伸した。

この3層積層物をテンターオーブンにて156°Cに加熱した後、横方向に9.4倍の延伸を行って、ついでテンターオーブンに続いた熱セットゾーン（設定温度166°C）を通過させて、厚さ80μmの3層積層フィルム基材(i)（各層の厚さ；7μm/66μm/7μm）を得た。

得られた熱可塑性樹脂フィルムをB-4サイズに断裁し、110°Cに調整した通風オーブン中で2時間熱処理した。

さらに、実施例6と同様の表面処理、粘着剤と剥離紙の貼合を行い、ラベル用紙を作製し、評価を行った。結果を表3に示した。

5 比較例5

熱処理を施さないほかは、実施例13と同様の操作を行って、粘着剤と剥離紙を貼合してラベル用紙を作製し、評価を行った。結果を表3に示した。

実施例14

熱可塑性樹脂フィルムをロール状に巻き取り、フィルムの表裏を、120°Cに設定した金属ロール4本に順次接触させて、接触時間を約4分とするように熱処理をするほかは実施例6と同様の操作を行った。評価結果を表3に示した。

表2

	実施例6	比較例3	比較例4	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11
熱可塑性樹脂フィルム基材(i)	厚さ(μm)	80	80	80	80	80	80	80
	坪量(g/m ²)	68.4	68.4	61.6	68.4	68.4	68.5	68.5
	密度(g/cm ³)	0.85	0.85	0.77	0.85	0.85	0.85	0.85
	空孔率(%)	31	31	33	31	31	31	31
	不透明度(%)	90	90	90	90	90	90	90
熱処理条件	温度(°C)	110	無し	無し	110	110	110	105
	時間(時間)	1	無し	無し	0.5	4	168	1
(i)の熱収縮率(%)、130°C、30分間	0.8	2.2	2.3	0.82	0.8	0.79	0.78	0.82
トナー受容層形成後の厚さ(μm)	88	88	88	88	88	88	88	88
トナー受容層形成後の不透明度(%)	92	92	92	92	92	92	92	92
使用剥離紙の種類	コート型	コート型	コート型	コート型	コート型	コート型	コート型	コート型
印字評価結果	カール高さ(mm)、印字2分後	39	円筒	42	40	38	37	42
	印字品質(目視観察)	○	○	○	○	○	○	○

表3

		実施例12	実施例13	比較例5	実施例14
熱可塑性樹脂フィルム基材(i)	厚さ(μm)	132	80	80	80
	坪量(g/m ²)	133	64	64	68.4
	密度(g/cm ³)	1.01	0.8	0.8	0.85
	空孔率(%)	12	19	19	31
	不透明度(%)	84	82	82	90
熱処理条件	温度(°C)	110	110	無し	120
	時間(時間)	2	2	無し	約4分
(i)の熱収縮率(%)、130°C、30分間		0.5	0.69	2.1	0.82
トナー受容層形成後の厚さ(μm)		138	88	88	88
トナー受容層形成後の不透明度(%)		90	89	89	92
使用剥離紙の種類		コート型	コート型	コート型	コート型
印字評価結果	カール高さ(mm)、印字2分後	33	35	68	41
	印字品質(目視観察)	○	○	○	○

本発明の産業上の利用可能性

以上の如く、本発明によれば、ヒートロール定着式電子写真プリンタ適性があり、特に印字後のカールが良好である熱可塑性樹脂フィルム、特にポリプロピレン系フィルム及び、これを用いたラベル用紙を得ることができた。

本発明により得られる熱可塑性樹脂フィルム及びこれを用いるラベル用紙は、普通紙ラベルに比較して強度と耐水性に優れるため、屋外宣伝用ステッカーや冷凍食品用容器のラベルや工業製品のネーマー（使用方法、注意書を記したラベル）の用紙として有用である。

