

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2001 年 2 月 15 日 (15.02.2001)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 01/10642 A1

- (51) 国際特許分類: B32B 27/32, 27/00 (ISHIGE, Atsushi) [JP/JP]. 北村和久 (KITAMURA, Kazuhisa) [JP/JP]; 〒311-1400 茨城県鹿島郡神栖町東和田23番地 王子油化成紙株式会社 鹿島工場内 Ibaraki (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP00/05212
- (22) 国際出願日: 2000 年 8 月 3 日 (03.08.2000)
- (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:
特願平11/221127 1999 年 8 月 4 日 (04.08.1999) JP
- (74) 代理人: 釜田淳爾, 外 (KAMATA, Junji et al.); 〒104-0031 東京都中央区京橋一丁目5番5号 KRFビル5階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): KR, US.
- (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 王子油化成紙株式会社 (OJI-YUKA SYNTHETIC PAPER CO., LTD.) [JP/JP]; 〒101-0062 東京都千代田区神田駿河台4丁目3番地 Tokyo (JP).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 石毛 敦
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: MULTILAYERED STRETCHED RESIN FILM

(54) 発明の名称: 多層樹脂延伸フィルム

(57) Abstract: A multilayered stretched resin film characterized in that it comprises a base layer (A) comprising 90 to 100 wt.%, excluding 90 wt.%, polyolefin resin and 0 to 10 wt.%, excluding 10 wt.%, fine inorganic particles or organic filler and, formed on at least one side thereof, a layer (B) comprising 0 to 85 wt.% polyolefin resin and 15 to 100 wt.% noncrystalline resin, and that the layer (B) has a porosity of 5% or lower. This multilayered stretched resin film, when used in offset printing, is prevented from undulating or curling by the action of the vehicle contained in the offset ink. Namely, the film is characterized by having excellent printability.

(57) 要約:

ポリオレフィン系樹脂を 90 重量%より多く 100 重量%以下及び無機微細粉末または有機フィラーを 0 重量%以上 10 重量%未満含有する基材層 (A) の少なくとも片面に、ポリオレフィン系樹脂 0~85 重量%及び非晶性樹脂 15~100 重量%を含有する非晶性樹脂含有層 (B) を有し、かつ非晶性樹脂含有層 (B) の空孔率が 5%以下であることを特徴とする多層樹脂延伸フィルムを開示する。この多層樹脂延伸フィルムは、オフセット印刷したときに、オフセットインキ中のビヒクルによりフィルムが凹凸になったり、カールしたりするのを防ぎ、印刷性に優れているという特徴を有する。

明 細 書

多層樹脂延伸フィルム

技術分野

本発明は、オフセット印刷したときに、オフセットインキ中のビヒクルによりフィルムが凹凸になったり、カールしたりするのを防止した印刷性に優れた多層樹脂延伸フィルムに関する。この多層樹脂延伸フィルムは、トレーシングペーパー、地図、ブックカバー、包装紙、書籍用紙、ステッカー用紙、ポスター用紙、メニュー用紙、垂れ幕、ラベル、ショッピングバック、下敷き、カタログ、電飾看板等の素材として有用である。

背景技術

天然パルプ抄造紙に代わって、無機微細粉末を5～40重量%含有するポリプロピレンの二軸延伸フィルムを基材層とし、この表裏面に無機微細粉末を8～65重量%含有するポリプロピレンの一軸延伸フィルムを紙状層として形成した合成紙が提案され、実用化されている（米国特許第4,18,950号明細書、特公昭46-40794号公報、特公昭60-36173号公報、特公昭62-35412号公報等参照）。

通常、オフセット印刷、いわゆるリソグラフは、多色印刷が容易にできるので、紙、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリアミドフィルム、塗工紙等の印刷に使用されている。特に汎用の乾燥型オフセットインキは図1および表1の組成により構成されている。

表 1

オフセット印刷インキの組成

	枚葉インキ	非紙用インキ	オフ輪インキ
顔料	2 5	2 5	2 5
樹脂	2 5	3 0	2 5
乾性油	2 0	3 4	1 0
高沸点石油系溶剤	2 5	5	3 6
ドライヤ	1	2	
その他	4	4	4
合 計	1 0 0	1 0 0	1 0 0

図1に記載されるビヒクルは、印刷インキを構成する成分のうち液体の成分で、顔料を分散させてインキに流動性を与え、印刷機上で、インキ壺から各ローラー、版、ブランケットを経て被印刷面へと円滑に移動させることと、印刷後に固体に変化して、顔料を印刷面に固着させる役割を果たすものである。特に、近年では、印刷速度を向上させるために、オフセットインキの乾燥時間を短縮することが要求されているので、該インキのビヒクルとして乾性油に樹脂と鉱油（高沸点石油系溶剤）を配合した速乾性インキが使用されている。

しかしながら、これら速乾型のオフセットインキを用いて、ポリオレフィンフィルムやポリオレフィンに無機微細粉末を含有させたフィルムの延伸物よりなる合成紙に印刷を施すと、速乾型オフセットインキに用いられているオフセットインキ中のビヒクルによりポリオレフィン自体が膨潤されて、印刷したフィルムの表面に部分的に凹凸を生じたり、カールしたりするため、実際に使用するのは困難であった。従って、ポリオレフィンフィルム用のオフセット用インキとして、速乾性を犠牲にした鉱油の配合されていない特殊なオフセットインキが使用されている。

しかし、かかるポリオレフィンフィルム用の特殊なオフセットインキは、乾燥時間が長いことと、印刷所やインキ製造メーカーに限られるため、汎用の酸化重合型（乾燥油型）のオフセットインキを使用することができるポリオレフィンフィルムの出現が望まれていた。

すなわち、一般の印刷会社では、上質紙、コート紙等のパルプ系紙に一般に市販されている速乾性インキを用いてオフセット印刷しているため、上記ポリオレフィンフィルム或いは合成紙を印刷しようとするれば、その時だけ特殊な非吸収性素材用オフセットインキに切り替えて印刷をしなければならなかった。このインキの切り替えには多大な時間と人手がかかることから、一般の印刷会社では合成紙などのポリオレフィン系フィルムの印刷を積極的に行うことはせず、このことがポリオレフィンフィルム或いはポリオレフィン系合成紙のオフセット印刷用への普及を妨げる一つの要因になっていた。

一方、ポリオレフィン系樹脂に非晶性樹脂を添加して多層フィルムの一部に使用する試みが、これまでもなされている（特開平 8-333466 号公報）。しかしながら、オフセットインキ中のビヒクル（特に鉱油等の高沸点石油系溶剤）が基材層に到達しフィルム全体が膨潤してしまう問題（以下「溶剤アタック」と略す）を解決するには至っていなかった。

上記の従来技術の問題点に鑑みて、本発明は、汎用の速乾性のオフセットインキを使用してオフセット印刷を施しても表面に凹凸が生じたり、フィルム全体にカールが発生しにくい印刷性に優れた多層樹脂延伸フィルムを提供することを目的とした。

発明の開示

本発明者らは前記問題点を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、熱可塑性樹脂フィルムの表層に非晶性樹脂を適度な割合で配合し、この層を実質的にボイドを形成しないように延伸することにより、印刷性の優れた多層樹脂延伸フィルムが得られるという知見を得て、本発明を完成するに至った。

すなわち本発明は、ポリオレフィン系樹脂を90重量%より多く100重量%以下及び無機微細粉末または有機フィラーを0重量%以上10重量%未満含有する基材層(A)の少なくとも片面に、ポリオレフィン系樹脂0～85重量%及び非晶性樹脂15～100重量%を含有する非晶性樹脂含有層(B)を有し、かつ非晶性樹脂含有層(B)の空孔率が5%以下であることを特徴とする多層樹脂延伸フィルムを提供する。

特に本発明の多層樹脂延伸フィルムは、ポリオレフィン系樹脂を90重量%より多く100重量%以下及び無機微細粉末または有機フィラーを0重量%以上10重量%未満含有する基材層(A)の少なくとも片面に、ポリオレフィン系樹脂0～85重量%及び非晶性樹脂15～100重量%を含有する非晶性樹脂含有層(B)を有する積層体の少なくとも片面に、ポリオレフィン系樹脂30～85重量%及び無機微細粉末または有機フィラー15～70重量%を含有する表面層(C)を有し、かつ非晶性樹脂含有層(B)の空孔率が5%以下であるものが好ましい。

なお、本明細書において「～」はその前後に記載される数値をそれぞれ最小値および最大値として含む範囲を意味する。

図面の簡単な説明

第1図は、オフセット印刷インキの基本組成を示すものである。

第2図は、カール高さを示す図である。図中、1は印刷物、2は平坦な机、3はカール高さを示す。

発明の詳細な説明

以下において、本発明の多層樹脂延伸フィルムについて詳細に説明する。本発明の多層樹脂延伸フィルムは、基材層(A)の少なくとも片面に非晶性樹脂含有層(B)を有するものであり、好ましくはこの積層体の少なくとも片面に、さらに表面層(C)を有するものである。また、所望により、基材層(A)と非晶性

樹脂含有層（B）との間、または基材層（A）と表面層（C）との間に、さらに中間層（D）を有するものである。そこで、基材層（A）、非晶性樹脂含有層（B）、表面層（C）、中間層（D）について記載したうえで、多層樹脂延伸フィルムの製造方法について説明する。

基材層（A）

本発明の多層樹脂延伸フィルムの基材層（A）は、ポリオレフィン系樹脂を90重量%より多く100重量%以下及び無機微細粉末または有機フィラーを0重量%以上10重量%未満含有する。

基材層（A）に用いるポリオレフィン系樹脂の種類は特に制限されない。例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン等の炭素数2～8の α -オレフィンの単独重合体、およびこれらの α -オレフィン2～5種の共重合体を用いることができる。共重合体は、ランダム共重合体でもブロック共重合体でもよい。具体的には密度が0.89～0.97 g/cm³、メルトフローレート（190℃、2.16 kg荷重）が1～10 g/10分の分枝ポリエチレン、直鎖状ポリエチレン；メルトフローレート（230℃、2.16 kg荷重）が0.2～20 g/10分のプロピレン単独重合体、（4-メチル-1-ペンテン）単独重合体、プロピレン・エチレン共重合体、プロピレン・1-ブテン共重合体、プロピレン・エチレン・1-ブテン共重合体、プロピレン・4-メチル-1-ペンテン共重合体、プロピレン・3-メチル-1-ペンテン共重合体、ポリ（1-ブテン）、ポリ（4-メチル-1-ペンテン）、プロピレン・エチレン・3-メチル-1-ペンテン共重合体などが挙げられる。これらの中でもプロピレン単独重合体、プロピレン・エチレンランダム共重合体、高密度ポリエチレンが、安価で成形加工性が良好であるため好ましい。

基材層（A）に使用するポリオレフィン系樹脂としては、融点（DSC曲線のピーク温度）が130～210℃であるものがより好ましい。中でも、融点（DSC曲線のピーク温度）が155～174℃であり、メルトフローレート（J I

S K 7 2 1 0) が 0.5 ~ 10 g / 10 分であり、結晶化度が 45 ~ 70 % であるプロピレン単独重合体を好ましく使用することができる。なお、基材層 (A) には、上記ポリオレフィン系樹脂の中から 1 種類を選択して単独で使用してもよいし、2 種以上を選択して組み合わせて使用してもよい。

基材層 (A) に使用する無機微細粉末は、平均粒径が 0.01 ~ 10 μm であるものが好ましく、中でも 0.05 ~ 8 μm であるものがより好ましい。また、基材層 (A) に使用する有機フィラーは平均分散粒径が、0.01 ~ 10 μm であるものが好ましく、中でも 0.05 ~ 8 μm であるものがより好ましい。

