

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2023年9月21日(21.09.2023)



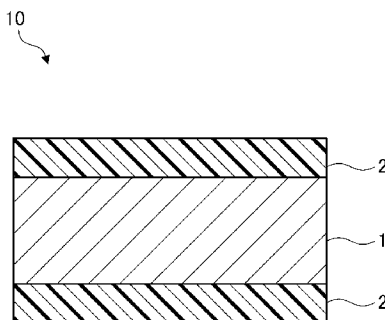
(10) 国際公開番号

WO 2023/176552 A1

- (51) 国際特許分類:
C08J 5/18 (2006.01) B32B 27/32 (2006.01)
B32B 5/32 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2023/008344
- (22) 国際出願日: 2023年3月6日(06.03.2023)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2022-041926 2022年3月16日(16.03.2022) JP
- (71) 出願人: 株式会社ユポ・コーポレーション(YUPO CORPORATION) [JP/JP]; 〒1010062
- 東京都千代田区神田駿河台4丁目3番地 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 鈴木達也(SUZUKI Tatsuya); 〒3140102 茨城県神栖市東和田23番地 株式会社ユポ・コーポレーション 鹿島工場内 Ibaraki (JP).
野田康弘(NODA Yasuhiro); 〒3140102 茨城県神栖市東和田23番地 株式会社ユポ・コーポレーション 鹿島工場内 Ibaraki (JP).
- (74) 代理人: 高岡 亮一, 外 (TAKAOKA Ryoichi et al.); 〒1710021 東京都豊島区西池袋5-4-7 池袋トーセイビル5階 高岡IP特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ,

(54) Title: SHEET, AND PAPER FOR PRINTING

(54) 発明の名称: シート及び印刷用紙



(57) Abstract: The problem addressed by the present invention is to provide a resin sheet having excellent transportability and tear resistance during printing while also reducing environmental impact. The resin sheet of the present invention is equipped with a biaxially oriented layer containing a thermoplastic resin. The thermoplastic resin contains a chemically recycled polyolefin. The degree of crystallization of the thermoplastic resin in the biaxially oriented layer is 40-52%. The biaxially oriented layer is a biaxially oriented porous layer containing particles.



WO 2023/176552 A1

BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類 :

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(57) 要約 : 本発明は、環境負荷を低減しつつも、印刷時の搬送性及び引裂き耐性にも優れた樹脂シートを提供することを課題とする。本発明の樹脂シートは、熱可塑性樹脂を含有する二軸延伸層を備える。前記熱可塑性樹脂が、ケミカルリサイクルポリオレフィンを含む。前記二軸延伸層中の前記熱可塑性樹脂の結晶化度が、40～52%である。前記二軸延伸層が、粒子を含有する二軸延伸多孔質層である。

明 細 書

発明の名称：シート及び印刷用紙

技術分野

[0001] 本発明は、シート及び印刷用紙に関する。

背景技術

[0002] 従来、ラベル、包装紙、ポスター、カレンダー、カタログ、又は公告等の印刷用紙として、樹脂シートが広く利用されている。パルプ紙のように印刷内容を明瞭に表示するためには、樹脂シートの適切な白色度が要求される。そのため、印刷用紙に用いられる樹脂シートはしばしば多孔質層を有する（例えば、特許文献1参照）。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開平8-142286号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 最近、環境問題に対する意識の高まりからリサイクルへの関心が高まっている。プラスチック廃棄物のリサイクルには、サーマルリサイクル、マテリアルリサイクル、又はケミカルリサイクル等がある。なかでもケミカルリサイクルは、廃棄物を化学的に分解した原料から新たな材料を製造するため、異物が少ない材料を製造できる。

[0005] 上記多孔質層を有する樹脂シートは、成形装置によって樹脂組成物をシート状に成形することにより製造される。しかし、ケミカルリサイクルによって製造された樹脂を用いて樹脂シートを同様に製造したところ、シートの剛度が低く印刷時に搬送トラブル（給排紙性など）が生じたり、引裂き耐性が低下したりすることがあった。

[0006] 本発明は、環境負荷を低減しつつも、印刷時の搬送性及び引裂き耐性にも優れたシートを提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

- [0007] 本発明者らが上記課題を解決すべく鋭意検討を行った結果、以下のとおり、本発明を完成した。
- [0008] [1] 熱可塑性樹脂を含有する二軸延伸層を備えるシートであって、前記熱可塑性樹脂が、ケミカルリサイクルポリオレフィンを含み、前記二軸延伸層中の前記熱可塑性樹脂の結晶化度が、40～52%であり、
前記二軸延伸層が、粒子を含有する二軸延伸多孔質層であるシート。
- [0009] [2] 前記熱可塑性樹脂中の前記ケミカルリサイクルポリオレフィンの含有量が、3質量%以上である
上記[1]に記載のシート。
- [0010] [3] 前記ケミカルリサイクルポリオレフィンが、ケミカルリサイクルポリプロピレンを含む
上記[1]又は[2]に記載のシート。
- [0011] [4] 前記二軸延伸層上に表面層を備える
上記[1]～[3]のいずれかに記載のシート。
- [0012] [5] 前記表面層が、熱可塑性樹脂及び粒子を含有する一軸延伸多孔質層であり、
前記表面層中の前記粒子の含有量が、30～80質量%である
上記[4]に記載のシート。
- [0013] [6] 前記表面層中の前記熱可塑性樹脂が、ケミカルリサイクルポリオレフィンを含み、
前記表面層中の前記熱可塑性樹脂の結晶化度が、45～50%である
上記[5]に記載のシート。
- [0014] [7] 前記表面層中の前記熱可塑性樹脂が、酸変性ポリオレフィンを含む
上記[5]又は[6]に記載のシート。
- [0015] [8] 上記[1]～[7]のいずれかに記載のシートを備える印刷用紙。

発明の効果

[0016] 本発明によれば、環境負荷を低減しつつも、印刷時の搬送性及び引裂き耐性にも優れたシートを提供することができる。

図面の簡単な説明

[0017] [図1]シートの一例を示す断面図である。

発明を実施するための形態

[0018] 以下、本発明のシート及び印刷用紙について詳細に説明する。以下の説明は本発明の一例（代表例）であり、本発明はこれに限定されない。

[0019] 以下の説明において、「（メタ）アクリル」の記載は、アクリルとメタクリルの両方を示す。

[0020] （シート）

本発明のシートは、熱可塑性樹脂を含有する二軸延伸層を備える。二軸延伸層中の熱可塑性樹脂は、その結晶化度が40～52%であり、ケミカルリサイクルポリオレフィンを含む。本発明において、ケミカルリサイクルポリオレフィンとは、ケミカルリサイクル法によって製造されたポリオレフィン系樹脂をいい、例えば使用済みのポリオレフィン系樹脂を回収し、これを解重合することによって分解されたモノマーを再度重合することにより得られたポリオレフィン系樹脂をいう。

[0021] このようにリサイクルされたポリオレフィン系樹脂を使用することにより、新規に製造される未使用（以下、バージンということがある）の樹脂の使用量を減らすことができるため、環境負荷の低減が可能である。加えてケミカルリサイクル法によって製造されたポリオレフィン系樹脂は、使用済みのポリオレフィン系樹脂を溶融してペレット化する等、そのまま新たな製品の原料として再利用するマテリアルリサイクルに比べて、粒子のような異物が少ない傾向がある。異物が起点となって生じるシートの破れ等を減らすことができるため、環境負荷を低減しつつもシートの引裂き耐性を高めることができる。

[0022] また本発明における二軸延伸層は、一軸延伸層に比べて延伸軸方向への異

方性も小さいため、シートの引裂き耐性を向上させることができる。加えて結晶化度が52%以下の熱可塑性樹脂を使用することにより、熱可塑性樹脂の配向による引裂き耐性の低下を抑えている。

[0023] さらに二軸延伸層は、無延伸層又は一軸延伸層よりも剛度が高く、優れた機械的強度を有する。この二軸延伸層の剛度は、結晶化度が40%以上の熱可塑性樹脂の使用によって、さらに高められている。印刷装置における給紙又は排紙時にローラーへのシートの貼り付き、シワ又はヨレが生じにくく、搬送性に優れたシートを提供できる。よって、環境負荷を低減しつつも、シートの搬送性及び引裂き耐性にも優れたシートの提供が可能である。

