

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2009-196257

(P2009-196257A)

(43) 公開日 平成21年9月3日(2009.9.3)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
B 3 2 B 27/20 (2006.01)	B 3 2 B 27/20 A	4 F 1 0 0
D 2 1 H 19/36 (2006.01)	D 2 1 H 19/36 Z	4 L 0 5 5

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2008-41739 (P2008-41739)	(71) 出願人	000183484
(22) 出願日	平成20年2月22日 (2008.2.22)		日本製紙株式会社
			東京都北区王子1丁目4番1号
		(74) 代理人	100126169
			弁理士 小田 淳子
		(74) 代理人	100130812
			弁理士 山田 淳
		(72) 発明者	福永 正明
			東京都北区王子5丁目2番1号 日本製
			紙株式会社商品研究所内
		(72) 発明者	早川 潤一
			東京都北区王子5丁目2番1号 日本製
			紙株式会社商品研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 筆記性良好な積層耐水シート

(57) 【要約】

【課題】 本発明は、前記した従来技術の状態に鑑み、塗工層中に無機顔料を最適な比率で配合することにより印刷適性及び鉛筆筆記性が良好である積層耐水シートを提供することを目的とする。

【解決手段】 シート状支持体からなる基材層の少なくとも片面に、熱可塑性樹脂からなる2以上の層を積し、その最外層の表面に無機顔料とバインダーとを含有し、塗工量が0.1～5.0 g/m²の塗工層を設けたことを特徴とする印刷適性及び鉛筆筆記性良好な積層耐水シート。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

シート状支持体からなる基材層の少なくとも片面に、熱可塑性樹脂からなる 2 以上の層を積し、その最外層の表面に無機顔料とバインダーとを含有し、塗工量が $0.1 \sim 5.0 \text{ g/m}^2$ の塗工層を設けたことを特徴とする印刷適性及び鉛筆筆記性良好な積層耐水シート。

【請求項 2】

前記塗工層に配合する無機顔料とバインダーの配合比（重量比）が $1 : 1 \sim 5 : 1$ であることを特徴とする請求項 1 に記載の積層耐水シート。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は耐水性、印刷適性、鉛筆筆記性に優れた積層耐水シート及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

紙シートを基材層とし、その表面に二酸化チタン、酸化亜鉛または硫化亜鉛のような無機充填材を含有するポリプロピレン及び無機充填剤不含のポリプロピレンをコーティングしてなる 2 層構造の積層耐水シートは公知である（特許文献 1）。これらの積層紙においては、筆記性を付与するために熱可塑性樹脂層に無機顔料を配合している。しかしながら、塗工層を設けた場合、熱可塑性樹脂層中に、筆記性付与のため配合した無機顔料が塗工層で被覆され、十分な筆記性が得られないといった課題が残っていた。また、熱可塑性樹脂層の最外層上に、塗工層を設けた積層耐水シートは公知である（特許文献 2）が、この技術は、オフセット印刷におけるインク受理性を向上させるために塗工層を設けているのであって、鉛筆筆記性については十分ではなかった。

【0003】

一方、別の課題として、従来の耐水積層シートにおいては、帯電防止剤、滑剤を熱可塑性合成樹脂層中に配合し、それら低分子量物質の表面移行によって積層耐水シートの帯電防止性、滑り性を付与していたが、熱可塑性樹脂層に含有される低分子量物質の含有量により、帯電防止性、滑り性に経時変化があるといった課題を有していた。

【0004】

【特許文献 1】特開平 7-47642 号公報

【特許文献 2】特開 2004-223882 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は、前記した従来技術の状態に鑑み、塗工層中に無機顔料を最適な比率で配合することにより印刷適性及び鉛筆筆記性が良好である積層耐水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】

【0006】

本発明は、次の構成を発明の主な解決手段とするものである。

〔1〕シート状支持体からなる基材層の少なくとも片面に、熱可塑性樹脂からなる 2 以上の層を積し、その最外層の表面に無機顔料とバインダーとを含有し、塗工量が $0.1 \sim 5.0 \text{ g/m}^2$ の塗工層を設けたことを特徴とする印刷適性及び鉛筆筆記性良好な積層耐水シート。

〔2〕前記塗工層に配合する無機顔料とバインダーの配合比（重量比）が $1 : 1 \sim 5 : 1$ であることを特徴とする〔1〕に記載の積層耐水シート。

【発明の効果】

【0007】

本発明によれば、印刷適性及び鉛筆筆記性が良好である積層耐水シートを提供することができる。また、製造過程で裁ち落とし又は余剰となった熱可塑性樹脂を再利用することができ、低コストであり、環境負荷も低くすることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0008】