無機微細粉末としては、重質炭酸カルシウム、沈降性炭酸カルシウム、焼成クレイ、タルク、酸化チタン、硫酸バリウム、硫酸アルミニウム、シリカ、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、珪藻土等を例示することができる。また、上記無機微細粉末の表面処理品も例示できる。中でも重質炭酸カルシウム、沈降性炭酸カルシウム及びそれらの表面処理品、クレイ、珪藻土を使用すれば安価で延伸時の空孔形成性がよいために好ましい。

有機フィラーとしては、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、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリエチレンナフタレート、ポリスチレン、メラミン樹脂、環状ポリオレフィン、ポリエチレンサルファイト、ポリイミド、ポリエチルエーテルケトン、ポリフェニレンサルファイト等を例示することができる。中でも、使用するポリオレフィン系樹脂よりも融点またはガラス転移温度が高くて非相溶性の有機フィラーを使用するのが空孔形成の点で好ましい。

基材層 (A) には、上記の無機微細粉末または有機フィラーの中から 1 種を選択してこれを単独で使用してもよいし、2 種以上を選択して組み合わせて使用してもよい。2 種以上を組み合わせて使用する場合には、有機フィラーと無機微細粉末を混合して使用してもよい。

基材層 (A) におけるポリオレフィン系樹脂と無機微細粉末または有機フィラーの配合割合は、ポリオレフィン系樹脂が 90 重量% よりも多く 100 重量% 以下であり、無機微細粉末または有機フィラーが 0 重量% 以上 10 重量% 未満であ

る。好ましい配合割合は、ポリオレフィン系樹脂が92～99.5重量%であり、無機微細粉末または有機フィラーが0.5～8重量%である。さらに好ましい配合割合は、ポリオレフィン系樹脂が94～99重量%であり、無機微細粉末または有機フィラーが1～6重量%である。

基材層(A)はボイドを形成していてもよく、空孔率は0～9%であるのが好ましい。基材層(A)の空孔率とは、多層樹脂延伸フィルムの断面を走査型電子顕微鏡で観察することにより求めた、基材層(A)の空孔の面積割合をいう。ボイドは延伸によって形成されるが、延伸方法は一軸延伸であっても二軸延伸であってもよい。

基材層の肉厚は20～250 μ mであるのが好ましく、30～200 μ mであるのがより好ましい。

非晶性樹脂含有層(B)

本発明の多層樹脂延伸フィルムの非晶性樹脂含有層(B)は、ポリオレフィン系樹脂0～85重量%及び非晶性樹脂15～100重量%を含有する。

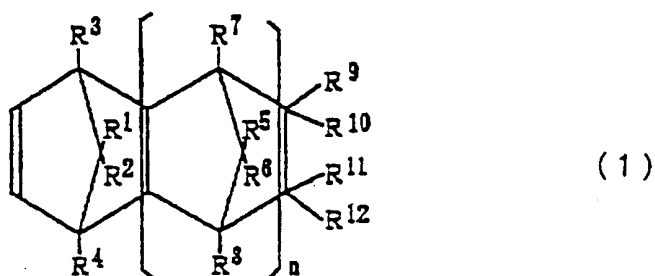
非晶性樹脂含有層(B)に用いるポリオレフィン系樹脂の種類は特に制限されず、例えば上記の基材層(A)に用いられるポリオレフィン系樹脂を例示することができる。特に、プロピレンの単独重合体、高密度ポリエチレン、またはこれらの混合物を用いるのが好ましい。その中でも、融点(DSC曲線のピーク温度)が155～174℃であり、メルトフローレート(JIS K7210)が0.5～20g/10分であり、結晶化度が45～70%であるプロピレンの単独重合体を好適に使用することができる。また、融点(DSC曲線のピーク温度)が120～135℃であり、メルトフローレート(JIS K6760)が0.2～20g/10分であり、結晶化度が65～95%であり、密度が0.945g/cm³以上である高密度ポリエチレンも好適に使用することができる。非晶性樹脂含有層(B)に用いるポリオレフィン系樹脂は、1種類を選択して単独で使用してもよいし、2種以上を選択して組み合わせて使用してもよい。

非晶性樹脂含有層(B)に用いる非晶性樹脂としては、ガラス転移温度が17

0℃以下である樹脂を使用するのが好ましく、70～170℃である樹脂を使用するのがより好ましい。非晶性樹脂のガラス転移温度が70℃より低いとロールへの張り付き等の成形性が悪化する傾向にあり、ガラス転移温度が170℃より高いと延伸時に多数のボイドが形成され、空孔率が上昇するために溶剤アタックを有効に防止することができなくなる傾向にある。なお、本発明の多層性樹脂延伸フィルムを製造する際には、延伸時の温度を非晶性樹脂のガラス転移温度より10℃以上高い温度にするのが好ましい。

非晶性樹脂の種類としては、環状オレフィン系樹脂、アタクチックポリスチレン、石油樹脂、ポリカーボネート、アクリル系樹脂等を例示することができる。これらは単独で使用してもよいし、2種以上を組み合わせ使用してもよい。

この中では、環状オレフィン系樹脂を使用するのが好ましい。環状オレフィン系樹脂は、次の一般式(1)で表される環状オレフィン系モノマーから誘導される開環重合体、該重合体あるいは共重合体の水素化物、及び次の一般式(1)で表される環状オレフィン系モノマーとエチレンの付加重合体からなる群から選択されるものであるのが好ましい。



一般式(1)において、 n は0または正の整数であり、 $R^1 \sim R^{12}$ はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子および炭化水素基からなる群から選択される原子もしくは基を表し、 $R^9 \sim R^{12}$ は互いに結合して単環または多環の基を形成していてもよく、かつ、該単環または多環の基は二重結合を有していてもよく、また、 R^9 と R^{10} 、または R^{11} と R^{12} は一緒になってアルキリデン基を形成してもよい。

このような環状オレフィン系モノマーとしては、例えば、特開平2-2274

24号公報、特開平2-276842号公報、特開平5-97719号公報、特開平7-41550号公報、特開平8-72210号公報などに開示されている公知のモノマーを使用することができる。具体的には、以下のような環状オレフィン系モノマーを挙げることができる。例えば、ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン誘導体、テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン誘導体、ヘキサシクロ[6.6.1.1^{3,6}.1^{10,13}.0^{2,7}.0^{9,14}]-4-ヘプタデセン誘導体、オクタシクロ[8.8.0.1^{2,9}.1^{4,7}.1^{11,18}.1^{13,16}.0^{3,8}.0^{12,17}]-5-ドコセン誘導体、ペンタシクロ[6.6.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,14}]-4-ヘキサデセン誘導体、ヘプタシクロ-5-エイコセン誘導体、ヘプタシクロ-5-ヘンエイコセン誘導体、トリシクロ[4.3.0.1^{2,5}]-3-デセン誘導体、トリシクロ[4.4.0.1^{2,5}]-3-ウンデセン誘導体、ペンタシクロ[6.5.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,13}]-4-ペンタデセン誘導体、ペンタシクロペンタデカジエン誘導体、ペンタシクロ[7.4.0.1^{2,5}.1^{9,12}.0^{8,13}]-3-ペンタデセン誘導体、ヘプタシクロ[8.7.0.1^{3,6}.1^{10,17}.1^{12,15}.0^{2,7}.0^{11,16}]-4-エイコセン誘導体、ノナシクロ[10.9.1.1^{4,7}.1^{13,20}.1^{15,18}.0^{3,8}.0^{2,10}.0^{12,21}.0^{14,19}]-5-ペンタコセン誘導体、ペンタシクロ[8.4.0.1^{2,5}.1^{9,12}.0^{8,13}]-3-ヘキサデセン誘導体、ヘプタシクロ「8.8.0.1^{4,7}.1^{11,18}.1^{13,16}.0^{3,8}.0^{12,17}」-5-ヘンエイコセン誘導体、ノナシクロ[10.10.1.1^{5,8}.1^{14,21}.1^{16,19}.0^{2,11}.0^{4,9}.0^{13,22}.0^{15,20}]-5-ヘキサコセン誘導体、1,4-メタノ-1,4,4a,9a-テトラヒドロフルオレン誘導体、1,4-メタノ-1,4,4a,5,10,10a-ヘキサヒドロアントラセン誘導体、及びシクロペンタジエン-アセナフチレン付加物などが挙げられる。

より具体的には、例えば、ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、6-メチルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5,6-ジメチルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、1-メチルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、6-エチルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、6-n-ブチルビシ

クロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、6-イソブチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、7-メチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、などのビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン誘導体；テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン、8-メチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン、8-エチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン、8-プロピルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン、8-ブチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン、8-イソブチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン、8-ヘキシルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン、8-シクロヘキシルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン、8-ステアリルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン、5, 10-ジメチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン、2, 10-ジメチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン、8, 9-ジメチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン、8-エチル-9-メチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン、11, 12-ジメチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン、2, 7, 9-トリメチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン、9-エチル-2, 7-ジメチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン、9-イソブチル-2, 7-ジメチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン、9, 11, 12-トリメチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン、9-エチル-11, 12-ジメチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン、9-イソブチル-11, 12-ジメチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン、5, 8, 9, 10-テトラメチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン、8-エチリデン-9-メチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン、8-エチリデン-9-エチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン、8-エチリデン-9-イソプロピルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}.

$1^{7,10}] - 3$ - ドデセン、8 - エチリデン - 9 - ブチルテトラシクロ $[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] - 3$ - ドデセン、8 - n - プロピリデンテトラシクロ $[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] - 3$ - ドデセン、8 - n - プロピリデン - 9 - メチルテトラシクロ $[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] - 3$ - ドデセン、8 - n - プロピリデン - 9 - エチルテトラシクロ $[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] - 3$ - ドデセン、8 - n - プロピリデン - 9 - イソプロピルテトラシクロ $[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] - 3$ - ドデセン、8 - n - プロピリデン - 9 - ブチルテトラシクロ $[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] - 3$ - ドデセン、8 - イソプロピリデンテトラシクロ $[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] - 3$ - ドデセン、8 - イソプロピリデン - 9 - メチルテトラシクロ $[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] - 3$ - ドデセン、8 - イソプロピリデン - 9 - エチルテトラシクロ $[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] - 3$ - ドデセン、8 - イソプロピリデン - 9 - イソプロピルテトラシクロ $[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] - 3$ - ドデセン、8 - イソプロピリデン - 9 - ブチルテトラシクロ $[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] - 3$ - ドデセン、8 - クロロテトラシクロ $[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] - 3$ - ドデセン、8 - プロモテトラシクロ $[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] - 3$ - ドデセン、8 - フルオロテトラシクロ $[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] - 3$ - ドデセン、8, 9 - ジクロロテトラシクロ $[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] - 3$ - ドデセン、などのテトラシクロ $[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] - 3$ - ドデセン誘導体; ヘキサシクロ $[6.6.1.1^{3,6}.1^{10,13}.0^{2,7}.0^{9,14}] - 4$ - ヘプタデセン、12 - メチルヘキサシクロ $[6.6.1.1^{3,6}.1^{10,13}.0^{2,7}.0^{9,14}] - 4$ - ヘプタデセン、12 - エチルヘキサシクロ $[6.6.1.1^{3,6}.1^{10,13}.0^{2,7}.0^{9,14}] - 4$ - ヘプタデセン、12 - イソブチルヘキサシクロ $[6.6.1.1^{3,6}.1^{10,13}.0^{2,7}.0^{9,14}] - 4$ - ヘプタデセン、1, 6, 10 - トリメチル - 12 - イソブチルヘキサシクロ $[6.6.1.1^{3,6}.1^{10,13}.0^{2,7}.0^{9,14}] - 4$ - ヘプタデセン、などのヘキサシクロ $[6.6.1.1^{3,6}.1^{10,13}.0^{2,7}.0^{9,14}] - 4$ - ヘプタデセン誘導体; オクタシクロ $[8.8.0.1^{2,9}.1^{4,7}.1^{11,18}.1^{13,16}.0^{3,8}.0^{12,17}] - 5$ - ドコセン、15 - メチルオクタシクロ $[8.8.0.1^{2,9}.1^{4,7}.1^{11,18}.1^{13,16}.0^{3,8}.0^{12,17}] - 5$ - ドコセン、