[0024] <二軸延伸層>

二軸延伸層は、樹脂組成物が一方向（シートの長手方向（MD））と当該一方向に対し略垂直方向（シートの短手方向（TD））に延伸された層である。二軸延伸層は、上述のように特定の結晶化度を有する熱可塑性樹脂を含有し、当該熱可塑性樹脂の全部又は一部としてケミカルリサイクルポリオレフィンを含む。

[0025] <<結晶化度>>

熱可塑性樹脂の結晶化度は、シートの搬送性、空孔形成性及び光沢度等の観点から、40%以上であり、好ましくは42%以上であり、さらに好ましくは44%以上であり、引裂き耐性の観点から、52%以下であり、好ましくは51%以下であり、さらに好ましくは50%以下である。

上記結晶化度は、示差走査熱量分析により測定される。

[0026] 熱可塑性樹脂の結晶化度を所望の範囲に制御する方法としては、例えば熱可塑性樹脂の立体規則性を制御する方法、結晶化度が異なる熱可塑性樹脂を混合する方法等が挙げられる。特に、熱可塑性樹脂の合成時に、目的の樹脂を構成するモノマー以外の共重合性モノマーが混在する場合、合成された熱可塑性樹脂の結晶化度が大きく変化することがある。例えば、ポリプロピレンの合成時にエチレンが微量混入すると、プロピレンモノマーのみのポリプロピレンよりも結晶化度が低いポリプロピレンが得られることがある。この

ような場合、合成ロットのような単位ごとに結晶化度が異なる樹脂が得られることがある。

[0027] <<熱可塑性樹脂>>

熱可塑性樹脂の融点は、種々の印刷方法で高温下に置かれた際の形状安定性を確保する観点から、120℃以上であることが好ましく、140℃以上であることがより好ましく、160℃以上であることがさらに好ましい。上記融点は、成形を容易とする観点から、250℃以下であることが好ましく、220℃以下であることがより好ましく、200℃以下であることがさらに好ましく、180℃以下であることが特に好ましい。ここで、融点とは示差走査熱量分析における融解に伴う吸熱ピークトップ温度を指す。

[0028] 熱可塑性樹脂のメルトフローレート (MFR) (230℃、2.16kg 荷重) は、1.0g/10分以上であることが好ましく、2.0g/10分以上であることがより好ましく、4.0g/10分以上であることがさらに好ましい。上記メルトフローレートは、20g/10分以下であることが好ましく、12g/10分以下であることがより好ましく、10g/10分以下であることがさらに好ましい。上記メルトフローレートは、JIS K7210-1:2014に準拠して得られる。また、熱可塑性樹脂が2種類以上の樹脂を含む場合、成形性の観点から、メルトフローレートの異なる樹脂を含むことが好ましい。熱可塑性樹脂は、より具体的には、メルトフローレートが1.0g/10分以上5.0g/10分以下である第1樹脂と、メルトフローレートが5.0g/10分を超え、30g/10分以下である第2樹脂とを含むことが好ましい。

[0029] 二軸延伸層に使用できる熱可塑性樹脂としては、例えばポリオレフィン系樹脂；ポリエステル系樹脂；ポリアミド系樹脂；ポリカーボネート系樹脂；ポリスチレン系樹脂；ポリフェニレンスルフィド系樹脂等が挙げられる。熱可塑性樹脂の結晶化度を所望の範囲に制御する観点から、これらの1種又は2種以上を使用することができる。

[0030] 熱可塑性樹脂は、機械的強度の観点から、好ましくはポリオレフィン系樹

脂又はポリエステル系樹脂を含み、より好ましくはポリオレフィン系樹脂を含み、さらに好ましくはポリプロピレン系樹脂を含む。同様の観点から、上記熱可塑性樹脂は、好ましくはポリオレフィン系樹脂又はポリエステル系樹脂からなり、より好ましくはポリオレフィン系樹脂からなり、さらに好ましくはポリプロピレン系樹脂からなる。

[0031] 本明細書において、ポリオレフィン系樹脂とは、その構成単位としてオレフィンを50質量%以上有する樹脂をいう。ポリオレフィン系樹脂は、その構成単位がオレフィンのみであってもよい。ポリオレフィン系樹脂としては、例えばポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂、ポリメチルペンテン系樹脂、環状オレフィン系樹脂、又はこれらの共重合体等が挙げられる。

ポリエステル系樹脂としては、例えばポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、又は脂肪族ポリエステル等が挙げられる。

[0032] 二軸延伸層中の熱可塑性樹脂の含有量は、シート成形性又は機械的強度向上の観点から、20質量%以上が好ましく、40質量%以上がより好ましく、50質量%以上がさらに好ましく、60質量%以上が特に好ましい。様々な機能付与の観点からは、上記熱可塑性樹脂の含有量は、90質量%以下が好ましく、85質量%以下がより好ましく、80質量%以下がさらに好ましい。

[0033] <<ケミカルリサイクルポリオレフィン>>

二軸延伸層に使用できるケミカルリサイクルポリオレフィンは、上述のようにケミカルリサイクル法によって製造されるのであれば、回収された使用済みの樹脂の解重合及びその後の再重合の方法は特に限定されない。機械的強度の観点からは、ケミカルリサイクルポリオレフィンが、ケミカルリサイクルポリプロピレンを含むことが好ましい。

[0034] ケミカルリサイクルポリオレフィンの結晶化度は、シートの搬送性及び二軸延伸層の空孔形成性等の観点から、30%以上が好ましく、35%以上がより好ましく、40%以上がさらに好ましく、45%以上が特に好ましい。引裂き耐性の観点からは、上記ケミカルリサイクルポリオレフィンの結晶化

度は、60%以下が好ましく、55%以下がより好ましく、50%以下がさらに好ましい。

[0035] 二軸延伸層中の熱可塑性樹脂におけるケミカルリサイクルポリオレフィンの含有量は、環境負荷低減の観点から、3質量%以上が好ましく、10質量%以上がより好ましく、20質量%以上がさらに好ましく、30質量%以上が特に好ましく、40質量%以上がより特に好ましく、50質量%以上がさらに特に好ましい。上記ケミカルリサイクルポリオレフィンの含有量は、100質量%であってもよいが、結晶化度制御の観点からは、100質量%未満が好ましく、90質量%以下がより好ましく、80質量%以下がさらに好ましく、70質量%以下が特に好ましい。

なお、シート全体に使用されるすべての熱可塑性樹脂におけるケミカルリサイクルポリオレフィンの好ましい含有量も上記と同様である。

[0036] <<未使用のポリオレフィン系樹脂>>

熱可塑性樹脂は、上記ケミカルリサイクルポリオレフィンに加えて、新規原料である未使用（バージン）のポリオレフィン系樹脂を含んでいてもよい。

[0037] 二軸延伸層中の熱可塑性樹脂における未使用のポリオレフィン系樹脂の含有量は、結晶化度を所望の範囲に制御する観点から、例えば10質量%以上であり、20質量%以上が好ましく、30質量%以上がより好ましく、40質量%以上がさらに好ましい。環境負荷低減の観点からは、上記未使用のポリオレフィン系樹脂の含有量は、90質量%以下が好ましく、80質量%以下がより好ましく、70質量%以下がさらに好ましく、60質量%以下が特に好ましい。

[0038] <<バイオマス由来のポリオレフィン系樹脂>>

上記未使用のポリオレフィン系樹脂は、バイオマス由来のポリオレフィン系樹脂を含むことができる。バイオマス由来のポリオレフィン系樹脂を含むことにより、石油由来のポリオレフィン系樹脂と比べて、製造段階におけるシートの体積当たりの二酸化炭素ガスの排出量を減らすことができ、環境負

荷の低減に貢献できる。

[0039] 使用できるバイオマス由来のポリオレフィン系樹脂としては、バイオマスを原料として製造されたモノマー由来の構成単位を含むのであれば、特に限定されない。例えば、ポリプロピレン系樹脂のモノマーとして使用されるプロピレンの一部又は全部がバイオマス由来であってもよいし、コモノマーとして使用されるエチレン又は α -オレフィンの一部又は全部がバイオマス由来であってもよい。

[0040] 未使用のポリオレフィン系樹脂中のバイオマス由来のポリオレフィン系樹脂の含有量は、二酸化炭素ガスの排出量削減の観点からは、例えば5質量%以上であり、10質量%以上が好ましく、20質量%以上がより好ましく、30質量%以上であることがさらに好ましい。延伸安定性の観点からは、上記バイオマス由来のポリオレフィンの含有量は、100質量%未満が好ましく、90質量%以下がより好ましく、80質量%以下がさらに好ましい。