[1] 熱可塑性合成樹脂

[1.1] 熱可塑性合成樹脂の種類

本発明に用いる熱可塑性合成樹脂としては、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリスチレン、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、ポリメチルペンテンなどの各種熱可塑性樹脂を用いることができるが、ポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂を用いるのが好ましい。これらの熱可塑性樹脂は単一の樹脂を単層で使用しても、複数の樹脂を複層で使用してもよい。

10

【0009】

ポリエチレン系樹脂としては、低密度ポリエチレン(LDPE)、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン(HDPE)、線状低密度ポリエチレン(LLDPE)、超低密度線状ポリエチレン、エチレン・ペンテン-1共重合体、エチレン・4-メチルペンテン-1共重合体及びエチレン・ブテン-1共重合体などが挙げられ、メルトフローレート〔MFR(190℃)〕が3~20g/10minで、溶融張力(メルトテンション、190℃、押出し装置オリフィスのL/D=3.8、押出し速度15mm/min、引き取り速度15m/min)が0.3~11g、結晶化度が35~75のものが好ましい。

20

【0010】

ポリプロピレン系樹脂(以下PPという)としては、ホモタイプのPP、ブロック共重合タイプのPP、ランダム共重合タイプのPPなどが挙げられ、メルトフローレート〔MFR(230℃)〕が15~50g/10min、溶融張力(230℃、押出し装置オリフィスのL/D=3.8、押出し速度15mm/min、引き取り速度15m/min)が0.3~3.3g、結晶化度が50~80であれば、いずれも好適に使用できる。

【0011】

なお、本発明における結晶化度は、以下の方法で測定した値である。最外層の樹脂及び最外層に内接する層に用いる樹脂をそれぞれ単独で剥離紙にラミネートし、フィルムとしたものをサンプルとして示差走査熱量測定機(DSC : Differential Scanning Calorimeter)にて結晶化度の測定を行った。

30

【0012】

[1.2] 熱可塑性樹脂の組み合わせ

本発明の積層耐水シートにおいて、内接層に用いられる熱可塑性合成樹脂と最外層に用いられる熱可塑性合成樹脂の好ましい組み合わせは、最外層に使用する樹脂の結晶化度が、内接層に用いられる主成分の樹脂の結晶化度より15%以上高ければ良く、次のような例を挙げることができる(内接層に用いられる樹脂/最外層に用いられる樹脂で表わす)。なお、主成分の樹脂とは、50重量%以上含まれている樹脂をいう。また、2種類の樹脂が50%ずつ含まれている場合は、そのどちらかの樹脂の結晶化度が、最外層に使用する樹脂の結晶化度よりも15%以上低ければよい。

40

【0013】

LDPE/PP(ホモPP、ブロック共重合PP、ランダム共重合PP)。LLDPE/PP(ホモPP、ブロック共重合PP、ランダム共重合PP)。共重合タイプのPP(エチレン・プロピレンブロックコポリマー、エチレン・プロピレンランダムコポリマー)/ホモPP。

【0014】

HDPEより低結晶化度の樹脂(例えば低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、エチレン・αオレフィン共重合樹脂、αオレフィン同士の共重合樹脂など)/HDPE。

【0015】

50

また、使用する樹脂はブレンドして使用することも可能であり、PPとPPより低結晶化度の樹脂（例えば高密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、エチレン・ α オレフィン共重合樹脂、 α オレフィン同士の共重合樹脂など）とのブレンド／ホモタイプのPPといった例が挙げられる。これらのうち、基材との接着性が良好であり、インキ乾燥性も良好となるLDPE／共重合PP、LLDPE／共重合PPの組み合わせが好ましい。

【0016】

〔1. 3〕 再生熱可塑性樹脂

本発明においては、最外層以外の層に再生熱可塑性樹脂を配合することができる。再生熱可塑性樹脂とは、本発明の積層耐水シートまたはその他の積層耐水シートの成形、加工工程で裁ち落としや余剰になった熱可塑性樹脂や、廃棄された物品から調整した熱可塑性樹脂をいう。このように、本発明においては、再生熱可塑性樹脂を用いることができるため、例えば、最外層に内接する層の樹脂として、本発明の製造工程で裁ち落とし、余剰になった熱可塑性樹脂を粉砕して使用することができ、工場内でのリサイクルが可能となる。

