

(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2018-94906

(P2018-94906A)

(43) 公開日 平成30年6月21日(2018.6.21)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
B 3 2 B 27/10 (2006.01)	B 3 2 B 27/10	3 E 0 6 7
B 3 2 B 27/32 (2006.01)	B 3 2 B 27/32	Z 3 E 0 8 6
B 3 2 B 5/28 (2006.01)	B 3 2 B 5/28	1 O 1 4 F 1 0 0
B 6 5 D 65/40 (2006.01)	B 6 5 D 65/40	D
B 6 5 D 81/38 (2006.01)	B 6 5 D 81/38	J
審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 15 頁)		

(21) 出願番号	特願2017-109295 (P2017-109295)	(71) 出願人	000003300
(22) 出願日	平成29年6月1日(2017.6.1)		東ソー株式会社
(31) 優先権主張番号	特願2016-239699 (P2016-239699)		山口県周南市開成町4560番地
(32) 優先日	平成28年12月9日(2016.12.9)	(72) 発明者	増田 淳
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		三重県四日市市霞1丁目8番地 東ソー株 式会社 四日市事業所内
		(72) 発明者	釘本 大資
			三重県四日市市霞1丁目8番地 東ソー株 式会社 四日市事業所内
		(72) 発明者	幸田 真吾
			三重県四日市市霞1丁目8番地 東ソー株 式会社 四日市事業所内
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 発泡用積層体及び発泡積層体

(57) 【要約】

【課題】

生産性が高く、かつ、優れた断熱性、発泡外観を示す発泡用積層体を提供する。

【解決手段】

少なくとも(A)層／紙基材層を含み、(A)層が下記(i)～(iii)を満たす低密度ポリエチレン(a)から構成されることを特徴とする発泡用積層体を用いる。

(i) GPC法により測定された数平均分子量(Mn)と重量平均分子量(Mw)の比Mw/Mnの値が5.00以上8.50以下

(ii) GPC法により測定された積分分子量分布曲線において、分子量100万以上の成分の割合が0.50%以上1.50%以下である。

(iii) 130℃における溶融張力が40mN以上120mN以下である。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも (A) 層／紙基材層を含み、(A) 層が下記 (i) ～ (i i i) を満たす低密度ポリエチレン (a) から構成されることを特徴とする発泡用積層体。

(i) GPC 法により測定された数平均分子量 (Mn) と重量平均分子量 (Mw) の比 Mw/Mn の値が 5.00 以上 8.50 以下

(i i) GPC 法により測定された積分分子量分布曲線において、分子量 100 万以上の成分の割合が 0.50 % 以上 1.50 % 以下である。

(i i i) 130℃におけるMSが40mN以上120mN以下である。

【請求項 2】

低密度ポリエチレン (a) のMFRが7g/10分以上30g/10分以下であることを特徴とする請求項 1 に記載の発泡用積層体。

【請求項 3】

(A) 層が 高圧法低密度ポリエチレン (c) のみから構成されることを特徴とする請求項 1 ～ 2 のいずれかに記載の発泡用積層体。

【請求項 4】

請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の発泡用積層体の (A) 層が発泡していることを特徴とする発泡積層体。

【請求項 5】

請求項 4 に記載の発泡積層体を少なくとも胴部材に使用したことを特徴とする断熱紙容器。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、生産性が高く、かつ、良好な断熱性と発泡外観を示す発泡用積層体及び発泡積層体に関するものである。

【背景技術】

【0002】

従来から、断熱性を有する容器として、合成樹脂、特にポリスチレンを発泡させたものが多く使用されている。しかし、発泡ポリスチレン容器は、廃棄時の環境への負荷が高い、印刷適性に劣るなどの欠点があり、他の素材への代替が検討されている。そのような中、紙カップ胴部の外周面にコルゲートした紙を貼り合わせて断熱層を形成した容器、同紙カップの胴部外周面にパルプ製の不織布とコート紙との積層体を接合した容器などが開発され、使用されている。

【0003】

しかしながら、いずれの方法も加工、成形が容易でなく、コスト高になるという欠点があった。そこで、水分を含んだ基材の少なくとも一面に低融点の熱可塑性合成樹脂フィルムをラミネートし、加熱することにより、基材に含まれている水分を利用して合成樹脂フィルムを凹凸に発泡させる技術が考案された（例えば、特許文献 1 ～ 3 参照。）。しかし、このようにして得られる材料は、発泡層の厚みが薄く、断熱性が不十分であった。

【0004】

また、容器胴部材及び底板部材からなり、容器胴部材及び底板部材の原紙の内壁面に高融点の熱可塑性合成樹脂フィルムをラミネートしてあると共に容器胴部材の原紙の外壁面に低融点の熱可塑性合成樹脂フィルムをラミネートしてあり、この低融点の熱可塑性合成樹脂フィルムを加熱処理して発泡してある断熱紙容器が提案されている（例えば、特許文献 4 参照。）。

【0005】

しかし、内壁面に高融点の熱可塑性合成樹脂を有する断熱紙容器では、断熱性は良好なものの、低融点の熱可塑性樹脂をラミネートする際の加工速度を上昇させると発泡外観が悪化し、生産性に劣っていた。

10

20

30

40

50

【0006】

また、発泡外観が優れる断熱紙容器として、少なくとも紙の片面に特定のメルトマスフローレートを有する低密度ポリエチレンを発泡させた発泡層を有する断熱紙容器が提案されている（例えば、特許文献5～6参照）。

【0007】

しかし、メルトマスフローレートのみを制御した低密度ポリエチレンを用いたとしても、ラミネート成形時の加工速度を上昇した際には発泡外観が悪化することは解消されず、生産性に劣っていた。