[0041] <<酸変性ポリオレフィン樹脂>>

二軸延伸層中の熱可塑性樹脂は、酸変性ポリオレフィンを含むことができる。本発明のシートが後述する表面層を備えず、二軸延伸層がシート之最表面を構成する場合、酸変性ポリオレフィンによって、二軸延伸層が粒子を含有する場合に印刷時に発生する紙粉を減らしやすくなる。

[0042] 使用できる酸変性ポリオレフィンとしては、例えば無水マレイン酸をランダム共重合又はグラフト共重合した無水酸基含有ポリオレフィン；(メタ)アクリル酸のような不飽和カルボン酸をランダム共重合又はグラフト共重合したカルボン酸基含有ポリオレフィン；グリシジル(メタ)アクリレートランダム共重合又はグラフト共重合したエポキシ基含有ポリオレフィン等が挙げられる。

[0043] さらに具体的には、無水マレイン酸変性ポリプロピレン、無水マレイン酸変性ポリエチレン、アクリル酸変性ポリプロピレン、エチレン・メタクリル酸ランダム共重合体、エチレン・グリシジルメタクリレートランダム共重合体、又はグリシジルメタクリレート変性ポリプロピレン等が挙げられる。こ

れらの中でも、無水マレイン酸変性ポリプロピレン又は無水マレイン酸変性ポリエチレンが好ましい。

[0044] 酸変性ポリオレフィンの酸変性率は、0.01質量%以上が好ましく、0.05質量%以上がより好ましく、20質量%以下が好ましく、15質量%以下がより好ましい。

上記酸変性率が0.01質量%以上であれば、紙粉の抑制効果が得られやすくなる。上記酸変性率が20質量%以下であれば、酸変性ポリオレフィンの軟化点が低くなりすぎず、熱可塑性樹脂との混練が比較的容易となる。

[0045] 酸変性ポリオレフィンを含む場合の二軸延伸層中の酸変性ポリオレフィンの含有量は、粒子100質量部に対して、好ましくは0.5質量部以上が好ましく、1質量部以上がより好ましく、30質量部以下が好ましく、20質量部以下がより好ましい。

上記酸変性ポリオレフィンの含有量が0.5質量部以上であれば、熱可塑性樹脂と粒子の接着力が高まるため紙粉の抑制効果が得られやすくなる。上記酸変性ポリオレフィンの含有量が30質量部以下であれば、延伸性が良好で成形時における延伸切れを抑えやすくなる。

[0046] <<粒子>>

本発明において、二軸延伸層は粒子をさらに含有することができる。環境負荷の低減の観点からは、二軸延伸層は粒子を含む二軸延伸多孔質層であることが好ましい。結晶化度を所望の範囲とする熱可塑性樹脂に加えて粒子を含む樹脂フィルムを延伸した場合、粒子を起点として延伸方向に長い扁平形状の微細な空孔がフィルム内部に多数形成され、多孔質層となり得る。

[0047] 上記二軸延伸多孔質層では、粒子を中心に延伸軸方向（面方向）に長い扁平状の空孔が形成され得る。このような延伸多孔質層によれば、シートに強度を付与しつつ白色化、不透明化及び軽量化が容易である。二軸延伸層中の樹脂成分が、粒子又は空孔に置き換えられるため、二軸延伸層中の樹脂量をさらに削減できる。空孔の二酸化炭素ガスの排出係数は0であるため、製造段階における二酸化炭素ガスの排出量をも減らすことができ、環境負荷の低

減に大きく貢献できる。二軸延伸層中の粒子とともに含有する熱可塑性樹脂の結晶化度を40%以上とすることにより、二軸延伸層を白色化、不透明化及び軽量化するのに十分な空孔が形成されやすくなる。

[0048] 使用できる粒子としては、例えば無機粒子又は有機粒子が挙げられる。なかでも、無機粒子は、二酸化炭素ガスの排出係数が樹脂より小さいため、環境負荷の低減の観点から好ましい。

[0049] 使用できる無機粒子としては、例えば炭酸カルシウム、焼成クレイ、タルク、珪藻土、白土、硫酸バリウム、酸化マグネシウム、酸化亜鉛、酸化チタン、チタン酸バリウム、シリカ、アルミナ、ゼオライト、マイカ、セリサイト、ベントナイト、セピオライト、バーミキュライト、ドロマイト、ワラストナイト、又はガラスファイバー等が挙げられる。延伸する際の空孔形成の安定性の観点からは、炭酸カルシウム、焼成クレイ、又はタルクが好ましく、炭酸カルシウムがより好ましい。無機粒子は表面を脂肪酸、高分子界面活性剤、又は帯電防止剤等で表面処理されていてもよい。

[0050] 有機粒子としては、例えばポリエステル、ポリスチレン、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリ環状オレフィン、ポリ(メタ)アクリレート、ポリエチレンスルフィド、ポリフェニレンスルフィド、ポリイミド、ポリエーテルケトン、又はポリエーテルエーテルケトン等が挙げられる。

[0051] 無機粒子及び有機粒子は、上記のなかから1種を選択して単独で使用してもよいし、2種以上を組み合わせて使用してもよい。2種以上を組合せる場合は無機粒子と有機粒子の組合せであってもよい。

[0052] 粒子の平均粒子径は、熱可塑性樹脂との混合の容易さ又は空孔形成性の観点から、0.01 μm 以上が好ましく、0.1 μm 以上がより好ましく、0.5 μm 以上がさらに好ましい。粒子を起点とするシート表面の微小な破れを抑制する観点から、上記粒子の平均粒子径は、30 μm 以下が好ましく、15 μm 以下がより好ましく、5 μm 以下がさらに好ましい。

[0053] 二軸延伸層中の粒子の平均粒子径は、二軸延伸層の断面を走査型電子顕微鏡(SEM)で観察することにより求めることができる。SEMにより取り

込まれた画像から二軸延伸層中に含まれる粒子の外接円の直径を、任意に選択した粒子について10点測定を行い、個数累積で50%に当たる直径を平均粒子径として求めることができる。

[0054] 粒子を含む場合の二軸延伸層中の粒子の含有量は、空孔形成の観点から、5質量%以上が好ましく、15質量%以上がより好ましく、成形性の観点から、80質量%以下が好ましく、70質量%以下がより好ましく、60質量%以下がさらに好ましく、50質量%以下が特に好ましく、40質量%以下がより特に好ましく、30質量%以下がさらに特に好ましい。

[0055] <<添加剤>>

二軸延伸層は、添加剤をさらに含むことができる。使用できる添加剤としては、例えば熱安定剤（酸化防止剤）、中和剤、核剤、光安定剤、分散剤、滑剤、着色剤、可塑剤、離形剤、難燃剤、帯電防止剤、又は紫外線吸収剤等が挙げられる。

[0056] 熱安定剤は熱可塑性樹脂の劣化を抑え、シートを長期にわたり安定的に使用する目的で添加され得る。熱安定剤としては、通常知られているヒンダードフェノール系、リン系、又はアミン系等の熱安定剤の中から1種類又は2種類以上を適宜使用することができる。

二軸延伸層が熱安定剤を含有する場合は、熱安定剤の機能を発現する観点から、二軸延伸層中の熱安定剤の含有量は、例えば0.01質量%以上であり、好ましくは0.05質量%以上、さらに好ましくは0.1質量%以上であり、成形安定性又は外観を良好にする観点から、1.5質量%以下が好ましく、1質量%以下がより好ましい。

[0057] 光安定剤としては、通常知られているヒンダードアミン系、ベンゾトリアゾール系、又はベンゾフェノン系等の光安定剤の中から1種類又は2種類以上を適宜使用することができる。光安定剤と上記熱安定剤を併用することも好ましい。

二軸延伸層が光安定剤を含有する場合は、光安定剤の機能を発現する観点から、二軸延伸層中の光安定剤の含有量は0.01質量%以上が好ましく、

成形安定性又は外観を良好にする観点からは、1.5質量%以下が好ましく、1質量%以下がより好ましい。

[0058] 分散剤及び滑剤としては、例えばシランカップリング剤；オレイン酸、ステアリン酸のような炭素数が8～24の脂肪酸、その金属塩、アミド、又は炭素数が1～6のアルコールとのエステル等；ポリ（メタ）アクリル酸又はその金属塩等が挙げられ、これらの中から1種類又は2種類以上を使用することができる。