15-エチルオクタシクロ [8. 8. 0. 1^{2,9}. 1^{4,7}. 1^{11,18}. 1^{13,16}. 0^{3,8}. 0^{12,17}]
 -5-ドコセン、などのオクタシクロ [8. 8. 0. 1^{2,9}. 1^{4,7}. 1^{11,18}. 1^{13,16}.
 0^{3,8}. 0^{12,17}] -5-ドコセン誘導体；ペンタシクロ [6. 6. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}.
 0^{9,14}] -4-ヘキサデセン、1, 3-ジメチルペンタシクロ [6. 6. 1. 1^{3,6}.
 0^{2,7}. 0^{9,14}] -4-ヘキサデセン、1, 6-ジメチルペンタシクロ [6. 6. 1.
 1^{3,6}. 0^{2,7}. 0^{9,14}] -4-ヘキサデセン、15, 16-ジメチルペンタシクロ [6.
 6. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}. 0^{9,14}] -4-ヘキサデセン、などのペンタシクロ [6. 6.
 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}. 0^{9,14}] -4-ヘキサデセン誘導体；ヘプタシクロ [8. 7. 0.
 1^{2,9}. 1^{4,7}. 1^{11,17}. 0^{3,8}. 0^{12,16}] -5-エイコセン、ヘプタシクロ [8. 8. 0.
 1^{2,9}. 1^{4,7}. 1^{11,18}. 0^{3,8}. 0^{12,17}] -5-ヘンエイコセン、などのヘプタシクロ-
 5-エイコセン誘導体あるいはヘプタシクロ-5-ヘンエイコセン誘導体；トリ
 シクロ [4. 3. 0. 1^{2,5}] -3-デセン、2-メチルトリシクロ [4. 3. 0.
 1^{2,5}] -3-デセン、5-メチルトリシクロ [4. 3. 0. 1^{2,5}] -3-デセン、
 などのトリシクロ [4. 3. 0. 1^{2,5}] -3-デセン誘導体；トリシクロ [4.
 4. 0. 1^{2,5}] -3-ウンデセン、10-メチルトリシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}]
 -3-ウンデセン、などのトリシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}] -3-ウンデセン誘
 導体；ペンタシクロ [6. 5. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}. 0^{9,13}] -4-ペンタデセン、1,
 3-ジメチルペンタシクロ [6. 5. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}. 0^{9,13}] -4-ペンタデセ
 ン、1, 6-ジメチルペンタシクロ [6. 5. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}. 0^{9,13}] -4-ペ
 ンタデセン、14, 15-ジメチルペンタシクロ [6. 5. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}. 0^{9,13}]
 -4-ペンタデセン、などのペンタシクロ [6. 5. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}. 0^{9,13}] -
 4-ペンタデセン誘導体；ペンタシクロ [6. 5. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}. 0^{9,13}] -4,
 10-ペンタデカジエン、などのジエン化合物；ペンタシクロ [7. 4. 0. 1^{2,5}.
 1^{9,12}. 0^{8,13}] -3-ペンタデセン、メチル置換ペンタシクロ [7. 4. 0.
 1^{2,5}. 1^{9,12}. 0^{8,13}] -3-ペンタデセン、などのペンタシクロ [7. 4. 0. 1^{2,5}.
 1^{9,12}. 0^{8,13}] -3-ペンタデセン誘導体；ヘプタシクロ [8. 7. 0. 1^{3,6}.
 1^{10,17}. 1^{12,15}. 0^{2,7}. 0^{11,16}] -4-エイコセン、ジメチル置換ヘプタシクロ [8.

7. 0. $1^{3,6}$. $1^{10,17}$. $1^{12,15}$. $0^{2,7}$. $0^{11,16}$] - 4-エイコセン、などのヘプタシクロ [8. 7. 0. $1^{3,6}$. $1^{10,17}$. $1^{12,15}$. $0^{2,7}$. $0^{11,16}$] - 4-エイコセン誘導体；
 ノナシクロ [10. 9. 1. $1^{4,7}$. $1^{13,20}$. $1^{15,18}$. $0^{3,8}$. $0^{2,10}$. $0^{12,21}$. $0^{14,19}$]
 - 5-ペンタコセン、トリメチル置換ノナシクロ [10. 9. 1. $1^{4,7}$. $1^{13,20}$.
 $1^{15,18}$. $0^{3,8}$. $0^{2,10}$. $0^{12,21}$. $0^{14,19}$] - 5-ペンタコセン、などのノナシクロ [1
 0. 9. 1. $1^{4,7}$. $1^{13,20}$. $1^{15,18}$. $0^{3,8}$. $0^{2,10}$. $0^{12,21}$. $0^{14,19}$] - 5-ペンタコ
 セン誘導体；ペンタシクロ [8. 4. 0. $1^{2,5}$. $1^{9,12}$. $0^{8,13}$] - 3-ヘキサデセ
 ン、11-メチルペンタシクロ [8. 4. 0. $1^{2,5}$. $1^{9,12}$. $0^{8,13}$] - 3-ヘキサ
 デセン、11-エチルペンタシクロ [8. 4. 0. $1^{2,5}$. $1^{9,12}$. $0^{8,13}$] - 3-
 ヘキサデセン、10, 11-ジメチルペンタシクロ [8. 4. 0. $1^{2,5}$. $1^{9,12}$.
 $0^{8,13}$] - 5-ヘキサデセン、などのペンタシクロ [8. 4. 0. $1^{2,5}$. $1^{9,12}$. $0^{8,13}$]
 - 3-ヘキサデセン誘導体；ヘプタシクロ [8. 8. 0. $1^{4,7}$. $1^{11,18}$. $1^{13,16}$.
 $0^{3,8}$. $0^{12,17}$] - 5-ヘンエイコセン、15-メチルヘプタシクロ [8. 8. 0.
 $1^{4,7}$. $1^{11,18}$. $1^{13,16}$. $0^{3,8}$. $0^{12,17}$] - 5-ヘンエイコセン、トリメチルヘプタ
 シクロ [8. 8. 0. $1^{4,7}$. $1^{11,18}$. $1^{13,16}$. $0^{3,8}$. $0^{12,17}$] - 5-ヘンエイコセン、
 などのヘプタシクロ [8. 8. 0. $1^{4,7}$. $1^{11,18}$. $1^{13,16}$. $0^{3,8}$. $0^{12,17}$] - 5-ヘ
 ンエイコセン誘導体；ノナシクロ [10. 10. 1. $1^{5,8}$. $1^{14,21}$. $1^{16,19}$. $0^{2,11}$.
 $0^{4,9}$. $0^{13,22}$. $0^{15,20}$] - 6-ヘキサコセン、などのノナシクロ [10. 10. 1.
 $1^{5,8}$. $1^{14,21}$. $1^{16,19}$. $0^{2,11}$. $0^{4,9}$. $0^{13,22}$. $0^{15,20}$] - 6-ヘキサコセン誘導体；
 ペンタシクロ [6. 5. 1. $1^{3,6}$. $0^{2,7}$. $0^{9,13}$] - 4, 11-ペンタデカジエン、
 メチル置換ペンタシクロ [6. 5. 1. $1^{3,6}$. $0^{2,7}$. $0^{9,13}$] - 4, 11-ペンタ
 デカジエン、メチル置換ペンタシクロ [6. 5. 1. $1^{3,6}$. $0^{2,7}$. $0^{9,13}$] - 4,
 11-ペンタデカジエン、メチル置換ペンタシクロ [6. 5. 1. $1^{3,6}$. $0^{2,7}$.
 $0^{9,13}$] - 4, 11-ペンタデカジエン、トリメチル置換ペンタシクロ [4. 7.
 0. $1^{2,5}$. $0^{8,13}$. $1^{9,12}$] - 3-ペンタデセン、ペンタシクロ [4. 7. 0. $1^{2,5}$.
 $0^{8,13}$. $1^{9,12}$] - 3, 10-ペンタデカジエン、メチル置換ペンタシクロ [4. 7.
 0. $1^{2,5}$. $0^{8,13}$. $1^{9,12}$] - 3, 10-ペンタデカジエン、メチル置換ペンタシク

ロ [4. 7. 0. $1^{2,5}$. $0^{8,13}$. $1^{9,12}$] - 3, 10-ペンタデカジエン、メチル置換ペンタシクロ [4. 7. 0. $1^{2,5}$. $0^{8,13}$. $1^{9,12}$] - 3, 10-ペンタデカジエン、メチル置換ヘプタシクロ [7. 8. 0. $1^{3,6}$. $0^{2,7}$. $1^{10,17}$. $0^{11,16}$. $1^{12,15}$] - 4-エイコセン、トリメチル置換ヘプタシクロ [7. 8. 0. $1^{3,6}$. $0^{2,7}$. $1^{10,17}$. $0^{11,16}$. $1^{12,15}$] - 4-エイコセン、テトラメチル置換ヘプタシクロ [7. 8. 0. $1^{3,6}$. $0^{2,7}$. $1^{10,17}$. $0^{11,16}$. $1^{12,15}$] - 4-エイコセン、トリシクロ [4. 3. 0. $1^{2,5}$] - 3, 7-デカジエン (すなわち、ジシクロペンタジエン)、2, 3-ジヒドロジシクロペンタジエン、5-フェニル-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン (すなわち、5-フェニル-2-ノルボルネン)、5-メチル-5-フェニル-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-ベンジル-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-トリル-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-(エチルフェニル)-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-(イソプロピルフェニル)-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、8-フェニル-テトラシクロ [4. 4. 0. $1^{2,5}$. $1^{7,10}$] - 3-ドデセン、8-メチル-8-フェニル-テトラシクロ [4. 4. 0. $1^{2,5}$. $1^{7,10}$] - 3-ドデセン、8-ベンジル-テトラシクロ [4. 4. 0. $1^{2,5}$. $1^{7,10}$] - 3-ドデセン、8-トリル-テトラシクロ [4. 4. 0. $1^{2,5}$. $1^{7,10}$] - 3-ドデセン、8-(エチルフェニル)-テトラシクロ [4. 4. 0. $1^{2,5}$. $1^{7,10}$] - 3-ドデセン、8-(イソプロピルフェニル)-テトラシクロ [4. 4. 0. $1^{2,5}$. $1^{7,10}$] - 3-ドデセン、8, 9-ジフェニル-テトラシクロ [4. 4. 0. $1^{2,5}$. $1^{7,10}$] - 3-ドデセン、8-(ビフェニル)-テトラシクロ [4. 4. 0. $1^{2,5}$. $1^{7,10}$] - 3-ドデセン、8-(β -ナフチル)-テトラシクロ [4. 4. 0. $1^{2,5}$. $1^{7,10}$] - 3-ドデセン、8-(α -ナフチル)-テトラシクロ [4. 4. 0. $1^{2,5}$. $1^{7,10}$] - 3-ドデセン、8-(アントラセニル)-テトラシクロ [4. 4. 0. $1^{2,5}$. $1^{7,10}$] - 3-ドデセン、11-フェニル-ヘキサシクロ [6. 6. 1. $1^{3,6}$. $0^{2,7}$. $0^{9,14}$] - 4ヘプタデセン、6-(α -ナフチル)-ビシクロ [2. 2. 1] -ヘプト-2-エン、5-(アントラセニル)-ビシクロ [2. 2. 1] -ヘプ

