

(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2014-58624
(P2014-58624A)

(43) 公開日 平成26年4月3日(2014.4.3)

(51) Int.Cl.		F I			テーマコード (参考)
CO8J 9/04 (2006.01)		CO8J	9/04	101	4F074
CO8L 23/04 (2006.01)		CO8J	9/04	CES	4J002
		CO8L	23/04		

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2012-204421 (P2012-204421)	(71) 出願人	000003300 東ソー株式会社 山口県周南市開成町4560番地
(22) 出願日	平成24年9月18日 (2012.9.18)	(72) 発明者	稲富 敬 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	阿部 成彦 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
		Fターム(参考)	4F074 AA17 AA98 AB00 AB05 BA03 CA11 CA21 CA22 DA02 DA34 DA35 DA59 4J002 BB02W BB02X BB03W BB03X DE226 DE276 EA016 EA026 EB016 EQ016 EQ026 ER006 ET016 EU186 FD010 FD326 GG01 GM00 GN00

(54) 【発明の名称】 ポリエチレン系発泡中空成形体

(57) 【要約】

【課題】 発泡倍率が高く、軽量で、断熱性が高く、剛性、耐熱性が高いポリエチレン系発泡中空成形体を提供する。

【解決手段】 190、荷重2.16kgで測定したメルトフローレートが0.1g/10分以上10g/10分未満、160における溶融張力が40mN以上で、歪硬化性を有し、密度が925kg/m³以上955kg/m³以下、DSCにより測定される融点が入りであるポリエチレン系樹脂(1)と歪み硬化性を有しないポリエチレン系樹脂(2)からなり、該ポリエチレン系樹脂(1)100重量部に対し、ポリエチレン系樹脂(2)5重量部以上900重量部以下を含むポリエチレン系樹脂組成物からなり、発泡倍率1.5~20倍であることを特徴とするポリエチレン系発泡中空体。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項1】

ASTM 1238に準拠し、190、荷重2.16kgで測定したメルトフローレートが0.1g/10分以上10g/10分未満、160における溶融張力が40mN以上で、歪硬化性を有し、JIS K6760に準拠した密度が925kg/m³以上955kg/m³以下、DSCにより測定される融点が1つであるポリエチレン系樹脂(1)と歪み硬化を有しないポリエチレン系樹脂(2)からなり、該ポリエチレン系樹脂(1)100重量部に対し、ポリエチレン系樹脂(2)5重量部以上900重量部以下を含むポリエチレン系樹脂組成物からなり、発泡倍率1.5~20倍であることを特徴とするポリエチレン系発泡中空体。

10

【請求項2】

ポリエチレン系樹脂組成物の160における溶融張力が20mN以上であることを特徴とする請求項1に記載のポリエチレン系発泡中空成形体。

【請求項3】

ポリエチレン系樹脂(2)が、ASTM 1238に準拠し、190、2.16kg荷重で測定したメルトフローレート(MFR)が0.01g/10分以上50g/10分以下であり、JIS K6760に準拠して密度勾配管法により測定した密度(d)が880kg/m³以上970kg/m³以下を満たすことを特徴とする請求項1又は2に記載のポリエチレン系発泡中空成形体。

【発明の詳細な説明】

20

【技術分野】

【0001】

本発明は、歪み硬化性を有する特定のポリエチレン系樹脂を含むポリエチレン系樹脂組成物からなる発泡中空成形体に関するものである。

【背景技術】

【0002】

近年、各種工業分野において、プラスチック製のパイプ、フィルム、及び中空成形体が盛んに用いられるようになった。特に安価・軽量であり、成形加工性、耐薬品性・リサイクル性に優れるなどの理由からポリエチレン系樹脂からなる中空成形体が様々な用途に用いられている。これら各種の中空成形における加工特性を改良する試みは、成形加工がポリエチレンを溶融状態にして実施されることから、溶融流動性(易押出性)、溶融延伸性、溶融張力などの各種の溶融特性の改良に重点が置かれて鋭意検討がなされてきている。

30

【0003】

また、軽量化、断熱性、遮音性等の観点から、ポリエチレン系樹脂と発泡剤を押出機にて溶融混練し、発泡状態の溶融樹脂膜(パリソン)をダイから押し出し、金型で挟み込むことにより成形する、発泡中空成形体が検討されている。このような発泡中空成形体においても、発泡倍率が高い発泡体を得るためには、前述の溶融特性、特に溶融張力が重要である。