【0008】

また、発泡外観が優れる断熱容器として、分子量10万以上の成分の全体に対する比率が30.0%以下である高压法低密度ポリエチレンを発泡させた発泡層を有する断熱容器が提案されている（例えば、特許文献7参照）。

10

【0009】

しかし、分子量10万以上の成分を低減した低密度ポリエチレンを用いたとしても、ラミネート成形時の加工速度を上昇した際には発泡外観が悪化することは解消されず、生産性に劣っていた。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0010】

【特許文献1】特公昭48-32283号公報

20

【特許文献2】特開昭57-110439号公報

【特許文献3】特開2001-270571号公報

【特許文献4】特開2004-58534号公報

【特許文献5】特許第5197983号公報

【特許文献6】特開2015-171794号公報

【特許文献7】特開2009-196200号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

本発明の目的は、生産性が高く、かつ、良好な断熱性と発泡外観を示す発泡用積層体及び発泡積層体を提供することにある。

30

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明者らは、前記課題を解決すべく鋭意検討した結果、特定の発泡用積層体及び発泡積層体が、生産性が高く、かつ、優れた断熱性と発泡外観を示すことを見出し、本発明を完成するに至った。

【0013】

すなわち、少なくとも(A)層／紙基材層を含み、(A)層が下記(i)～(iii)を満たす低密度ポリエチレン(a)から構成されることを特徴とする発泡用積層体に関するものである。

40

【0014】

(i)GPC法により測定された数平均分子量(Mn)と重量平均分子量(Mw)の比Mw/Mnの値が5.00以上8.50以下

(ii)GPC法により測定された積分分子量分布曲線において、分子量100万以上の成分の割合が0.50%以上1.50%以下である。

【0015】

(iii)130℃における溶融張力が40mN以上120mN以下である。

【0016】

また、上記発泡用積層体の(A)層が発泡していることを特徴とする発泡積層体に関するものである。

50

【0017】

以下、本発明について詳細に説明する。

【0018】

本発明の発泡用積層体の（A）層を構成する低密度ポリエチレン（a）は、高圧法低密度ポリエチレン（c）、直鎖状低密度ポリエチレン（d）又はこれらの組成物から構成され、高圧法低密度ポリエチレン（c）のみから構成されることが好ましい。

【0019】

高圧法低密度ポリエチレン（c）は、従来公知の高圧法ラジカル重合法により得ることができ、重合温度およびそのプロファイル、重合圧力、改質剤を変化させることにより上記（i）～（iii）を制御することができる。

10

【0020】

直鎖状低密度ポリエチレン（d）は、チーグラール・ナッタ触媒やフィリップス触媒、メタロセン触媒を用いた高・中・低圧イオン重合法により、エチレンと α -オレフィンを共重合することで得ることができる。

【0021】

直鎖状低密度ポリエチレン（d）に用いる α -オレフィンとしては、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、1-ウンデセン、1-ドデセンなどを挙げることができ、これらの1種または2種以上が用いられる。

【0022】

低密度ポリエチレン（a）のJIS K6922-1（1997年）により測定された密度（以下、単に密度と略す）は、断熱性及び発泡外観に優れるため、 $910 \sim 930 \text{ kg/m}^3$ の範囲が好ましく、より好ましくは $914 \sim 925 \text{ kg/m}^3$ 、さらに好ましくは $916 \sim 920 \text{ kg/m}^3$ の範囲である。

20

【0023】

また、低密度ポリエチレン（a）のJIS K6922-1（1997年）により測定したメルトマスフローレート（以下、単にMFRと略す）は、 $7 \sim 30 \text{ g/10分}$ の範囲が好ましく、断熱性及び発泡外観に優れることから、より好ましくは $8 \sim 24 \text{ g/10分}$ 、更に好ましくは $10 \sim 18 \text{ g/10分}$ 、最も好ましくは $10 \sim 16 \text{ g/10分}$ の範囲である。

30

【0024】

低密度ポリエチレン（a）のゲル浸透クロマトグラフィー法（以下単にGPC法と略す）により測定された数平均分子量（Mn）と重量平均分子量（Mw）の比 Mw/Mn の値は、発泡性能に優れることから、 $5.00 \sim 8.50$ の範囲であり、より好ましくは $6.00 \sim 8.50$ の範囲である。低密度ポリエチレン（a）の Mw/Mn が 5.00 未満の範囲では、ラミネート加工性に劣るため好ましくなく、 8.50 を超える範囲では発泡外観に劣るため好ましくない。

【0025】

また、GPC法により測定された積分分子量分布曲線において、低密度ポリエチレン（a）に含まれる分子量 100 万以上の成分の割合は、発泡性能に優れることから、 $0.50 \sim 1.50\%$ の範囲であり、より好ましくは $0.70 \sim 1.20\%$ の範囲である。低密度ポリエチレン（a）に含まれる分子量 100 万以上の成分の割合が 0.50% 未満、若しくは 1.50% を超える範囲では、発泡外観に劣るため好ましくない。

40

【0026】

本発明におけるGPC法の測定方法は以下の通りである。

【0027】

まず、測定対象となる高圧法低密度ポリエチレンを秤量後、HPLC用1, 2, 4-トリクロロベンゼン（和光純薬工業（株）製）に酸化防止剤としてBHT（和光純薬工業（株）製）を 0.1% 添加した溶媒に加えて、試料濃度が 1 mg/1 mL となるように 140°C で1時間振とうして溶解させたものを試料溶液とした。