10

【0017】

本発明で用いる再生熱可塑性樹脂には、帯電防止剤、滑剤、充填剤、可塑剤、安定化剤、顔料などの低分子物質が含まれていてもよい。特に、本発明で用いる再生熱可塑性樹脂には、それらの低分子物質が5000ppm以下含有されていてもよい。

【0018】

帯電防止剤、滑剤等の低分子量物質が含有されている再生熱可塑性樹脂は、そのままりサイクルして使用すると、含有される帯電防止剤、滑剤等の低分子量物質が、シート表面へ移行し、印刷インキの着肉性が悪く、印刷適性が低下する傾向にあり、リサイクルできず廃棄していた。本発明においては、製造工程で発生する熱可塑性樹脂を再利用できるため、コスト的にも有利であり、また環境負荷を下げることもできる。

20

【0019】

本願発明では、最外層以外の内層側樹脂に、再生熱可塑性樹脂を配合することが可能である。配合比としては、重量比で内層樹脂：再生熱可塑性樹脂＝1：1まで配合することが可能である。1：1を超えるとラミネート加工性が悪化し加工が不能となる場合や、再生熱可塑性樹脂中に含まれる低分子量物質が過剰となり、積層耐水シート表面に移行してインキ着肉性を悪化させることがある。

30

【0020】

〔1. 4〕 無機充填剤

本願発明の積層耐水シートの最外層には、不透明性、筆記性等を持たせる目的で酸化チタン、炭酸カルシウム等の無機充填剤を配合することもできる。もっとも、無機充填剤の配合は、積層耐水シートの表面性を悪化させる原因ともなるため、配合量は、これが配合される最外層に対して25重量%以下、できれば15重量%以下とすることが好ましい。

【0021】

〔2〕 塗工層

塗工層は、バインダーと無機顔料を主成分として含有する。

40

〔2. 1〕 バインダー

塗工層に含まれるバインダーとしては、スチレンーブタジエン系ラテックス、アクリル系樹脂、又はスチレンーブタジエン系ラテックスとアクリル系樹脂を混合したものを使用できる。また、必要に応じて帯電防止剤、滑剤といったその他の添加剤を分散させることもできる。

【0022】

〔2. 2〕 無機顔料

塗工層に含まれる無機顔料としては、不透明性、筆記性を付与できるものであればいずれのものでもよいが、例えば、酸化チタン、炭酸カルシウム、クレー、シリカ、カオリン等が挙げられる。

50

【0023】

〔2.3〕 塗工量

本発明においては、積層耐水シートに滑り性および鉛筆筆記性及び／または帯電防止性を付与する目的で、塗工層を付与する。塗工量は好ましくは $0.1 \sim 5 \text{ g/m}^2$ 、さらに好ましくは $0.5 \sim 1 \text{ g/m}^2$ とするのが好ましい。 0.1 g/m^2 を下回ると、表面を均一に被覆しないため十分な効果が得られない。一方、 5.0 g/m^2 も塗工すれば十分な効果が得られ、それ以上塗工しても効果に差は無い。

【0024】

〔2.4〕 無機顔料とバインダーの配合比

本発明では、塗工層中の無機顔料とバインダーの配合比を特定の範囲にすることが好ましい。その配合比は、重量比で無機顔料：バインダー＝ $1 : 1 \sim 5 : 1$ が好ましい。 $1 : 1$ より無機顔料の配合比が少ない場合、無機顔料の表面の大部分がバインダーで被覆されてしまうため十分な筆記性が得られない。一方、 $5 : 1$ より無機顔料の配合比が多い場合、塗工層強度が十分でなく、オフセット印刷時にブランケット汚れが発生する。

【0025】

〔3〕 シート状支持体

本発明においては、基材層となるシート状支持体としては、薄物、厚物の各種の紙や合成樹脂フィルム、金属箔等を使用することができ、これらはシート状でありさえすればその厚みを問わない。これらの支持体が紙であれば、積層すべき合成樹脂層との接着性を高めるために押出し塗工前に、その表面にフレーム（火炎）処理、コロナ放電処理及び余熱処理が施されることが望ましい。この他に、樹脂層の支持体と接すべき面にオゾン処理等の処理を施すことも、両層間に接着性を付与する上で有効である。

【0026】

〔4〕 積層耐水シートの製造法

本発明の積層耐水シートは、例えばシート状支持体の少なくとも1面に、常法によって、無機充填剤を含有させた熔融状態の熱可塑性合成樹脂と、無機充填剤を含有させない熔融状態の熱可塑性合成樹脂とを、Tダイ製膜機からフィルム状に押出し成形しながら積層接着することにより好適に製造することができる。押出成形は使用する合成樹脂の種類に従って従来公知の方法によって行なうことができる。