[0059] <表面層>

本発明のシートは、上記二軸延伸層上に表面層を備えることができる。表面層が二軸延伸層の表面を被覆することにより、二軸延伸層からの粒子の脱落を抑えて紙粉の発生を減らすことができる。紙粉を減らす観点からは、表面層は、二軸延伸層の一方の面だけでなく、両面に設けられることが好ましい。

[0060] 図1は、表面層を備える場合のシート10の一例を示す。図1に例示するシート10は、二軸延伸層1と、その両面上に表面層2をそれぞれ備える。

[0061] 本発明において、表面層は、熱可塑性樹脂及び粒子を含有する一軸延伸多孔質層であることが好ましい。表面層が一軸延伸多孔質層であると、シートに紙の質感を付与しやすく、かつ紙粉の発生を低減できるが、表面層が二軸延伸層である場合に比べてシートの剛度及び一方向における引裂き耐性が低下する傾向にある。

したがって、表面層が一軸延伸多孔質層であることによる効果を得つつも、シートの剛度及び引裂き耐性の低下を抑制するため、熱可塑性樹脂の結晶化度及び粒子の含有量等の設計を、二軸延伸層とは変えることが好ましい。なお、二軸延伸層の両面に表面層が設けられる場合、2つの表面層の材料又はその含有量等の設計は同じでも異なってもよい。

[0062] <<熱可塑性樹脂>>

表面層に使用できる熱可塑性樹脂としては、<二軸延伸層>の項で述べた材料と同様の材料が挙げられる。

[0063] 表面層中の熱可塑性樹脂の結晶化度は、シートの搬送性及び空孔形成性等の観点から、好ましくは45%以上であり、より好ましくは46%以上、さらに好ましくは47%以上であり、引裂き耐性の観点から、好ましくは50%以下である。

[0064] 表面層中の熱可塑性樹脂の含有量は、成形性又は機械的強度の観点から、20質量%以上が好ましく、40質量%以上がより好ましく、50質量%以上がさらに好ましく、60質量%以上が特に好ましい。様々な機能付与の観点からは、上記熱可塑性樹脂の含有量は、80質量%以下が好ましく、70質量%以下がより好ましく、60質量%以下がさらに好ましく、50質量%以下が特に好ましい。

[0065] <<ケミカルリサイクルポリオレフィン>>

表面層中の熱可塑性樹脂は、ケミカルリサイクルポリオレフィンを含むことが好ましい。使用できるケミカルリサイクルポリオレフィンとしては、<二軸延伸層>の項で述べた材料と同様の材料が挙げられる。

[0066] 表面層中のケミカルリサイクルポリオレフィンの結晶化度は、シートの搬送性及び表面層における空孔形成性等の観点から、40%以上が好ましく、42%以上がより好ましく、44%以上がさらに好ましく、46%以上が特に好ましく、引裂き耐性の観点から、52%以下が好ましく、51%以下がより好ましく、50%以下がさらに好ましい。

[0067] 表面層中の熱可塑性樹脂におけるケミカルリサイクルポリオレフィンの含有量は、環境負荷低減の観点から、3質量%以上が好ましく、10質量%以上がより好ましく、20質量%以上がさらに好ましく、30質量%以上が特に好ましく、40質量%以上がより特に好ましく、50質量%以上がさらに特に好ましい。上記ケミカルリサイクルポリオレフィンの含有量は、100質量%であってもよいが、結晶化度制御の観点から、100質量%未満が好ましく、90質量%以下がより好ましく、80質量%以下がさらに好ましく、70質量%以下が特に好ましい。

[0068] <<酸変性ポリオレフィン>>

表面層中の熱可塑性樹脂は、酸変性ポリオレフィンを含むことが好ましい。酸変性ポリオレフィンによって表面層中の熱可塑性樹脂が粒子と接着しやすくなり、シート最表面である表面層からの粒子の脱落を抑えて紙粉の発生を抑制することができる。表面層に使用できる酸変性ポリオレフィンとしては、〈二軸延伸層〉の項で述べた材料と同様の材料が挙げられる。

[0069] 表面層が酸変性ポリオレフィンを含有する場合の表面層中の酸変性ポリオレフィンの含有量は、100質量部の粒子に対して、0.5質量部以上が好ましく、1質量部以上がより好ましく、1.5質量部以上がさらに好ましく、は、30質量部以下が好ましく、20質量部以下がより好ましく、10質量部以下がさらに好ましく、5質量部以下がよりさらに好ましく、3質量部以下が特に好ましい。

上記酸変性ポリオレフィンの含有量が0.5質量部以上であれば、熱可塑性樹脂と粒子の接着力が高まるため紙粉の抑制効果が得られやすくなる。上記酸変性ポリオレフィンの含有量が30質量部以下であれば、延伸性が良好で成形時における延伸切れを抑えやすくなる。

[0070] <<粒子>>

表面層に使用できる粒子としては、〈二軸延伸層〉の項で述べた材料と同様の材料が挙げられ、好ましい材料、平均粒子径等も〈二軸延伸層〉の項で述べたとおりである。

[0071] 粒子を含有する場合の表面層中の粒子の含有量は、白色度等を高めてシート外観に紙の質感を付与する観点から、30質量%以上が好ましく、35質量%以上がより好ましく、40質量%以上がさらに好ましく、シートの剛度及び引裂き耐性低下を抑制する観点から、65質量%以下が好ましく、60質量%以下がより好ましく、55質量%以下がさらに好ましい。

[0072] <シートの特性>

<<厚さ>>

上記二軸延伸層の厚さは、機械的強度を付与する観点から、50 μ m以上が好ましく、60 μ m以上がより好ましく、70 μ m以上がさらに好ましく

、軽量性を付与する観点から、500 μm 以下が好ましく、400 μm 以下がより好ましく、300 μm 以下がさらに好ましく、200 μm 以下が特に好ましい。

[0073] 上記表面層の厚さは、シートに機械的強度を付与する観点及び二軸延伸層からの特定成分のシート表面へのブリードアウトを抑制する観点から、1 μm 以上、1.5 μm 以上、2 μm 以上が好ましい。剛度及び引裂き耐性の低下を抑制する観点及び軽量性を付与する観点から、上記表面層の厚さは、100 μm 以下が好ましく、50 μm 以下がより好ましく、30 μm 以下がさらに好ましく、20 μm 以下が特に好ましい。

二軸延伸層の両面に表面層が設けられる場合、各表面層の厚さは同じでも異なってもよい。

[0074] <<空孔率>>

上記二軸延伸層が内部に空孔を有する場合、その空孔率は、白色度、不透明度、軽量化又は環境負荷の低減の観点から、10%以上であることが好ましく、15%以上であることがより好ましく、20%以上であることがさらに好ましい。機械的強度を維持する観点からは、同空孔率は、45%以下であることが好ましく、40%以下であることがより好ましく、35%以下であることがさらに好ましい。

[0075] 上記表面層が内部に空孔を有する場合、その空孔率は、白色度、不透明度、軽量化又は環境負荷の低減の観点から、7%以上であることが好ましく、10%以上であることがより好ましく、15%以上であることがさらに好ましい。機械的強度を維持する観点からは、同空孔率は、40%以下であることが好ましく、35%以下であることがより好ましく、30%以下であることがさらに好ましい。

上記空孔率は、後述する実施例に記載の方法によって測定される。

[0076] <<クラーク剛度>>

本発明のシートのクラーク剛度（S値）のうち長手方向及び短手方向のいずれか小さい方が、15以上であることが好ましく、20以上がより好まし

く、25以上がさらに好ましい。上記クラーク剛度は、50以下が好ましく、45以下がより好ましく、40以下がさらに好ましい。上記クラーク剛度が15以上であることにより、搬送の際のシートの撓みが発生しにくく、シートのシワ発生等を抑えられる傾向がある。上記クラーク剛度が50以下であることにより、シートが搬送ローラーの形状に追従しやすくなり、高速での搬送がしやすくなる傾向がある。上記クラーク剛度はJIS-P-8143に準拠して測定される。

[0077] (シートの製造方法)