50

【0028】

測定装置として検出器として示差屈折率検出器を備えた東ソー（株）製HLC-8121GPC/HTを用い、以下のようにして測定した。分離カラムとしてTSKgel GMH_{HR}-H(20)HT（東ソー（株）製、内径7.8mm、長さ30cm）を3本連結して使用した。移動層にはHPLC用1, 2, 4-トリクロロベンゼン（和光純薬工業（株）製）に酸化防止剤としてBHT（和光純薬工業（株）製）を0.05%添加したものを使用し、140℃に保持した分離カラム中を流速1.0mL/分で移動させた。これに試料溶液を0.3mL注入し、示差屈折検出器で分離された試料成分を検出した。標準ポリスチレン（東ソー（株）製、分子量はQファクターを用いてPE換算分子量とした）を使用して作成した5次近似曲線を検量線として使用し、積分分子量分布曲線、微分分子量分布曲線、数平均分子量（M_n）、重量平均分子量（M_w）を算出した。

10

【0029】

このようなGPC法の解析手法については、（株）東ソー分析センター発行の技術レポートNo. T1001「GPC法（SEC法）入門講座」（2013年10月1日作成）に記載されている。

【0030】

低密度ポリエチレン（a）の温度130℃、引取速度10m/分で測定した溶融張力（以下、単にMSと略す）は、発泡性能に優れるため、40～120mNの範囲であり、より好ましくは50～100mN、最も好ましくは60～90mNの範囲である。押出ラミネート用ポリエチレン系樹脂のMSが40mN未満では、ラミネート加工性に劣るため好ましくなく、120mNを超える範囲では、発泡外観に劣るため好ましくない。

20

【0031】

本発明におけるMSは、バレル直径9.55mmの毛管粘度計に長さが8mm、直径が2.095mm、流入角が90°であるダイス、及び、保温チャンバーを装着した条件で、押出速度10m/分、引取速度10m/分、設定温度130℃で測定した値である。

【0032】

本発明の発泡用積層体の（A）層を構成する低密度ポリエチレン（a）には、エチレン・ α -オレフィン共重合体などの他のポリオレフィンを配合してもよい。

【0033】

低密度ポリエチレン（a）にポリオレフィンを混合する時は、低密度ポリエチレン（a）のペレットとポリオレフィンのペレットを固体状態で混合したペレット混合物であってもよいが、単軸押出機、二軸押出機、ニーダー、バンバリー等で溶融混練した混合物の方が、品質の安定した製品が得られるので好ましい。溶融混練装置を用いる場合、溶融温度はポリオレフィン系樹脂の融点～300℃程度が好ましい。

30

【0034】

また、低密度ポリエチレン（a）には、必要に応じて、酸化防止剤、光安定剤、帯電防止剤、滑剤、ブロッキング防止剤等、ポリオレフィン樹脂に一般に用いられている添加剤を本発明の目的を損なわない範囲で添加してもかまわないが、発泡性能に優れることから、酸化防止剤や過酸化物は添加しないことが好ましい。

【0035】

本発明の発泡用積層体は、（A）層が発泡することにより、発泡積層体となる。

40

【0036】

本発明の発泡用積層体を構成する（A）層の発泡前の厚みは、本発明の目的が達成される限りにおいて特に制限はないが、発泡外観に優れることから、60～150 μ mの範囲が好ましく、より好ましくは、80～120 μ m、更に好ましくは、80～100 μ mである。

【0037】

本発明の発泡積層体を構成する（A）層の厚みは、断熱性に優れるため、800 μ m以上が好ましく、より好ましくは900 μ m以上、最も好ましくは1000 μ m以上である。

50

【0038】

本発明の発泡用積層体を構成する紙基材については特に限定はないが、低密度ポリエチレン(a)の発泡倍率を向上させることができるため、紙基材の坪量は $150 \sim 400 \text{ g/m}^2$ が好ましく、更に好ましくは、 $250 \sim 350 \text{ g/m}^2$ である。

【0039】

このような紙基材に含まれる水分については特に制限はないが、低密度ポリエチレン(a)の発泡倍率が向上することから、 $15 \sim 30 \text{ g/m}^2$ であることが好ましく、より好ましくは $20 \sim 30 \text{ g/m}^2$ 、最も好ましくは $20 \sim 26 \text{ g/m}^2$ である。

【0040】

本発明の発泡用積層体を得る手法として、低密度ポリエチレン(a)を押出ラミネート加工する方法が例示される。

10

【0041】

押出ラミネート成形法により積層体を得る手法として、シングルラミネート加工法、タンデムラミネート加工法、サンドウィッチラミネート加工法、共押出ラミネート加工法などの各種押出ラミネート加工法を例示することができる。押出ラミネート法における樹脂の温度は、 $240 \sim 350^\circ\text{C}$ の範囲が好ましく、冷却ロールの表面温度は $10 \sim 50^\circ\text{C}$ の範囲が好ましい。

【0042】

特に、低密度ポリエチレン(a)を押出ラミネート加工する際のTダイ直下の樹脂温度は、発泡外観に優れることから、 $240 \sim 310^\circ\text{C}$ の範囲が好ましく、より好ましくは $250 \sim 300^\circ\text{C}$ 、最も好ましくは $260 \sim 290^\circ\text{C}$ の範囲である。

20

【0043】

また、押出ラミネート成形法において、低密度ポリエチレン(a)からなる(A)層を形成する際の加工速度は、発泡外観・生産性に優れることから、 $50 \sim 200 \text{ m/分}$ の範囲が好ましく、より好ましくは $70 \sim 150 \text{ m/分}$ 、最も好ましくは $80 \sim 130 \text{ m/分}$ である。