本発明に係る積層耐水シートにおける各樹脂層の厚さは、最外層が好ましくは $3 \sim 20 \mu\text{m}$ 、更に好ましくは $5 \sim 10 \mu\text{m}$ 、内接層が好ましくは $3 \sim 20 \mu\text{m}$ 、更に好ましくは $5 \sim 10 \mu\text{m}$ とする。

【0027】

本発明に従って、紙基材層に熱可塑性合成樹脂を積層することによって得られる耐水紙の表面の粗さは、無機充填剤の含量、その平均粒径、最外層の膜厚を適当に選定することによって変えることができるが、中でもラミネーターのクーリングロールパターンを変えて製品の表面をマット調に仕上げることによって、鉛筆筆記性を上げることができる。ここで「マット調」とは 60 度入射角におけるグロスが 30% 以下であることを云う。さらに必要があれば、帯電防止剤、滑剤、インキ接着改良剤、紫外線吸収剤等を少なくとも熱可塑性合成樹脂の一つの層中に配合してもよく、または最外層表面に塗布してもよい。

【0028】

塗工層は、スチレンーブタジエン系ラテックス、アクリル系樹脂、又はスチレンーブタジエン系ラテックスとアクリル系樹脂を混合したものをバインダーとし、そして必要に応じて帯電防止剤、滑剤といったその他の添加剤を分散させ、エアナイフコーター、ブレードコーター、ロールコーター、カーテンコーター、グラビアコーター、ダイコーター等を用いて、熱可塑性合成樹脂の表面に塗工することにより設けることができる。

【0029】

〔作用〕 本発明は、印刷用積層シートにおいて、熱可塑性合成樹脂層表面に無機顔料を含む塗工層を設けることで、印刷適性及び鉛筆筆記性良好な積層耐水シートが得られる。

【実施例】

【0030】

以下に実施例およびその比較例により本発明を更に説明するが、本発明をこれら実施例に限定するものでないことはいうまでもない。なお、実施例および比較例で用いた組成物成分の物性、性状は次の通りである。

【0031】

ポリプロピレン (PP) : MFR 24 g / 10 min、密度 0.91 g / cm³、メルテンション 0.6 g、結晶化度 65 % のコポリマータイプのポリプロピレン。

低密度ポリエチレン (LDPE) : MFR 11 g / 10 min、密度 0.916 g / cm³、メルテンション 1.3 g、結晶化度 40 %。

再生熱可塑性樹脂 : PP に帯電防止剤を 1000 ppm、滑剤を 2000 ppm 配合し、再生樹脂処理 (粉碎→加熱溶融→ペレット化処理) を施したもの。

酸化チタン (TiO₂) : 平均粒径 0.2 μm。

炭酸カルシウム (CaCO₃) : 平均粒径 2 μm

帯電防止剤 : 非イオン系帯電防止剤 (脂肪酸多価アルコールエステル化合物、合成樹脂配合)、アンモニウム塩 (塗工層配合)

滑剤 : ステアリン酸アミド (合成樹脂配合)、ステアリン酸カルシウム (塗工層配合)

【0032】

また、実施例および比較例で得られた積層シートの物性は下記の測定法によって測定し、その結果を表 1 および表 2 に示した。

〔印刷テスト〕 : RI 印刷機 (株) 明製作所製 RI-3) を使用した。印刷面の寸法は 250 mm × 200 mm であり、インキ盛り量は 0.1 cc で印刷した。印刷室の雰囲気は 23 °C × 50 % RH であった。なお、インキは大日本インキ (株) 製のフュージョン G (藍) を使用した。なお、熱可塑性合成樹脂中に含まれる低分子量物質は、経時で表面へ移行しインキ着肉性を阻害することから、加工直後と高温多湿環境下 (40 度 85 %) に 20 日間放置して低分子量物質の表面移行を促進したサンプルで印刷テストを実施した。

〔インキ着肉性〕 : 印刷物の印面濃度を X-RITE にて測定した。

〔筆記性〕 : HB の鉛筆を使用して荷重 150g にて筆記し、筆記濃度を X-RITE にて測定した。

【0033】

〔実施例 1〕

坪量 45 g / m² の上質紙をシート状支持体として、この両面に表 1 に示す最外層樹脂組成物と内接層樹脂組成物とを共押出し T ダイより 295 °C の温度で押出して、熔融膜の支持体と接触させる面にオゾン含有空気を吹き付けながら積層して、積層シートを作成し、次いでこの積層シートの両面にコロナ放電処理を行った。

