

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5893598号
(P5893598)

(45) 発行日 平成28年3月23日(2016.3.23)

(24) 登録日 平成28年3月4日(2016.3.4)

(51) Int.Cl.

F 1

B 3 2 B 27/18 (2006.01)

B 3 2 B 27/18

D

B 3 2 B 27/32 (2006.01)

B 3 2 B 27/32

E

B 2 9 C 51/08 (2006.01)

B 2 9 C 51/08

請求項の数 2 (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願2013-216168 (P2013-216168)
 (22) 出願日 平成25年10月17日(2013.10.17)
 (65) 公開番号 特開2015-77728 (P2015-77728A)
 (43) 公開日 平成27年4月23日(2015.4.23)
 審査請求日 平成27年11月27日(2015.11.27)

早期審査対象出願

(73) 特許権者 000226976
 日清食品ホールディングス株式会社
 大阪府大阪市淀川区西中島4丁目1番1号
 (72) 発明者 上野 友央
 大阪府大阪市淀川区西中島4丁目1番1号
 日清食品ホールディングス株式会社内
 (72) 発明者 田中 充
 大阪府大阪市淀川区西中島4丁目1番1号
 日清食品ホールディングス株式会社内

審査官 中山 基志

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱可塑性樹脂シート及び成形体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

熱可塑性樹脂シートを熱成形した深絞り成形体であって、前記熱可塑性樹脂シートは、スキン層及びメイン層を含む2層以上の多層からなり、前記スキン層は、熱可塑性樹脂とスルホン酸塩を実質的成分とする帯電防止剤とを含み、
前記メイン層は、熱可塑性樹脂と平均粒子径が20 μm以下の無機物添加剤とを含み、前記スキン層の厚みは15 ~ 35 μmであり、前記熱可塑性樹脂シートが熱成形によって深絞りされると、前記メイン層に含まれる前記無機物添加剤によって前記スキン層表面に突起形状が形成され、前記スキン層の撥水性が増加する深絞り成形体。

【請求項 2】

熱成形による深絞り後の前記スキン層の水滴接触角が90°以上である請求項1記載の深絞り成形体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、樹脂シートおよび成形体に関する。詳しくは、ポリオレフィン等の熱可塑性樹脂による複合積層体であって、層間接着性、ヒートシール強度、耐圧強度、剛性、耐油性、撥水性等に優れた熱可塑性樹脂シートおよび成形体に関する。

【背景技術】

【0002】

食品容器などでは、帯電した埃や粉末スプ・具材の付着による内容物の不均一性やコンタミネーションが問題となっているため、これらの製品は、帯電防止処理が施された容器が必要とされる。これらの容器は、導電性樹脂組成物から成形するか、或いは絶縁性樹脂から成形した容器の表面に導電性塗料を塗布して、容器が静電気を帯電しない程度の導電性を有するようにして使用されている。

【0003】

上記導電性樹脂組成物または導電性塗料の導電剤としては、導電性カーボンブラックが最も広く使用されている。しかしながら、カーボンブラックは微粒子であることから、基材の表面から離脱し易く、離脱したカーボンブラックの微粒子が容器の内容物を汚損するという問題があり、また、全て黒色であることから容器の意匠性が劣るという問題がある。導電性カーボンブラックに代わる導電材料として、各種の導電性高分子材料が提案されているものの、これらの導電性高分子材料は高価であり、かつ多量に使用することが要求される。

10

【0004】

導電性高分子材料に代わる導電材料として、例えば、過塩素酸リチウムなどの解離性無機塩も提案されているが、これらの解離性無機塩は、容器を構成する熱可塑性樹脂または導電性塗料の皮膜形成材料との親和性が低く、樹脂または皮膜中に均一に分散させることが困難である。また、十分な導電性が得られる量で使用すると、解離性無機塩が容器本体または導電性塗膜から脱離し、該分離した無機塩が上記カーボンブラック同様に実用性に劣る。

20

【0005】

従来、これら欠点を解決する手段としてアニオン、カチオン、ノニオン等種々の界面活性剤を添加する方法があり実用に供されている。しかしながらこの界面活性剤を添加する方法は、製品成形後の短期間における帯電防止性には優れるが、製品表面にブリードアウトした界面活性剤が摩擦、水洗等によって失われてしまうために長期に渡って性能を持続することが困難である。更に合成樹脂製品は成形時の温度が高温であるため界面活性剤が一部熱分解を引き起こし、成型時の発煙や、製品の着色等の原因となる。また合成樹脂の多層フィルム及び樹脂シートにおいては、帯電防止性能を発揮させるために、表面層だけでなくコア層にも帯電防止剤を添加する必要があるため、添加量が多くなり経済的に不利な面がある。

30

【0006】

従来、オレフィン重合体フィルム用帯電防止剤としては、多価アルコールの脂肪酸エステル、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル、ヒドロキシアルキル置換脂肪族アミン、ヒドロキシアルキル置換脂肪酸アミド等、分子内にヒドロキシ基を有する各種の化合物やその混合物が知られている（例えば、特許文献1、2参照）。窒素含有する化合物に関しては、加熱時にアクリルアミドの発生が懸念され、窒素を含有しないものに関しては、帯電防止性能が不足するということが挙げられる。また前記のような分子内にヒドロキシ基を有する化合物と有機スルホン酸塩との混合物が知られている（例えば、特許文献3、4参照）。しかし、これら従来のオレフィン重合体フィルム用帯電防止剤には、オレフィン重合体フィルムに付与する帯電防止性が不充分且つ不均一であり、また防滑性が不充分であって、とりわけオレフィン重合体フィルムに付与した帯電防止性及び防滑性が経時的により低くなるという問題がある。

