

(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2020-175673  
(P2020-175673A)

(43) 公開日 令和2年10月29日(2020.10.29)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
<b>B32B 27/10</b> (2006.01)	B 32 B 27/10	3 E 0 8 6
<b>B32B 27/32</b> (2006.01)	B 32 B 27/32	Z 4 F 1 0 0
<b>B65D 65/40</b> (2006.01)	B 65 D 65/40	D

審査請求 有 請求項の数 6 O L (全 22 頁)

(21) 出願番号	特願2020-123133 (P2020-123133)	(71) 出願人	000002897 大日本印刷株式会社 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号
(22) 出願日	令和2年7月17日(2020.7.17)	(74) 代理人	100091487 弁理士 中村 行孝
(62) 分割の表示	特願2018-223903 (P2018-223903) の分割	(74) 代理人	100105153 弁理士 朝倉 悟
原出願日	平成25年1月9日(2013.1.9)	(74) 代理人	100120617 弁理士 浅野 真理
		(72) 発明者	國弘 武嗣 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内
		(72) 発明者	高橋 拓 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内

最終頁に続く

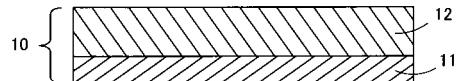
(54) 【発明の名称】バイオマス由来の樹脂層を有する積層体を備える包装製品

## (57) 【要約】

【課題】板紙基材と、バイオマス由来のエチレンを用いたカーボンニュートラルなポリエチレンを含むバイオマスポリオレフィン樹脂組成物からなるバイオマスポリオレフィン樹脂層とを有してなる包装製品用積層体を提供する。

【解決手段】本発明による包装製品用積層体は、100~700 g/m<sup>2</sup>の坪量を有する板紙基材と、バイオマス由来のエチレンを含むモノマーが重合してなるバイオマス由来のポリエチレンを含んでなるバイオマスポリオレフィン樹脂組成物からなるバイオマスポリオレフィン樹脂層とを有してなり、前記バイオマスポリオレフィン樹脂層が単層であり、かつ、積層体の最内面を構成しており、前記バイオマスポリオレフィン樹脂層が押出コティング層であるものである。

【選択図】図1



**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

積層体を備える包装製品であって、  
前記積層体は、  
板紙基材と、  
前記板紙基材の一方の面側に位置し、バイオマス由来のエチレンを含むモノマーが重合してなるバイオマス由来のポリエチレンと、化石燃料由来のポリオレフィンと、を含んでなるバイオマスポリオレフィン樹脂組成物からなるバイオマスポリオレフィン樹脂層と、を有してなり、  
前記包装製品が、ラミネートチューブである、包装製品。

10

**【請求項 2】**

積層体を備える包装製品であって、  
前記積層体は、  
板紙基材と、  
前記板紙基材の一方の面側に位置し、バイオマス由来のエチレンを含むモノマーが重合してなるバイオマス由来のポリエチレンと、化石燃料由来のポリオレフィンと、を含んでなるバイオマスポリオレフィン樹脂組成物からなるバイオマスポリオレフィン樹脂層と、を有してなり、  
前記包装製品が、蓋材である、包装製品。

20

**【請求項 3】**

前記バイオマスポリオレフィン樹脂層が、バイオマス由来の低密度ポリエチレン、または／および、バイオマス由来の直鎖状低密度ポリエチレンを含んでなる、請求項 1 または 2 に記載の包装製品。

**【請求項 4】**

前記バイオマスポリオレフィン樹脂層が、前記バイオマス由来のエチレンを前記バイオマスポリオレフィン樹脂層全体に対して 5 質量 % 以上含んでなる、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の包装製品。

**【請求項 5】**

無機物を含むバリア層をさらに有してなる、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の包装製品。

30

**【請求項 6】**

前記板紙基材の他方の面側に位置するポリエチレン樹脂層を有する、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の包装製品。

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0001】**

本発明は、バイオマス由来の樹脂層を有する積層体を備える包装製品に関し、より詳細には、板紙基材と、バイオマス由来のエチレンを含むモノマーが重合してなるバイオマス由来のポリエチレンを含んでなるバイオマスポリオレフィン樹脂組成物からなるバイオマスポリオレフィン樹脂層とを有してなる、積層体を備える包装製品に関する。

40

**【背景技術】****【0002】**

近年、循環型社会の構築を求める声の高まりとともに、材料分野においてもエネルギーと同様に化石燃料からの脱却が望まれてあり、バイオマスの利用が注目されている。バイオマスは、二酸化炭素と水から光合成された有機化合物であり、それを利用することにより、再度二酸化炭素と水になる、いわゆるカーボンニュートラルな再生可能エネルギーである。昨今、これらバイオマスを原料としたバイオマスプラスチックの実用化が急速に進んでおり、各種の樹脂をバイオマス原料から製造する試みも行われている。

**【0003】**

バイオマス由来の樹脂としては、乳酸発酵を経由して製造されるポリ乳酸 (PLA) が

50

先行して商業生産が始まったが、生分解性であることをはじめ、プラスチックとしての性能が現在の汎用プラスチックとは大きく異なるため、製品用途や製品製造方法に限界があり広く普及するには至っていない。また、PLAに対しては、ライフサイクルアセスメント(LCA)評価が行われており、PLA製造時の消費エネルギーおよび汎用プラスチック代替時の等価性等について議論がなされている。

#### 【0004】

ここで、汎用プラスチックとしては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン等、様々な種類が用いられている。特に、ポリエチレンは、フィルム、シート、ボトル等に成形され、包装材等の種々の用途に供されており、世界中での使用量が多い。そのため、従来の化石燃料由来のポリエチレンを用いることは環境負荷が大きい。

10

#### 【0005】

そのため、ポリエチレンの製造にバイオマス由来の原料を用いて、化石燃料の使用量を削減することが望まれている。例えば、現在までに、ポリオレフィン樹脂の原料となるエチレンやブチレンを、再生可能な天然原料から製造することが研究されてきた(例えば、特許文献1を参照)。

#### 【先行技術文献】

#### 【特許文献】

#### 【0006】

#### 【特許文献1】特表2011-506628号公報

20

#### 【発明の概要】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0007】

本発明者らは、ポリオレフィン積層体の原料であるエチレンに着目し、従来の化石燃料から得られるエチレンに代えて、バイオマス由来のエチレンをその原料としたポリオレフィンのバイオマスポリオレフィン樹脂層を有する積層体を備える包装製品は、従来の化石燃料から得られるエチレンを用いて製造されたポリオレフィン樹脂層を有する積層体を備える包装製品と、機械的特性等の物性面で遜色ないものが得られるとの知見を得た。本発明はかかる知見によるものである。

#### 【0008】

したがって、本発明の目的は、板紙基材と、バイオマス由来のエチレンを用いたカーボンニュートラルなポリエチレンを含むバイオマスポリオレフィン樹脂組成物からなるバイオマスポリオレフィン樹脂層とを有してなる積層体を備える包装製品を提供することであって、従来の化石燃料から得られる原料から製造された樹脂層を有する積層体を備える包装製品と機械的特性等の物性面で遜色ないバイオマスポリオレフィン樹脂層を有する積層体を備える包装製品を提供することである。

30

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0009】

すなわち、本発明の一態様によれば、

積層体を備える包装製品であって、

前記積層体は、

板紙基材と、

40

前記板紙基材の一方の面側に位置し、バイオマス由来のエチレンを含むモノマーが重合してなるバイオマス由来のポリエチレンと、化石燃料由来のポリオレフィンと、を含んでなるバイオマスポリオレフィン樹脂組成物からなるバイオマスポリオレフィン樹脂層と、を有してなり、

前記包装製品が、ラミネートチューブである、包装製品が提供される。

本発明の別の態様においては、

積層体を備える包装製品であって、

前記積層体は、

板紙基材と、

50

前記板紙基材の一方の面側に位置し、バイオマス由来のエチレンを含むモノマーが重合してなるバイオマス由来のポリエチレンと、化石燃料由来のポリオレフィンと、を含んでなるバイオマスポリオレフィン樹脂組成物からなるバイオマスポリオレフィン樹脂層と、を有してなり、

前記包装製品が、蓋材である、包装製品が提供される。

本発明の態様においては、前記バイオマスポリオレフィン樹脂層が、バイオマス由来の低密度ポリエチレン、または／および、バイオマス由来の直鎖状低密度ポリエチレンを含んでなることが好ましい。

本発明の態様においては、前記バイオマスポリオレフィン樹脂層が、前記バイオマス由来のエチレンを前記バイオマスポリオレフィン樹脂層全体に対して5質量%以上含んでなることが好ましい。

10

本発明の態様においては、無機物を含むバリア層をさらに有してなることが好ましい。

本発明の態様においては、前記板紙基材の他方の面側に位置するポリエチレン樹脂層を有することが好ましい。

#### 【発明の効果】

#### 【0010】

本発明による包装製品は、板紙基材と、バイオマス由来のエチレンを含むモノマーが重合してなるバイオマス由来のポリエチレンを含んでなるバイオマスポリオレフィン樹脂組成物からなるバイオマスポリオレフィン樹脂層とを有する積層体を備えることで、カーボンニュートラルなポリオレフィン樹脂層を有する積層体を備える包装製品を実現できる。したがって、従来に比べて化石燃料の使用量を大幅に削減することができ、環境負荷を減らすことができる。また、本発明による包装製品は、従来の化石燃料から得られる原料から製造されたポリオレフィン樹脂層を有する積層体を備える包装製品と比べて、機械的特性等の物性面で遜色がないため、従来のポリオレフィン樹脂層を有する積層体を備える包装製品を代替することができる。