本発明のシートの製造方法は特に限定されない。例えば、二軸延伸層からなる単層構造のシートは、上述の熱可塑性樹脂と他の成分を含む樹脂組成物をシート状に成形した後、これを二軸延伸することにより得ることができる。さらに表面層を備える多層構造のシートは、表面層のシートを形成し、二軸延伸層上に積層することによって得ることができる。

[0078] シートの成形方法としては、スクリー型押出機に接続された単層又は多層のTダイ、Iダイ等により熔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等が挙げられる。熱可塑性樹脂と有機溶媒又はオイルとの混合物を、キャスト成形又はカレンダー成形した後、溶媒又はオイルを除去する方法も使用できる。

[0079] 多層構造のシートの成形方法としては、例えばフィードブロック、マルチマニホールドを使用した多層ダイス方式、複数のダイスを使用する押しラミネーション方式等が挙げられ、各方法を組み合わせることもできる。

[0080] 延伸方法としては、例えばロール群の周速差を利用した縦延伸法、テンターオープンを利用した横延伸法、これらを組み合わせた逐次二軸延伸法、圧延法、テンターオープンとパンタグラフの組み合わせによる同時二軸延伸法、テンターオープンとリニアモーターの組み合わせによる同時二軸延伸法等が挙げられる。また、スクリー型押出機に接続された円形ダイを使用して熔融樹脂をチューブ状に押し出し成形した後、これに空気を吹き込む同時二軸延伸（インフレーション成形）法等も使用できる。

[0081] 複数層を延伸する場合は、各層を積層する前に個別に延伸しておいてもよい、積層した後にまとめて延伸してもよい。また、延伸した層を積層後に再び延伸してもよい。

[0082] 延伸を実施するときの延伸温度は、使用する熱可塑性樹脂が、非結晶性樹脂の場合は当該熱可塑性樹脂のガラス転移点温度以上の範囲であることが好ましい。また、熱可塑性樹脂が結晶性樹脂の場合の延伸温度は、当該熱可塑性樹脂の非結晶部分のガラス転移点以上であって、かつ当該熱可塑性樹脂の結晶部分の融点以下の範囲内であることが好ましく、具体的には熱可塑性樹脂の融点よりも2～60℃低い温度が好ましい。延伸温度を上記範囲内とすることにより、樹脂フィルムが粒子を含む場合に、粒子を起点として延伸方向に長い扁平形状の微細な空孔が形成されやすくなる。

[0083] 延伸速度は、特に限定されないが、安定した延伸成形の観点から、20～350m/分の範囲内であることが好ましい。

延伸倍率についても、使用する熱可塑性樹脂の特性等を考慮して適宜決定することができる。例えば、プロピレンの単独重合体又はその共重合体を含む熱可塑性樹脂フィルムを一方向に延伸する場合、その延伸倍率は、下限が通常は1.2倍以上、好ましくは2倍以上であり、上限が通常は12倍以下、好ましくは10倍以下である。一方、二軸延伸する場合の延伸倍率は、面積延伸倍率で下限が通常は1.5倍以上、好ましくは10倍以上であり、上限が通常は60倍以下、好ましくは50倍以下である。

[0084] ポリエステル系樹脂を含む熱可塑性樹脂フィルムを一方向に延伸する場合、その延伸倍率は、上限が通常は1.2倍以上、好ましくは2倍以上であり、下限が通常は10倍以下、好ましくは5倍以下である。二軸延伸する場合の延伸倍率は、面積延伸倍率で、下限が通常は1.5倍以上、好ましくは4倍以上であり、上限が通常は20倍以下、好ましくは12倍以下である。

上記延伸倍率の範囲内であれば、目的の空孔率が得られて不透明性が向上しやすい。また、シートの破断が起きにくく、安定した延伸成形ができる傾向がある。

[0085] (印刷用紙)

本発明の印刷用紙は、上記シートを備える。よって、上記シートと同様に、環境負荷の低減が可能であるだけでなく、印刷時の搬送性又は引裂き耐性にも優れた印刷用紙を提供することができる。

[0086] 上記シートの最表面を構成する二軸延伸層又は表面層は、いずれもその表面に印刷が可能である。よって、印刷用紙は、上記シートからなるものでもよいが、インクとの密着性を高める観点からシート上にコート層等を備える等、他の層を備えることもできる。印刷方式は特に限定されず、油性インク又はUVインクを用いたオフセット印刷方式、UVフレキソ印刷方式等の一般的な印刷方式だけでなく、UVインクジェット印刷方式又は乾式電子写真印刷方式等も使用することができる。

実施例

[0087] 以下、実施例をあげて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。なお、実施例中の「部」、「%」等の記載は、断りのない限り、質量基準の記載を意味する。

[0088] 表1は、使用する材料の一覧である。

[表1]

	材料名	説明
熱可塑性樹脂	バージンPP	未使用のプロピレン単独重合体（日本ポリプロ社製、商品名：ノバテックPP FY4、融点:162℃、MFR(230℃、2.16kg荷重):5.0g/10分)
	ケミカルリサイクルPP 1	回収した使用済のポリプロピレン系樹脂を解重合して得たモノマーからプロピレン成分を抽出し、これを重合することにより得たポリプロピレン(結晶化度:30%)
	ケミカルリサイクルPP 2	回収した使用済のポリプロピレン系樹脂を解重合して得たモノマーからプロピレン成分を抽出し、これを重合することにより得たポリプロピレン(結晶化度:36%)
	ケミカルリサイクルPP 3	回収した使用済のポリプロピレン系樹脂を解重合して得たモノマーからプロピレン成分を抽出し、これを重合することにより得たポリプロピレン(結晶化度:42%)
	ケミカルリサイクルPP 4	回収した使用済のポリプロピレン系樹脂を解重合して得たモノマーからプロピレン成分を抽出し、これを重合することにより得たポリプロピレン(結晶化度:48%、融点:161℃、MFR(230℃、2.16kg荷重):8.6g/10分)
	ケミカルリサイクルPP 5	回収した使用済のポリプロピレン系樹脂を解重合して得たモノマーからプロピレン成分を抽出し、これを重合することにより得たポリプロピレン(結晶化度:54%)
	ケミカルリサイクルPP 6	回収した使用済のポリプロピレン系樹脂を解重合して得たモノマーからプロピレン成分を抽出し、これを重合することにより得たポリプロピレン(結晶化度:60%)
	酸変性PP	マレイン酸変性ポリプロピレン（三菱ケミカル社製、商品名：モディックP908、軟化点：140℃）
	バイオマスPP	植物由来のプロピレン単独重合体（ホレアリス社製、商品名：HC101BF、融点:163℃、MFR(230℃、2.16kg荷重):5.0g/10分)
粒子	炭酸カルシウム	重質炭酸カルシウム（備北粉化工業社製、商品名：ソフトン1800、平均粒子径：1.2μm）

[0089]（樹脂組成物（a1））

バージンPP（未使用のプロピレン単独重合体（日本ポリプロ社製、商品名：ノバテックPP FY4、融点：162℃、MFR（230℃、2.16kg荷重）：5.0g/10分））39質量部と、ケミカルリサイクルPP 2（回収した使用済のポリプロピレン系樹脂を解重合して得たモノマーからプロピレン成分を抽出し、これを重合することにより得たポリプロピレン（結晶化度：36%））40質量部と、炭酸カルシウム（重質炭酸カルシウム（備北粉化工業社製、商品名：ソフトン1800、平均粒子径：1.2μm））20質量部と、酸変性PP（マレイン酸変性ポリプロピレン（三菱ケミカル社製、商品名：モディックP908、軟化点：140℃））1質量部と、からなる樹脂組成物（a1）を調製した。

[0090] (樹脂組成物 (a 2) ~ (a 4))

ケミカルリサイクルPP2を、それぞれケミカルリサイクルPP3 (回収した使用済のポリプロピレン系樹脂を解重合して得たモノマーからプロピレン成分を抽出し、これを重合することにより得たポリプロピレン(結晶化度: 42%))、ケミカルリサイクルPP4 (回収した使用済のポリプロピレン系樹脂を解重合して得たモノマーからプロピレン成分を抽出し、これを重合することにより得たポリプロピレン(結晶化度: 48%、融点: 161°C、MFR (230°C、2.16kg荷重): 8.6g/10分))、ケミカルリサイクルPP5 (回収した使用済のポリプロピレン系樹脂を解重合して得たモノマーからプロピレン成分を抽出し、これを重合することにより得たポリプロピレン(結晶化度: 54%))に変更した以外は、樹脂組成物(a1)と同様にして各樹脂組成物(a2)~(a4)を調製した。