【0044】

このような押出ラミネート加工において、ポリエチレン系樹脂を溶融状態で押し出し層とした直後に、該層の基材接着面を含酸素気体又は含オゾン気体に曝し、基材と貼り合わせる手法を用いると、基材層との接着性に優れることから好ましい。含オゾン気体により熱可塑製樹脂と基材との接着性を向上させる場合は、オゾンガスの処理量としては、ダイより押出された熱可塑製樹脂よりなるフィルム 1 m^2 当たり 0.5 mg 以上のオゾンを吹き付けることが好ましい。

30

【0045】

本発明の積層体を得る手法における押出ラミネート加工法は、熱可塑製樹脂層と基材層との接着性をさらに向上させるため、ポリエチレン系樹脂が発泡しない程度の温度、例えば $3 \sim 60^\circ\text{C}$ の温度で10時間以上熱処理することができる。また必要に応じて、紙基材の接着面に対してコロナ処理、フレイム処理、プラズマ処理などの公知の表面処理を施してもよい。また、必要であれば紙基材にアンカーコート剤を塗布しても良い。

【0046】

本発明の発泡用積層体を得る手法として、発泡積層体の断熱性及び経済性に優れるため、低密度ポリエチレン(a)を紙基材層に積層する前に、紙基材に水を塗布してもよい。

40

【0047】

水分を塗布する手法は、本発明の目的が達成される限りにおいて特に限定はなく、ロールコート装置、リップコート装置、スプレー装置、ダイコート装置、グラビア装置、ダンピング装置などを用いた手法が例示することができる。水の塗布量が均一になるため、ダンピング装置を用いた手法が好ましい。

【0048】

このようなダンピング装置は、例えば、鈴木産業(株)より商品名「ハイローターS」が、ニッカ(株)より商品名「WEKOローターダンピング」が、東機エレクトロニ

50

クス（株）より商品名「TSD-3000」が販売されている。

【0049】

本発明における水の塗布量は、本発明の目的が達成される限りにおいて特に限定はないが、低密度ポリエチレン（a）の発泡倍率が高くでき、かつ、紙基材と低密度ポリエチレン（a）との接着強度が低下しないことから、 $1.5 \sim 30 \text{ g/m}^2$ が好ましく、 $3 \sim 15 \text{ g/m}^2$ がより好ましい。

【0050】

本発明の発泡用積層体を加熱することにより、（A）層が発泡した発泡積層体を得ることができる。

【0051】

加熱発泡により本発明の発泡積層体を得る手法における加熱方法としては、熱風、電熱、電子線その他、積層体を容器状に成形し、高温の物体を内填して充填物の熱を利用するなど、任意の手段を使用できる。加熱は、オープン内で回分式に行う手法、コンベアなどにより連続的に行う手法などにより行うことができる。

【0052】

加熱する熱源としては、本目的が達成される限りにおいて特に限定はなく、積層体及び成形した容器では熱風、電熱、電子線などが例示でき、積層体を成形した容器では高温の物体を内填して充填物の熱を利用するなどが例示できる。また、加熱方法は、オープン内で回分式に行う手法、コンベアなどにより連続的に行う手法などにより行うことができる。

【0053】

加熱温度、加熱時間などの条件は、本発明の目的が達成される限りにおいて特に限定はなく、一般的に、熱風を熱源とする場合は、加熱温度は低密度ポリエチレン（a）の融点以上 150°C 以下、風量は $0.5 \sim 2.0 \text{ m}^3/\text{時}$ 、加熱時間は10秒～6分間である。

【0054】

本発明の発泡用積層体は、少なくとも（A）層／紙基材を含むことを特徴とするものであり、（A）層と紙基材の2成分のみからなるものだけでなく他の成分、例えば（B）層や（C）層を含んでいてもよい。具体的には、（A）層／紙基材／（B）層、（A）層／紙基材／（B）層／（A）層、（B）層／紙基材／（A）層／（B）層、（A）層／紙基材／（B）層／（B）層、（A）層／（A）層／紙基材／（B）層、（A）層／紙基材／（B）層／（C）層、（B）層／紙基材／（A）層／（C）層、（C）層／（B）層／紙基材／（A）層／（B）層／（C）層、（A）層／紙基材／（B）層／（C）層／（B）層／（A）層、（B）層／紙基材／（A）層／（C）層／（A）層／（B）層などが例示される。なお、層の間の記号／は、隣接する層であることを表している。

【0055】

（B）層および（C）層としては、合成高分子重合体から形成される層や織布、不織布、金属箔、紙類、セロファン等が挙げられる。例えば、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などのポリエステル系樹脂、ナイロン6、ナイロン66などのポリアミド系樹脂、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、エチレンーエチルアクリレート共重合体、エチレンーメタクリル酸共重合体、エチレンー酢酸ビニル共重合体、エチレンービニルアルコール共重合体、アイオノマー等のポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂、ポリブテン、アクリル系樹脂、ポリビニルアルコール、ポリメチルペンテン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリウレタン、セルロース系樹脂など合成高分子重合体から形成される層等が挙げられる。更に、これらの高分子重合体フィルム及びシートはさらにアルミ蒸着、アルミナ蒸着、二酸化珪素蒸着、アクリル処理されたものでもよい。また、これらの高分子重合体フィルム及びシートはさらにウレタン系インキ等を用い印刷されたものでもよい。金属箔としては、アルミ箔、銅箔などが例示でき、また、紙類としてはクラフト紙、上質紙、伸張紙、グラシン紙、カップ原紙や印画紙原紙等の板紙などが挙げられる。

【0056】

これらの中で、断熱性に優れることから、(B)層はポリエチレン系樹脂(b)、ポリプロピレン系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂およびこれらの高分子重合体フィルムにアルミ蒸着、アルミナ蒸着、二酸化ケイ素蒸着を施したフィルム、金属箔が好ましく、より好ましくはポリエチレン系樹脂(b)である。