40

【0007】

通常、絶縁レベルのプラスチックを帯電防止レベルにするために、低分子量の帯電防止剤の塗布や練り込みが行われている。帯電防止剤を塗布した場合は、即効性に優れるが、深絞り成形や、内容物の擦れにより表面の被膜が除去されることがある。帯電防止剤を練り込んだ場合は、表面の被膜が除去されても、帯電防止剤のブリードアウトによって帯電防止性が回復することがある。また、帯電防止剤を含有する合成樹脂によりカップ形状に

50

形成されたカップ容器周壁にコロナ放電処理をおこなうことによって、帯電防止剤をブリードアウトさせ、表面の極性が向上されるようにする手法があるが、蓋とのシール強度や耐久性の問題があり、極性物質が内容物を汚染することがあるため、過剰なブリードアウトは好ましくない。（例えば、特許文献5参照）

【0008】

しかし、帯電防止剤を練り込んでも、熱成形による絞り度の大きな部位（例えば、容器のコーナー部）では、帯電防止効果が有効に発現し難い。特に近年、容器のデザイン性が求められ、成形品の各部位で高い絞りが要求されている。従って、高い絞り比を有する部位でも、十分な帯電防止効果を示す成形品、及びそのための樹脂シートが求められる。

【0009】

また、樹脂シート成形品のカット磨耗粉の発生を嫌う用途では、ポリプロピレン系樹脂で形成された容器が好ましく使用される。しかし、ポリプロピレン系樹脂は、成形条件によって結晶構造が変化しやすく、この変化によって帯電防止性の発現速度が左右される。例えば、金型に接触する面は急冷により帯電防止性の発現が早い、反対面は徐冷されることにより帯電防止性の発現が遅れる。

ポリプロピレン系樹脂自身もホモ・ランダムコポリマー・ゴム成分添加による結晶化の違いにより、自由電子のトラップ数が異なるため、コブロックポリマーが使用されるが（例えば、特許文献6参照）、成形体の剛性不足が懸念されるという問題がある。

【0010】

さらに、樹脂シートや成形品に撥水性が求められることがある。例えば、水を用いた調理が行われる場合、従来の容器に使用されているイオン剥離型の帯電防止剤は親水性であるため、水が容器に付着し、明確な給水量を得ることは困難であった。そこで、樹脂シート表面に無機微粒子を含有させることで、撥水性を持たせることが行われている（例えば、特許文献7参照）。しかしながら、当該方法では、無機微粒子が剥がれ落ちたり、分解して水に溶出する等の恐れがあるため、不純物の混入が許されない素材、例えば食品容器等においては採用することができなかった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0011】

【特許文献1】特開2001-11204号公報

【特許文献2】特開2003-82176号公報

【特許文献3】特開2001-164041号公報

【特許文献4】特開2005-132853号公報

【特許文献5】特開2001-130529号公報

【特許文献6】特開2006-83251号公報

【特許文献7】特再公表2007-029293号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

従って、本発明の目的は、成形品において、金型非接触面や高い絞り比を有する深絞り部でも、金型接触面と同様に高い帯電防止性を付与でき、撥水性を有する熱可塑性樹脂シート及びその樹脂シートで成形された成形品を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0013】

本発明者らは、鋭意検討した結果、熱可塑性樹脂と特定の帯電防止剤と無機物添加剤を組み合わせることにより、成形品において、金型非接触面及び容器などの成形品の絞り部でも金型接触面と同様に優れた帯電防止性を付与でき、また、通常親水性を有する帯電防止剤添加面に撥水性を付与できる熱可塑性樹脂組成物を見出し、本発明を完成するに至った。

【0014】

すなわち、本発明は、スキン層及びメイン層を含む２層以上の多層からなり、前記スキン層は、熱可塑性樹脂と帯電防止剤とを含み、前記メイン層は、熱可塑性樹脂と無機物添加剤とを含み、前記スキン層の厚みが所定長以下であり、延伸されると前記スキン層における撥水性が増加する熱可塑性樹脂シート及びこの熱可塑性樹脂シートを熱成形した成形体である。

【００１５】

さらに、前記スキン層の厚みが１０μm以上５０μm以下であり、延伸されると前記スキン層における水滴接触角が９０°以上となることが望ましい。

【００１６】

さらに、前記スキン層の表面抵抗率が 9×10^{13} 以下であることが望ましい。

10

【００１７】

さらに、前記スキン層及び前記メイン層に含まれる前記熱可塑性樹脂は、ポリオレフィン系重合体であることが望ましい。

【００１８】

さらに、前記帯電防止剤は、スルホン酸塩を実質的成分とすることが望ましい。

【００１９】

さらに、前記無機物添加剤の平均粒子径は２０μm以下であることが望ましい。

【発明の効果】

【００２０】

本発明の帯電防止性樹脂組成物を用いると、二次成形において金型非接触面や高い絞り比を有する深絞り部でも、金型接触面と同様に優れた帯電防止性を有する成形品が得られる。また、延伸や配向しても高い帯電防止性を維持でき、成形品全体に亘り均一に帯電防止できる。さらに、スキン層への突起生成があるため、従来の帯電防止材では両立することができなかった撥水性と帯電防止性を発揮することができた。また、本発明の樹脂シートは、高度な帯電防止性と撥水性を有するので、半導体や電子部品の搬送容器、化学薬品容器、食品用容器、内外装材として有用である。