20

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0011】

【図1】本発明による積層体の一例を示す模式断面図である。

【図2】本発明による積層体の一例を示す模式断面図である。

#### 【発明を実施するための形態】

30

#### 【0012】

本発明において、「バイオマスポリオレフィン樹脂組成物」および「バイオマスポリオレフィン樹脂層」とは、原料として少なくとも一部にバイオマス由来の原料を用いたものであって、原料の全てがバイオマス由来のものであることを意味するものではない。

#### 【0013】

#### 積層体

本発明による積層体は、板紙基材と、バイオマスポリオレフィン樹脂層とを有してなるものである。積層体は、バイオマスポリオレフィン樹脂層を有することで、カーボンニュートラルなポリオレフィン樹脂の積層体を実現できる。したがって、従来に比べて化石燃料の使用量を大幅に削減することができ、環境負荷を減らすことができる。また、本発明による積層体は、従来の化石燃料から得られる原料から製造されたポリオレフィン樹脂の積層体と比べて、機械的特性等の物性面で遜色がないため、従来のポリオレフィン樹脂の積層体を代替することができる。

40

#### 【0014】

本発明による積層体の一例の模式断面図を図1および図2に示す。図1に示される積層体10は、板紙基材11と、板紙基材11上に形成されたバイオマスポリオレフィン樹脂層12とを有してなるものである。図2に示される積層体20は、板紙基材21と、板紙基材21上に形成された第1のバイオマスポリオレフィン樹脂層22と、第1のバイオマスポリオレフィン樹脂層22上に形成された第2のバイオマスポリオレフィン樹脂層23とをこの順に有してなるものである。以下、積層体を構成する各層について説明する。

50

## 【0015】

板紙基材

本発明において、板紙基材は、基材層としての機能を果たすものであり、バイオマスポリオレフィン樹脂層を押出成形により積層する工程に耐える強度を有することが必要である。板紙基材として用いる紙は、 $100 \sim 700 \text{ g/m}^2$ 、好ましくは $150 \sim 600 \text{ g/m}^2$ 、より好ましくは $200 \sim 500 \text{ g/m}^2$ の坪量を有するものである。板紙基材としては、白板紙全般を対象とするが、特に安全性の観点から天然パルプを用いたアイボリー紙、ミルクカートン原紙、カップ原紙等の使用が好ましい。

## 【0016】

また、本発明で使用する板紙は、サイズ剤として、中性ロジンやアルキルケテンダイマー、アルケニル無水コハク酸を使用してもよく、定着剤としてカチオン性のポリアクリルアミドやカチオン性デンプン等を使用してもよい。また、硫酸バンドを使用してpH 6～9の中性領域で抄紙することも可能である。その他、必要に応じて上記のサイズ剤のほか、定着剤の他、製紙用各種填料、歩留向上剤、乾燥紙力増強剤、湿潤紙力増強剤、結合剤、分散剤、凝集剤、可塑剤、接着剤を適宜含有していてもよい。

10

## 【0017】

バイオマスポリオレフィン樹脂層

本発明において、バイオマスポリオレフィン樹脂層は、下記のバイオマス由来のエチレンをバイオマスポリオレフィン樹脂層全体に対して好ましくは5質量%以上、より好ましくは5～95質量%、さらに好ましくは25～75質量%含んでなるものである。バイオマスポリオレフィン樹脂層は、少なくとも2層以上からなるものであってもよく、例えば、板紙基材側から順に第1のバイオマスポリオレフィン樹脂層と第2のバイオマスポリオレフィン樹脂層とを有してなる。積層体のシール層およびコア層は、両者がバイオマスポリオレフィン樹脂層であってもよく、いずれか一方のみがバイオマスポリオレフィン樹脂層であってもよい。

20

## 【0018】

第1のバイオマスポリオレフィン樹脂層

本発明において、第1のバイオマスポリオレフィン樹脂層は、積層体のコア層としての機能を果たすものであってもよい。積層体はコア層を有することで、破断せず、優れた屈曲性を示すことができる。

30

## 【0019】

第1のバイオマスポリオレフィン樹脂層は、バイオマス由来のエチレンを第1のバイオマスポリオレフィン樹脂層全体に対して好ましくは5質量%以上、より好ましくは5～95質量%、さらに好ましくは25～75質量%、最も好ましくは40～75%含んでなるものである。第1のバイオマスポリオレフィン樹脂層中のバイオマス由来のエチレンの濃度が5質量%以上であれば、従来に比べて化石燃料の使用量を削減することができ、カーボンニュートラルなポリオレフィン樹脂の積層体を実現できる。

## 【0020】

第1のバイオマスポリオレフィン樹脂層は、好ましくは $0.915 \sim 0.96 \text{ g/cm}^3$ 、より好ましくは $0.92 \sim 0.955 \text{ g/cm}^3$ 、さらに好ましくは $0.93 \sim 0.955 \text{ g/cm}^3$ の密度を有するものである。第1のバイオマスポリオレフィン樹脂層の密度は、JIS K 6760-1995に記載のアニーリングを行った後、JIS K 7112-1980のうち、A法に規定された方法に従って測定される値である。第1のバイオマスポリオレフィン樹脂層の密度が $0.915 \text{ g/cm}^3$ 以上であれば、第1のバイオマスポリオレフィン樹脂層の剛性を高めることができる。また、第1のバイオマスポリオレフィン樹脂層密度が $0.96 \text{ g/cm}^3$ 以下であれば、第1のバイオマスポリオレフィン樹脂層の透明性や機械的強度を高めることができる。

40

## 【0021】

第1のバイオマスポリオレフィン樹脂層は、 $1 \sim 30 \text{ g/10分}$ 、好ましくは $3 \sim 25 \text{ g/10分}$ 、より好ましくは $4 \sim 20 \text{ g/10分}$ 、のメルトフローレート(MFR)を有

50

するものである。メルトフローレートとは、J I S K 7 2 1 0 - 1 9 9 5 に規定された方法において、温度 1 9 0 、荷重 2 1 . 1 8 N の条件で、A 法により測定される値である。第 1 のバイオマスポリオレフィン樹脂層の M F R が 1 g / 1 0 分以上であれば、成形加工時の押出負荷を低減することができる。また、バイオマスポリオレフィン樹脂組成物の M F R が 3 0 g / 1 0 分以下であれば、第 1 のバイオマスポリオレフィン樹脂層の機械的強度を高めることができる。

## 【 0 0 2 2 】

第 1 のバイオマスポリオレフィン樹脂層は、1 0 ~ 1 0 0  $\mu\text{m}$  、好ましくは 1 0 ~ 5 0  $\mu\text{m}$  、より好ましくは 1 5 ~ 3 0  $\mu\text{m}$  の厚さを有するものである。

## 【 0 0 2 3 】

## 第 2 のバイオマスポリオレフィン樹脂層

本発明において、第 2 のバイオマスポリオレフィン樹脂層は、積層体のシール層としての機能を果たすものであってもよい。積層体はヒートシール層を有することで、他の樹脂フィルム上に積層する際に接着剤等を用いなくとも、強固に接着させることができる。

## 【 0 0 2 4 】

第 2 のバイオマスポリオレフィン樹脂層は、バイオマス由来のエチレンを第 2 のバイオマスポリオレフィン樹脂層全体に対して好ましくは 5 質量 % 以上、より好ましくは 5 ~ 9 5 質量 % 、さらに好ましくは 2 5 ~ 7 5 質量 % 含んでなるものである。第 2 のバイオマスポリオレフィン樹脂層中のバイオマス由来のエチレンの濃度が 5 質量 % 以上であれば、従来に比べて化石燃料の使用量を削減することができ、カーボンニュートラルなポリオレフィン積層体を実現できる。

## 【 0 0 2 5 】

第 2 のバイオマスポリオレフィン樹脂層は、0 . 9 0 ~ 0 . 9 2 5 g /  $\text{cm}^3$  、好ましくは 0 . 9 0 5 ~ 0 . 9 2 5 g /  $\text{cm}^3$  の密度を有するものである。第 2 のバイオマスポリオレフィン樹脂層の密度は、J I S K 6 7 6 0 - 1 9 9 5 に記載のアニーリングを行った後、J I S K 7 1 1 2 - 1 9 8 0 のうち、A 法に規定された方法に従って測定される値である。第 2 のバイオマスポリオレフィン樹脂層の密度が 0 . 9 0 g /  $\text{cm}^3$  以上であれば、第 2 のバイオマスポリオレフィン樹脂層の剛性を高めることができる。また、第 2 のバイオマスポリオレフィン樹脂層の密度が 0 . 9 2 5 g /  $\text{cm}^3$  以下であれば、第 2 のバイオマスポリオレフィン樹脂層の透明性や機械的強度を高めることができる。