【0004】

溶融張力が高いエチレン重合体としては、高圧ラジカル法で製造される、長鎖分岐を有する低密度ポリエチレン(LDPE)が知られている。LDPEは発泡性には優れているが、製造できる密度範囲が限定されるため、発泡中空成形品とした場合には、剛性、耐熱性が不足するため、その用途は限られている。

40

【0005】

一方、チーグラ触媒またはメタロセン触媒で得られるエチレン系重合体は、密度の高いエチレン系重合体が知られているが、溶融張力が低く、破泡するなどして、十分な発泡倍率が得られなかった。

【0006】

また、高密度で、溶融張力が高いエチレン系重合体として、Cr系触媒(フィリップス触媒)を用いて製造されたエチレン重合体が知られている。しかし、Cr系触媒を用いて

50

製造されたエチレン系重合体は、溶融延伸性が十分ではなく、良好な発泡成形体を得られなかった。

【0007】

このように、剛性、耐熱性の高い、高密度のエチレン系重合体を用いて、高い発泡倍率の発泡中空成形体を得ることは難しかった。

【0008】

そこで、LDPEをブレンドする方法（例えば、特許文献1参照。）が提案されている。しかし、特許文献1の方法では、発泡性を上げるためには、低密度ポリエチレンの比率を増やす必要があり、その結果、剛性、耐熱性の低下が避けられなかった。また、ブロー成形性が十分ではなく、成形条件の影響を受けやすく、コーナー部での薄肉化や穴開きが発生しやすかった。

10

【0009】

増粘剤を添加する方法（例えば、特許文献2参照。）等も提案されているが、高価な増粘剤を使うため、コスト面での課題があった。

【0010】

また、特定の性状を有するポリエチレン系樹脂からなる発泡状態が良好な未架橋ポリエチレン発泡成形体が、本発明者により提案されている（例えば、特許文献3参照。）。このポリエチレン系樹脂は、発泡性には優れるものの、さらに発泡体外観や耐熱性、耐衝撃性、剛性等のバランスを改良した発泡中空成形体が望まれていた。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0011】

【特許文献1】特開平2006-305793号公報

【特許文献2】特開平2007-160582号公報

【特許文献3】特開平2006-96910号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

本発明は、上記のような課題を解決し、歪み硬化性を有する特定のポリエチレン系樹脂を含むポリエチレン系樹脂組成物からなるポリエチレン系発泡中空成形体に関するものである。

30

【課題を解決するための手段】

【0013】

本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究した結果、歪み硬化性を有する特定のポリエチレン系樹脂を含むポリエチレン系樹脂組成物を用いることで、発泡倍率が高く、軽量で、断熱性、剛性、耐熱性が高く、成形体の肌の平滑性に優れるポリエチレン系発泡中空成形体となることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0014】

すなわち、本発明は、ASTM 1238に準拠し、190、荷重2.16kgで測定したメルトフローレートが0.1g/10分以上10g/10分未満、160における溶融張力が40mN以上で、歪硬化性を有し、JIS K6760に準拠した密度が925kg/m³以上950kg/m³以下のポリエチレン系樹脂(1)と歪み硬化性を有しないポリエチレン系樹脂(2)からなり、該ポリエチレン系樹脂(1)100重量部に対し、ポリエチレン系樹脂(2)5重量部以上900重量部以下を含むポリエチレン系樹脂組成物を使用することで、発泡倍率が高く、軽量で、断熱性、剛性、耐熱性が高く、成形体の肌の平滑性に優れるポリエチレン系発泡中空成形体となることを見出し、本発明を完成させるに至った。

40

【0015】

すなわち、本発明は、ASTM 1238に準拠し、190、荷重2.16kgで測定したメルトフローレートが0.1g/10分以上10g/10分未満、160にお

50

る溶融張力が40 mN以上で、歪硬化性を有し、JIS K 6760に準拠した密度が925 kg/m³以上950 kg/m³以下のポリエチレン系樹脂(1)と歪み硬化性を有しないポリエチレン系樹脂(2)からなり、該ポリエチレン系樹脂(1)100重量部に対し、ポリエチレン系樹脂(2)5重量部以上900重量部以下を含むポリエチレン系樹脂組成物からなり、発泡倍率1.5~20倍であるポリエチレン系発泡中空成形体に関するものである。