20

【発明を実施するための形態】

【００２１】

〔熱可塑性樹脂〕

本発明における熱可塑性樹脂としては、例えばポリオレフィン系重合体を用いられる。このポリオレフィン系重合体のうち、特にポリプロピレン系重合体が、剛性や耐熱性の点で望ましい。

30

【００２２】

本発明において用いられる結晶性ポリプロピレン系重合体は、プロピレンの単独重合体（ポリプロピレン）、過半重量のプロピレンと他のα-オレフィン（例えば、エチレン、１-ブテン、１-ペンテン、１-ヘキセン、４-メチル-１-ペンテン、１-オクテン等）、ビニルエステル（例えば、酢酸ビニル）、芳香族ビニル単量体（例えば、スチレン）、ビニルシラン（例えば、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリメチルシラン）等との二元以上のブロック、ランダムもしくはグラフト共重合体、又はこれらの混合物であってもよい。

40

【００２３】

用途に応じて、ホモポリマー、共重合体を使い分けることが可能であり、成形品の剛性の点からは、プロピレン含量が９０～１００モル％程度のポリマー、例えば、プロピレンホモポリマーが使用でき、帯電防止性の点からは、共重合体が使用できる。

【００２４】

共重合体の形態は、ブロック共重合体、ランダム共重合体のいずれでもよい。なお、ブロック共重合体は、弾性率が低下し、シート化したとき、剛性、腰が低下し易い。そのため、ポリプロピレン系樹脂全体は、非ブロック共重合体であるのが好ましい。

【００２５】

ポリプロピレン系樹脂はアタクチック重合体であってもよく、その立体規則性は、特に

50

限定されず、アイソタクチック、シンジオタクチック、メタロセン触媒により生成するメタロセン構造等が例示できる。これらのうち、簡便性及び経済性の点から、従来より汎用されているアイソタクチック構造を有するポリプロピレン系樹脂が好ましい。

【0026】

また、さらに結晶性ポリプロピレン部とエチレン・プロピレン-ランダム共重合部を含有するプロピレン・エチレン-ランダム共重合体やプロピレン・エチレン-ブロック共重合体が帯電防止性・表面白化防止性と、成形加工性や物性バランスの点から好ましく、プロピレン・エチレン-ブロック共重合体が、とりわけ好ましい。

【0027】

プロピレン・エチレン-ブロック共重合体のなかでは、結晶性ポリプロピレン単重合部分30～100重量% 好ましくは35～95重量%、特に好ましくは40～90重量%と、重量平均分子量(Mw)が200,000～1,200,000、好ましくは220,000～1,000,000、特に好ましくは250,000～800,000であるエチレン・プロピレン-ランダム共重合部分を、0～70重量%、好ましくは5～65重量%、特に好ましくは10～60重量%とを含有し、ここで重量平均分子量が5万～50万であり結晶性プロピレン単重合部分の含有割合が上記範囲より少な過ぎると、剛性が不足し、一方上記範囲より多過ぎると衝撃強度が不足する。上記エチレン・プロピレン-ランダム共重合部分の含有割合が上記範囲より少な過ぎると、衝撃強度が不足し、一方上記範囲より多過ぎると、剛性が不足する。重量平均分子量(Mw)が上記範囲より大きいと、成形加工性が低下し、また、上記範囲より小さいと、衝撃強度が低下する。該プロピレン・エチレン-ブロック共重合体全体のメルトインデックス(MI)が上記範囲より小さいと、成形加工性(流動性、全体外観)が劣り、一方大き過ぎると衝撃強度が不足する。

【0028】

また、ポリプロピレン系樹脂は単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

【0029】

また、フィラーや顔料などの添加の都合上、ポリエチレン系樹脂のマスターバッチを含んでいても良い。

【0030】

このポリエチレン系樹脂は、低密度ポリエチレン(LDPE)又は直鎖状低密度ポリエチレン(LLDPE)が好ましく、特に、直鎖状低密度ポリエチレンが好ましい。

【0031】

直鎖状低密度ポリエチレンを用いると、延伸部(配向部)での帯電防止性、特に成形品における高絞り比の部位での帯電防止性の早期発現や効果を高めることができる。また、金型の非接触部でも、接触部と同様に帯電防止性の早期発現を発揮でき、成形品における表面と裏面との帯電防止性の差異を少なくできる。また、直鎖状低密度ポリエチレンを用いると、少なくともシート表面近傍(例えば、シート表面から5μmまでの深さ)で、直鎖状低密度ポリエチレンが連続相を形成し易い。すなわち、直鎖状低密度ポリエチレンを用いると、シート表面近傍で、直鎖状低密度ポリエチレンとポリプロピレンとが両連続構造(網目構造)を形成している。シートの内部では、ポリプロピレンがマトリックスで直鎖低密度ポリエチレンが分散相である海島構造を形成しているようである。

【0032】

直鎖状低密度ポリエチレンとは、低圧重合法によって得られる分岐鎖の少ないポリエチレンであって、エチレンと α -オレフィンとの共重合体である。 α -オレフィンとしては、具体的に、エチレン以外の α -オレフィン、例えば、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、4-メチル-1-ペンテン等の α -C₃₋₁₂オレフィンが例示できる。これらの α -オレフィンのうち、好ましくは α -C₃₋₁₀オレフィン、さらに好ましくは α -C₃₋₈オレフィン、さらに好ましくは直鎖状 α -C₅₋₈オレフィン(例えば、1-ヘキサエンや1-オクテン等)である。これらの α -オレフィンは、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