## 【 0 0 2 6 】

第 2 のバイオマスポリオレフィン樹脂層は、1 ~ 3 0 g / 1 0 分、好ましくは 3 ~ 2 5 g / 1 0 分、より好ましくは 4 ~ 2 0 g / 1 0 分、のメルトフローレート ( M F R ) を有するものである。メルトフローレートとは、J I S K 7 2 1 0 - 1 9 9 5 に規定された方法において、温度 1 9 0 、荷重 2 1 . 1 8 N の条件で、A 法により測定される値である。第 2 のバイオマスポリオレフィン樹脂層の M F R が 1 g / 1 0 分以上であれば、成形加工時の押出負荷を低減することができる。また、バイオマスポリオレフィン樹脂組成物の M F R が 3 0 g / 1 0 分以下であれば、第 2 のバイオマスポリオレフィン樹脂層の機械的強度を高めることができる。

## 【 0 0 2 7 】

第 2 のバイオマスポリオレフィン樹脂層は、1 ~ 5 0  $\mu\text{m}$  、好ましくは 1 ~ 2 0  $\mu\text{m}$  、より好ましくは 1 ~ 1 0  $\mu\text{m}$  の厚さを有するものである。

## 【 0 0 2 8 】

本発明においては、第 1 のバイオマスポリオレフィン樹脂層と第 2 のバイオマスポリオレフィン樹脂層が、密度、厚さ、 M F R 、およびバイオマス度 (バイオマス由来のエチレン濃度) について、以下の特定の関係を満たすものであることが好ましい。

## 【 0 0 2 9 】

本発明においては、第 1 のバイオマスポリオレフィン樹脂層の密度  $d_1$  と第 2 のバイオマスポリオレフィン樹脂層の密度  $d_2$  が、 $d_1 > d_2$  を満たすことが好ましい。第 1 のバイオマスポリオレフィン樹脂層はコア層として機能するため、剛性が要求され、第 2 のバ

10

20

30

40

50

イオマスポリオレフィン樹脂層はヒートシール層として機能するため、柔軟性が要求されるからである。

【0030】

本発明においては、第1のバイオマスポリオレフィン樹脂層の厚さ $t_1$ と第2のバイオマスポリオレフィン樹脂層の厚さ $t_2$ が、 $t_1 > t_2$ を満たすことが好ましい。第1のバイオマスポリオレフィン樹脂層はコア層として機能するため、厚みが要求され、第2のバイオマスポリオレフィン樹脂層はヒートシール層として機能するため、コア層ほどの厚みは必要ないからである。

【0031】

本発明においては、第1のバイオマスポリオレフィン樹脂層のMFR<sub>1</sub>と第2のバイオマスポリオレフィン樹脂層のMFR<sub>2</sub>が、MFR<sub>1</sub> > MFR<sub>2</sub>を満たすことが好ましい。第1のバイオマスポリオレフィン樹脂層はコア層として機能するため、剛性が要求され、第2のバイオマスポリオレフィン樹脂層はヒートシール層として機能するため、柔軟性が要求されるからである。

10

【0032】

本発明においては、第1のバイオマスポリオレフィン樹脂層のバイオマス由来のエチレン濃度C<sub>1</sub>と第2のバイオマスポリオレフィン樹脂層のバイオマス由来のエチレン濃度C<sub>2</sub>が、C<sub>1</sub> > C<sub>2</sub>を満たすことが好ましい。第1のバイオマスポリオレフィン樹脂層はコア層として機能するため、厚みが大きくエチレン使用量が多いことから、第1のバイオマスポリオレフィン樹脂層のバイオマス度を上げることで化石燃料の使用量をより削減できるからである。

20

【0033】

バイオマス由来のエチレン

本発明において、バイオマス由来のポリオレフィンの原料となるバイオマス由来のエチレンの製造方法は、特に限定されず、従来公知の方法により得ることができる。以下、バイオマス由来のエチレンの製造方法の一例を説明する。

【0034】

バイオマス由来のエチレンは、バイオマス由来のエタノールを原料として製造することができる。特に、植物原料から得られるバイオマス由来の発酵エタノールを用いることが好ましい。植物原料は、特に限定されず、従来公知の植物を用いることができる。例えば、トウモロコシ、サトウキビ、ビート、およびマニオクを挙げることができる。

30

【0035】

本発明において、バイオマス由来の発酵エタノールとは、植物原料より得られる炭素源を含む培養液にエタノールを生産する微生物またはその破碎物由来産物を接触させ、生産した後、精製されたエタノールを指す。培養液からのエタノールの精製は、蒸留、膜分離、および抽出等の従来公知の方法が適用可能である。例えば、ベンゼン、シクロヘキサン等を添加し、共沸させるか、または膜分離等により水分を除去する等の方法が挙げられる。

40

【0036】

本発明のエチレンを得るために、この段階で、エタノール中の不純物総量が1 ppm以下にする等の高度な精製をさらに行ってもよい。

50

【0037】

エタノールの脱水反応によりエチレンを得る際には通常触媒が用いられるが、この触媒は、特に限定されず、従来公知の触媒を用いることができる。プロセス上有利なのは、触媒と生成物の分離が容易な固定床流通反応であり、例えば、アルミナ等が好ましい。

【0038】

この脱水反応は吸熱反応であるため、通常加熱条件で行う。商業的に有用な反応速度で反応が進行すれば、加熱温度は限定されないが、好ましくは100以上、より好ましくは250以上、さらに好ましくは300以上の温度が適当である。上限も特に限定されないが、エネルギー収支および設備の観点から、好ましくは500以下、より好まし

50

くは 400 以下である。

【0039】

反応圧力も特に限定されないが、後続の気液分離を容易にするため常圧以上の圧力が好ましい。工業的には触媒の分離の容易な固定床流通反応が好適であるが、液相懸濁床、流動床等でもよい。

【0040】

エタノールの脱水反応においては、原料として供給するエタノール中に含まれる水分量によって反応の収率が左右される。一般的に、脱水反応を行う場合には、水の除去効率を考えると水が無いほうが好ましい。しかしながら、固体触媒を用いたエタノールの脱水反応の場合、水が存在しないと他のオレフィン、特にブテンの生成量が増加する傾向にあることが判明した。恐らく、少量の水が存在しないと脱水後のエチレン二量化を押さえることができないためと推察している。許容される水の含有量の下限は、0.1%以上、好ましくは0.5%以上必要である。上限は特に限定されないが、物質収支上および熱収支の観点から、好ましくは50質量%以下、より好ましくは30%以下、さらに好ましくは20%以下である。

【0041】

このようにしてエタノールの脱水反応を行うことによりエチレン、水および少量の未反応エタノールの混合部が得られるが、常温において約5 MPa以下ではエチレンは気体であるため、これら混合部から気液分離により水やエタノールを除きエチレンを得ることができる。この方法は公知の方法で行えばよい。

【0042】

気液分離により得られたエチレンはさらに蒸留され、このときの操作圧力が常圧以上であること以外は、蒸留方法、操作温度、および滞留時間等は特に制約されない。

【0043】

原料がバイオマス由来のエタノールの場合、得られたエチレンには、エタノール発酵工程で混入した不純物であるケトン、アルデヒド、およびエステル等のカルボニル化合物ならびにその分解物である炭酸ガスや、酵素の分解物・夾雑物であるアミンおよびアミノ酸等の含窒素化合物ならびにその分解物であるアンモニア等が極微量含まれる。エチレンの用途によっては、これら極微量の不純物が問題となるおそれがあるので、精製により除去しても良い。精製方法は、特に限定されず、従来公知の方法により行うことができる。好適な精製操作としては、例えば、吸着精製法をあげることができる。用いる吸着剤は特に限定されず、従来公知の吸着剤を用いることができる。例えば、高表面積の材料が好ましく、吸着剤の種類としては、バイオマス由来のエタノールの脱水反応により得られるエチレン中の不純物の種類・量に応じて選択される。

【0044】

なお、エチレン中の不純物の精製方法として苛性水処理を併用してもよい。苛性水処理をする場合は、吸着精製前に行なうことが望ましい。その場合、苛性処理後、吸着精製前に水分除去処理を施す必要がある。

【0045】

バイオマスポリオレフィン

本発明において、バイオマス由来のポリオレフィンは、バイオマス由来のエチレンを含むモノマーが重合してなるものである。バイオマス由来のエチレンには、上記の製造方法により得られたものを用いることが好ましい。原料であるモノマーとしてバイオマス由来のエチレンを用いているため、重合されてなるポリオレフィンはバイオマス由来となる。なお、ポリオレフィンの原料モノマーは、バイオマス由来のエチレンを100質量%含むものでなくてもよい。

【0046】

バイオマス由来のポリオレフィンの原料であるモノマーは、化石燃料由来のエチレンおよび/または - オレフィンをさらに含んでもよいし、バイオマス由来の - オレフィンをさらに含んでもよい。

10

20

30

40

50

## 【0047】

上記の - オレフィンは、炭素数は特に限定されないが、通常、炭素数 3 ~ 20 のものを用いることができ、ブチレン、ヘキセン、またはオクテンであることが好ましい。ブチレン、ヘキセン、またはオクテンであれば、バイオマス由来の原料であるエチレンの重合により製造することができるからである。また、このような - オレフィンを含むことで、重合されてなるポリオレフィンはアルキル基を分岐構造として有するため、単純な直鎖状のものよりも柔軟性に富むものとすることができます。