[0091] (樹脂組成物 (a 5) ~ (a 9)、(a 11))

樹脂組成物(a3)の各成分の配合量を表2に示すように変更した以外は、樹脂組成物(a3)と同様にして各樹脂組成物(a5)~(a9)及び(a11)を調製した。

[0092] (樹脂組成物 (a 10) 及び (a 14))

バージンPP (未使用のプロピレン単独重合体 (日本ポリプロ社製、商品名: ノバテックPP FY4)) 59質量部と、ケミカルリサイクルPP6 (回収した使用済のポリプロピレン系樹脂を解重合して得たモノマーからプロピレン成分を抽出し、これを重合することにより得たポリプロピレン(結晶化度: 60%)) 20質量部と、炭酸カルシウム (重質炭酸カルシウム (備北粉化工業社製、商品名: ソフトン1800、平均粒子径: 1.2 μ m)) 20質量部と、酸変性PP (マレイン酸変性ポリプロピレン (三菱ケミカル社製、商品名: モディックP908、軟化点: 140°C)) 1質量部と、からなる樹脂組成物(a10)を調製した。

樹脂組成物(a10)の各成分の配合量を表2に示すように変更した以外は、樹脂組成物(a10)と同様にして樹脂組成物(a14)を調製した。

[0093] (樹脂組成物 (a 1 2))

ケミカルリサイクルPP2を配合せず、バージンPPの配合量を79質量部に変更した以外は、樹脂組成物(a 1)と同様にして樹脂組成物(a 1 2)を調製した。

[0094] (樹脂組成物 (a 1 3))

バージンPP(未使用のプロピレン単独重合体(日本ポリプロ社製、商品名:ノバテックPP FY4))39質量部と、ケミカルリサイクルPP1(回収した使用済のポリプロピレン系樹脂を解重合して得たモノマーからプロピレン成分を抽出し、これを重合することにより得たポリプロピレン(結晶化度:30%))40質量部と、炭酸カルシウム(重質炭酸カルシウム(備北粉化工業社製、商品名:ソフトン1800、平均粒子径:1.2 μ m))20質量部と、酸変性PP(マレイン酸変性ポリプロピレン(三菱ケミカル社製、商品名:モディックP908、軟化点:140 $^{\circ}$ C))1質量部と、からなる樹脂組成物(a 1 3)を調製した。

[0095] (樹脂組成物 (a 1 5))

樹脂組成物(a 1)の各成分の配合量を表2に示すように変更した以外は、樹脂組成物(a 1)と同様にして樹脂組成物(a 1 5)を調製した。

[0096] (樹脂組成物 (a 1 6) 及び (a 1 7))

バージンPPの配合量を20質量部に変更し、さらにバイオマスPP(植物由来のプロピレン単独重合体(ボレアリス社製、商品名:HC101BF、融点:163 $^{\circ}$ C、MFR(230 $^{\circ}$ C、2.16kg荷重):5.0g/10分))19質量部を加えた以外は、樹脂組成物(a 3)と同様にして各樹脂組成物(a 1 6)を調製した。

また樹脂組成物(a 1 6)の各成分の配合量を表2に示すように変更し、樹脂組成物(a 1 7)を調製した。

[0097] 表2は、各樹脂組成物の材料の配合量の一覧である。

[表2]

樹脂組成物	配合量[質量部]																
	a1	a2	a3	a4	a5	a6	a7	a8	a9	a10	a11	a12	a13	a14	a15	a16	a17
バージンPP	39	39	39	39	44	49	0	19	59	59	29	79	39	39	19	20	0
ケミカル リサイクルPP 1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	40	0	0	0	0
ケミカル リサイクルPP 2	40	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	60	0	0
ケミカル リサイクルPP 3	0	40	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
ケミカル リサイクルPP 4	0	0	40	0	45	50	79	60	20	0	30	0	0	0	0	40	40
ケミカル リサイクルPP 5	0	0	0	40	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
ケミカル リサイクルPP 6	0	0	0	0	0	0	0	0	0	20	0	0	0	40	0	0	0
バイオマスPP	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	19	39
炭酸カルシウム	20	20	20	20	10	0	20	20	20	20	40	20	20	20	20	20	20
酸変性PP	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
融点	155	160	161	162	161	161	161	161	161	163	161	162	150	163	154	161	161
メルトフローレート	5.3	5.2	5.6	5.3	6.1	6.6	7.6	6.5	4.7	4.7	4.6	4.0	5.0	5.7	6.1	6.2	5.6
結晶化度	42	45	48	51	47	49	49	47	48	51	49	48	39	54	39	48	48

[0098] 各樹脂組成物について下記物性を求め、表2に示した。

<融点>

樹脂組成物の融点は、1種の熱可塑性樹脂を含む場合は当該熱可塑性樹脂の融点である。2種以上の熱可塑性樹脂を含む場合は、各熱可塑性樹脂の融点の重量平均を、熱可塑性樹脂全体の融点として算出した。

[0099] <メルトフローレート (MFR) >

樹脂組成物のMFRは、JIS K7210:2014に準拠し、温度230℃、2.16kg荷重で測定した。

[0100] <結晶化度>

樹脂組成物に用いた熱可塑性樹脂5mgを採取し、示差走査熱量分析計（日立ハイテクサイエンス社製、商品名：DSC7000X）を用いて、窒素中、10℃/分の速度で昇温し、60～180℃の間の融解熱量を測定した。そして、下記式により熱可塑性樹脂の結晶化度（%）を算出した。なお、ポリプロピレン及びポリエチレンの完全結晶融解熱量は、207J/g及び293J/gとして算出した。

$$\text{結晶化度 (\%)} = \text{融解熱量測定値} / \text{完全結晶体融解熱量} \times 100$$

[0101] 樹脂組成物が2種以上の熱可塑性樹脂を含む場合、各熱可塑性樹脂の結晶化度の重量平均を、熱可塑性樹脂全体の結晶化度として算出した。

[0102] (実施例1)

上記樹脂組成物(a1)を230℃に設定した押出機にて混練した後、250℃に設定したフィードブロック式ダイスに供給してシート状に押し出した。これを冷却装置により冷却して、得られた無延伸シートを135℃まで加熱し、縦方向に4倍延伸して4倍延伸フィルムを得た。次いで、4倍延伸フィルムを60℃まで冷却し、テンターオーブンを用いて再び約145℃に加熱し、横方向に8倍延伸した。160℃に調整したオーブンによりアニーリング処理を行った後、60℃まで冷却し、耳部をスリットして、単層構造（二軸延伸層）を有する総厚80μmのシートを得た。

[0103] (実施例2～12及び比較例1～4)

樹脂組成物を表3に示すように変更して二軸延伸層を形成した以外は、実施例1と同様にして、実施例2～12及び比較例1～4のシートを得た。

[0104] (実施例13)

樹脂組成物(a3)を230℃に設定した押出機にて混練した後、250℃に設定した押出ダイスに供給してシート状に押し出した。これを冷却装置

により冷却し、得られた無延伸シートを135℃に加熱し、周速差の異なる多数のロール群を用いて縦方向に4倍延伸して4倍延伸フィルムを得た。次いで、樹脂組成物(a11)を250℃に設定した2台の押出機で混練した。これを250℃に設定した押出ダイスに供給してシート状に押し出し、上記4倍延伸フィルムの両面にそれぞれ積層して、3層構造の積層フィルムを得た。

[0105] 上記積層フィルムを60℃まで冷却し、テンターオープンを用いて再び約145℃に加熱し、横方向に8倍延伸した。次いで、160℃に調整したオープンによりアニーリング処理を行い、60℃まで冷却した後、耳部をスリットして、実施例13のシートを得た。実施例13のシートは、樹脂組成物(a11)からなる表面層、樹脂組成物(a3)からなる二軸延伸層、及び樹脂組成物(a11)からなる表面層がこの順に積層された3層構造(組成:a11/a3/a11、厚さ:25μm/60μm/25μm、延伸軸数:一軸/二軸/一軸)を有し、総厚は110μmであった。

[0106] (測定)