【0033】

10

20

30

40

50

ポリプロピレン系樹脂のメルトインデックス(MI)は、0.1~10 g/10分、好ましくは0.2~10 g/10分、さらに好ましくは0.4~3 g/10分程度である。メルトインデックスMIが高すぎると、弾性率、剛性が低下するとともに、熱成形時にドロウダウンしやすくなり、二次成形が困難となる。また、成形品の厚みが不均一になるだけでなく、しわの原因になる。メルトインデックスMIが低すぎると、シール接着性は向上するが押出成形が困難となる。

【0034】

[帯電防止剤]

前記熱可塑性樹脂と帯電防止剤とを組み合わせると、帯電防止性に優れた樹脂組成物が得られる。帯電防止剤としては、例えば、ノニオン性帯電防止剤、アニオン性帯電防止剤、カチオン性帯電防止剤、両性帯電防止剤等の帯電防止剤が挙げられる。

10

【0035】

ノニオン性帯電防止剤としては、多価アルコール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル[例えば、ポリオキシエチレン(オキシエチレン基平均付加モル数1~30)、N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)アルキルアミン(いわゆる、アルキルジエタノールアミン)、ポリオキシエチレンアルキルアミン、N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)脂肪酸アミド、ポリオキシエチレンアルキルアミン脂肪酸エステル、アルキルジエタノールアミド、ポリオキシエチレンアルキルアミド等が挙げられる。

【0036】

20

アニオン性帯電防止剤としては、アルキルスルホン酸塩[例えば、C6-24アルキルスルホン酸塩(特に、C8-18アルキルスルホン酸塩)など]、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキルスルホネートホスホニウム塩、アルキルホスフェート等が挙げられる。塩としては、アンモニウム、アミン、アルカリ金属(例えば、ナトリウム)やアルカリ土類金属等との塩が挙げられる。

【0037】

カチオン性帯電防止剤としては、テトラアルキルアンモニウム塩、トリアルキルベンジルアンモニウム塩等が挙げられる。塩としては、ハロゲン原子(例えば、塩素原子、臭素原子)、過塩素酸等との塩が挙げられる。

30

【0038】

両性帯電防止剤としては、アルキルベタイン、アルキルイミダゾリウムベタイン、ヒドロキシアルキルイミダゾリン硫酸エステル等が挙げられる。

【0039】

これらの帯電防止剤のうち、ポリオレフィン系樹脂との相溶性、価格および熱安定性の観点から、アニオン性帯電防止剤、特に、グリセリン脂肪酸エステルスルホン酸塩を主体としたものが汎用される。窒素などを含まないため、安全性と高い帯電防止効果が必要な場合に好ましい。

【0040】

これらの帯電防止剤は、単独又は二種以上組み合わせて使用できる。

40

【0041】

ここで、本発明に係る合成高分子材料用帯電防止剤(以下、単に本発明の帯電防止剤という)について説明する。本発明の帯電防止剤はスルホン酸塩を実質的成分とするものである。ここで実質的成分とするとは、スルホン酸塩を、通常は90重量%以上100重量%未満の範囲内で、好ましくは95重量%以上100重量%未満の範囲内で、より好ましくは97重量%以上100重量%未満の範囲内で含有することを意味する。

【0042】

また前記スルホン酸塩としては、モノアルキル硫酸塩、アルキルポリオキシエチレン硫酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩などが挙げられる。なかでも炭素数1~40の脂肪族炭化水素基を有するグリセリン脂肪酸エステル化合物を分子骨格にもつものが挙げられ

50

る。なかでも炭素数 3 ~ 40 の脂肪族炭化水素基を有するものが好ましく、炭素数 6 ~ 35 の脂肪族炭化水素基を有するものがより好ましい。

【0043】

本発明の帯電防止剤は、スルホン酸塩を実質的成分とするものであるが、その上で特定の金属イオンを 0.1 ~ 1000 ppm、好ましくは 0.5 ~ 500 ppm の濃度で含有して成るものである。ここで特定の金属イオンとは、アルカリ金属イオン及びアルカリ土類金属イオンから選ばれる一つ又は二つ以上を意味し、二つ以上の場合はそれらの合計を意味する（以下、単に金属イオンという）。かかるアルカリ金属イオンとしては、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、ルビジウムイオン、セシウムイオン、フランシウムイオンが挙げられる、またアルカリ土類金属イオンとしては、ベリリウムイオン、マグネシウムイオン、カルシウムイオン、ストロンチウムイオン、バリウムイオン、ラジウムイオンが挙げられるが、なかでもアルカリ金属イオンが好ましく、ナトリウムイオン及び / 又はカリウムイオンがより好ましい。また、炭素数 1 ~ 18 の脂肪族炭化水素基または芳香族炭化水素基を側鎖にもつスルホネートホスホニウム塩を含有しても良い。

10

【0044】

本発明の帯電防止剤は、前記したように、スルホン酸ナトリウム塩を実質的成分とし、且つ金属イオンを 0.1 ~ 500 ppm、好ましくは 0.5 ~ 300 ppm の濃度で含有して成るものであるが、更に特定条件下での pH を 4.5 ~ 7.5 としたものがより好ましく、5.5 ~ 7.0 としたものが特に好ましい。ここで特定条件下での pH とは、希釈溶液として水 / メタノール = 50 / 50（重量比）の混合溶液を用いて調製した本発明の帯電防止剤の 1 重量 % 溶液について、その pH を溶液温度 25 でガラス電極を用いて測定した値を意味する。