## 【0048】

上記のポリオレフィンが、ポリエチレンであることが好ましい。バイオマス由来の原料であるエチレンを用いることで、理論上 100% バイオマス由来の成分により製造することができるからである。

10

## 【0049】

上記のポリオレフィン中のバイオマス由来のエチレン濃度（以下、「バイオマス度」ということがある）は、放射性炭素（C14）測定によるバイオマス由来の炭素の含有量を測定した値である。大気中の二酸化炭素には、C14 が一定割合（105.5 pMC）で含まれているため、大気中の二酸化炭素を取り入れて成長する植物、例えばトウモロコシ中の C14 含有量も 105.5 pMC 程度であることが知られている。また、化石燃料中には C14 が殆ど含まれていないことも知られている。したがって、ポリオレフィン中の全炭素原子中に含まれる C14 の割合を測定することにより、バイオマス由来の炭素の割合を算出することができる。本発明においては、ポリオレフィン中の C14 の含有量を  $P_{C14}$  とした場合の、バイオマス由来の炭素の含有量  $P_{bi}$  は、以下のようにして求めることができる。

20

$$P_{bi} (\%) = P_{C14} / 105.5 \times 100$$

## 【0050】

本発明においては、理論上、ポリオレフィンの原料として、全てバイオマス由来のエチレンを用いれば、バイオマス由来のエチレン濃度は 100% であり、バイオマス由来のポリオレフィンのバイオマス度は 100% となる。また、化石燃料由来の原料のみで製造された化石燃料由来のポリオレフィン中のバイオマス由来のエチレン濃度は 0% であり、化石燃料由来のポリオレフィンのバイオマス度は 0% となる。

30

## 【0051】

本発明において、バイオマス由来のポリオレフィンやバイオマス由来の樹脂層は、バイオマス度が 100% である必要はない。積層体の一部にでもバイオマス由来の原料が用いられていれば、従来に比べて化石燃料の使用量を削減するという本発明の趣旨に沿うからである。

## 【0052】

本発明において、バイオマス由来のエチレンを含むモノマーの重合方法は、特に限定されず、従来公知の方法により行うことができる。重合温度や重合圧力は、重合方法や重合装置に応じて、適宜調節するのがよい。重合装置についても特に限定されず、従来公知の装置を用いることができる。以下、エチレンを含むモノマーの重合方法の一例を説明する。

40

## 【0053】

ポリオレフィン、特に、エチレン重合体やエチレンと - オレフィンの共重合体の重合方法は、目的とするポリエチレンの種類、例えば、高密度ポリエチレン（H D P E）、中密度ポリエチレン（M D P E）、低密度ポリエチレン（L D P E）、および直鎖状低密度ポリエチレン（L L D P E）等の密度や分岐の違いにより、適宜選択することができる。例えば、重合触媒として、チーグラー・ナッタ触媒等のマルチサイト触媒や、メタロセン系触媒等のシングルサイト触媒を用いて、気相重合、スラリー重合、溶液重合、および高圧イオン重合のいずれかの方法により、1段または2段以上の多段で行うことができる。

## 【0054】

50

上記のシングルサイト触媒とは、均一な活性種を形成しうる触媒であり、通常、メタロセン系遷移金属化合物や非メタロセン系遷移金属化合物と活性化用助触媒とを接触させることにより、調整される。シングルサイト触媒は、マルチサイト触媒に比べて、活性点構造が均一であるため、高分子量かつ均一度の高い構造の重合体を重合することができるため好ましい。シングルサイト触媒としては、特に、メタロセン系触媒を用いることが好ましい。メタロセン系触媒は、シクロペニタジエニル骨格を有する配位子を含む周期律表第Ⅴ族の遷移金属化合物と、助触媒と、必要により有機金属化合物と、担体の各触媒成分とを含む触媒である。

#### 【0055】

上記のシクロペニタジエニル骨格を有する配位子を含む周期律表第Ⅴ族の遷移金属化合物において、そのシクロペニタジエニル骨格とは、シクロペニタジエニル基、置換シクロペニタジエニル基等である。置換シクロペニタジエニル基としては、炭素数1～30の炭化水素基、シリル基、シリル置換アルキル基、シリル置換アリール基、シアノ基、シアノアルキル基、シアノアリール基、ハロゲン基、ハロアルキル基、ハロシリル基等から選ばれた少なくとも一種の置換基を有するものである。その置換シクロペニタジエニル基の置換基は2個以上有していてもよく、また置換基同士が互いに結合して環を形成し、インデニル環、フルオレニル環、アズレニル環、その水添体等を形成してもよい。置換基同士が互いに結合し形成された環がさらに互いに置換基を有していてもよい。

#### 【0056】

シクロペニタジエニル骨格を有する配位子を含む周期律表第Ⅴ族の遷移金属化合物において、その遷移金属としては、ジルコニウム、チタン、ハフニウム等が挙げられ、特にジルコニウム、ハフニウムが好ましい。該遷移金属化合物は、シクロペニタジエニル骨格を有する配位子としては通常2個を有し、各々のシクロペニタジエニル骨格を有する配位子は架橋基により互いに結合しているものが好ましい。なお、架橋基としては炭素数1～4のアルキレン基、シリレン基、ジアルキルシリレン基、ジアリールシリレン基等の置換シリレン基、ジアルキルゲルミレン基、ジアリールゲルミレン基等の置換ゲルミレン基等が挙げられる。好ましくは、置換シリレン基である。

#### 【0057】

周期律表第Ⅴ族の遷移金属化合物において、シクロペニタジエニル骨格を有する配位子以外の配位子としては、代表的なものとして、水素、炭素数1～20の炭化水素基（アルキル基、アルケニル基、アリール基、アルキルアリール基、アラルキル基、ポリエニル基等）、ハロゲン、メタアルキル基、メタアリール基等が挙げられる。

#### 【0058】

上記のシクロペニタジエニル骨格を有する配位子を含む周期律表第Ⅴ族の遷移金属化合物は、一種または二種以上の混合物を触媒成分とすることができます。

#### 【0059】

助触媒としては、上記の周期律表第Ⅴ族の遷移金属化合物を重合触媒として有効になしる、または触媒的に活性化された状態のイオン性電荷を均衡させうるものをいう。助触媒としては、有機アルミニウムオキシ化合物のベンゼン可溶のアルミノキサンやベンゼン不溶の有機アルミニウムオキシ化合物、イオン交換性層状珪酸塩、ホウ素化合物、活性水素基含有あるいは非含有のカチオンと非配位性アニオンからなるイオン性化合物、酸化ランタン等のランタノイド塩、酸化スズ、フルオロ基を含有するフェノキシ化合物等が挙げられる。

#### 【0060】

シクロペニタジエニル骨格を有する配位子を含む周期律表第Ⅴ族の遷移金属化合物は、無機または有機化合物の担体に担持して使用されてもよい。該担体としては無機または有機化合物の多孔質酸化物が好ましく、具体的には、モンモリロナイト等のイオン交換性層状珪酸塩、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{BaO}$ 、 $\text{ThO}_2$ 等またはこれらの混合物が挙げられる。

#### 【0061】

10

20

30

40

50

また更に必要により使用される有機金属化合物としては、有機アルミニウム化合物、有機マグネシウム化合物、有機亜鉛化合物等が例示される。このうち有機アルミニウムが好適に使用される。

【0062】

また、ポリオレフィンとして、エチレンの重合体やエチレンと - オレフィンの共重合体を、単独で用いてもよいし、二種以上混合して用いてもよい。

【0063】

バイオマスポリオレフィン樹脂組成物

本発明において、バイオマスポリオレフィン樹脂組成物は、上記のポリオレフィンを主成分として含むものである。バイオマスポリオレフィン樹脂組成物は、バイオマス由来のエチレンをバイオマスポリオレフィン樹脂組成物全体に対して好ましくは5質量%以上、より好ましくは5～95質量%、さらに好ましくは25～75質量%含んでなるものである。バイオマスポリオレフィン樹脂組成物中のバイオマス由来のエチレンの濃度が5質量%以上であれば、従来に比べて化石燃料の使用量を削減することができ、カーボンニュートラルなポリオレフィン積層体を実現できる。

10

【0064】

バイオマスポリオレフィン樹脂組成物は、異なるバイオマス度のポリオレフィンを2種以上含むものであってもよく、バイオマスポリオレフィン樹脂組成物全体として、バイオマス由来のエチレンの濃度が、上記範囲内であればよい。

20

【0065】

バイオマスポリオレフィン樹脂組成物は、化石燃料由来のエチレンと、化石燃料由来のエチレンおよび/または - オレフィンとを含むモノマーが重合してなる化石燃料由来のポリオレフィンをさらに含んでもよい。つまり、本発明においては、バイオマスポリオレフィン樹脂組成物は、バイオマス由来のポリオレフィンと、化石燃料由来のポリオレフィンとの混合物であってもよい。混合方法は、特に限定されず、従来公知の方法で混合することができる。例えば、ドライブレンドでもよいし、メルトブレンドでもよい。