各シートについて下記物性を測定した。

[0107] <空孔率>

シートの任意の一部を切り取り、エポキシ樹脂で包埋して固化させた後、マイクロトームを用いてシートの面方向に垂直に切断し、その切断面が観察面となるように観察試料台に貼り付けた。観察面に金又は金-パラジウム等を蒸着し、観察しやすい任意の倍率(例えば、500倍~3000倍の拡大倍率)に調整して空孔を観察した。観察領域を画像データとして取り込み、画像解析装置にて画像処理を行い、空孔部分が占める面積率(%)を求めた。多層構造の場合、各層の境界をその外観の違いから判別し、各層内での空孔部分の面積率(%)を求めた。任意の10箇所以上における測定値を平均して、空孔率(%)とした。

[0108] <白色度>

白色度を、測定装置(スガ試験機(株)製:SM-5)を用いて、JIS

L-1015に準拠して測定し、測定値を表3に示した。白色度が90以上であると適切な白色度を有すると評価できる。

[0109] <クラーク剛度 (S値)>

シートの長手方向と短手方向のクラーク剛度 (S値) を JIS-P8143:1996に準拠して測定し、小さい方の測定値を表3に示した。

[0110] (評価)

各シートについて次の評価を行った。

[0111] <環境貢献>

シート全体の熱可塑性樹脂中のケミカルリサイクルポリオレフィンの含有量を、下記基準に従って評価した。C以上が環境への貢献度が高いと評価できる。

A: 含有量が50質量%以上

B: 含有量が20質量%以上50質量%未満

C: 含有量が3質量%以上20質量%未満

D: 含有量が0質量%超3質量%未満

E: 含有量が0質量%

[0112] <搬送性>

実施例及び比較例で得られたシートを印刷機に供し、シート上に印刷層を形成した。印刷層形成の際のシートの印刷機への搬送性を下記基準に従って評価した。

A: 通常条件から条件変更することなく、通常の風入れで印刷できる

B: 印刷時の爪の位置変更等の微調整や風入れ回数の増加により印刷できる

C: 印刷条件を変更し、風入れの回数を増やし、さらに印刷速度を下げることで、印刷ができる

D: 印刷条件を変更し、風入れの回数を増やし、さらに印刷速度を下げて、印刷時にシワが入ってしまうため、印刷不可

[0113] <引裂き耐性>

J I S P - 8 1 1 6 に準拠し、実施例及び比較例で得られたシートの T D 方向（シートの短手方向）のエルメンドルフ引裂き強度を測定した。エルメンドルフ引裂き強度により、引裂き耐性を下記基準に従って評価した。

A : 引裂き強度が 5 0 0 g f 以上

B : 引裂き強度が 2 0 0 g f 以上 5 0 0 g f 未満

C : 引裂き強度が 2 0 0 g f 未満

[0114] <延伸安定性>

シート延伸成形時の延伸ムラの有無により、延伸安定性を以下の基準で目視評価した。

A : 延伸ムラが無く、外観が良好であり問題なく使用可能なフィルムが得られた

B : 延伸ムラがあるが極めてわずかであり、外観に現れる問題はなく使用可能なフィルムが得られた

C : 延伸ムラがあるがわずかであり、実用上使用可能な外観のフィルムが得られた

D : 延伸ムラがあり、外観が不良なフィルムが得られた

[0115] <紙粉>

実施例及び比較例で得られたシートに、ハマダ印刷機械（株）社製 6 1 2 C D 型印刷機を用いて印刷層を形成した。印刷層の形成には、T & K T O K A 社製オフセット印刷インキ（商品名：ベスト S P 藍）を用いた。印刷機に残った紙粉を、ブランケット胴の白さにより、下記基準に従って評価した。

A : 印刷機に 2, 0 0 0 枚通したときにブランケットがほとんど汚れず、紙粉がほとんどない

B : 印刷機に 2, 0 0 0 枚通したときにブランケット上を粘着テープで取った汚れの白色度が 1. 3 以上であり、若干紙粉が発生しているが、問題ない程度

C : 印刷機に 2, 0 0 0 枚通したときに、ブランケット上を粘着テープで取った汚れの白色度が 1. 3 未満であり、紙粉が多く発生

[0116] 表3は、評価結果を示す。

[表3]

	樹脂組成物		延伸軸数		空孔率		白色度	クラーク 剛度 S値	環境 貢献	搬送性	引裂き 耐性	延伸 安定性	紙粉
	二軸 延伸層	表面層	二軸 延伸層	表面層	二軸 延伸層	表面層							
実施例1	a1	—	二軸	—	20	—	95	17	A	C	A	A	A
実施例2	a2	—	二軸	—	26	—	96	22	A	B	A	A	A
実施例3	a3	—	二軸	—	30	—	97	29	A	A	A	A	B
実施例4	a4	—	二軸	—	35	—	98	35	A	A	B	A	B
実施例5	a5	—	二軸	—	14	—	93	30	A	A	A	A	A
実施例6	a7	—	二軸	—	31	—	97	30	A	A	A	A	B
実施例7	a8	—	二軸	—	29	—	96	28	A	A	A	A	B
実施例8	a9	—	二軸	—	30	—	97	31	B	A	A	A	B
実施例9	a10	—	二軸	—	37	—	98	31	B	A	B	A	B
実施例10	a16	—	二軸	—	28	—	96	29	A	A	A	B	B
実施例11	a17	—	二軸	—	26	—	96	29	A	A	A	C	B
実施例12	a3	a11	二軸	一軸	30	25	97	27	A	A	A	A	A
比較例1	a6	—	二軸	—	0	—	88	32	A	A	A	A	A
比較例2	a12	—	二軸	—	31	—	97	28	E	A	A	A	B
比較例3	a13	—	二軸	—	10	—	92	11	A	D	A	A	A
比較例4	a14	—	二軸	—	47	—	98	41	A	A	C	A	C
比較例5	a15	—	二軸	—	9	—	92	10	A	D	A	A	A

[0117] 表3に示すように、実施例1～12のシートは、二軸延伸層の空孔率が10～45%の範囲にあり、適切な白色度を有している。実施例1～12のシートはいずれも二軸延伸層がケミカルリサイクルポリオレフィンを含有し、環境負荷の低減に貢献できている。また二軸延伸に使用した熱可塑性樹脂の結晶化度が40～52%の範囲内にある実施例1～12のシートは、印刷時の搬送性又は引裂き耐性にも優れている。

[0118] 一方、比較例1のシートは、二軸延伸層の空孔率が0%であり、白色度が88と低くなっている。比較例2のシートは、ケミカルリサイクルポリオレフィンを使用しておらず環境負荷の低減に貢献できていない。比較例3～5のシートは、ケミカルリサイクルポリオレフィンを使用しているが、比較例3及び5は、二軸延伸層中の熱可塑性樹脂の結晶化度が40%より低く、所定の剛度が得られないために搬送性が低い。比較例4は、熱可塑性樹脂の結晶化度が52%を超えるため、引裂き耐性が低くなっている。

[0119] 本出願は、2022年3月16日に出願された日本特許出願である特願2022-041926号に基づく優先権を主張し、当該日本特許出願のすべての記載内容を援用する。