20

【0045】

最後に、本発明に係る熱可塑性樹脂シートを構成するスキン層の組成物について説明する。スキン層についての詳細は後述するが、スキン層の組成物は、合成高分子材料 100 重量部当たり前記した本発明の帯電防止剤を 0.01 ~ 5.0 重量部、好ましくは 0.05 ~ 3.0 重量部、さらに好ましくは 0.2 ~ 1.5 重量部の割合で含有して成るものである。かかるスキン層の組成物の調製には、1) 合成高分子材料の重合工程で本発明の帯電防止剤を加える方法、2) 合成高分子材料の成形加工時に本発明の帯電防止剤を加える方法等を採用できる。

30

【0046】

帯電防止剤の重量平均分子量は、4000 以下、好ましくは 150 ~ 3000、さらに好ましくは 200 ~ 2000 程度である。

【0047】

なお、各成分の種類によって、最適な範囲は変化し、一概には言えないが、帯電防止剤が多すぎると、樹脂組成物の物性低下、表面のベタつき、シール強度の低下が発生し汚れの原因となり、帯電防止剤が少なすぎると、帯電防止効果が充分ではない。

【0048】

[他の添加剤]

本発明の熱可塑性樹脂には、帯電防止効果を調整する目的で、高分子量の帯電防止剤、金属酸化物、カーボンブラック、導電性付与剤、高級アルコール等を加えてもよい。さらに、必要に応じて、目ヤニ防止剤、着色剤、分散剤、離型剤、安定化剤（酸化防止剤、紫外線吸収剤、熱安定化剤等）、難燃剤、滑剤、アンチブロッキング剤、充填剤等を添加してもよい。

40

【0049】

[無機物添加剤]

無機物添加剤としては、樹脂量の使用率低減からのコストダウン、防火性、剛性・耐衝撃性等の機械物性の観点から、タルク、マイカ、カーボンブラック、シリカ、ドロマイト粉、ケイ酸塩、石英粉、珪藻土、アルミナ、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、

50

炭酸カルシウム等が挙げられる。化学式としては、 $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$ を主成分とするものが良い。平均粒子径は、 $20\mu m$ 以下、好ましくは $1.0\sim 18\mu m$ 、さらには $2.5\sim 15\mu m$ 程度がよく、バルク表面に撥水性の凹凸を形成し、撥水性を向上させ得る等の点でより好ましい。

【0050】

さらに、直接押出機への添加は分散性やトルクアップの防止から難しいため、予めマスターバッチ化したものにて対応した。その際には、ポリエチレン系樹脂100重量%に対して、150重量%の添加が生産性とコストの面で望ましい。

【0051】

[白色顔料]

白色顔料としては、亜鉛華、鉛白、リトポン、酸化チタン、沈降性硫酸バリウムおよびバライト粉などがある。しかし、食品用途では、食品添加物に限定される。食品衛生法適合の食品添加物である白色顔料の酸化チタンとしては、99%以上の高純度酸化チタンがある。酸化チタンの白色顔料は、衛生上、衛生管理上、及び食品の印象上から食品用途では最適である。化学式としては、 TiO_2 を主成分とするものが良い。平均粒子径は、 $1\mu m$ 以下、好ましくは $0.01\sim 0.8\mu m$ 以下、さらには $0.05\sim 0.3\mu m$ 程度がよく、バルクの光遮蔽性能を向上させ得る等の点でより好ましい。遮蔽性は添加量がある程度多くなるとあまり高くないため、コストとの兼ね合いで決めるのが良い。

【0052】

さらに、直接押出機への添加は分散性やトルクアップの防止から難しいため、予めマスターバッチ化したものにて対応した。その際には、ポリエチレン系樹脂100重量%に対して、150重量%の添加が生産性とコストの面で望ましい。

【0053】

[熱可塑性樹脂シートの詳細]

本発明の熱可塑性樹脂シートは、複数の層で構成された積層シートである。熱可塑性樹脂シート全体の厚みは、 $0.1\sim 3.0mm$ 、好ましくは $0.2\sim 2.0mm$ 、さらに好ましくは $0.5\sim 1.2mm$ 程度である。

【0054】

本発明の熱可塑性樹脂シートでは、少なくとも一方の最表層が、スキン層で構成される。本発明の熱可塑性樹脂シートは、共押出法、ヒートラミネーションやドライラミネーション等の方法により調製でき、必ずしも接着剤を必要としない。なお、スキン層で表層を構成し、中間層においては帯電防止剤を含まない層にすることにより、高価な帯電防止剤の使用量を低減することができる。

【0055】

本発明の熱可塑性樹脂シートの製造方法は、特に制限されず、前記樹脂組成物のペレットを、通常の押出し成形機に供給し、熔融混練してダイ[フラット状、T字状(Tダイ)、円筒状(サーキュラダイ)等]から押出してシート状に成形できる。この時のシート構成は、2種2層または2種3層が望ましい。最表層となるスキン層は熱可塑性樹脂と帯電防止剤とを含み、その他の層(例えば中間層)となるメイン層には熱可塑性樹脂と無機物添加剤とを含むように配合させる。メなお、メイン層には白色顔料を更に含むように配合させても良い。