30

【0066】

本発明の態様によれば、バイオマスポリオレフィン樹脂組成物は、好ましくは5～90質量%、より好ましくは25～75質量%のバイオマス由来のポリオレフィンと、好ましくは10～95質量%、より好ましくは25～75質量%の化石燃料由来のポリオレフィンとを含むものである。このような混合物のバイオマスポリオレフィン樹脂組成物を用いた場合でも、バイオマスポリオレフィン樹脂組成物全体として、バイオマス由来のエチレンの濃度が、上記範囲内であればよい。

30

【0067】

上記のバイオマスポリオレフィン樹脂組成物の製造工程において、または製造されたバイオマスポリオレフィン樹脂組成物には、その特性が損なわれない範囲において、主成分であるポリオレフィン以外に、各種の添加剤を添加してもよい。添加剤としては、例えば、可塑剤、紫外線安定化剤、着色防止剤、艶消し剤、消臭剤、難燃剤、耐候剤、帯電防止剤、糸摩擦低減剤、スリップ剤、離型剤、抗酸化剤、イオン交換剤、および着色顔料等を添加することができる。これら添加剤は、バイオマスポリオレフィン樹脂組成物全体に対して、好ましくは1～20質量%、好ましくは1～10質量%の範囲で添加される。

40

【0068】

非バイオマスポリオレフィン樹脂層

本発明による積層体は、非バイオマスポリオレフィン樹脂層をさらに有してもよい。非バイオマスポリオレフィン樹脂層は、化石燃料由来の原料を含む樹脂材料からなる樹脂層であり、バイオマス度は0%である。積層体のコア層およびシール層のいずれか一方のみがバイオマスポリオレフィン樹脂層である場合には、他方は非バイオマスポリオレフィン樹脂層であってもよい。非バイオマスポリオレフィン樹脂層は、非バイオマスポリオレフィン樹脂層は、従来公知の原料を用いて形成することができ、その組成および形成方法は、特に限定されない。積層体が、非バイオマスポリオレフィン樹脂層をさらに有することで

50

、耐熱性、耐圧性、耐水性、ヒートシール性、耐ピンホール性、耐突き刺し性、およびその他の物性を付与ないし向上させることができる。なお、積層体は、非バイオマスポリオレフィン樹脂層を2層以上有してもよい。非バイオマスポリオレフィン樹脂層を2層以上有する場合、それぞれが、同一の組成であってもよいし、異なる組成であってもよい。

【0069】

非バイオマスポリオレフィン樹脂層としては、例えば、低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、ポリプロピレン、プロピレン-エチレン共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-メタクリル酸共重合体、エチレン-メチルアクリレート共重合体、エチレン-エチルアクリレート共重合体、エチレン-メチルメタクリレート共重合体またはアイオノマー等樹脂を使用できる。これらの樹脂を押し出しラミネート法により形成しても良いし、予め、Tダイ法またはインフレーション法等により製膜したフィルムとして、耐熱性基材層とドライラミネートあるいは押出ラミネート法等により積層しても良い。

10

【0070】

また、延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム、シリカ蒸着延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム、アルミナ蒸着延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム、延伸ナイロンフィルム、シリカ蒸着延伸ナイロンフィルム、アルミナ蒸着延伸ナイロンフィルム、延伸ポリプロピレンフィルム、ポリビニルアルコールコート延伸ポリプロピレンフィルム、ナイロン6/メタキシリレンジアミンナイロン6共押共延伸フィルムまたはポリプロピレン/エチレン-ビニルアルコール共重合体共押共延伸フィルム等のいずれか、またはこれらの2以上のフィルムを積層した複合フィルムであってもよい。

20

【0071】

バリア層

本発明による積層体は、バリア層をさらに有してもよい。バリア層は、無機物および/または無機酸化物からなるものであり、無機物もしくは無機酸化物の蒸着膜または金属箔からなるものが好ましい。蒸着膜は、従来公知の無機物または無機酸化物を用いて、従来公知の方法により形成することができ、その組成および形成方法は特に限定されない。積層体が、バリア層をさらに有することで、酸素ガスおよび水蒸気等の透過を阻止するガスバリア性や、可視光および紫外線等の透過を阻止する遮光性を、付与ないし向上させることができる。なお、積層体は、バリア層を2層以上有してもよい。バリア層を2層以上有する場合、それぞれが、同一の組成であってもよいし、異なる組成であってもよい。

30

【0072】

蒸着膜としては、例えば、ケイ素(Si)、アルミニウム(Al)、マグネシウム(Mg)、カルシウム(Ca)、カリウム(K)、スズ(Sn)、ナトリウム(Na)、ホウ素(B)、チタン(Ti)、鉛(Pb)、ジルコニア(Zr)、イットリウム(Y)等の無機物または無機酸化物の蒸着膜を使用することができる。特に、包装用材料(袋)等に適するものとしては、アルミニウム金属の蒸着膜、あるいは、ケイ素酸化物またはアルミニウム金属もしくはアルミニウム酸化物の蒸着膜を用いるのがよい。

【0073】

無機酸化物の表記は、例えば、 $SiO_x$ 、 $AlO_x$ 等のように $MO_x$ (ただし、式中、Mは、無機元素を表し、Xの値は、無機元素によってそれぞれ範囲がことなる。)で表される。Xの値の範囲としては、ケイ素(Si)は、0~2、アルミニウム(Al)は、0~1.5、マグネシウム(Mg)は、0~1、カルシウム(Ca)は、0~1、カリウム(K)は、0~0.5、スズ(Sn)は、0~2、ナトリウム(Na)は、0~0.5、ホウ素(B)は、0~1.5、チタン(Ti)は、0~2、鉛(Pb)は、0~1、ジルコニア(Zr)は0~2、イットリウム(Y)は、0~1.5の範囲の値をとることができる。上記において、X=0の場合、完全な無機単体(純物質)であり、透明ではなく、また、Xの範囲の上限は、完全に酸化した値である。包装用材料には、ケイ素(Si)、アルミニウム(Al)が好適に使用され、ケイ素(Si)は、1.0~2.0、アルミニウム(Al)は、0.5~1.5の範囲の値のものを使用することができる。

40

50

## 【0074】

本発明において、上記のような無機物または無機酸化物の蒸着膜の膜厚としては、使用する無機物または無機酸化物の種類等によって異なるが、例えば、50～2000位、好ましくは、100～1000位の範囲内で任意に選択して形成することが望ましい。更に具体的に説明すると、アルミニウムの蒸着膜の場合には、膜厚50～600位、更に、好ましくは、100～450位が望ましく、また、酸化アルミニウムあるいは酸化珪素の蒸着膜の場合には、膜厚50～500位、更に、好ましくは、100～300位が望ましいものである。

## 【0075】

蒸着膜の形成方法としては、例えば、真空蒸着法、スパッタリング法、およびイオンプレーティング法等の物理気相成長法(Physical Vapor Deposition法、PVD法)、あるいは、プラズマ化学気相成長法、熱化学気相成長法、および光化学気相成長法等の化学気相成長法(Chemical Vapor Deposition法、CVD法)等を挙げることができる。

10

## 【0076】

また、他の態様によれば、バリア層は、金属を圧延して得られた金属箔であってもよい。金属箔としては、従来公知の金属箔を用いることができる。酸素ガスおよび水蒸気等の透過を阻止するガスバリア性や、可視光および紫外線等の透過を阻止する遮光性の点からは、アルミニウム箔等が好ましい。

## 【0077】

20

その他の層

本発明による積層体は、上記の層以外に、その他の層を少なくとも1層さらに有してもよい。その他の層を2層以上有する場合、それぞれが、同一の組成であってもよいし、異なる組成であってもよい。その他の層は、上記の層のいずれか1層または2層以上の上に、形成することができる。その他の層としては、例えば、印刷層や接着層を挙げができる。印刷層は、従来公知の顔料や染料を用いて形成することができ、その形成方法は特に限定されない。また、接着層は、いずれか2層をラミネートにより貼合するために形成される、接着剤層または接着樹脂層である。ラミネート用接着剤としては、例えば、1液あるいは2液型の硬化ないし非硬化タイプのビニル系、(メタ)アクリル系、ポリアミド系、ポリエステル系、ポリエーテル系、ポリウレタン系、エポキシ系、ゴム系、その他等の溶剤型、水性型、あるいは、エマルジョン型等のラミネート用接着剤を使用することができる。上記の接着剤のコーティング方法としては、例えば、ダイレクトグラビアロールコート法、グラビアロールコート法、キスコート法、リバースロールコート法、フォンテン法、トランスファーロールコート法、その他の方で塗布することができる。その塗布量としては、0.1g/m<sup>2</sup>～10g/m<sup>2</sup>(乾燥状態)位が好ましく、1g/m<sup>2</sup>～5g/m<sup>2</sup>(乾燥状態)位がより好ましい。

30

## 【0078】

また、接着樹脂層としては、熱可塑性樹脂層からなる樹脂層が使用される。具体的には、接着樹脂層の材料としては、低密度ポリエチレン樹脂、中密度ポリエチレン樹脂、高密度ポリエチレン樹脂、直鎖状低密度ポリエチレン樹脂、メタロセン触媒を利用して重合したエチレン・オレフィンとの共重合体樹脂、エチレン・ポリプロピレン共重合体樹脂、エチレン・酢酸ビニル共重合体樹脂、エチレン・アクリル酸共重合体樹脂、エチレン・アクリル酸エチル共重合体樹脂、エチレン・メタクリル酸共重合体樹脂、エチレン・メタクリル酸メチル共重合体樹脂、エチレン・マレイン酸共重合体樹脂、アイオノマー樹脂、ポリオレフィン樹脂に不飽和カルボン酸、不飽和カルボン酸、不飽和カルボン酸無水物、エステル单量体をグラフト重合、または、共重合した樹脂、無水マレイン酸をポリオレフィン樹脂にグラフト変性した樹脂等を使用することができる。これらの材料は、一種ないしそれ以上を組み合わせて使用することができる。