ト-2-エン、5-(ビフェニル)-ビシクロ[2.2.1]-ヘプト-2-エン、5-(β -ナフチル)-ビシクロ[2.2.1]-ヘプト-2-エン、5,6-ジフェニル-ビシクロ[2.2.1]-ヘプト-2-エン、9-(2-ノルボルネン-5-イル)-カルバゾール、1,4-メタノ-1,4,4a,4b,5,8,8a,9a-オクタヒドロフルオレン類；1,4-メタノ-1,4,4a,9a-テトラヒドロフルオレン、1,4-メタノ-8-メチル-1,4,4a,9a-テトラヒドロフルオレン、1,4-メタノ-8-クロロ-1,4,4a,9a-テトラヒドロフルオレン、1,4-メタノ-8-ブromo-1,4,4a,9a-テトラヒドロフルオレン等の1,4-メタノ-1,4,4a,9a-テトラヒドロフルオレン類；1,4-メタノ-1,4,4a,9a-テトラヒドロジベンゾフラン類；1,4-メタノ-1,4,4a,9a-テトラヒドロカルバゾール、1,4-メタノ-9-フェニル-1,4,4a,9a-テトラヒドロカルバゾール等の1,4-メタノ-1,4,4a,9a-テトラヒドロカルバゾール類；1,4-メタノ-1,4,4a,5,10,10a-ヘキサヒドロアントラセンなどの1,4-メタノ-1,4,4a,5,10,10a-ヘキサヒドロアントラセン類；7,10-メタノ-6b,7,10,10a-テトラヒドロフルオランセン類；シクロペンタジエン-アセナフチレン付加物にシクロペンタジエンをさらに付加した化合物、11,12-ベンゾ-ペンタシクロ[6.5.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,13}]-4-ペンタデセン、11,12-ベンゾ-ペンタシクロ[6.6.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,14}]-4-ヘキサデセン、14,15-ベンゾ-ヘプタシクロ[8.7.0.1^{2,9}.1^{4,7}.1^{11,17}.0^{3,8}.0^{12,16}]-5-エイコセン、シクロペンタジエン-アセナフチレン付加物などが挙げられる。これらの環状オレフィン系モノマーは、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせる用いることができる。

環状オレフィンの開環重合体の水素化物は、例えば、特開昭60-26024号公報、特開昭63-218727号公報、特開昭63-23201号公報に記載されているように、金属化合物からなる重合触媒などを用い、環状オレフィン

を重合させ、オレフィン化合物の水素化に際して一般的に用いられる重合触媒等を使用して公知の手法で水素化する方法等により得ることができる。

エチレンとのランダム共重合体の製造方法としては、例えば、特開昭60-168708公報に記載されているように、バナジウム化合物及びハロゲン含有有機アルミニウム化合物からなる触媒を使用し重合する方法等がある。この場合エチレンの分率は40～90%が望ましい。

非晶性樹脂含有層(B)におけるポリオレフィン系樹脂と非晶性樹脂の配合割合は、ポリオレフィン系樹脂が0～85重量%であり、非晶性樹脂が15～100重量%である。非晶性樹脂の割合が15重量%未満であると溶剤アタックを防止する効果が不十分になる。好ましい配合割合は、ポリオレフィン系樹脂が20～80重量%であり、非晶性樹脂が20～80重量%である。

非晶性樹脂含有層(B)の空孔率は5%以下でなければならない。好ましくは空孔率は3%以下である。非晶性樹脂含有層(B)の空孔率とは、多層樹脂延伸フィルムの断面を走査型電子顕微鏡で観察することにより求めた、非晶性樹脂含有層(B)の空孔の面積割合をいう。空孔率が5%を越えると、オフセットインキ中のビヒクル(特に鉱油等の高沸点石油系溶剤)がボイドを通過して基材層(A)に到達し、フィルム全体が膨潤する溶剤アタックの問題が生じる。また、空孔率が5%以下の範囲であれば非晶性樹脂含有層(B)に無機微細粉末または有機フィラーを添加してもよい。

いかなる理論にも拘泥するものではないが、非晶性樹脂含有層(B)には非晶性樹脂が配合されているため、オフセットインキ中のビヒクル(特に鉱油等の高沸点石油系溶剤)によって非晶性樹脂含有層(B)自体の膨潤が抑えられており、また、非晶性樹脂含有層(B)にはボイドがほとんど形成されていないので、ビヒクルが非晶性樹脂含有層(B)を通過して基材層(A)に到達しにくくて、多層樹脂フィルム自体が膨潤しにくくなっているために、凹凸やカールが起きないものと考えられる。このため、本発明の多層樹脂延伸フィルムには、汎用の速乾式(乾燥油型)のオフセットインキであっても使用することができる。

非晶性樹脂含有層（B）の肉厚は1～100 μ mが最適である。

表面層（C）

表面層（C）に用いるポリオレフィン系樹脂の種類は特に制限されず、例えば前記の基材層（A）に用いられるポリオレフィン系樹脂を例示することができる。表面層（C）に使用するポリオレフィン系樹脂としては、融点（DSC曲線のピーク温度）が130～210℃であるものがより好ましい。中でも、融点（DSC曲線のピーク温度）が155～174℃であり、メルトフローレート（JISK7210）が0.5～20g/10分であり、結晶化度が45～70%であるプロピレン単独重合体を好ましく使用することができる。なお、表面層（C）には、前記の基材層（A）に用いられるポリオレフィン系樹脂の中から1種類を選択して単独で使用してもよいし、2種以上を選択して組み合わせて使用してもよい。

表面層（C）に使用する無機微細粉末は、平均粒径が0.01～6 μ mであるものが好ましく、中でも0.05～4 μ mであるものがより好ましく、0.07～2 μ mであるものが特に好ましい。また、表面層（C）に使用する有機フィラーは、平均分散粒径が0.01～6 μ mであるものが好ましく、中でも0.05～4 μ mであるものがより好ましく、0.07～2 μ mであるものが特に好ましい。

無機微細粉末としては、重質炭酸カルシウム、沈降性炭酸カルシウム、焼成クレイ、タルク、酸化チタン、硫酸バリウム、硫酸アルミニウム、シリカ、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、珪藻土等を例示することができる。また、上記無機微細粉末の種々の表面処理剤による表面処理品も例示できる。中でも重質炭酸カルシウム、沈降性炭酸カルシウム及びそれらの表面処理品、クレイ、珪藻土を使用すれば安価で延伸時の空孔形成性がよいために好ましい。さらに好ましいのは、重質炭酸カルシウム、沈降性炭酸カルシウムの種々の表面処理剤による表面処理品である。表面処理剤としては、例えば樹脂酸、脂肪酸、有機酸、硫酸エステル型陰イオン界面活性剤、スルホン酸型陰イオン界面活性剤、石油樹脂酸、これらの

ナトリウム、カリウム、アンモニウム等の塩、または、これらの脂肪酸エステル、樹脂酸エステル、ワックス、パラフィン等が好ましく、非イオン系界面活性剤、ジエン系ポリマー、チタネート系カップリング剤、シラン系カップリング剤、燐酸系カップリング剤等も好ましい。硫酸エステル型陰イオン界面活性剤としては、例えば長鎖アルコール硫酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル、硫酸化油等あるいはそれらのナトリウム、カリウム等の塩が挙げられ、スルホン酸型陰イオン界面活性剤としては、例えばアルキルベンゼンスルホン酸、アルキルナフタレンスルホン酸、パラフィンスルホン酸、 α -オレフィンスルホン酸、アルキルスルホコハク酸等あるいはそれらのナトリウム、カリウム等の塩が挙げられる。また、脂肪酸としては、例えばカプロン酸、カプリル酸、ペラルゴン酸、カプリン酸、ウンデカン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ヘベン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、エレオステアリン酸等が挙げられ、有機酸としては、例えばマレイン酸、ソルビン酸等が挙げられ、ジエン系ポリマーとしては、例えばポリブタジエン、イソブレンなどが挙げられ、非イオン系界面活性剤としてはポリエチレングリコールエステル型界面活性剤等が挙げられる。これらの表面処理剤は1種類または2種類以上組み合わせて使用できる。

有機フィラーとしては、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、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリエチレンナフタレート、ポリスチレン、メラミン樹脂、環状ポリオレフィン、ポリエチレンサルファイト、ポリイミド、ポリエチルエーテルケトン、ポリフェニレンサルファイト等を例示することができる。中でも、使用するポリオレフィン系樹脂よりも融点またはガラス転移温度が高くて非相溶性の有機フィラーを使用するのが空孔形成の点で好ましい。

表面層(C)には、上記の無機微細粉末または有機フィラーの中から1種を選択してこれを単独で使用してもよいし、2種以上を選択して組み合わせて使用してもよい。2種以上を組み合わせて使用する場合には、有機フィラーと無機微細粉末を混合して使用してもよい。

表面層（C）の厚みは1～100 μ mであるのが好ましく、1.5～50 μ mであるのがより好ましい。

中間層（D）

本発明の多層樹脂延伸フィルムの基材層（A）と非晶性樹脂含有層（B）との間、または基材層（A）と表面層（C）との間には、紙的風合を付与するためにさらに中間層（D）が形成されていてもよい。形成される中間層（D）は、ポリオレフィン系樹脂と無機微細粉末または有機フィラーを含むものであることが好ましい。中間層（D）に使用することができるポリオレフィン系樹脂、無機微細粉末、有機フィラーとしては、上記基材層（A）の説明において例示した化合物を挙げることができる。特にポリオレフィン系樹脂としてプロピレン系樹脂を選択することが好ましい。また、無機微細粉末と有機フィラーの中では、無機微細粉末を使用することが好ましい。さらに延伸性を良くするために、中間層（D）には少量のプロピレン系共重合体、高密度ポリエチレン、ポリスチレン、エチレン・酢酸ビニル共重合体の低融点樹脂を含有させてもよい。

中間層（D）は、ポリオレフィン系樹脂45～98%、および、無機微細粉末または有機フィラー2～55%からなることが好ましい。特にプロピレン系樹脂45～98%、および、無機微細粉末2～55%からなることが好ましい。

中間層（D）の厚みは1～200 μ mであるのが好ましく、2～100 μ mであるのがより好ましい。

多層樹脂延伸フィルムの製造

本発明の多層樹脂延伸フィルムの製造方法は特に制限されない。いかなる方法により製造されたものであっても、請求の範囲に記載される要件を満たすものである限り本発明の範囲に包含される。以下において、本発明の多層樹脂延伸フィルムの好ましい製造方法について説明する。

本発明の多層樹脂延伸フィルムは、予め基材層（A）用の樹脂組成物を熔融混練し、これをシート状に押し出し、ロール群の周速差を利用して縦方向に4～7倍延伸し、ついで、この縦延伸フィルムの少なくとも片面に、非晶性樹脂含有層