【0056】

また、スキン層には二次成形後に突起形状を形成させるため、スキン層の厚さは $10\sim 50\mu m$ 、好ましくは $12\sim 40\mu m$ 、さらに好ましくは $15\sim 35\mu m$ 程度が良い。メイン層の厚さは、 $0.02\sim 5.0mm$ 、好ましくは $0.05\sim 3.0mm$ 、さらに好ましくは $0.1\sim 2.0mm$ 程度が良い。突起形成に関してはメイン層に配合される無機物添加剤が核となり樹脂の冷却収縮が異なるため、突起形状が形成されると考えられる。当該突起形状はエンボス形状のロールによる転写や2種類以上の樹脂の収縮差やスピノーダル分解を利用した海島状析出によっても良い。

【0057】

10

20

30

40

50

樹脂シートは、延伸（一軸延伸や二軸延伸等）してもよいが、通常、押し出し方向にドロ（引き取り）を作用させた未延伸シートである。なお、シート成形において、押し出されたシートは、通常、冷却ロール（チルロール）で冷却され、巻き取ることができる。このようなシート成形において、樹脂シートの一方の面が冷却されても、シート両面での帯電防止性を向上できる。熔融温度は、150～250、好ましくは200～240程度である。得られた樹脂シートはその一面ないし両面に、帯電防止剤、カーボンブラック、金属酸化物等の導電性付与剤、離型剤等をさらに塗布してもよい。

【0058】

[二次加工成形品]

本発明のポリオレフィン系樹脂シートは、自由吹込成形、真空成形、折り曲げ加工、圧空成形、マッチモールド成形、熱板成形等の慣用の熱成形などで二次成形することができる。二次成形品としては、例えば、包装用材料、食品用容器、薬品用容器、トレー、エンボステープ又はキャリアテープ等が挙げられる。

本発明の樹脂組成物及びシートでは、金型に対する非接触面のみならず、延伸や配向が生じる熱成形域での帯電防止性も大きく向上できる。より具体的には、収容凹部を熱成形すると、熱影響のある収容凹部の底壁および内外面の帯電防止剤が少なからずブリードするため、帯電防止性を早期に発現でき、しかも持続できる。

【0059】

シートや二次成形品の表面は、表面処理（例えば、コロナ放電やグロー放電等の放電処理、酸処理、焰処理等）を行ってもよい。また、高い深絞りや延伸されることにより、メイン層の添加物形状がスキン層に転写されるため、撥水性向上に有用である。

【0060】

以上説明したように、本発明に係る熱可塑性樹脂シートには、合成高分子材料にその本来的な色相や透明性を損なうことなく優れた帯電防止性を付与できるという効果がある。またスキン層の形成により表面にのみ帯電防止剤を効率的に添加することができるため、製造コストを安くできるという効果がある。更にスキン層を薄くし、無機添加剤をメイン層に添加することにより熱成形時の表面への突起生成や成形体の強度向上に効果がある。本発明のスキン層の組成物には合成高分子材料の本来的な色相や透明性を保持しつつ優れた帯電防止性を有し、メイン層は突起形成と剛性の向上に多大に寄与するという効果がある。

【0061】

本発明に係る成形体は、帯電防止性、剛性、衝撃特性、撥水性に優れ、例えば即席麺・即席食品容器とした場合、内容物の帯電によるカップ壁面への付着が抑えられる。さらに、撥水性を有するため、水位を明確に把握することができる。

【実施例】

【0062】

以下、実施例により本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれらにより限定されるものではない。なお、実施例における各評価項目の評価方法、及び用いた各成分の内容は以下の通りである。

【0063】

[メルトインデックス(MI、単位：g/10分)]

メルトインデックスMIは、JIS K 7210に規定された方法に従い、測定した。測定温度は230であり、試験荷重は21.18Nとする。

【0064】

[プロピレン-エチレンブロック共重合体におけるプロピレン-エチレンランダム共重合体部分の全ブロック共重合体に対する重量比率X(重量%)]

プロピレン-エチレンブロック共重合体において、プロピレン-エチレンランダム共重合体部分の全ブロック共重合体に対する重量比率X(重量%)は、プロピレン単独重合体部分と全ブロック共重合体の各々の結晶融解熱量を測定することによって、次式から算出した。

$$X = 1 - (Hf)T / (Hf)P$$

(Hf)T: ブロック共重合体全体の融解熱量 (cal/g)

(Hf)P: プロピレンホモポリマー部分の融解熱量 (cal/g)

【0065】

[無機粒子添加剤 粒子径の測定]

事前に、粒子を混合前に粉の状態レーザー回折散乱方式粒度分布計を用いて測定を行う。測定装置としては、例えば、堀場製作所社製LA-920型が測定精度において優れているので好ましい。

【0066】

[シート構成厚み]

シート断面をフェザー刃で削り、株式会社NIKON社製AZ100M 光学顕微鏡にて、粒子の有無層によりスキン・メイン各層の厚みを計測した。

【0067】

[帯電防止性能1 (表面抵抗率 /)]

押出シート成形品を温度20、湿度50%RHで2~7日間養生させ、JISK6911に準拠して測定した表面固有抵抗値を測定した。

【0068】

測定装置は、三菱化学社製「ロレスタGP」MCP-T600および三菱化学社製「ハイレスタUP」電極UR-100プローブを使用し、23 / 50%RHの雰囲気下で試料を設置し、500Vの電圧を印加し、1分間充電後(電圧印加時間1分)の表面固有抵抗率をそれぞれ測定した。尚、表面固有抵抗率の数値は / で示す。