【0057】

このようなポリエチレン系樹脂(b)の密度は、断熱性、発泡の安定性に優れることから、 $930 \sim 970 \text{ kg/m}^3$ の範囲が好ましく、より好ましくは $935 \sim 970 \text{ kg/m}^3$ の範囲であり、最も好ましくは $945 \sim 965 \text{ kg/m}^3$ の範囲である。

【0058】

ポリエチレン系樹脂(b)としては、エチレン単独重合体、エチレン・ α -オレフィン共重合体又はこれらの組成物であり、その分子鎖の形態は直鎖状でもよく、分岐を有していてもよい。このようなポリエチレン系樹脂(b)は、特に限定されるものではなく、前記密度範囲を外れなければよい。

【0059】

エチレン単独重合体としては、中・低圧法エチレン単独重合体、高圧法低密度ポリエチレンが例示することができる。中・低圧法エチレン単独重合体は、従来公知の中・低圧イオン重合法により得ることができる。また、高圧法低密度ポリエチレンは、従来公知の高圧ラジカル重合法により得ることができる。

【0060】

エチレン・ α -オレフィン共重合体に用いる α -オレフィンとしては、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、1-ウンデセン、1-ドデセンなどを挙げることができ、これらの1種または2種以上が用いられる。

【0061】

エチレン・ α -オレフィン共重合体を得るための方法は特に限定するものではなく、チーグラ-ナッタ触媒やフィリップス触媒、メタロセン触媒を用いた高・中・低圧イオン重合法などを例示することができる。このような共重合体は、市販品の中から便宜選択することができる。

【0062】

これらの中で、ラミネート成形性に優れることから、密度が $930 \sim 980 \text{ kg/m}^3$ である中・高密度ポリエチレン(e)10~90重量部とMFRが1~20g/10分、235℃で測定したスウェル比(以下単にSRと略す)が1.50~2.20である高圧法低密度ポリエチレン(f)90~10重量部を含むエチレン系樹脂組成物(g)((e)と(f)の合計は100重量部)であることが好ましい。

【0063】

中・高密度ポリエチレンは、従来公知の中・低圧イオン重合法により得られるエチレン単独重合体、チーグラ-ナッタ触媒やフィリップス触媒、メタロセン触媒を用いた高・中・低圧イオン重合法などにより得られるエチレン・ α -オレフィン共重合体が例示される。

【0064】

また、中・高密度ポリエチレン(e)において、エチレン系樹脂組成物(g)のラミネート加工性に優れることから、MFRは6~100g/10分の範囲が好ましく、より好ましくは8~60g/10分の範囲である。

【0065】

さらに、中・高密度ポリエチレン(e)の密度は、エチレン系樹脂組成物(g)のラミネート加工性、生産性に優れるため、 $930 \sim 980 \text{ kg/m}^3$ が好ましく、 $945 \sim 975 \text{ kg/m}^3$ がより好ましい。

【0066】

高圧法低密度ポリエチレン(f)のMFRは、エチレン系樹脂組成物(g)の押出ラミネート加工性に優れるため、0.1~20g/10分が好ましく、0.3~10g/10

10

20

30

40

50

分の範囲がより好ましく、最も好ましくは1～4 g／10分の範囲である。

【0067】

また、高圧法低密度ポリエチレン（f）において、エチレン系樹脂組成物（g）の製膜安定性に優れることから、密度は910～935 kg／m³の範囲が好ましい。

【0068】

さらに、高圧法低密度ポリエチレン（f）のSRは、エチレン系樹脂組成物（g）の製膜安定性に優れることから、1.50～2.20が好ましく、1.75～2.20の範囲がより好ましく、最も好ましくは1.90～2.20の範囲である。

【0069】

このSRは、JIS K6922-1（1997年）で使用されるメルトインデクサーを用い、温度235℃、押出量3 g／分の条件にて装置に充填された樹脂をオリフィスより押し出し、オリフィス直下に設置したイソプロパノールを入れたメスシリンダーでストランド状の押出物を採取し、ストランドの径（D）をメルトインデクサーのオリフィス径（D₀）で除すことにより求められる。

10

【0070】

エチレン系樹脂組成物（g）のMFRは、ラミネート成形性に優れるため、1～50 g／10分の範囲が好ましく、さらに好ましくは3～20 g／10分の範囲である。

【0071】

また、本発明を構成するポリエチレン系樹脂（b）には、ポリプロピレンなどの他のポリオレフィンを配合してもよく、これらのポリオレフィンの配合比は1～30重量％がラミネート成形性と積層体外観の点から好ましい。

20

【0072】

このようなポリエチレン系樹脂（b）にポリオレフィンを混合する時は、ポリエチレン系樹脂（b）のペレットとポリオレフィンのペレットを固体状態で混合したペレット混合物であってもよいが、単軸押出機、二軸押出機、ニーダー、バンパリー等で溶融混練した混合物の方が、品質の安定した製品が得られるので好ましい。溶融混練装置を用いる場合、溶融温度はポリエチレン系樹脂の融点～300℃程度が好ましい。

【0073】

さらに、ポリエチレン系樹脂（b）には、必要に応じて、酸化防止剤、光安定剤、帯電防止剤、滑剤、ブロッキング防止剤等、ポリオレフィン樹脂に一般に用いられている添加剤を本発明の目的を損なわない範囲で添加してもかまわない。

30

【0074】

このような（B）層を形成する手法としては特に限定はなく、押出ラミネート加工法、ドライラミネート加工法、サーマルラミネート加工法、ウェットラミネート加工法などの各種ラミネート加工法を例示することができる。