(B) 用の樹脂組成物を溶融混練し、これをシート状にラミネートし、ついで、これを横方向にテンターを用い、非晶性樹脂のガラス転移温度より 10℃以上高い温度で 4～12 倍延伸し、ついで熱処理し、冷却することにより製造することができる。

または、基材層 (A) 用の樹脂組成物と非晶性樹脂含有層 (B) 用の樹脂組成物を別々に溶融混練し、非晶性樹脂含有層 (B) が外側になるようにシート状に共押し出しまたはラミネートし、ロール群の周速差を利用して非晶性樹脂のガラス転移温度より 10℃以上高い温度で縦方向に 4～7 倍延伸し、ついで、これを横方向にテンターを用い、非晶性樹脂のガラス転移温度より 10℃以上高い温度で 4～12 倍延伸し、ついで熱処理し、冷却することにより製造することもできる。または、基材層 (A) 用の樹脂組成物と非晶性樹脂含有層 (B) 用の樹脂組成物を別々に溶融混練し、非晶性樹脂含有層 (B) が外側になるようにシート状に共押し出しまたはラミネートし、ロール群の周速差を利用して非晶性樹脂のガラス転移温度より 10℃以上高い温度で縦方向に 4～7 倍延伸し、ついで熱処理し、冷却することにより製造することもできる。

また、基材層 (A)、非晶性樹脂含有層 (B) および表面層 (C) を有する本発明の多層樹脂延伸フィルムを製造するには、予め基材層 (A) 用の樹脂組成物を溶融混練し、これをシート状に押し出し、ロール群の周速差を利用して縦方向に 4～7 倍延伸し、ついで、この縦延伸フィルム上に、予め非晶性樹脂含有層 (B) の樹脂組成物及び表面層 (C) 用の樹脂組成物を別々に溶融混練し、所望の層構成になるように、シート状にラミネートし、これを横方向にテンターを用い、非晶性樹脂のガラス転移温度より 10℃以上高い温度で 4～12 倍延伸し、ついで熱処理し、冷却する方法を用いることができる。

または、基材層 (A) 用の樹脂組成物、非晶性樹脂含有層 (B) 用の樹脂組成物、表面層 (C) 用の樹脂組成物を別々に溶融混練し、所望の層構成になるようにシート状に共押し出し、ロール群の周速差を利用して非晶性樹脂のガラス転移温度より 10℃以上高い温度で縦方向に 4～7 倍延伸し、ついで、これを横方向

にテンターを用い、非晶性樹脂のガラス転移温度より10℃以上高い温度で4～12倍延伸し、ついで熱処理し、冷却することにより製造することもできる。または、基材層(A)用の樹脂組成物、非晶性樹脂含有層(B)用の樹脂組成物、表面層(C)用の樹脂組成物を別々に熔融混練し、所望の層構成になるようにシート状に共押し出し、ロール群の周速差を利用して非晶性樹脂のガラス転移温度より10℃以上高い温度で縦方向に4～7倍延伸し、ついで熱処理し、冷却することにより製造することもできる。

さらに中間層(D)を有する本発明の多層樹脂延伸フィルムも、同様にして製造することができる。

こうして得られた熱可塑性フィルムは、不透明度(JIS P8138により測定)が70%未満であることが好ましく、より好ましくは20%以上70%未満であるのが好ましい。

本発明の多層樹脂延伸フィルムの肉厚は30～450μmであることが一般的である。

本発明の多層樹脂延伸フィルムは、(B)/(A)を含む層構成を有する。特に好ましい本発明の多層樹脂延伸フィルムは、(C)/(B)/(A)を含む層構成を有する。具体的には、(C)/(B)/(A)/(B)/(C)、(C)/(B)/(A)/(B)、(C)/(B)/(A)/(C)または(C)/(B)/(A)の層構成を好ましい例として挙げることができる。本明細書において、「(B)/(A)」と表記されている場合は、基材層(A)の上に非晶性樹脂含有層(B)が形成されている構造を意味する。本発明の多層樹脂延伸フィルムを構成する任意の2つの層の間には基材層(A)、非晶性樹脂含有層(B)、表面層(C)以外の層として、上記中間層(D)などが形成されていても構わない。そのような層は、多層樹脂延伸フィルムの用途や機能に応じて適宜選択することができる。

多層樹脂延伸フィルムの表面には、オフセット印刷性を向上させるためにコロナ放電処理またはフレイム処理等の表面処理を施したり、ポリエチレンイミン、ブチル化ポリエチレンイミン、ヒドロキシプロピル化ポリエチレンイミン、ヒド

ロキシエチル化ポリエチレンイミン、2，3－ジヒドロキシプロピル化ポリエチレンイミン、ポリ（エチレンイミン－尿素）、ポリアミンポリアミド等のエチレンイミン付加物、ポリアミンポリアミド等のエピクロルヒドリン付加物、三級ないし四級窒素含有アクリル系樹脂からなる群より選ばれた水溶性のプライマーを塗布してもよい。

本発明の多層樹脂延伸フィルムのオフセット印刷適正をより向上させるために、少なくとも印刷される面の最外層にピグメントコート層を設けることができる。該ピグメントコート層は、一般的なコート紙の塗工法に準じてピグメント塗工を行うことにより形成することができる。

ピグメント塗工に用いられるピグメントコート剤としては、通常のコート紙に使用されるクレイ、タルク、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、水酸化アルミニウム、シリカ、珪酸カルシウム、プラスチックピグメント等のピグメント30～80重量%と、接着剤20～70重量%を含有するラテックス等を挙げることができる。

また、この際に使用される接着剤としては、SBR（スチレン・ブタジエン共重合体ラバー）、MBR（メタクリレート・ブタジエン共重合体ラバー）等のラテックス、アクリル系エマルジョン、澱粉、PVA（ポリビニルアルコール）、CMC（カルボキシメチルセルロース）、メチルセルロース等を挙げることができる。

更に、これら配合剤には、アクリル酸・アクリル酸ソーダ共重合体等の特殊ポリカルボン酸ナトリウム等の分散剤や、ポリアミド尿素系樹脂等の架橋剤を配合することができる。これらピグメントコート剤は一般に15～70重量%、好ましくは35～65重量%の固形分濃度の水溶性塗工剤として使用される。

このような塗工剤を多層樹脂延伸フィルムに塗工する手段としては、具体的には、グラビア塗工、メイヤーパー塗工、ロール塗工、ブレード塗工、サイズプレス塗工等の塗工手段を採用することができる。また、塗工量は一般的には0.01～20 g/m²、好ましくは0.1～15 g/m²にすることができる。

実施例

以下に実施例、比較例及び試験例を記載して本発明をさらに具体的に説明する。以下の例に示す材料、試薬、割合、操作等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り適宜変更することができる。したがって、本発明の範囲は以下に示す具体例に制限されるものではない。

実施例および比較例において、組成物（B）に用いた非晶性樹脂とポリオレフィン系樹脂、組成物（C）に用いた無機微細粉末の詳細を表2にまとめて示す。

表2
非晶性樹脂とポリオレフィン系樹脂の詳細

記号	材 料 名	名 称	内 容
a	(非晶性樹脂) 環状オレフィン・エチレン共重合体	三井化学 (株) 製APL6015	ガラス転移点温度140℃
b	環状オレフィン・エチレン共重合体	三井化学 (株) 製APL6013	ガラス転移点温度125℃
c	環状オレフィン・エチレン共重合体	三井化学 (株) 製APL6509	ガラス転移点温度80℃
d	環状オレフィン・エチレン共重合体	三井化学 (株) 製APL5018	ガラス転移点温度160℃
e	環状オレフィン・エチレン共重合体	三井化学 (株) 製APL6011	ガラス転移点温度105℃
f	シクロオレフィンポリマー	日本ゼオン (株) 製ゼオノア1020R	ガラス転移点温度105℃
g	アタクチックポリスチレン	A&Mポリスチレン (株) 製GPPS-G8259	ガラス転移点温度100℃
α	(ポリオレフィン系樹脂) 高結晶化プロピレン単体重合体	日本ポリケム (株) 製MA4U	MFR5.0g/10分、結晶化度60%、融解ピーク温度165℃、融解終了温度171℃
β	プロピレン単体重合体	日本ポリケム (株) 製MA4	MFR5.0g/10分、融解ピーク温度160℃、融解終了温度167℃
γ	エチレン単体重合体	日本ポリケム (株) 製HJ360	MFR5.5g/10分、融解ピーク温度130℃、融解終了温度135℃
A	(無機微細粉末) 表面処理沈降性炭酸カルシウム	丸尾カルシウム (株) 製MC-S5	平均粒径0.1μm、脂肪酸、スルホン酸処理
B	表面処理沈降性炭酸カルシウム	丸尾カルシウム (株) 製MSK-PO	平均粒径0.15μm、脂肪酸処理
C	沈降性炭酸カルシウム	白石工業 (株) 製brilliant-15	平均粒径0.15μm
D	重質炭酸カルシウム	備北粉化工業 (株) 製ソフトン#3200	平均粒径0.7μm
E	重質炭酸カルシウム	備北粉化工業 (株) 製ソフトン#1800	平均粒径1.25μm
F	表面処理重質炭酸カルシウム	丸尾カルシウム (株) ナノコートS25	平均粒径1.1μm、脂肪酸処理

(実施例 1、4～13)

メルトフローレート (MFR) 0.8 g/10 分のプロピレン単独重合体 (融解ピーク温度 160℃、融解終了温度 167℃) 87 重量%と、高密度ポリエチレン 8 重量%との混合物に、平均粒径 1.5 μm の炭酸カルシウム 5 重量%を配合して組成物 (A) を得た。この組成物 (A) を、270℃に設定した押出機にて熔融混練後、ダイよりシート状に押出し、冷却装置により冷却して無延伸シートを得た。このシートを 155℃に加熱後、ロール群の周速差を利用して縦方向に 5 倍延伸した。

これとは別に、表 3 に記載される非晶性樹脂とポリオレフィン系樹脂を表 3 に記載される量で混合して組成物 (B) を調製した。この組成物 (B) を、270℃に設定した押出機で熔融混練し、ダイより押出し、得られたシートを上で得られた 5 倍延伸シート (A) の片面に積層した。また、5 倍延伸シート (A) の反対面にも同様に層 (B) を積層し、3 層の積層物を得た。

ついで、この 3 層の積層物を 175℃に加熱したのち、横方向にテンターを用いて 7.5 倍に延伸し 3 層積層フィルムを得た。この 3 層積層フィルムの表面をコロナ放電処理し、(B) / (A) / (B) [各フィルムの肉厚はそれぞれ、15 μm / 80 μm / 15 μm] の 3 層構造の多層樹脂延伸フィルムを得た。

この製造方法を、非晶性樹脂含有層 (B) の非晶性樹脂とポリオレフィン系樹脂の種類と量を表 3 に記載されるとおりに変えて繰り返し、実施例 1、4～13 の 11 種類の多層樹脂延伸フィルムを得た。

(実施例 2)

実施例 1 の組成物 (A) を、メルトフローレート (MFR) 0.8 g/10 分のプロピレン単独重合体 (融解ピーク温度 160℃、融解終了温度 167℃) 90 重量%と、高密度ポリエチレン 8 重量%との混合物に、平均粒径 1.5 μm の炭酸カルシウム 2 重量%を配合して調製したことと、表 3 に記載される材料を表 3 に記載される量で混合して組成物 (B) を調製したこと以外は実施例 1 と同様にして 3 層の多層樹脂延伸フィルムを得た。

(実施例 3)