【0069】

成形後、 $1.0 \times 10^{16} /$ 以下は、好ましくは $1.0 \times 10^{14} \sim 1.0 \times 10^8 /$ は、さらに好ましくは $1.0 \times 10^{12} \sim 1.0 \times 10^9 /$ はとし、帯電防止効果及び帯電防止能の回復力に優れる。

【0070】

[帯電防止性能2 (帯電圧減衰半減期)]

押出シート成形品を1日後にスタチックオネストメーター(穴戸静電気株式会社製)にかけて10kV、2分間荷電し、荷電を停止した後の半減期を測定した。帯電圧減衰半減期の数値は秒(SEC)で示す。この値(SEC)が小さいほど帯電量が多い場合の帯電防止性が優れている。

【0071】

[撥水性(水滴接触角)]

サンプルシートと純水の水滴接触角に関しては、JIS-R3257(1999年)に準じて、協和界面科学(株)製DropMaster500を用いて、10回測定を行い、その平均値をもって水滴接触角とし、数値は角度(°)で示す。なお、測定に際しては 20 ± 2 、 $65 \pm 5\%$ RHの雰囲気下、試料フィルムの測定面に水滴を滴下後、1分後に水滴のなす角度を読み取った。水滴接触角が低いほど親水性が高く、水滴接触角が高いほど撥水が高い。

【0072】

[シール接着強度]

成形した樹脂シートを3~30日後内に真空圧空成形した直方体容器(フランジ部シール巾5mm)に、板紙シート(80g/m²)とポリエチレン樹脂(30μm)をラミネートした被着体を温度210()、圧力1000(N)、圧力保持時間0.7(SEC)の条件で成形容器フランジ部を両側からアルミ型で挟み込み、容器と被着体をシールさせ、常温まで冷却する。その後、40~75%RHにて1週間アニールし、常温まで冷却1時間後、引張試験機を用いて直方体角部から90度方向に300mm/分の引張速度で剥離した最大強度の値ニュートン(N)を示す。シール接着強度は、容器と蓋との密封性の指標であり、初期強度は20N程度、低くても15N程度が望ましく、経時で低下が著しいものは、輸送時のシールはがれの原因となるため、実使用上好ましくない。

10

20

30

40

50

【 0 0 7 3 】

[帯電防止性能 3 (成形体と粉末スプでの評価)]

成形した樹脂シートを 3 ~ 1 4 日後内に直方体カップ状に真空圧空成形を行い、味の素製 ほんだし 5 g をカップに秤量後、内部充填しシールを行った。プラスチック板上を 2 0 c m 巾 2 0 往復の容器内撈拌を行う。撈拌終了後、P P カップを上下反転させ、内部充填物を落下させ、秤量する。

【 0 0 7 4 】

「初期重量」「落下した重量」=「付着重量」として、付着重量の結果ごとに以下の分類を行った。

: 0.01g 以下であり、非常に良好。

: 0.05g 以下 0.01g 以上であり、概ね良好。

× : 0.05g 以上であり、好ましくない。

【 0 0 7 5 】

[トータル]

各測定項目のトータルの評価として、以下の分類を行った。

: 問題なし。測定項目において十分な性能を有する。

: 実使用上問題なし

: 使用上問題あり

× : 使用不可

【 0 0 7 6 】

[各成分の内容]

・熱可塑性樹脂シートの製造 : P P (A - 1) 、 P P (A - 2) 、 P P (A - 3)

表 1 に示すプロピレン単独重合体及びエチレン・プロピレンブロック共重合体を用いた。プロピレン単独重合体からなる重量平均分子量 3 8 0 , 0 0 0 のプロピレン・エチレン共重合体から構成され、ブロック共重合体は、チーグラー系触媒を用い気相重合法によって製造したものをペレット化し、シート製造時に添加する方法で使用した。

【 0 0 7 7 】

【 表 1 】

プロピレン 種類	MI	プロピレン単 独重合体	ランダム重合 プロピレン	エチ レン・プロ ピレン共重合	
		含有量 (質量%)	含有量 (質量%)	含有量 (質量%)	エチレン含量 (質量%)
PP(A-1)	1.9	100	0	0	0
PP(A-2)	2.3	0	100	0	0
PP(A-3)	2.5	95	0	5	30

【 0 0 7 8 】

[帯電防止剤の製造]

帯電防止剤主成分は、スルホン酸ナトリウム塩を用い、P P (A - 2) に上記帯電防止剤 1 8 重量% + ブロッキング防止剤 球状シリカ 3 重量% をブレンダーにて混合後、押出混練を行いペレット化した。帯電防止成分を高濃度に濃縮したマスターバッチを作り、シート製造時に添加する方法で使用した。

【 0 0 7 9 】

[無機添加剤の製造]

無機添加剤の主成分はタルクであり、化学式 $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$ で表される。堀場製作所社製 LA - 9 2 0 型で測定し、平粒径 1 5 . 0 μm のものを使用した。直鎖状低密度ポリエチレン [エボリュウ (登録商標 SP 3 0 1 0) 三井化学 (株) 製、密度 (J I S K 7 1 1 2) = 0 . 9 2 5 g / c c ³ 、 M I = 0 . 9 / 1 0 分] に 6 0 重量% をブレンダーにて混合後、押出混練を行いペレット化した。タルク成分を高濃度に濃縮したマ

スターバッチを作り、これを無機添加剤としてシート製造時に添加する方法で使用した。

【 0 0 8 0 】

[白色顔料の製造]