【0075】

このような（B）層の厚みは、本発明の目的が達成される限りにおいて特に制限はないが、発泡性に優れ、破損などの問題が小さいことから、20～100 μmの厚みであることが好ましく、経済性の観点から、20～50 μmの範囲が最も好適である。

【0076】

本発明の発泡積層体は、少なくとも胴部材に使用した断熱紙容器として用いられる。

40

【発明の効果】

【0077】

本発明の発泡用積層体は、生産性が高く、かつ、発泡させると良好な断熱性と発泡外観を示す発泡積層体となる。

【図面の簡単な説明】

【0078】

【図1】発泡外観良好である発泡セル形状を示す図である。

【図2】発泡外観不良である発泡セル形状を示す図である。

【実施例】

50

【0079】

以下、実施例および比較例により本発明を説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

(1) 密度

密度は、JIS K 6922-1 (1997年) に準拠して測定した。

(2) メルトマスフローレート (MFR)

MFRは、JIS K 6922-1 (1997年) に準拠して測定した。

(3) GPC法による積分分子量分布曲線、数平均分子量 (Mn) および重量平均分子量 (Mw) の測定

本発明の詳細な説明で記載した方法により、低密度ポリエチレンの積分分子量分布曲線、Mn、Mwを計測し、Mw/Mnの値を算出した。また、この方法により得られた積分分子量分布曲線から、低密度ポリエチレンに含まれる10万以上の成分の割合および分子量100万以上の成分の割合を算出した。

(4) 溶融張力 (MS)

23℃に設定した恒温室内において、温度を130℃に設定し、長さが8mm、直径が2.095mm、流入角が90°のダイス及び保温チャンバーを装着したバレル直径9.55mmの毛管粘度計 (東洋精機製作所、商品名: キャピログラフ) に、ポリエチレン系樹脂18gを充填し、ピストン降下速度を10mm/分、引取速度10m/分に設定し、引き取りに必要な荷重 (mN) を溶融張力 (MS) として測定した。

(5) 加熱発泡

実施例により得られた積層体を10cm×20cmに切り出し円筒状に成形したサンプルを、所定の温度に加熱したギア老化試験機 (安田精機製作所製 No. 102-SHF-77) 中で熱風をあてながら所定の時間静置した後、取り出して空气中で室温まで冷却した。

(6) 紙基材の水分量

ポリエチレン系樹脂の積層前の紙基材について、カールフィッシャー法水分測定装置 (三菱化学 (株) 製、商品名CA-05) を使用し測定した。測定温度は165℃である。

(7) 発泡層厚み

実施例により得られた加工速度80m/分で成形した発泡体、及びブランクとして発泡させる前のラミネート積層体をサンプル取りし、光学顕微鏡により断面写真を撮影した。断面写真から発泡層の厚みを測定し、5箇所で測定した。

(8) 発泡表面の状態

得られた加工速度80m/分で成形した発泡体の表面の平滑性を目視で観測した。表面の平滑性が良好である場合を◎、やや良好である場合を○、良好であるもののやや劣る場合を△、不良の場合を×とした。

(9) 最高加工速度

得られた発泡体から高密度ポリエチレン (B) を剥離した後、メチレンブルー (キシダ化学 (株) 製、1級グレード) を0.1重量%となるようにメタノール (キシダ化学 (株) 製、1級グレード) で希釈したメチレンブルー溶液で紙基材を染色した。実体顕微鏡 ((株) ニコン製SMZ-2T) に装着したデジタルカメラ ((株) ニコン製COOLPIX 995) を用いて、倍率25倍でこの染色した試料の発泡層表面を観察した。図1に示すような微細で均一な発泡セルが観察できた場合を発泡外観良好、図2に示すような大きく不均一な発泡セルが観察できた場合を発泡外観不良とし、良好な発泡外観を維持できた加工速度を最高加工速度 (m/分) とした。最高加工速度が80m/分以上で良好と評価した。

【0080】

実施例 1

(A) 層の樹脂として、MFRが12g/10分、密度が922kg/m³、Mw/Mnが7.43、分子量10万以上の割合が30.6%、分子量100万以上の割合が1.17%、MSが118mNである高圧法低密度ポリエチレン (東ソー (株) 製、A1) を

、(B)層の樹脂として、MFRが7 g/10分、密度が940 kg/m³である高密度ポリエチレン(東ソー(株)製 商品名ペトロセン LW04-1)(B1)を使用した。

【0081】

まず、(A1)を直径90 mmφのスクリュウを有する単軸押出ラミネーター(ムサシノキカイ(株)製)へ供給し、Tダイ直下の樹脂温度が305℃となるようにTダイより押し出し、水分量が25.6/m²であり、坪量320 g/m²である紙基材上に所定の引き取り速度(60~110 m/分、5 m/分毎)、エアギャップ長さが130 mmで70 μmの厚さになるよう押出ラミネート成形を行った。さらに、(B1)を直径90 mmφのスクリュウを有する単軸押出機(ムサシノキカイ(株)製)へ供給し、320℃の温度、80 m/分の引き取り速度、130 mmのエアギャップ長さで、(B1)の厚みが40 μmとなるように押出し、高圧法低密度ポリエチレン(A1)、紙基材、高密度ポリエチレン(B1)の順に積層されてなる積層体を得た。得られた積層体を120℃、5分間加熱して発泡させ、発泡積層体を得た。得られた発泡積層体について、発泡層の厚み、発泡表面の状態及び最高加工速度を評価した。評価の結果を表1に示す。