実施例 1 の組成物 (A) を、メルトフローレート (MFR) 0.8 g/10 分のプロピレン単独重合体 (融解ピーク温度 160℃、融解終了温度 167℃) 84 重量%と、高密度ポリエチレン 8 重量%との混合物に、平均粒径 1.5 μ m の炭酸カルシウム 8 重量%を配合して調製したものと、表 3 に記載される材料を表 3 に記載される量で混合して組成物 (B) を調製したこと以外は実施例 1 と同様にして 3 層の多層樹脂延伸フィルムを得た。

(実施例 14)

メルトフローレート (MFR) 0.8 g/10 分のプロピレン単独重合体 (融解ピーク温度 160℃、融解終了温度 167℃) 90 重量%と、高密度ポリエチレン 8 重量%との混合物に、平均粒径 1.5 μ m の炭酸カルシウム 2 重量%を配合して組成物 (A) を得た。この組成物 (A) を、270℃に設定した押出機にて熔融混練後、ダイよりシート状に押出し、冷却装置により冷却して無延伸シートを得た。このシートを 155℃に加熱後、ロール群の周速差を利用して縦方向に 5 倍延伸した。

これとは別に、表 3 に記載される非晶性樹脂とポリオレフィン系樹脂を表 3 に記載される量で混合して組成物 (B) を調製した。また、MFR が 4.0 g/10 分のプロピレン単独重合体 (融解ピーク温度 160℃、融解終了温度 167℃) 70 重量%と、平均粒径 1.5 μ m の炭酸カルシウム 30 重量%とを混合して組成物 (C) を調製した。これらの組成物 (B) 及び (C) を、270℃に設定した別個の押出機でそれぞれ熔融混練し、ダイ内部で積層した後、一台のダイより共押出し、得られたシートを上で得られた 5 倍延伸シート (A) の片面に層 (B) が外側になるように積層した。また、反対面にも同様にして層 (B) が外側になるように層 (B) 及び層 (C) を積層し、5 層の積層物を得た。

ついで、この 5 層の積層物を 165℃に加熱したのち、横方向にテンターを用いて 7.5 倍に延伸し、5 層積層フィルムを得た。この 5 層積層フィルムの表面をコロナ放電処理し、(B) / (C) / (A) / (C) / (B) [各フィルムの肉

厚はそれぞれ、 $5\mu\text{m}/25\mu\text{m}/70\mu\text{m}/25\mu\text{m}/5\mu\text{m}$ の5層構造の多層樹脂延伸フィルムを得た。

(比較例1)

(B)層としてMFRが $5.0\text{g}/10\text{分}$ のプロピレン単独重合体(融点ピーク点 160°C 、融解終了温度 167°C)55重量%と平均粒子径 $1.5\mu\text{m}$ の炭酸カルシウム45重量%に変更した以外は実施例1と同様にして、5層構造の多層樹脂延伸フィルムを得た。

(実施例15)

メルトフローレート(MFR) $0.8\text{g}/10\text{分}$ のプロピレン単独重合体(融解ピーク温度 160°C 、融解終了温度 167°C)88重量%と、高密度ポリエチレン10重量%との混合物に、平均粒径 $1.5\mu\text{m}$ の炭酸カルシウム2重量%を配合して組成物(A)を調製した。これとは別に、表3に記載される非晶性樹脂とポリオレフィン系樹脂を表3に記載される量で混合して組成物(B)を調製した。これらの組成物(A)及び(B)を、 270°C に設定した別個の押出機にてそれぞれ溶融混練後、ダイ内部にて(B)/(A)/(B)となるように積層して1台のダイよりシート状に共押出し、冷却装置により冷却して無延伸シートを得た。このシートを 155°C に加熱後、ロール群の周速差を利用して縦方向に5倍延伸した。ついで、この3層の積層物を 175°C に加熱したのち、横方向にテンターを用いて7.5倍の延伸を行い、3層のフィルムを得た。この3層積層フィルムの表面をコロナ放電処理し、(B)/(A)/(B)[各フィルムの肉厚はそれぞれ、 $5\mu\text{m}/50\mu\text{m}/5\mu\text{m}$]の3層構造の多層樹脂延伸フィルムを得た。

(実施例16)

メルトフローレート(MFR) $0.8\text{g}/10\text{分}$ のプロピレン単独重合体(融解ピーク温度 160°C 、融解終了温度 167°C)87重量%と、高密度ポリエチレン8重量%との混合物に、平均粒径 $1.5\mu\text{m}$ の炭酸カルシウム5重量%を配合して組成物(A)を調製した。これとは別に、表3に記載される非晶性樹脂と

ポリオレフィン系樹脂を表3に記載される量で混合して組成物(B)を調製した。これらの組成物(A)及び(B)を、270℃に設定した別個の押出機でそれぞれ熔融混練したものを、一台のダイより(B)/(A)/(B)となるようにシート状に共押出し、冷却装置により冷却して無延伸シートを得た。このシートを155℃に加熱後、ロール群の周速差を利用して縦方向に5倍延伸し、3層のフィルムを得た。この3層積層フィルムの表面をコロナ放電処理し、(B)/(A)/(B)[各フィルムの肉厚はそれぞれ、15 μ m/100 μ m/15 μ m]の3層構造の多層樹脂延伸フィルムを得た。

(実施例17～22)

実施例4、6、9、14～16で得られた多層樹脂延伸フィルムの片面に、軽質炭酸カルシウム(白石工業(株)製ブリリアントー15)20重量%、カオリングレイ(エンゲルハード(株)製ウルトラホワイトー90)5重量%、シリカ複合系アクリルエマルジョン(クラリアントポリマー社製モビニールM8010)75重量%、特殊変性ポリビニルアルコール(日本合成化学社製ゴーセファイマーZー100)5重量%によって構成される水溶性塗工剤(配合数値は固形分量を示す)を調製し、2g/m²の被膜が得られるように塗工し、105℃で1分間乾燥させて塗工フィルムを得た。

この場合、軽質炭酸カルシウム及びカオリングレイについては分散剤として特殊ポリカルボン酸ナトリウム(花王(株)製ボイズ520)を軽質炭酸カルシウム及びカオリングレイ100重量部に対して0.5重量部配合し、ポリビニルアルコールについては架橋剤としてポリアミド尿素系樹脂(住友化学(株)製スミレーズレジジン633)をポリビニルアルコール100重量部に対して10重量部配合した。

(試験例1)

実施例1～22及び比較例1で得られた多層樹脂延伸フィルムについて、以下に記載する手順で空孔率と不透明度を測定し、オフセット印刷適正評価(カール高さ、実機印刷による凹凸の発生、インキ乾燥性)を行った。結果を表3及び4

に示す。

(1) 空孔率

多層樹脂延伸フィルムの断面を走査型電子顕微鏡で観察し、非晶性樹脂含有層 (B) の空孔の面積割合を求めた。これを非晶性樹脂含有層 (B) の空孔率 (%) とした。

(2) 不透明度

J I S P 8 1 3 8 により測定した。

(3) カール高さ

評価する多層樹脂延伸フィルムに印刷適正試験器 (石川島産業機械 (株) 製 R I - 2 型) で乾燥型オフセットインキ ((株) T & K T O K A 製スーパーテック 紅) を用いて転移量 1.5 g/m^2 となるように全面に印刷を施した。得られた印刷物を縦 10 cm、横 10 cm の大きさに切断して平坦な机 (2) の上に 1 日放置した後、その印刷物 (1) の図 2 に示すカールの高さ (h) を 4 隅について測定し、その平均値を求めた。

(4) 凹凸の発生

評価する多層樹脂延伸フィルムを 4 色オフセット印刷機 (三菱重工業 (株) 社製 0 F - 4) で 4 色の乾燥型オフセットインキ ((株) T & K T O K A 社製スーパーテック墨、藍、紅、黄) を各色の転移量が 1.5 g/m^2 となるように 1000 枚連続印刷し、この印刷物を棒積み状態で放置した。そして、インキ乾燥後に、印刷されている部分と印刷されていない部分とによってできるフィルムの凹凸を官能評価で判定した。下記の評価基準で判定した。

判定基準 ○ : 凹凸が無いもの

△ : 凹凸が認められるもの

× : 凹凸が激しいもの

(5) インキ乾燥性

評価する多層樹脂延伸フィルムを 4 色オフセット印刷機 (三菱重工業 (株) 社製 0 F - 4) で 4 色の乾燥型オフセットインキ ((株) T & K T O K A 社製スー

パーテック墨、藍、紅、黄)を用いて各色の転移量が 1.5 g/m^2 となるように1000枚連続印刷し、この印刷物を棒積み状態で放置し、所定時間毎にサンプリングを行い乾燥状態を確認した。インキ乾燥性は下記の判定基準で判定した。

- 判定基準
- 5 : 非常に早い
 - 4 : 早い
 - 3 : 問題とならないレベル
 - 2 : やや遅く問題である
 - 1 : 非常に遅い

表 3

	(A)層 延伸 方向	(B) 層構成							延伸 フィルム 不透 明度 (%)	オフセット適正	
		非晶性樹脂			ポリオレフィン系樹脂		延伸 方向	空孔率 (%)		カー ル 高さ (mm)	実機 印刷 による 凹凸
		種類	ガラス転移 温度 (°C)	含有率 (重量%)	種類	含有率 (重量%)					
実施例 1	2軸	a	140	20	α	80	1軸	0	1	○	
実施例 2	2軸	a	140	50	α	50	1軸	1	1	○	
実施例 3	2軸	b	125	20	α	80	1軸	0	0	○	
実施例 4	2軸	b	125	50	α	50	1軸	0	0	○	
実施例 5	2軸	b	125	70	α	30	1軸	0	0	○	
実施例 6	2軸	c	80	50	α	50	1軸	0	0	○	
実施例 7	2軸	f	105	50	α	50	1軸	0	0	○	
実施例 8	2軸	a	140	20	β	80	1軸	0	1	○	
実施例 9	2軸	b	125	50	β	50	1軸	0	0	○	
実施例 10	2軸	c	80	50	β	50	1軸	0	0	○	
実施例 11	2軸	b	125	50	γ	50	1軸	0	0	○	
実施例 12	2軸	b	125	50	β γ	25 25	1軸	0	0	○	
実施例 13	2軸	d	160	20	α	80	1軸	3	2	○	
実施例 14	2軸	b	125	50	α	50	1軸	0	0	○	
実施例 15	2軸	b	80	50	α	50	2軸	0	0	○	
実施例 16	1軸	c	80	50	α	50	1軸	0	0	○	
比較例 1	2軸	—	—	—	—	—	1軸	5	34	×	

表 4

	多層樹脂延伸 フィルムの 実施例	(B) 層構成							延伸 フィルム 不透 明度 (%)	オフセット適正		
		非晶性樹脂			ポリオレフィン系樹脂		延伸 方向	空孔率 (%)		カー ル 高さ (mm)	実機 印刷 による 凹凸	インキ 乾燥性
		種類	ガラス転 移 温度 (°C)	含有率 (重量%)	種類	含有率 (重量%)						
実施例 17	4	b	125	50	α	50	1軸	0	48	0	○	5
実施例 18	6	c	80	50	α	50	1軸	0	48	0	○	5
実施例 19	9	b	125	50	β	50	1軸	0	48	0	○	5
実施例 20	14	b	125	50	α	50	1軸	0	69	0	○	5
実施例 21	15	b	125	50	α	50	2軸	0	40	0	○	5
実施例 22	16	c	80	50	α	50	1軸	0	55	0	○	5

(実施例 23、26～42)