40

## 【0079】

本発明による積層体の製造方法は特に限定されず、従来公知の方法により製造すること

50

ができる。本発明においては、紙基材上にバイオマスポリオレフィン樹脂層を押出成形により形成することが好ましく、バイオマスポリオレフィン樹脂層が共押出成形により形成されてなることがより好ましい。共押出成形が、Tダイ法またはインフレーション法により行われることがさらに好ましい。

【0080】

例えば、以下の方法で、押出成形により積層体を成形することができる。上記したバイオマスポリオレフィン樹脂組成物を乾燥させた後、ポリオレフィンの融点以上の温度( $T_m$ )~ $T_m + 70$ の温度に加熱された溶融押出機に供給して、バイオマスポリオレフィン樹脂組成物を溶融し、紙基材上に例えばTダイ等のダイよりシート状に押し出し、押出されたシート状物を回転している冷却ドラム等で急冷固化することにより積層体を成形することができる。溶融押出機としては、一軸押出機、二軸押出機、ベント押出機、タンデム押出機等を目的に応じて使用することができる。

10

【0081】

上記のようにして得られる積層体の厚さは、その用途に応じて任意であるが、通常、5~500  $\mu m$ 程度、好ましくは20~300  $\mu m$ 程度である。

【0082】

本発明による積層体には、化学的機能、電気的機能、磁気的機能、力学的機能、摩擦/磨耗/潤滑機能、光学的機能、熱的機能、生体適合性等の表面機能等の付与を目的として、二次加工を施すことも可能である。二次加工の例としては、エンボス加工、塗装、接着、印刷、メタライジング(めつき等)、機械加工、表面処理(帯電防止処理、コロナ放電処理、プラズマ処理、フォトクロミズム処理、物理蒸着、化学蒸着、コーティング、等)等が挙げられる。また、本発明による積層体に、ラミネート加工(ドライラミネートや押し出しラミネート)、製袋加工、およびその他の後処理加工を施して、成形品を製造することもできる。

20

【0083】

用途

本発明による積層体は、包装容器や包装袋等の包装製品、化粧シートやトレー等のシート成形品、積層フィルム、光学フィルム、樹脂板、各種ラベル材料、蓋材、およびラミネートチューブ等の各種用途に好適に使用することができ、特に、包装製品が好ましい。

【0084】

30

<他の態様>

本発明は、板紙基材と、バイオマス由来のエチレンを用いたカーボンニュートラルなポリオレフィンを含むバイオマスポリオレフィン樹脂組成物からなるバイオマスポリオレフィン樹脂層とを有してなる積層体を提供することであって、従来の化石燃料から得られる原料から製造された樹脂層を有する積層体と機械的特性等の物性面で遜色ないバイオマスポリオレフィン樹脂の積層体を提供することも目的とする。

本発明の更なる他の態様によれば、

100~700 g/m<sup>2</sup>の坪量を有する板紙基材と、

バイオマス由来のエチレンを含むモノマーが重合してなるバイオマス由来のポリオレフィンを含んでなるバイオマスポリオレフィン樹脂組成物からなるバイオマスポリオレフィン樹脂層と

40

を有してなる、積層体が提供される。

本発明の更なる他の態様においては、前記バイオマスポリオレフィン樹脂層が、前記バイオマス由来のエチレンを前記バイオマスポリオレフィン樹脂層全體に対して5質量%以上含んでなることが好ましい。

本発明の更なる他の態様においては、前記バイオマスポリオレフィン樹脂層が、前記板紙基材側から順に第1のバイオマスポリオレフィン樹脂層と第2のバイオマスポリオレフィン樹脂層とを有してなり、第1のバイオマスポリオレフィン樹脂層が、前記バイオマス由来のエチレンを第1のバイオマスポリオレフィン樹脂層全體に対して5質量%以上含んでなり、第2のバイオマスポリオレフィン樹脂層が、前記バイオマス由来のエチレンを第

50

2 のバイオマスポリオレフィン樹脂層全体に対して 5 質量 % 以上含んでなることが好ましい。

本発明の更なる他の態様においては、第 1 のバイオマスポリオレフィン樹脂層中のバイオマス由来のエチレン濃度  $C_1$  と第 2 のバイオマスポリオレフィン樹脂層中のバイオマス由来のエチレン濃度  $C_2$  が、  $C_1 > C_2$  を満たすことが好ましい。本発明の更なる他の態様においては、前記モノマーが、化石燃料由来のエチレンおよび / または - オレフィンをさらに含んでもよい。

本発明の更なる他の態様においては、前記モノマーが、バイオマス由来の - オレフィンをさらに含んでもよい。

本発明の更なる他の態様においては、前記バイオマスポリオレフィン樹脂組成物が、化石燃料由来のエチレンと、化石燃料由来のエチレンおよび / または - オレフィンとを含むモノマーが重合してなる化石燃料由来のポリオレフィンをさらに含んでもよい。

本発明の更なる他の態様においては、前記バイオマスポリオレフィン樹脂組成物が、5 ~ 90 質量 % の前記バイオマス由来のポリオレフィンと、10 ~ 95 質量 % の前記化石燃料由来のポリオレフィンとを含んでもよい。

本発明の更なる他の態様においては、前記 - オレフィンが、ブチレン、ヘキセン、またはオクテンであることが好ましい。

本発明の更なる他の態様においては、前記ポリオレフィンが、ポリエチレンであることが好ましい。

本発明の更なる他の態様においては、前記積層体が、化石燃料由来の原料を含む樹脂材料からなる非バイオマスポリオレフィン樹脂層をさらに有してもよい。

本発明の更なる他の態様においては、前記積層体が、無機物および / または無機酸化物からなるバリア層をさらに有してもよい。

本発明の更なる他の態様においては、前記バイオマスポリオレフィン樹脂層が、前記板紙基材上に押出成形により形成されてなることが好ましい。

本発明の更なる他の態様においては、前記バイオマスポリオレフィン樹脂層が、共押出成形により形成されてなることが好ましい。

本発明の更なる他の態様においては、前記共押出成形が、T ダイ法またはインフレーション法により行われることが好ましい。

本発明の更なる別の態様においては、前記積層体からなる、包装製品が提供される。

本発明の更なる他の態様による積層体は、板紙基材と、バイオマス由来のエチレンを含むモノマーが重合してなるバイオマス由来のポリオレフィンを含んでなるバイオマスポリオレフィン樹脂組成物からなるバイオマスポリオレフィン樹脂層とを有することで、カーボンニュートラルなポリオレフィン樹脂の積層体を実現できる。したがって、従来に比べて化石燃料の使用量を大幅に削減することができ、環境負荷を減らすことができる。また、本発明の更なる他の態様による積層体は、従来の化石燃料から得られる原料から製造されたポリオレフィン積層体と比べて、機械的特性等の物性面で遜色がないため、従来のポリオレフィン積層体を代替することができる。

#### 【実施例】

#### 【0085】

以下に、実施例と比較例を挙げて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定解釈されるものではない。

#### 【0086】

#### 測定・条件

下記の参考例、参考比較例、実施例、および比較例において、バイオマス度とは、放射性炭素 (C14) 測定によるバイオマス由来の炭素の含有量の値である。

#### 【0087】

下記で用いた押出製膜機の条件は、以下のとおりであった。

スクリュー径 : 90 mm

スクリュー型式 : フルフライ特

10

20

30

40

50

L / D : 2 8

Tダイ : 11S型ストレートマニホールド

Tダイ有効開口長 : 560 mm

**【0088】**

実施例1

紙カップ容器の胴材および底材として、板紙基材には耐酸紙（王子特殊紙製：耐酸BYO-500、坪量320g/m<sup>2</sup>）を用い、その裏面にコロナ処理を施した。次に、板紙基材側のコア層として、化石燃料由来の低密度ポリエチレン（日本ポリエチレン社製：LC701、MFR:1.4、密度:0.919）とバイオマス由来の直鎖型低密度ポリエチレン（Braskem社製：SLL3180、MFR:2.7、密度:0.918、バイオマス度:87%）とを50:50でドライブレンドした樹脂を用意した。また、シール層として、化石燃料由来の低密度ポリエチレン樹脂（日本ポリエチレン社製：ノバテックLC520、MFR:3.6、密度:0.923）を用意した。板紙基材のコロナ処理面に上記の樹脂をそれぞれ290および320の樹脂温で共押し（コア層:20μm、シール層:20μm）、ライン速度は100m/minにて押し出しコーティングして、バイオマスポリエチレン積層体を得た。押し出し層のバイオマス度は22%であった。