【0034】

この積層耐水シートの両面に次に示す塗工層を設けた。炭酸カルシウム (濃度 75 %) 100 重量部、スチレン-ブタジエン系ラテックス (濃度 45 %、平均粒径 0.4 μm) 50 重量部及び帯電防止剤 (濃度 20 %) 30 重量部、滑剤 (濃度 55 %) 6 重量部を混合して塗工量が 0.5 g / m² となる様塗工液を調製し、この塗工液を積層耐水シートの両面にグラビアコーターにて塗工して、塗工層を設けた。

【0035】

〔実施例 2〕

塗工量を 1.0 g / m² とした以外は、実施例 1 と同様に加工して積層耐水シートを得た。

【0036】

〔実施例 3〕

内接層樹脂に LDPE を単独で使用した以外は実施例 1 と同様に加工して積層耐水シートを得た。

【0037】

〔比較例 1〕

10

20

30

40

50

積層耐水シート表面に塗工層を設けなかった以外は実施例 1 と同様に加工して積層耐水シートを得た。

【 0 0 3 8 】

[比較例 2]

坪量 45 g/m^2 の上質紙をシート状支持体として、この両面に表 1 に示す最外層樹脂組成物と内接層樹脂組成物を使用し、スチレンーブタジエン系ラテックス（濃度 45 %、平均粒径 $0.4 \mu\text{m}$ ）100 重量部及び帯電防止剤（濃度 20 %）91 重量部、滑剤（濃度 55 %）18 重量部を混合して塗工量が 0.2 g/m^2 となる様塗工液を調製した以外は実施例 1 と同様に加工して積層耐水シートを得た。

【 0 0 3 9 】

【 表 1 】

			実施例1	実施例2	実施例3
組成	基材A		上質紙	上質紙	上質紙
	塗工層B	塗工量(g/m ²)	0.5	1	0.5
		無機顔料:ハインター比	3. 3:1	3. 3:1	3. 3:1
	外層C	熱可塑性合成樹脂(重量部)	PP(100)	PP(100)	PP(100)
		帯電防止剤(ppm)	1000	1000	1000
		滑剤(ppm)	1000	1000	1000
		無機充填剤(重量部)	TiO ₂ (10)	TiO ₂ (10)	TiO ₂ (10)
		膜厚:(μm)	10	10	10
	内層D	熱可塑性合成樹脂	LDPE(50) 再生樹脂(50)	LDPE(50) 再生樹脂(50)	LDPE
		膜厚:(μm)	10	10	10
構造		B/G/D/A/D/G/B	B/G/D/A/D/G/B	B/G/D/A/D/G/B	
評価結果	インキ着肉性(印面濃度)	加工直後	0.24	0.23	0.25
		20日間促進後	0.24	0.23	0.25
	筆記性(筆記濃度)		0.16	0.21	0.15

【 0 0 4 0 】

【表 2】

			比較例1	比較例2
組成	基材A		上質紙	上質紙
	塗工層B	塗工量(g/m ²)	—	0.2
		無機顔料:バインダー比	—	0:1
	外層C	熱可塑性合成樹脂(重量部)	PP(100)	PP(100)
		帯電防止剤(ppm)	1000	1000
		滑剤(ppm)	1000	1000
		無機充填剤(重量部)	TiO ₂ (10)	TiO ₂ (10)
		膜厚:(μ m)	10	10
	内層D	熱可塑性合成樹脂	LDPE(50) 再生樹脂(50)	LDPE(50) 再生樹脂(50)
		膜厚:(μ m)	10	10
	構造		C/D/A/D/C	B/C/D/A/D/C/B
評価結果	インキ着肉性 (印面濃度)	加工直後	0.23	0.26
		20日間促進後	0.23	0.26
	筆記性(筆記濃度)		0.03	0

10

20

フロントページの続き

Fターム(参考) 4F100 AA01D AA01H AA21H AK01A AK01B AK01C AK25 AT00A BA04 BA07
BA10A BA10D BA13 CA13D EH46 EH46D HB31 JB07 JB16B JB16C
JL10D JM01 YY00D
4L055 AG11 AG59 AG60 AG63 AG76 AG89 AG97 AH02 AH23 AH24
AH37 AJ02 AJ04 BE08 BE13 EA14 EA32 GA19 GA48