メルトフローレート (MFR) 0.8 g/10 分のプロピレン単独重合体 (融解ピーク温度 160℃、融解終了温度 167℃) 87 重量%と、高密度ポリエチレン 8 重量%との混合物に、平均粒径 1.5 μm の炭酸カルシウム 5 重量%を配合して組成物 (A) を得た。この組成物 (A) を、270℃に設定した押出機にて溶融混練後、ダイよりシート状に押出し、冷却装置により冷却して無延伸シートを得た。このシートを 155℃に加熱後、ロール群の周速差を利用して縦方向に 5 倍延伸した。

これとは別に、表 5 に記載される非晶性樹脂とポリオレフィン系樹脂を表 5 に記載される量で混合して組成物 (B) を調製し、表 5 に記載される無機微細粉末を表 5 に記載される添加量で MFR が 4.0 g/10 分のプロピレン単独重合体 (融解ピーク温度 160℃、融解終了温度 167℃) と混合して組成物 (C) を調製した。これらの組成物 (B)、(C) を、270℃に設定した別個の押出機でそれぞれ溶融混練し、ダイ内部で積層した後、一台のダイより共押出し、得られたシートを上で得られた 5 倍延伸シート (A) の片面に (C) / (B) / (A) となるように積層した。また、反対面にも同様に積層して、(C) / (B) / (A) / (B) / (C) の 5 層の積層物を得た。

ついで、この 5 層の積層物を 175℃に加熱したのち、横方向にテンターを用いて 7.5 倍に延伸し 5 層積層フィルムを得た。この 5 層積層フィルムの表面をコロナ放電処理し、(C) / (B) / (A) / (B) / (C) [各フィルムの肉厚はそれぞれ、4 μm / 15 μm / 72 μm / 15 μm / 4 μm] の 5 層構造の多層樹脂延伸フィルムを得た。

この製造方法を、非晶性樹脂含有層 (B) の非晶性樹脂とポリオレフィン系樹脂の種類と量及び表面層 (C) の無機微細粉末を表 5 に記載されるとおりに変えて繰り返し、実施例 23、26～42 の 18 種類の多層樹脂延伸フィルムを得た。

(実施例 24)

実施例 23 の組成物 (A) をメルトフローレート (MFR) 0.8 g/10 分

のプロピレン単独重合体（融解ピーク温度 160℃、融解終了温度 167℃）90重量%と、高密度ポリエチレン8重量%との混合物に、平均粒径 1.5 μ m の炭酸カルシウム2重量%を配合して調製したものと、表5に記載される材料を表5に記載される量で混合して組成物（B）（C）を調製した以外は実施例23と同様にして5層の多層樹脂延伸フィルムを得た。

（実施例25）

実施例23の組成物（A）をメルトフローレート（MFR）0.8 g/10分のプロピレン単独重合体（融解ピーク温度 160℃、融解終了温度 167℃）84重量%と、高密度ポリエチレン8重量%との混合物に、平均粒径 1.5 μ m の炭酸カルシウム8重量%を配合して調製したものと、表5に記載される材料を表5に記載される量で混合して組成物（B）（C）を調製した以外は実施例23と同様にして5層の多層樹脂延伸フィルムを得た。

（実施例43）

メルトフローレート（MFR）0.8 g/10分のプロピレン単独重合体（融解ピーク温度 160℃、融解終了温度 167℃）90重量%と、高密度ポリエチレン8重量%との混合物に、平均粒径 1.5 μ m の炭酸カルシウム2重量%を配合して組成物（A）を得た。この組成物（A）を、270℃に設定した押出機にて溶融混練後、ダイよりシート状に押出し、冷却装置により冷却して無延伸シートを得た。このシートを155℃に加熱後、ロール群の周速差を利用して縦方向に5倍延伸した。

これとは別に、表5に記載される非晶性樹脂とポリオレフィン系樹脂を表5に記載される量で混合して組成物（B）を調製し、表5に記載される無機微細粉末を表5に記載される添加量でMFRが4.0 g/10分のプロピレン単独重合体（融解ピーク温度 160℃、融解終了温度 167℃）と混合して組成物（C）を調製した。また、MFRが4.0 g/10分のプロピレン単独重合体（融解ピーク温度 160℃、融解終了温度 167℃）70重量%と、平均粒径 1.5 μ m の炭酸カルシウム30重量%とを混合して組成物（D）を調製した。この組成物（B）、

(C) 及び (D) を、270℃に設定した押出機で別々に熔融混練し、ダイより共押し出し、得られたシートを上で得られた5倍延伸シート(A)の片面に(C) / (B) / (D) / (A) となるように積層した。また、5倍延伸シート(A)の反対面にも同様にして積層し、(C) / (B) / (D) / (A) / (D) / (B) / (C) の7層の積層物を得た。

ついで、この7層の積層物を175℃に加熱したのち、横方向にテンターを用いて7.5倍に延伸し7層積層フィルムを得た。この7層積層フィルムの表面をコロナ放電処理し、(C) / (B) / (D) / (A) / (D) / (B) / (C) [各フィルムの肉厚はそれぞれ、4 μm / 15 μm / 15 μm / 62 μm / 15 μm / 15 μm / 4 μm] の7層構造の多層樹脂延伸フィルムを得た。

(比較例2)

MFRが5.0 g / 10分のプロピレン単独重合体(融点ピーク点160℃、融解終了温度167℃) 55重量%と平均粒子径1.25 μm の炭酸カルシウム45重量%を混合して組成物(B)を調製し、表5に記載される無機微細粉末を表5に記載される添加量でMFRが4.0 g / 10分のプロピレン単独重合体(融解ピーク温度160℃、融解終了温度167℃)と混合して組成物(C)を調製した。これらの組成物(B)および(C)を用いたこと以外は実施例43と同様にして、7層構造の多層樹脂延伸フィルムを得た。

(実施例44)

メルトフローレート(MFR) 0.8 g / 10分のプロピレン単独重合体(融解ピーク温度160℃、融解終了温度167℃) 88重量%と、高密度ポリエチレン10重量%との混合物に、平均粒径1.5 μm の炭酸カルシウム2重量%を配合して組成物(A)を調製した。これとは別に、表5に記載される非晶性樹脂とポリオレフィン系樹脂を表5に記載される量で混合して組成物(B)を調製し、表5に記載される無機微細粉末を表5に記載される添加量でMFRが4.0 g / 10分のプロピレン単独重合体(融解ピーク温度160℃、融解終了温度167℃)と混合して組成物(C)を調製した。これらの組成物(A)、(B)及び(C)

を、270℃に設定した別個の押出機にてそれぞれ熔融混練後、ダイ内部にて(C) / (B) / (A) / (B) / (C) となるように積層して1台のダイよりシート状に共押出し、冷却装置により冷却して無延伸シートを得た。このシートを155℃に加熱後、ロール群の周速差を利用して縦方向に5倍延伸した。ついで、この5層の積層物を175℃に加熱したのち、横方向にテンターを用いて7.5倍の延伸を行い、5層のフィルムを得た。この5層積層フィルムの表面をコロナ放電処理し、(C) / (B) / (A) / (B) / (C) [各フィルムの肉厚はそれぞれ、5 μ m / 5 μ m / 40 μ m / 5 μ m / 5 μ m] の5層構造の多層樹脂延伸フィルムを得た。

(実施例45)

メルトフローレート(MFR) 0.8 g / 10分のプロピレン単独重合体(融解ピーク温度160℃、融解終了温度167℃) 87重量%と、高密度ポリエチレン8重量%との混合物に、平均粒径1.5 μ mの炭酸カルシウム5重量%を配合して組成物(A)を調製した。これとは別に、表5に記載される非晶性樹脂とポリオレフィン系樹脂を表5に記載される量で混合して組成物(B)を調製し、表5に記載される無機微細粉末を表5に記載される添加量でMFRが4.0 g / 10分のプロピレン単独重合体(融解ピーク温度160℃、融解終了温度167℃)と混合して組成物(C)を調製した。これらの組成物(A)、(B)、(C)を、270℃に設定した別個の押出機でそれぞれ熔融混練したものを、一台のダイより(C) / (B) / (A) / (B) / (C) となるようにシート状に共押出し、冷却装置により冷却して無延伸シートを得た。このシートを155℃に加熱後、ロール群の周速差を利用して縦方向に5倍延伸し、5層のフィルムを得た。この5層積層フィルムの表面をコロナ放電処理し、(C) / (B) / (A) / (B) / (C) [各フィルムの肉厚はそれぞれ、15 μ m / 15 μ m / 70 μ m / 15 μ m / 15 μ m] の5層構造の多層樹脂延伸フィルムを得た。

(試験例2)

実施例23～45及び比較例2で得られた多層樹脂延伸フィルムについて、試

験例 1 に記載する手順で空孔率、不透明度、平滑度を測定し、オフセット印刷適正（カール高さ、実機印刷による凹凸、インキ乾燥性）を評価した。また、表面層（C）の平滑度を J I S P 8 1 1 9 により測定した。結果を表 5 に示す。

表 5

	(A)層 延伸 方向	(B)層構成				(C)層構成				(D)層 有無	延伸 フィルム 不透 明度 (%)	オフセット適正			
		非晶性樹脂		ポリオレフィン系樹脂		(B)層の 空隙率 (%)	無機微細粉末					カール 高さ (mm)	実機 印刷 による 凹凸	インキ 乾燥性	
							種類	含有率 (重量%)	延伸 方向						
															種類
実施例 23	2軸	a	140	50	α	50	1軸	1	A	55	10000	47	2	○	5
実施例 24	2軸	e	105	20	α	80	1軸	0	A	55	10000	37	0	○	5
実施例 25	2軸	e	105	70	α	30	1軸	0	A	55	10000	53	0	○	5
実施例 26	2軸	b	125	50	α	50	1軸	0	A	55	10000	45	0	○	5
実施例 27	2軸	c	80	50	α	50	1軸	0	A	55	10000	46	0	○	5
実施例 28	2軸	f	105	50	α	50	1軸	0	A	55	10000	43	0	○	5
実施例 29	2軸	g	100	50	α	50	1軸	0	A	55	10000	44	0	○	5
実施例 30	2軸	d	160	20	α	80	1軸	3	A	55	10000	49	4	○	5
実施例 31	2軸	e	105	50	α	50	1軸	0	A	35	4000	39	0	○	4
実施例 32	2軸	e	105	50	α	50	1軸	0	A	45	7000	41	0	○	5
実施例 33	2軸	e	105	50	α	50	1軸	0	A	55	10000	43	0	○	5
実施例 34	2軸	e	105	50	α	50	1軸	0	A	65	13000	45	0	○	5
実施例 35	2軸	e	105	50	α	50	1軸	0	B	55	8000	43	0	○	5
実施例 36	2軸	e	105	50	α	50	1軸	0	C	45	5000	41	0	○	5
実施例 37	2軸	e	105	50	α	50	1軸	0	D	55	2000	41	0	○	5
実施例 38	2軸	e	105	50	α	50	1軸	0	E	55	1000	42	0	○	5
実施例 39	2軸	e	105	50	α	50	1軸	0	F	55	1000	42	0	○	5
実施例 40	2軸	e	105	50	β	50	1軸	0	A	55	10000	45	1	○	5
実施例 41	2軸	c	80	50	β	50	1軸	0	A	55	10000	45	1	○	5
実施例 42	2軸	e	105	50	γ	25	1軸	0	A	55	10000	45	1	○	5
実施例 43	2軸	e	105	50	α	50	1軸	0	A	55	10000	61	0	○	5
実施例 44	2軸	e	105	50	α	50	2軸	0	A	55	10000	27	0	○	5
実施例 45	1軸	c	80	50	α	50	1軸	0	A	55	10000	51	0	○	5
比較例 2	2軸	—	—	—	—	—	1軸	30	E	3	4000	69	33	×	2