白色顔料主成分は酸化チタンであり、化学式 TiO_2 で表され、堀場製作所社製 LA-920 型で測定し、平粒径 $15.0 \mu m$ のものを使用。直鎖状低密度ポリエチレン[エポリユー（登録商標 SP3010）三井化学(株)製、密度（JIS K 7112） $= 0.925 g/cc$ 、 $MI = 0.9 / 10$ 分]に 60 重量%をブレンダーにて混合後、押出混練を行いペレット化した。白色顔料成分を高濃度に濃縮したマスターバッチを作り、これを白色顔料としてシート製造時に添加する方法で使用した。

【 0 0 8 1 】

[シートの製造]

表 2 に示すシート構成配合比率および構成厚さであり、「PP」はポリプロピレンを意味する。「PP」および「帯電防止剤」をヘンシェルミキサーであらかじめ混合後、スキン層側にフィードされる押出機に投入した。「無機添加剤」は 80 で 3 時間程度乾燥し、「PP」および「白色顔料」をヘンシェルミキサーであらかじめ混合後、メイン層側にフィードされる押出機に投入した。押出機は、スキン層側はスクリー径 $135 mm$ 、スクリー長 $4500 mm$ 単軸押出機、メイン層側はスクリー径 $50 mm$ 、スクリー長 $2835 mm$ 単軸押出機を用いた。押出機シリンダー温度 240 で熔融混練した後、マルチフィードブロック積層 T ダイの外層にスキン層原料を供給し、積層ダイの内層（冷却ロール反対面）にはメイン層原料を供給し、スキン層 / メイン層の構成からなる 2 種 2 層の積層シート共押出を行った。ダイ温度 230 で 35 の冷却ロールにメイン層が接するようにキャストして急冷固化しながらシート状を形成した。スキン / メイン層の構成厚さ比率は押出量比率で制御し、ダイ圧はギアポンプで一定圧となるよう制御を行い、調整した。TD 方向の厚さフレはヒートボルト方式で制御を行い、中心厚さ $\pm 8\%$ 以内に収まるように調整した。このシート状物を、冷却ロールによって冷却して、幅 $650 mm \times$ 厚み $0.9 mm$ のシートを製造した。エアギャップは $1.1 mm$ とし、引き取り速度は $12.0 m / 分$ とし、引き取りシート総厚が $0.9 mm$ となるように調整した。シーティング後、恒温恒湿状態（温度 23 ± 2 、湿度 $50 \pm 5\%$ ）で 24 時間以上調整し、得られたシートの帯電防止性能を測定した。測定結果の詳細は表 3 に示す通りである。

【 0 0 8 2 】

[成形体の製造]

上記に示した方法に従って作製したシートを株式会社脇坂エンジニアリング社製真空圧空成形機 FVS-500 を用いて成形体に加工した。具体的には、上記に得られたシートを $650 mm \times 650 mm$ 程度の正方形ステンレス枠に固定後、遠赤ヒータ（温度設定： 550 ）で時間 20 秒加熱し、メス型金型にオス型プラグを挿入と同時にロータリーポンプにて真空引きを行い、カップサンプル（寸法：外長辺 $130 mm \times$ 内短辺 $120 mm \times$ 高さ $95 mm$ 、内長辺 $115 mm \times$ 短辺 $105 mm$ 、フランジ巾片側 $7 mm$ 、壁面厚さ： $0.2 \sim 0.3 mm$ 、長方形容器）を成形した。成形したカップサンプルを、恒温恒湿状態（温度 23 ± 2 、湿度 $50 \pm 5\%$ ）で 24 時間以上調整し、その一部を切り出し、撥水性、帯電防止性およびシール測定をした。測定結果の詳細は表 3 に示す通りである。

【 0 0 8 3 】

【表 2】

テスト 番号	シート構成								
	スキン層					メイン層			
	PP (A-1) / %	PP (A-2) / %	PP (A-3) / %	帯電防 止剤 / %	厚さ / μm	PP (A-1)	無機添 加剤 / %	白色顔料 / %	厚さ / μm
実施例 1	95	0	0	5	30	51	40	9	870
実施例 2	0	95	0	5	30	51	40	9	870
実施例 3	0	0	95	5	30	51	40	9	870
比較例 1	85	0	0	15	30	51	40	9	870
比較例 2	98	0	0	2	30	51	40	9	870
比較例 3	95	0	0	5	9	51	40	9	891
比較例 4	95	0	0	5	100	51	40	9	800

【 0 0 8 4 】

【表 1】

テスト 番号	シート評価		成形品評価			
	帯電防止性能		撥水性	シール	帯電防止 性能 3	総合評価
	表面 抵抗率 Ω/\square	帯電圧減衰 半減期 /SEC	水滴 接触角 /°	接着強度 /N	粉末スープ 付着量	トータル
実施例 1	10^{13}	80	100	20	○	○
実施例 2	10^{13}	75	100	18	○	○
実施例 3	10^{12}	70	100	20	◎	◎
比較例 1	10^{11}	60	100	13	◎	△
比較例 2	10^{15}	140	100	22	×	×
比較例 3	10^{13}	150	110	20	×	×
比較例 4	10^{13}	60	70	20	○	×

フロントページの続き

(56)参考文献 特開平 5 - 2 2 9 0 8 1 (J P , A)
特開平 1 1 - 2 9 3 0 5 9 (J P , A)
特開 2 0 0 3 - 2 6 8 7 4 (J P , A)
特開 2 0 0 6 - 3 5 8 3 2 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
B 3 2 B 1 / 0 0 - 4 3 / 0 0
B 2 9 C 5 1 / 0 0 - 5 1 / 4 6