10

【0082】

実施例2

(A)層の樹脂として、MFRが14 g/10分、密度が918 kg/m³、Mw/Mnが7.94、分子量10万以上の割合が32.3%、分子量100万以上の割合が1.16%、MSが93 mNである高圧法低密度ポリエチレン(東ソー(株)製、A2)を使用した以外は、実施例1と同様の手法により発泡積層体を得た。得られた発泡積層体について、発泡層厚み、発泡外観及び最高加工速度を評価した。評価の結果を表1に示す。

20

【0083】

実施例3

(A)層の樹脂として、MFRが14 g/10分、密度が918 kg/m³、Mw/Mnが6.76、分子量10万以上の割合が29.9%、分子量100万以上の割合が0.81%、MSが82 mNである高圧法低密度ポリエチレン(東ソー(株)製、A3)を使用した以外は、実施例1と同様の手法により発泡積層体を得た。得られた発泡積層体について、発泡層厚み、発泡外観及び最高加工速度を評価した。評価の結果を表1に示す。

【0084】

実施例4

(A)層の樹脂として、MFRが24 g/10分、密度が918 kg/m³、Mw/Mnが8.13、分子量10万以上の割合が33.2%、分子量100万以上の割合が0.80%、MSが63 mNである高圧法低密度ポリエチレン(東ソー(株)製、A4)を使用した以外は、実施例1と同様の手法により発泡積層体を得た。得られた発泡積層体について、発泡層厚み、発泡外観及び最高加工速度を評価した。評価の結果を表1に示す。

30

【0085】

実施例5

(A)層の樹脂として、高圧法低密度ポリエチレン(東ソー(株)製、A2)を90重量部、MFRが12 g/10分、密度が905 kg/m³であるエチレン・1-ヘキセン共重合体(東ソー(株)製 商品名ニポロン-Z HM510R)を10重量部になるよう配合し、単軸押出機(プラコー(株)製 口径50 mm)にて溶融混練したポリエチレン系樹脂組成物(A5、MFR 14 g/10分、密度 916 kg/m³、Mw/Mnが7.98、分子量10万以上の割合が30.3%、分子量100万以上の割合が1.04%、MSが85 mN)を使用した以外は、実施例1と同様の手法により発泡積層体を得た。得られた発泡積層体について、発泡層厚み、発泡外観及び最高加工速度を評価した。評価の結果を表1に示す。

40

【0086】

実施例6

(A)層の樹脂として、MFRが24 g/10分、密度が918 kg/m³、Mw/M

50

nが8.13、分子量10万以上の割合が33.2%、分子量100万以上の割合が0.80%、MSが63mNである高圧法低密度ポリエチレン（東ソー（株）製、A6）を使用した以外は、実施例1と同様の手法により発泡積層体を得た。得られた発泡積層体について、発泡層厚み、発泡外観及び最高加工速度を評価した。評価の結果を表1に示す。

【0087】

【表1】

	項目	単位	実施例					
			1	2	3	4	5	6
(A)層	材料名		A1	A2	A3	A4	A5	A6
	MFR	g/10分	12	14	14	24	14	12
	密度	kg/m ³	922	918	918	918	916	918
	Mw/Mn	—	7.43	7.94	6.76	8.13	7.98	6.82
	分子量10万以上の割合	%	30.6	32.3	29.9	33.2	30.3	28.6
	分子量100万以上の割合	%	1.17	1.16	0.81	0.80	1.04	0.69
	MS	mN	118	93	82	63	85	88
(B)層	厚み	μm	70	70	70	70	70	70
	材料名		B1	B1	B1	B1	B1	B1
	MFR	g/10分	7	7	7	7	7	7
	密度	kg/m ³	940	940	940	940	940	940
紙基材	厚み	μm	40	40	40	40	40	40
	坪量	g/m ²	320	320	320	320	320	320
加熱発泡	水分量	g/m ²	25.6	25.6	25.6	25.6	25.6	25.6
	加熱温度	℃	120	120	120	120	120	120
性能	加熱時間	分	5	5	5	5	5	5
	発泡層厚み	μm	820	920	950	1040	940	910
	発泡外観	—	△	○	◎	○	◎	◎
	最高加工速度	m/分	80	85	90	90	85	100

【0088】

比較例1

(A)層の樹脂として、MFRが14g/10分、密度が917kg/m³、Mw/Mnが8.40、分子量10万以上の割合が37.6%、分子量100万以上の割合が1.92%、MSが94mNである高圧法低密度ポリエチレン（東ソー（株）製、A7）を使用した以外は、実施例1と同様の手法により発泡積層体を得た。得られた発泡積層体について、発泡層厚み、発泡外観及び最高加工速度を評価した。評価の結果を表2に示す。発泡外観、最高加工速度に劣っていた。

【0089】

比較例2

(A)層の樹脂として、MFRが23g/10分、密度が924kg/m³、Mw/Mnが6.37、分子量10万以上の割合が26.1%、分子量100万以上の割合が0.30%、MSが40mNである高圧法低密度ポリエチレン（東ソー（株）製、A8）を使用した以外は、実施例1と同様の手法により発泡積層体を得た。得られた発泡積層体について、発泡層厚み、発泡外観及び最高加工速度を評価した。評価の結果を表2に示す。（A）層の成膜時にラミ厚みが安定せず、発泡積層体の評価ができなかった。

【0090】

比較例3

(A)層の樹脂として、MFRが8g/10分、密度が920kg/m³、Mw/Mnが6.76、分子量10万以上の割合が28.9%、分子量100万以上の割合が2.00%、MSが160mNである高圧法低密度ポリエチレン（東ソー（株）製、A9）を使用した以外は、実施例1と同様の手法により発泡積層体を得た。得られた発泡積層体について、発泡層厚み、発泡外観及び最高加工速度を評価した。評価の結果を表2に示す。発泡外観、最高加工速度に劣っていた。