産業上の利用の可能性

本発明の多層樹脂延伸フィルムは、オフセット印刷を施したときにオフセットインキ中のビヒクルによりフィルムが凹凸になったり、カールしたりすることを有効に防ぐことができる。このため、本発明の多層樹脂延伸フィルムは印刷性が極めて優れている。表面層（C）を有する本発明の多層樹脂延伸フィルムは、さらにインキの速乾性も備えている。このため、本発明の多層樹脂延伸フィルムは、トレーシングペーパー、地図、ブックカバー、包装紙、書籍用紙、ステッカー用紙、ポスター用紙、メニュー用紙、垂れ幕、ラベル、ショッピングバック、下敷き、カタログ、電飾看板等の素材として有用である。

請 求 の 範 囲

1. ポリオレフィン系樹脂を90重量%より多く100重量%以下及び無機微細粉末または有機フィラーを0重量%以上10重量%未満含有する基材層(A)の少なくとも片面に、ポリオレフィン系樹脂0～85重量%及び非晶性樹脂15～100重量%を含有する非晶性樹脂含有層(B)を有し、かつ非晶性樹脂含有層(B)の空孔率が5%以下であることを特徴とする多層樹脂延伸フィルム。
2. 前記基材層(A)のポリオレフィン系樹脂が、融点155～174℃、メルトフローレート0.5～10g/10分、結晶化度45～70%のプロピレン単独重合体である請求の範囲第1項に記載の多層樹脂延伸フィルム。
3. 前記基材層(A)の肉厚が20～250μmである請求の範囲第1項または第2項に記載の多層樹脂延伸フィルム。
4. 前記非晶性樹脂が環状オレフィン系樹脂である請求の範囲第1～3項のいずれかに記載の多層樹脂延伸フィルム。
5. 前記非晶性樹脂のガラス転移温度が170℃以下である請求の範囲第1～4項のいずれかに記載の多層樹脂延伸フィルム。
6. 前記非晶性樹脂のガラス転移温度が70～170℃である請求の範囲第5項に記載の多層樹脂延伸フィルム。
7. 前記非晶性樹脂含有層(B)のポリオレフィン系樹脂が、プロピレン系樹脂、エチレン系樹脂、またはこれらの混合物である請求の範囲第1～6項のいずれかに記載の多層樹脂延伸フィルム。
8. 前記非晶性樹脂含有層(B)の肉厚が1～100μmである請求の範囲第1～7項のいずれかに記載の多層樹脂延伸フィルム。
9. ポリオレフィン系樹脂を90重量%より多く100重量%以下及び無機微細粉末または有機フィラーを0重量%以上10重量%未満含有する基材層(A)の少なくとも片面に、ポリオレフィン系樹脂0～85重量%及び非晶性樹脂15～100重量%を含有する非晶性樹脂含有層(B)を有する積層体の少な

くとも片面に、ポリオレフィン系樹脂 30～85 重量%及び無機微細粉末または有機フィラー 15～70 重量%を含有する表面層 (C) を有し、かつ非晶性樹脂含有層 (B) の空孔率が 5 %以下であることを特徴とする請求の範囲第 1～8 項のいずれかに記載の多層樹脂延伸フィルム。

10. 前記表面層 (C) の厚みが 1～100 μm である請求の範囲第 9 項に記載の多層樹脂延伸フィルム。

11. 前記表面層 (C) の無機微細粉末の粒径または有機フィラーの平均分散粒径が 0.01～6 μm である請求の範囲第 9 項または第 10 項に記載の多層樹脂延伸フィルム。

12. 前記表面層 (C) の無機微細粉末または有機フィラーが炭酸カルシウムである請求の範囲第 9～12 項のいずれかに記載の多層樹脂延伸フィルム。

13. 前記表面層 (C) の無機微細粉末または有機フィラーが表面処理炭酸カルシウムである請求の範囲第 12 項に記載の多層樹脂延伸フィルム。

14. 前記表面層 (C) の平滑度 (JIS P8119) が 20000 秒以下である請求の範囲第 9～13 項のいずれかに記載の多層樹脂延伸フィルム。

15. 前記基材層 (A)、前記非晶性樹脂含有層 (B)、および前記表面層 (C) を含む層構成が、(C) / (B) / (A) / (B) / (C)、(C) / (B) / (A) / (B)、(C) / (B) / (A) / (C) または (C) / (B) / (A) である請求の範囲第 9～14 項のいずれかに記載の多層樹脂延伸フィルム。

16. 前記基材層 (A) と前記非晶性樹脂含有層 (B) との間に、無機微細粉末を 2～55 重量%含有するプロピレン系樹脂からなる中間層 (D) を有する請求の範囲第 9～15 項のいずれかに記載の多層樹脂延伸フィルム。

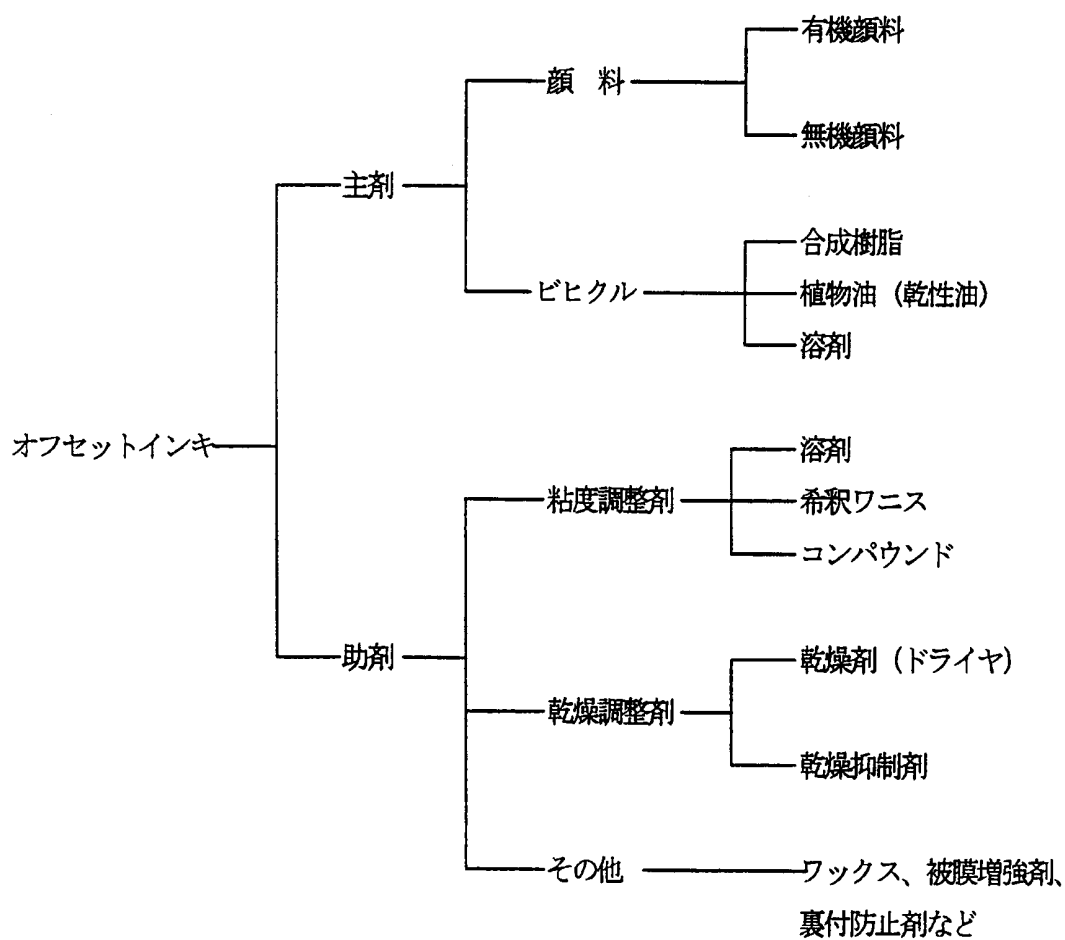
17. 前記基材層 (A) と前記表面層 (C) との間に、無機微細粉末を 2～55 重量%含有するプロピレン系樹脂からなる中間層 (D) を有する請求の範囲第 9～16 項のいずれかに記載の多層樹脂延伸フィルム。

18. 全厚が 30～450 μm である請求の範囲第 1～17 項のいずれかに記載の多層樹脂延伸フィルム。

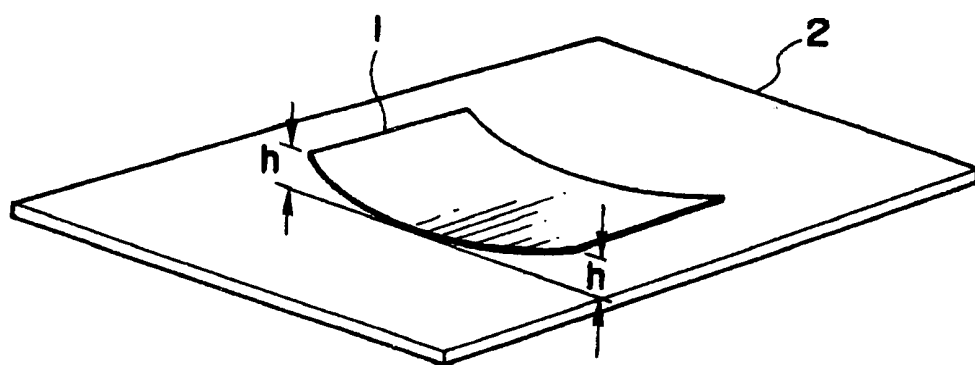
19. 不透明度（J I S P 8 1 3 8）が70%未満である請求の範囲第1～18項のいずれかに記載の多層樹脂延伸フィルム。

20. 少なくとも片面の最外層としてピグメントコート層が設けられている請求の範囲第1～19項のいずれかに記載の多層樹脂延伸フィルム。

第 1 図



第2図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/05212

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ B32B27/32, B32B27/00

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.Cl⁷ B32B27/32, B32B27/00, B41M1/30

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2000
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2000 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2000

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.
X	JP, 53-45389, A (Gunze Limited), 24 April, 1978 (24.04.78) (Family: none)	1-3, 7, 8
E	JP, 2000-289156, A (Oji Yuka Synthetic Paper Co., Ltd.), 17 October, 2000 (17.10.00) (Family: none)	1-20
A	JP, 8-281885, A (Tokuyama Corp.), 29 October, 1996 (29.10.96) (Family: none)	1-20

☐ 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
"E" earlier document 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
26 October, 2000 (26.10.00)

Date of mailing of the international search report
07 November, 2000 (07.11.00)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ B32B27/32, B32B27/00

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. Cl⁷ B32B27/32, B32B27/00, B41M1/30

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 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2000年

日本国登録実用新案公報 1994-2000年

日本国実用新案登録公報 1996-2000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)

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
X	JP, 53-45389, A (グンゼ株式会社) 24. 4月. 1978 (24. 04. 78) (ファミリーなし)	1-3, 7, 8
E	JP, 2000-289156, A (王子油化合成紙株式会社) 17. 10月. 2000 (17. 10. 00) (ファミリーなし)	1-20
A	JP, 8-281885, A (株式会社トクヤマ) 29. 10月. 1996 (29. 10. 96) (ファミリーなし)	1-20

☐ 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

26. 10. 00

国際調査報告の発送日

07.11.00

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)

芦原 ゆりか

4S

9161

電話番号 03-3581-1101 内線 3430