請求の範囲

1. 热機械的分析により、室温から135°Cの範囲で測定される昇温前と降温後の寸法変化率(α)が-2%~2%の範囲にあるか、または130°C、30分間以上における熱収縮率が1.8%以下である熱可塑性樹脂フィルム(i)。
2. 热機械的分析により、室温から135°Cの範囲で測定される昇温前と降温後の寸法変化率(α)が-2%~2%の範囲にある請求の範囲第1項に記載の熱可塑性樹脂フィルム(i)。
3. 130°C、30分間以上における熱収縮率が1.8%以下である請求の範囲第1項に記載の熱可塑性樹脂フィルム(i)。
4. 热機械的分析により、室温から135°Cの範囲で測定される昇温前と降温後の寸法変化率(α)が-2%~2%の範囲にあり、且つ130°C、30分間以上における熱収縮率が1.8%以下である請求の範囲第1項に熱可塑性樹脂フィルム(i)。
5. 热可塑性樹脂フィルム(i)が、熱可塑性樹脂35~100wt%、無機および/または有機微細粉末65~0wt%を含有する請求の範囲第1項~第4項のいずれかに記載の熱可塑性樹脂フィルム(i)。
6. 热可塑性樹脂フィルム(i)が、次式で示される空孔率が8~60%のものである請求の範囲第1項~第5項のいずれかに記載の熱可塑性樹脂フィルム(i)。

$$\text{空孔率} (\%) = \frac{\rho_0 - \rho}{\rho_0} \times 100$$

ρ_0 : 延伸前の樹脂フィルムの密度

ρ : 延伸後の樹脂フィルムの密度

7. 热可塑性樹脂が、ポリオレフィン系樹脂である請求の範囲第1項~第6項のいずれかに記載の熱可塑性樹脂フィルム(i)。

8. ポリオレフィン系樹脂が、プロピレン系樹脂である請求の範囲第7項に記

載の熱可塑性樹脂フィルム（i）。

9. 熱可塑性樹脂フィルム（i）のJ I S - P 8 1 3 8 - 1 9 7 6に基づく不透明度が20%～100%である請求の範囲第6項～第8項のいずれかに記載の熱可塑性樹脂フィルム（i）。

5 10. 熱可塑性樹脂フィルム（i）が熱処理して得られたものである請求の範囲第1項～第9項に記載の熱可塑性樹脂フィルム。

11. 熱可塑性樹脂フィルム（i）が、90°C～250°Cにて熱処理されたものである請求の範囲第10項に記載の熱可塑性樹脂フィルム（i）。

12. 热処理がオープン中での処理である請求の範囲第10項または第11項に10記載の熱可塑性樹脂フィルム。

13. 請求の範囲第1項～第12項のいずれかに記載の熱可塑性樹脂フィルム（i）の片方にトナー受理層を設けてなる熱可塑性樹脂フィルム。

14. 熱可塑性樹脂フィルム（i）の少なくとも粘着剤層と接する反対面にトナー受理層を設けてなる請求の範囲第1項～第13項のいずれかに記載の熱可塑性樹脂フィルム。15

15. 熱可塑性樹脂フィルム（i）の片面に粘着剤層（ii）および剥離紙（iii）がこの順に設けられており、熱可塑性樹脂フィルム（i）が請求の範囲第1項～第14項のいずれかに記載の熱可塑性樹脂フィルム（i）であるラベル用紙。

16. ヒートロール定着式電子写真プリンタによるA-4サイズ（210mm×297mm）用紙の印字後2分以上における4隅のカール高さの平均が50mm以下である請求項15に記載のラベル用紙。20

17. 热機械的分析により、室温から135°Cの範囲で測定される昇温前と降温後の寸法変化率（ α ）が-2%～2%以下である熱可塑性樹脂フィルム（i）を使用し、該フィルムの寸法変化率（ α ）と热機械的分析により、室温から135°Cの範囲で測定される剥離紙（iii）の昇温前と降温後の寸法変化率（ β ）との差（ $\alpha - \beta$ ）が-1.5%～1.5%の範囲にある請求の範囲第15項または第125項に記載のラベル用紙。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/05161

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁶ C08J5/18, C09J7/02, G09F3/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁶ C08J5/18, C09J7/02, G09F3/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI/L