10

**【0089】**

実施例2

紙カップ容器の胴材および底材として、板紙基材にはカップ原紙（日本製紙社製：坪量220g/m<sup>2</sup>）を用い、コロナ処理を施してから、そのコロナ処理面に化石燃料由来の低密度ポリエチレン（日本ポリエチレン社製：LC520（MFR:3.6、密度:0.923）55質量部とバイオマス由来の直鎖状低密度ポリエチレン（Braskem社製：SLL318、MFR:2.7、密度:0.918、バイオマス度:87%）45質量部とをドライブレンドした樹脂を、320の樹脂温で押し出し（25μm）、ライン速度100m/minにて押し出しコーティングして、バイオマスポリエチレン積層体を得た。押し出し層のバイオマス度は41%であった。

20

**【0090】**

比較例1

紙カップ容器の胴材および底材として、板紙基材には耐酸紙（王子特殊紙製：耐酸BYO-500、坪量320g/m<sup>2</sup>）を用い、その裏面にコロナ処理を施してから、そのコロナ処理面に化石燃料由来の低密度ポリエチレン樹脂（日本ポリエチレン社製：ノバテックLC520、MFR:3.6、密度:0.923）を320の樹脂温で押し出し（40μm）、ライン速度100m/minにて押し出しコーティングして、非バイオマスポリエチレン積層体を得た。押し出し層のバイオマス度は0%であった。

30

**【0091】**

比較例2

紙カップ容器の胴材および底材として、板紙基材にはカップ原紙（日本製紙社製：坪量220g/m<sup>2</sup>）を用い、コロナ処理を施してから、そのコロナ処理面に化石燃料由来の低密度ポリエチレン（日本ポリエチレン社製：LC520（MFR:3.6、密度:0.923）を320の樹脂温にて押し出し（25μm）、ライン速度100m/minにて押し出しコーティングして、非バイオマスポリエチレン積層体を得た。押し出し層のバイオマス度は0%であった。

40

**【0092】**

紙カップの作製

次いで、上記で製造した積層体を使用し、当該積層体から紙カップの胴部を作る円錐台形のブランク板を打ち抜き加工した。次に、上記のブランク板を筒状に巻いて、その両端部を部分的に重ね合わせ、その重合部分にフレーム処理を行い、上記の重合部分に存在する低密度ポリエチレン樹脂層を加熱溶融した。続いて、熱板等によって押圧して胴貼りを行って胴シール部を形成して、紙カップを構成する筒状のカップ胴部を製造した。

**【0093】**

50

他方、上記と同様に、上記で製造した積層体を使用し、これを円形状に打ち抜き加工して、底部を構成する円板を製造し、次いで、当該円板の外周部を筒状に起立成形して、起立成形部を有する底部を製造した。次いで、上記で製造した筒状のカップ胴部に、同じく上部で製造した底紙を挿入した後、その筒状のカップ胴部と底紙とを、その接合部分に熱風等を吹きつけてその接合部分に存在する樹脂層を加熱溶融した。続いて、カール用型により筒状のカップ胴部の先端部を内方に折り曲げて、上記の底部を構成する起立成形部にかぶせて、上記の筒状のカップ胴部の先端部と底部の起立成形部との重合部分を内径側からローレットによりローレットがけすることにより、上記の筒状のカップ胴部と底部とを密接着させて接合部を形成して、蒸気の筒状のカップ胴部と底部とからなる紙カップ底部を形成した。

10

#### 【0094】

その後、上記の筒状のカップ胴部の底部を密接着させて接合部を形成した側と反対側の先端短部を、上記と同様にカール用型により外方に折り曲げながらカールさせて、上端外向きカール部を形成して、満杯容量 353cc の紙カップを製造した。

#### 【0095】

実施例 1 ~ 2 および比較例 1 ~ 2 ともにカップ成形を問題なく実施することができた。また、これら紙カップを破壊検査し、シール異常が無いかを目視で確認したところ、双方とも紙剥けの現象が確認され、十分なシール強度が得られていることが確認できた。

#### 【0096】

##### 参考例 1

基材としての PET フィルムに、共押出しの 1 層目に化石燃料由来の直鎖状低密度ポリエチレン（日本ポリエチレン社製： NH745 (MFR: 8.0、密度: 0.913) 50 質量部と、バイオマス由来の直鎖状低密度ポリエチレン（Braskem 社製： SLL318、MFR: 2.7、密度: 0.918、バイオマス度: 87% ) 50 質量部とをドライブレンドした樹脂 (20 μm) を、2 層目に化石燃料由来の低密度ポリエチレン（日本ポリエチレン社製： L C 520 (MFR: 3.6、密度: 0.923、20 μm) を共に 320 の樹脂温にて押し出し（ライン速度 100m / 分）、非バイオマスポリエチレン積層体を得た。

20

#### 【0097】

##### 参考例 2

基材としての PET フィルムに、共押出しの 1 層目に化石燃料由来の直鎖状低密度ポリエチレン（日本ポリエチレン社製： NH745 (MFR: 8.0、密度: 0.913、20 μm) を、2 層目に化石燃料由来の低密度ポリエチレン（日本ポリエチレン社製： L C 520 (MFR: 3.6、密度: 0.923、20 μm) を共に 300 の樹脂温にて押し出し（ライン速度 100m / 分）、非バイオマスポリエチレン積層体を得た。

30

#### 【0098】

##### フィルムの評価

参考例 1 および参考例 2 で得られた積層体から、基材の PET フィルムを剥離して、それぞれフィルムサンプル A および B を得た。得られた各フィルムサンプルの MD 方向と CD 方向のそれぞれから、幅 15mm、長さ 200mm に切り出して試験片とし、引張試験機（テンシロン RTC-125A、オリエンテック社製）を用いて、温度 23 、湿度 50RH% の環境下において、試験片の強伸度測定を行った。また、各フィルムサンプルをシール温度 150 、シール圧力 30N/cm<sup>2</sup> 、シール時間 1 秒でヒートシールして、引張試験機（テンシロン RTC-125A、オリエンテック社製）を用いてシール強度 (N / 15mm) を測定した。

40

#### 【0099】

上記の評価結果は、表 1 に示すとおりであった。フィルムサンプル A および B は、全ての評価項目において有意差が見られなかった。すなわち、バイオマス樹脂フィルム (A) は、非バイオマス樹脂フィルム (B) に比べて、機械的特性等の物性面で遜色がなかった。

50

【表1】

フィルムサンプル			A	B
引張り強伸度	MD	強度 (M P a)	2 3 . 8	2 1 . 6
		降伏 (M P a)	1 1 . 3	1 1 . 2
		伸度 (%)	6 2 4	6 0 0
	CD	強度 (M P a)	2 5 . 2	2 2 . 2
		降伏 (M P a)	9 . 2	9 . 2
		伸度 (%)	7 6 6	8 2 2
ヒートシール性	N / 15 mm	9 0 °C	0 . 0 3	0 . 0 4
		1 2 0 °C	6 . 8 7	7 . 1 0
		1 6 0 °C	7 . 9 1	7 . 8 2

10

20

20

30

40

50

## 【0100】

## 実施例3

液体紙容器用途として、紙基材にはミルクカートン原紙（クリアウォーター社製：坪量320g/m<sup>2</sup>）を用い、その表面側にフレーム処理を施してから、化石燃料由来の低密度ポリエチレン（日本ポリエチレン社製：LC520（MFR：3.6、密度：0.923）を320の樹脂温にて押し出した（20μm）。続けて、裏面側へもフレーム処理を施した後、このフレーム処理面（裏面側）に、共押出しの1層目に化石燃料由来の直鎖状低密度ポリエチレン（日本ポリエチレン社製：NH745（MFR：8.0、密度：0.913）50質量部とバイオマス由来の直鎖状低密度ポリエチレン（Braskem社製：SLL318、MFR：2.7、密度：0.918、バイオマス度：87%）50質量部とをドライブレンドした樹脂（20μm）を、2層目に化石燃料由来の低密度ポリエチレン（日本ポリエチレン社製：LC520（MFR：3.6、密度：0.923、20μm）を共に300の樹脂温にて押し出し（ライン速度100m/分）、バイオマスポリエチレン積層体を得た。紙基材を除く積層体全体のバイオマス度は15%であった。

## 【0101】

## 比較例3

板紙基材にはミルクカートン原紙（クリアウォーター社製：坪量320g/m<sup>2</sup>）を用い、その表面側にフレーム処理を施してから、化石燃料由来の低密度ポリエチレン（日本ポリエチレン社製：LC520（MFR：3.6、密度：0.923）を320の樹脂温にて押し出した（20μm）。続けて、裏面側へもフレーム処理を施した後、このフレーム処理面（裏面側）に、共押出しの1層目に化石燃料由来の直鎖状低密度ポリエチレン（日本ポリエチレン社製：NH745（MFR：8.0、密度：0.913、20μm）を、2層目に化石燃料由来の低密度ポリエチレン（日本ポリエチレン社製：LC520（MFR：3.6、密度：0.923、20μm）を共に300の樹脂温にて押し出し（ライン速度100m/分）、非バイオマスポリエチレン積層体を得た。