【0091】

比較例 4

(A) 層の樹脂として、MFRが $8 \text{ g}/10 \text{ 分}$ 、密度が $922 \text{ kg}/\text{m}^3$ 、 M_w/M_n が 6.58、分子量 10 万以上の割合が 30.0%、分子量 100 万以上の割合が 0.75%、MS が 135 mN である高圧法低密度ポリエチレン（東ソー（株）製、A10）を使用した以外は、実施例 1 と同様の手法により発泡積層体を得た。得られた発泡積層体について、発泡層厚み、発泡外観及び最高加工速度を評価した。評価の結果を表 2 に示す。発泡外観、最高加工速度に劣っていた。

【0092】

比較例 5

(A) 層の樹脂として、高圧法低密度ポリエチレン（東ソー（株）製、A4）を 50 重量部、MFR が $14 \text{ g}/10 \text{ 分}$ 、密度が $917 \text{ kg}/\text{m}^3$ 、MS が 117 mN である高圧法低密度ポリエチレン（東ソー（株）製）を 50 重量部になるよう配合し、単軸押出機（プラコー（株）製 口径 50 mm）にて溶融混練したポリエチレン系樹脂組成物（A11、MFR $18 \text{ g}/10 \text{ 分}$ 、密度 $918 \text{ kg}/\text{m}^3$ 、 M_w/M_n が 8.55、分子量 10 万以上の割合が 34.5%、分子量 100 万以上の割合が 1.27%、MS が 95 mN）を使用した以外は、実施例 1 と同様の手法により発泡積層体を得た。得られた発泡積層体について、発泡層厚み、発泡外観及び最高加工速度を評価した。評価の結果を表 2 に示す。発泡外観、最高加工速度に劣っていた。

【0093】

【表 2】

	項目	単位	比較例				
			1	2	3	4	5
(A) 層	材料名		A7	A8	A9	A10	A11
	MFR	$\text{g}/10 \text{ 分}$	14	23	8	8	18
	密度	kg/m^3	917	924	920	922	918
	M_w/M_n	—	8.40	6.37	6.76	6.58	8.55
	分子量 10 万以上の割合	%	37.6	26.1	28.9	30.0	34.5
	分子量 100 万以上の割合	%	1.92	0.30	2.00	0.75	1.27
	MS	mN	94	10	160	135	95
	厚み	μm	70	70	70	70	70
(B) 層	材料名		B1	B1	B1	B1	B1
	MFR	$\text{g}/10 \text{ 分}$	7	7	7	7	7
	密度	kg/m^3	940	940	940	940	940
	厚み	μm	40	40	40	40	40
紙基材	坪量	g/m^2	320	320	320	320	320
	水分量	g/m^2	25.6	25.6	25.6	25.6	25.6
加熱発泡	加熱温度	$^{\circ}\text{C}$	120	120	120	120	120
	加熱時間	分	5	5	5	5	5
性能	発泡層厚み	μm	940	※	830	720	970
	発泡外観	—	×	※	×	×	×
	最高加工速度	$\text{m}/\text{分}$	65	※	60	65	70

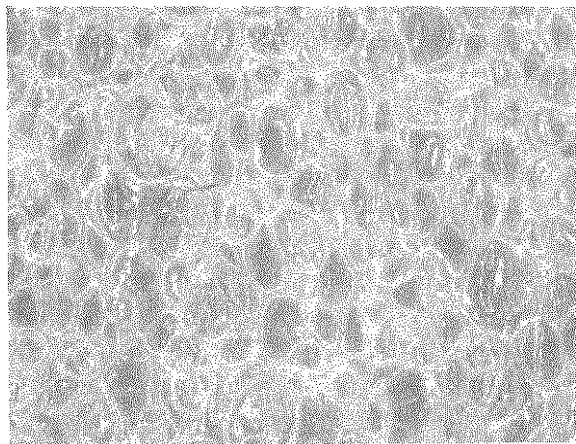
※ 成膜できず、評価不可

【産業上の利用可能性】

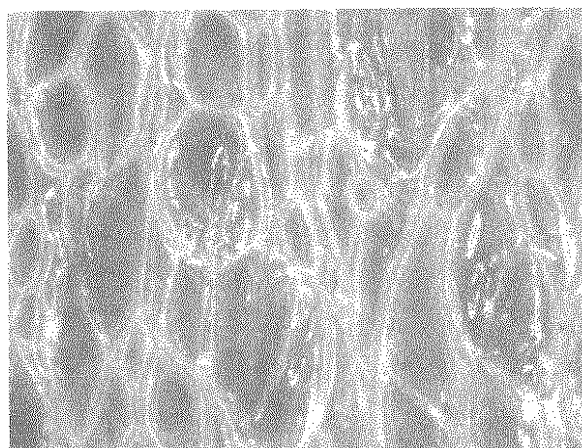
【0094】

本発明の発泡用積層体は、コーヒー、スープなどの高温飲料用の紙容器、インスタントラーメンなどの即席食品用の容器等、断熱性を求められる容器に好適に使用される。

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

Fターム(参考) 3E067 AA03 AA04 AA11 AB01 AB26 AC01 BA07A BA10A BB01A BB15A
BB17A BB25A BC02A CA07 CA17 CA18 EE48 FA01 FC01 GA06
3E086 AD06 BA13 BA14 BA15 BA16 BB37 BB41 BB71 CA01 CA11
DA01 DA06
4F100 AK05C AK06B BA02 BA07 BA10B DA01 DG10A DJ04B EH23A EH23C
GB16 JA06B JA07B JA13B JJ02B