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 4-282684, A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 07 October, 1992 (07.10.92), Claims; Par. Nos. [0015], [0016]; Fig. 1 (Family: none)	1-17
Y	JP, 5-287242, A (TOYOBO CO., LTD.), 02 November, 1993 (02.11.93), Claims; Par. Nos. [0001], [0012] (Family: none)	1-17
Y	JP, 4-289891, A (Toray Industries, Inc.), 14 October, 1992 (14.10.92), Claims; Par. Nos. [0001], [0012]; Table 1 (Family: none)	1-17
Y	JP, 10-207375, A (SEIKO EPSON CORPORATION), 07 August, 1998 (07.08.98), Claims; Par. Nos. [0006], [0017]; Fig. 1 (Family: none)	1-17
A	US, 5154956, A (Lamco Ltd., Inc.), 13 October, 1992 (13.10.92), Claims; Fig. 1, 2 & CA, 2033690, A	1-17



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
07 December, 1999 (07.12.99)

Date of mailing of the international search report
21 December, 1999 (21.12.99)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORTInternational application No.
PCT/JP99/05161

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO, 94/01852, A1 (UNITED STATES POSTAL SERVICE), 20 January, 1994 (20.01.94), Pages 13-17 & EP, 650627, A1 & US, 5503436, A & AU, 9346737, A & CN, 1084435, A & NZ, 254576, A	1-17
A	JP, 9-241590, A (Oji Yuka Synthetic Paper Co., Ltd.), 16 September, 1997 (16.09.97), Full text & EP, 794523, A2 & KR, 97067055, A & US, 5871829, A	1-17
A	JP, 3-505713, A (Avery International Corporation), 12 December, 1991 (12.12.91), Claims 1; pages 2, lower left column, lines 17-25 & US, 4913926, A & WO, 90/11140, A1 & CA, 2013044, A & EP, 416096, A2	1-17

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP99/05161

A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))

Int. Cl⁶ C08J5/18, C09J7/02, G09F3/10

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int. Cl⁶ C08J5/18, C09J7/02, G09F3/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP, 4-282684, A(積水化学工業株式会社)7.10月.1992(07.10.92), 特許請求の範囲, 0015段落, 0016段落, 図1(ファミリーなし)	1-17
Y	JP, 5-287242, A(東洋紡績株式会社)2.11月.1993(02.11.93), 特許請求の範囲, 0001段落, 0012段落(ファミリーなし)	1-17
Y	JP, 4-289891, A(東レ株式会社)14.10月.92(14.10.92), 特許請求の範囲, 0001段落, 0012段落, 表-1(ファミリーなし)	1-17
Y	JP, 10-207375, A(セイコーエフ・ツル株式会社)7.8月.1998(07.08.98), 特許請求の範囲, 0006段落, 0017段落, 図1(ファミリーなし)	1-17

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献(理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

07.12.99

国際調査報告の発送日

21.12.99

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官(権限のある職員)

三谷 祥子



4J

9362

電話番号 03-3581-1101 内線 3493

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP99/05161

C(続き) . 関連すると認められる文献		関連する 請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
A	US, 5154956, A(Lamco Ltd., Inc.) Oct. 13, 1992, Fig. 1, Fig. 2, CLAIM & CA, 2033690, A	1-17
A	WO, 94/01852, A1(UNITED STATES POSTAL SERVICE) 20 January 1994 (20. 01. 94), P13-17 & EP, 650627, A1 & US, 5503436, A & AU, 9346737, A & CN, 1084435, A & NZ, 254576, A	1-17
A	JP, 9-241590, A(王子油化合成紙株式会社) 16. 9月. 1997 (16. 09. 97), 全明細書 & EP, 794523, A2 & KR, 97067055, A & US, 5871829, A	1-17
A	JP, 3-505713, A(エイバー テニソン コーポレイション) 12. 12月. 1991 (12. 12. 91), 特許請求の範囲1, 2頁左下欄17-25行 & US, 4913926, A & WO, 90/11140, A1 & CA, 2013044, A & EP, 416096, A2	1-17