## 【0102】

## 実施例4

主に日本酒等の常温長期保存型液体紙容器用途として、紙基材の原紙（クリアウォーター社 400g/m<sup>2</sup>印刷面に低密度ポリエチレン20g/m<sup>2</sup>押出しラミネート済み）の非ラミネート面にフレーム処理を行った。このフレーム処理面に、アルミ箔（東洋アルミ社製、7μm）と化石燃料由来のPETフィルム（東洋紡社製：E5100、12μm）とをドライラミネート（D I C製：主剤LX-703A / 硬化剤KR-90）したフィルムを、エチレン-アクリル酸共重合体（三井デュポンポリケミカル社製：ニュークレルN0908C、20μm）を押出ラミネートして、貼り合せた。その後、ドライラミネートフィルムのPET面に、ポリエステルポリオール/イソシアネート2液硬化型アンカー剤（三井武田ポリケミカル社製：A3210/A T 3075）をコーティングした後、化石燃

料由来の低密度ポリエチレン（日本ポリエチレン社製：L C 5 2 0（M F R：3.6、密度：0.923）50質量部とバイオマス由来の直鎖状低密度ポリエチレン（Braskem社製：S L L 3 1 8、M F R：2.7、密度：0.918、バイオマス度：87%）50質量部とをドライブレンドし、320の樹脂温にて押し出し（20μm）を行い、ライン速度100m/分にて、低密度ポリエチレンフィルム（大日本印刷製：S K L、密度：0.923、40μm）と貼り合せて、バイオマスポリエチレン積層体を得た。紙基材を除く積層体全体のバイオマス度は6%であった。

#### 【0103】

##### 実施例5

主に日本酒等の常温長期保存型液体紙容器用途として、紙基材の原紙（クリアウォーター社 400 g/m<sup>2</sup> 印刷面に低密度ポリエチレン 20 g/m<sup>2</sup> 押出しラミネート済み）の非ラミネート面にフレーム処理を行った。このフレーム処理面に、アルミ箔（東洋アルミ社製、7 μm）とバイオマス由来のP E T フィルム（東洋紡社製：D E 0 2 4、12 μm）とをドライラミネート（D I C 製：主剤 L X - 7 0 3 A / 硬化剤 K R - 9 0）したフィルムを、エチレン・アクリル酸共重合体（三井デュポンポリケミカル社製：ニュークレルN 0 9 0 8 C、20 μm）を押出ラミネートして、貼り合せた。その後、ドライラミネートフィルムのP E T 面に、ポリエステルポリオール／イソシアネート2液硬化型アンカー剤（三井武田ポリケミカル社製：A 3 2 1 0 / A T 3 0 7 5）をコーティングした後、化石燃料由来の低密度ポリエチレン（日本ポリエチレン社製：L C 5 2 0（M F R：3.6、密度：0.923）50質量部とバイオマス由来の直鎖状低密度ポリエチレン（Braskem社製：S L L 3 1 8、M F R：2.7、密度：0.918、バイオマス度：87%）50質量部とをドライブレンドし、320の樹脂温にて押し出し（20μm）を行い、ライン速度100m/分にて、低密度ポリエチレンフィルム（大日本印刷製：S K L、密度：0.923、40μm）と貼り合せて、バイオマスポリエチレン積層体を得た。紙基材を除く積層体全体のバイオマス度は9%であった。

#### 【0104】

##### 比較例4

主に日本酒等の常温長期保存型液体紙容器用途として、紙基材の原紙（クリアウォーター社 400 g/m<sup>2</sup> 印刷面に低密度ポリエチレン 20 g/m<sup>2</sup> 押出しラミネート済み）の非ラミネート面にフレーム処理を行った。このフレーム処理面に、アルミ箔（東洋アルミ社製、7 μm）と化石燃料由来のP E T フィルム（東洋紡社製：E 5 1 0 0、12 μm）とをドライラミネート（D I C 製：主剤 L X - 7 0 3 A / 硬化剤 K R - 9 0）したフィルムを、エチレン・アクリル酸共重合体（三井デュポンポリケミカル社製：ニュークレルN 0 9 0 8 C、20 μm）を押出ラミネートして、貼り合せた。その後、ドライラミネートフィルムのP E T 面に、ポリエステルポリオール／イソシアネート2液硬化型アンカー剤（三井武田ポリケミカル社製：A 3 2 1 0 / A T 3 0 7 5）をコーティングした後、化石燃料由来の低密度ポリエチレン（日本ポリエチレン社製：L C 5 2 0（M F R：3.6、密度：0.923）を、320の樹脂温にて押し出し（20μm）を行い、ライン速度100m/分にて、低密度ポリエチレンフィルム（大日本印刷製：S K L、密度：0.923、40μm）と貼り合せて、バイオマスポリエチレン積層体を得た。紙基材を除く積層体全体のバイオマス度は0%であった。

#### 【0105】

##### 比較例5

主に日本酒等の常温長期保存型液体紙容器用途として、紙基材の原紙（クリアウォーター社 400 g/m<sup>2</sup> 印刷面に低密度ポリエチレン 20 g/m<sup>2</sup> 押出しラミネート済み）の非ラミネート面にポリエチレンイミンによるアンカーコートを行った。この上に、アルミ箔（東洋アルミ社製、7 μm）とバイオマス由来のP E T フィルム（東洋紡社製：D E 0 2 4、12 μm）とをドライラミネート（D I C 製：主剤 L X - 7 0 3 A / 硬化剤 K R - 9 0）したフィルムを、エチレン・アクリル酸共重合体（三井デュポンポリケミカル社製：ニュークレルN 0 9 0 8 C、20 μm）を押出ラミネートして、貼り合せた。その後、

10

20

30

40

50

ドライラミネートフィルムのP E T面に、ポリエステルポリオール／イソシアネート2液硬化型アンカー剤（三井武田ポリケミカル社製：A 3 2 1 0 / A T 3 0 7 5）をコーティングした後、化石燃料由来の低密度ポリエチレン（日本ポリエチレン社製：L C 5 2 0（M F R : 3 . 6、密度：0 . 9 2 3）を、3 2 0 の樹脂温にて押し出し（2 0  $\mu$  m）を行い、ライン速度1 0 0 m / 分にて、低密度ポリエチレンフィルム（大日本印刷製：S K L、密度：0 . 9 2 3、4 0  $\mu$  m）と貼り合せて、バイオマスポリエチレン積層体を得た。紙基材を除く積層体全体のバイオマス度は3 %であった。

#### 【0 1 0 6】

##### 容器の強度評価

実施例4及び比較例4で作製したカートンを用いて大日本印刷（株）製の液体紙容器充填機（D R - 1 0）にて水充填及び成型実施後、これら測定サンプルを垂直、水平（口全横向き）の2方向にて単体圧縮強度測定を実施した。結果は表2に示す通り、バイオマス由来品と化石燃料由来品の有意差が見られなかった。

##### 【表2】

圧縮強度 (N)		実施例4		比較例4	
垂直方向	座屈	2 1 2		2 0 6	
	破袋	2 8 8 6		2 9 9 7	
水平方向	座屈	1 7 9 1		1 7 7 0	
	破袋	3 2 9 8		3 3 3 0	

#### 【0 1 0 7】

##### シール性評価（充填機検証）

実施例4及び比較例4で作製したカートンを用いて大日本印刷（株）製の液体紙容器充填機（D R - 1 0）にて水充填成型後、トップ及びボトムのシール性の比較を行った。シール性の評価は浸透液を封入し、下記の基準で目視で行った。評価結果は表3に示す通り、バイオマス由来品と化石燃料由来品の有意差が見られなかった。

##### シール性評価基準

：良好であった。

：シール抜けはないが抜けの傾向がある状態であった。

×：シール抜けが確認された状態であった。

##### 【表3】

	トップシール温度(℃)評価												ボトムシール温度(℃)評価											
	410	400	390	380	370	360	350	340	330	350	340	330	320	310	300	290	280	270						
実施例4	×	△	○	○	○	○	○	△	×	×	△	○	○	○	○	○	○	△	×					
比較例4	×	△	○	○	○	○	○	△	×	×	△	○	○	○	○	○	○	△	×					

#### 【符号の説明】

#### 【0 1 0 8】

1 0 積層体

1 1 紙基材

1 2 バイオマスポリオレフィン樹脂層

2 0 積層体

2 1 板紙基材

2 2 第1のバイオマスポリオレフィン樹脂層

2 3 第2のバイオマスポリオレフィン樹脂層

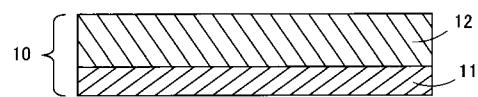
10

20

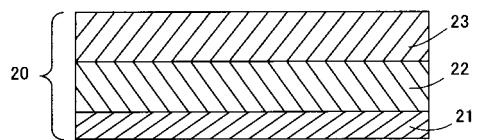
30

40

【図1】



【図2】



---

フロントページの続き

(72)発明者 戸田 清志

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内

F ターク(参考) 3E086 AC07 AD01 AD03 AD05 AD06 AD23 BA04 BA13 BA14 BA15  
BB02 BB05 BB22 BB23 BB51 BB52 BB62 BB90  
4F100 AA01C AB10C AK03B AK04B AK04D AK04E AK06B AK42C AK63B AL05B  
BA02 BA04 BA05 BA07 DA02 DA03 DG10A EH20 EJ42 EJ55A  
GB17 GB18 JA06D JA06E JA13D JA13E JC00B JD01C JK03 JK06  
JL12E YY00A YY00B YY00C YY00D YY00E