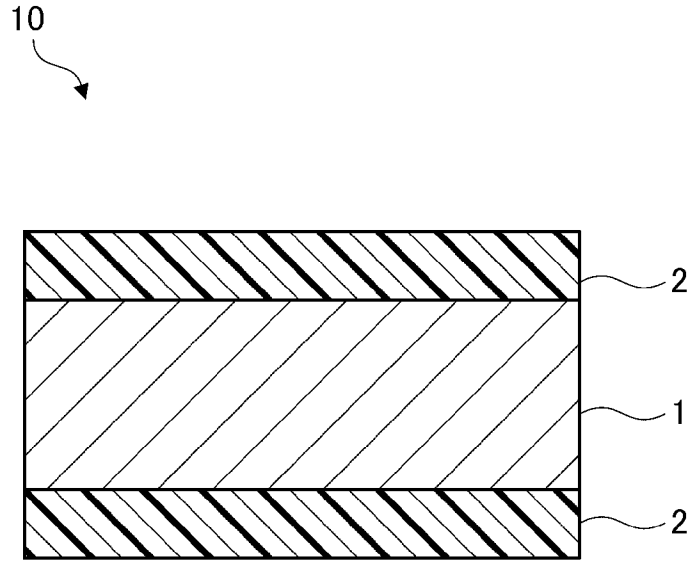
符号の説明

- [0120] 10 シート
- 1 二軸延伸層
 - 2 表面層

請求の範囲

- [請求項1] 熱可塑性樹脂を含有する二軸延伸層を備えるシートであって、
前記熱可塑性樹脂が、ケミカルリサイクルポリオレフィンを含み、
前記二軸延伸層中の前記熱可塑性樹脂の結晶化度が、40～52%
であり、
前記二軸延伸層が、粒子を含有する二軸延伸多孔質層である
シート。
- [請求項2] 前記熱可塑性樹脂中の前記ケミカルリサイクルポリオレフィンの含
有量が、3質量%以上である
請求項1に記載のシート。
- [請求項3] 前記ケミカルリサイクルポリオレフィンが、ケミカルリサイクルポ
リプロピレンを含む
請求項1又は2に記載のシート。
- [請求項4] 前記二軸延伸層上に表面層を備える
請求項1～3のいずれか一項に記載のシート。
- [請求項5] 前記表面層が、熱可塑性樹脂及び粒子を含有する一軸延伸多孔質層
であり、
前記表面層中の前記粒子の含有量が、30～80質量%である
請求項4に記載のシート。
- [請求項6] 前記表面層中の前記熱可塑性樹脂が、ケミカルリサイクルポリオレ
フィンを含み、
前記表面層中の前記熱可塑性樹脂の結晶化度が、45～50%であ
る
請求項5に記載のシート。
- [請求項7] 前記表面層中の前記熱可塑性樹脂が、酸変性ポリオレフィンを含む
請求項5又は6に記載のシート。
- [請求項8] 請求項1～7のいずれか一項に記載のシートを備える印刷用紙。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/008344

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>C08J 5/18</i> (2006.01)i; <i>B32B 5/32</i> (2006.01)i; <i>B32B 27/32</i> (2006.01)i FI: C08J5/18 CES; B32B27/32 E; B32B5/32		
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) C08J5/00 - 5/02, C08J5/12 - 5/22, B32B1/00 - 43/00		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 11-179800 A (TOKUYAMA CORP.) 06 July 1999 (1999-07-06) claims, paragraphs [0046], [0055], examples	1-4, 8
A		5-7
X	JP 11-302403 A (DAICEL CHEM. IND. LTD.) 02 November 1999 (1999-11-02) claims, paragraphs [0015], [0027], [0028], examples	1-4, 8
A		5-7
A	JP 2004-068017 A (YUPO CORP.) 04 March 2004 (2004-03-04) entire text	1-8
A	JP 2000-062111 A (DAICEL CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) 29 February 2000 (2000-02-29) entire text	1-8
A	WO 2017/188298 A1 (YUPO CORP.) 02 November 2017 (2017-11-02) entire text	1-8
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "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) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "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 "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 "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 "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 16 May 2023		Date of mailing of the international search report 30 May 2023
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/008344

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2018-144472 A (MITSUBISHI CHEMICAL CORP.) 20 September 2018 (2018-09-20) entire text	1-8
A	WO 2003/072653 A1 (KURARAY CO., LTD.) 04 September 2003 (2003-09-04) entire text	1-8
A	WO 2018/147334 A1 (TORAY INDUSTRIES, INC.) 16 August 2018 (2018-08-16) entire text	1-8
A	JP 04-077530 A (OJI YUKA SYNTHETIC PAPER CO., LTD.) 11 March 1992 (1992-03-11) entire text	1-8
A	WO 2009/028044 A1 (TOYO BOSEKI K.K.) 05 March 2009 (2009-03-05) entire text	1-8
A	JP 2002-059636 A (YUPO CORP.) 26 February 2002 (2002-02-26) entire text	1-8
A	US 2018/0043656 A1 (LISO PLASTICS, L. L. C.) 15 February 2018 (2018-02-15) whole document	1-8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2023/008344

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 11-179800 A	06 July 1999	(Family: none)	
JP 11-302403 A	02 November 1999	(Family: none)	
JP 2004-068017 A	04 March 2004	US 2005/0186371 A1 whole document WO 2004/011534 A1 whole document EP 1553126 A1 whole document	
JP 2000-062111 A	29 February 2000	(Family: none)	
WO 2017/188298 A1	02 November 2017	TW 201805175 A whole document	
JP 2018-144472 A	20 September 2018	US 2019/0381774 A1 whole document EP 3590712 A1 whole document	
WO 2003/072653 A1	04 September 2003	US 2005/0147778 A1 whole document EP 1479725 A1 whole document	
WO 2018/147334 A1	16 August 2018	CN 110225937 A whole document KR 10-2019-0111902 A whole document	
JP 04-077530 A	11 March 1992	US 5204188 A whole document EP 529110 A1 whole document	
WO 2009/028044 A1	05 March 2009	(Family: none)	
JP 2002-059636 A	26 February 2002	(Family: none)	
US 2018/0043656 A1	15 February 2018	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08J 5/18(2006.01)i; B32B 5/32(2006.01)i; B32B 27/32(2006.01)i FI: C08J5/18 CES; B32B27/32 E; B32B5/32		
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）） C08J5/00 - 5/02, C08J5/12 - 5/22, B32B1/00 - 43/00 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 日本国実用新案公報 1922 - 1996年 日本国公開実用新案公報 1971 - 2023年 日本国実用新案登録公報 1996 - 2023年 日本国登録実用新案公報 1994 - 2023年		
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）		
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 請求項の番号
X A	JP 11-179800 A (株式会社トクヤマ) 06.07.1999 (1999-07-06) 特許請求の範囲, 段落 [0046], [0055], 実施例	1-4, 8 5-7
X A	JP 11-302403 A (ダイセル化学工業株式会社) 02.11.1999 (1999-11-02) 特許請求の範囲, 段落 [0015], [0027] - [0028], 実施例	1-4, 8 5-7
A	JP 2004-068017 A (株式会社ユボ・コーポレーション) 04.03.2004 (2004-03-04) 全文	1-8
A	JP 2000-062111 A (ダイセル化学工業株式会社) 29.02.2000 (2000-02-29) 全文	1-8
A	WO 2017/188298 A1 (株式会社ユボ・コーポレーション) 02.11.2017 (2017-11-02) 全文	1-8
A	JP 2018-144472 A (三菱ケミカル株式会社) 20.09.2018 (2018-09-20) 全文	1-8
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> 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、一般的な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抵触するものではなく、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	16.05.2023	国際調査報告の発送日 30.05.2023
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 松浦 裕介 4F 5579 電話番号 03-3581-1101 内線 3430	

C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	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 請求項の番号
A	WO 2003/072653 A1 (株式会社クラレ) 04.09.2003 (2003 - 09 - 04) 全文	1-8
A	WO 2018/147334 A1 (東レ株式会社) 16.08.2018 (2018 - 08 - 16) 全文	1-8
A	JP 04-077530 A (王子油化合成紙株式会社) 11.03.1992 (1992 - 03 - 11) 全文	1-8
A	WO 2009/028044 A1 (東洋紡績株式会社) 05.03.2009 (2009 - 03 - 05) 全文	1-8
A	JP 2002-059636 A (株式会社ユボ・コーポレーション) 26.02.2002 (2002 - 02 - 26) 全文	1-8
A	US 2018/0043656 A1 (LISO PLASTICS, L. L. C.) 15.02.2018 (2018 - 02 - 15) Whole Document	1-8

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2023/008344

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 11-179800 A	06.07.1999	(ファミリーなし)	
JP 11-302403 A	02.11.1999	(ファミリーなし)	
JP 2004-068017 A	04.03.2004	US 2005/0186371 A1 Whole Document	
		WO 2004/011534 A1 Whole Document	
		EP 1553126 A1 Whole Document	
JP 2000-062111 A	29.02.2000	(ファミリーなし)	
WO 2017/188298 A1	02.11.2017	TW 201805175 A Whole Document	
JP 2018-144472 A	20.09.2018	US 2019/0381774 A1 Whole Document	
		EP 3590712 A1 Whole Document	
WO 2003/072653 A1	04.09.2003	US 2005/0147778 A1 Whole Document	
		EP 1479725 A1 Whole Document	
WO 2018/147334 A1	16.08.2018	CN 110225937 A Whole Document	
		KR 10-2019-0111902 A Whole Document	
JP 04-077530 A	11.03.1992	US 5204188 A Whole Document	
		EP 529110 A1 Whole Document	
WO 2009/028044 A1	05.03.2009	(ファミリーなし)	
JP 2002-059636 A	26.02.2002	(ファミリーなし)	
US 2018/0043656 A1	15.02.2018	(ファミリーなし)	