【0016】

まず、本発明のポリエチレン系発泡中空成形体に用いるポリエチレン系樹脂(1)について説明する。

【0017】

本発明の発泡中空成形体に用いるポリエチレン系樹脂(1)は、ASTM 1238に準拠し、190、荷重2.16 kgで測定したメルトフローレートが0.1 g/10分以上10 g/10分未満、160における溶融張力が40 mN以上で、歪硬化性を有し、JIS K 6760に準拠した密度が925 kg/m³以上955 kg/m³以下のポリエチレン系樹脂(1)の範疇に属するものであれば如何なるポリエチレン系樹脂であってもよい。

【0018】

密度が925 kg/m³未満では、剛性が低く、耐熱性が低い発泡体しか得られない。また、密度が955 kg/m³を越えると衝撃強度が低下する。上記のポリエチレン系樹脂(1)のMFRは0.1~10 g/10分の範囲である。0.1 g/10分未満では、流動性が悪くなるためにブロー成形性が低下し、発泡体の発泡倍率が低下する。また、10 g/10分を超えると溶融張力が低下し、破泡が起きやすく、発泡倍率が低下する。

【0019】

上記のポリエチレン系樹脂(1)の160における溶融張力が40 mN以上である。40 mN未満であると、十分な発泡倍率が得られず、また、気泡径が大きくなり、発泡体の剛性、強度が低下する。

【0020】

上記のポリエチレン系樹脂(1)は歪硬化性を有する。歪硬化性を有しないと、破泡が起きやすく、十分な発泡倍率が得られない。

【0021】

上記のポリエチレン系樹脂(1)のDSCで測定される融点は1つである。融点が複数となると組成分布が広くなり耐熱性が低い低分子量成分が増加するため、耐熱性が悪化する。

【0022】

上記のポリエチレン系樹脂(1)としては、市販品として入手したものであってもよく、例えば(商品名)TOSOH-HMS CK47、(商品名)TOSOH-HMS CK27、(商品名)TOSOH-HMS CK38、(商品名)TOSOH-HMS CK57(東ソー(株)製)、(商品名)TOSOH-HMS JK46(東ソー(株)製)、(商品名)TOSOH-HMS JK25(東ソー(株)製)等を市販品として挙げることができる。

【0023】

また、以下の方法により製造することができる。例えば、特開2004-346304号公報、特開2005-248013号公報、特開2006-2057号公報、特開2006-321991号公報、特開2007-169341号公報、特開2010-43152号公報、特開2011-89019号公報、特開2011-89020号公報に記載の重合触媒の存在下に、エチレンを重合する、またはエチレンと炭素数3~8の α -オレフィンを共重合する方法を用いることができる。

【0024】

より具体的には、例えばメタロセン化合物として、2つの置換または非置換シクロペンタジエニル基が架橋基で架橋されている架橋型ビス(置換または非置換シクロペンタジエ

10

20

30

40

50

ニル)ジルコニウム錯体および/または架橋型(シクロペンタジエニル)(インデニル)ジルコニウム錯体(以下、成分(a)と記す。)と、架橋型(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウム錯体および/または架橋型(インデニル)(フルオレニル)ジルコニウム錯体(以下、成分(b)と記す。)を用いたメタロセン触媒の存在下に、エチレンを重合する、またはエチレンと炭素数3~8の α -オレフィンを共重合する方法を用いることができる。

【0025】

成分(a)の具体例としては、ジメチルシリレンビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレン(シクロペンタジエニル)(インデニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレン(シクロペンタジエニル)(2-メチルインデニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレン(シクロペンタジエニル)(4,7-ジメチルインデニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレン(シクロペンタジエニル)(2,4,7-トリメチルインデニル)ジルコニウムジクロライド、1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン-1,3-ジイル-ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド、1,1-ジメチル-1-シラエタン-1,2-ジイル-ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド、プロパン-1,3-ジイル-ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド、ブタン-1,4-ジイル-ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド、シス-2-ブテン-1,4-ジイル-ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド、1,1,2,2-テトラメチルジシラン-1,2-ジイル-ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド等のジクロライドおよび上記遷移金属化合物のジメチル体、ジエチル体、ジヒドロ体、ジフェニル体、ジベンジル体を例示することができる。また上記遷移金属化合物のシクロペンタジエニル誘導体の水素が炭化水素基で置換されたもの、中心金属のジルコニウム原子をチタン原子またはハフニウム原子に置換した化合物も例示することもできる。

【0026】

成分(b)の具体例としては、ジフェニルメチレン(1-シクロペンタジエニル)(9-フルオレニル)ジルコニウムジクロライド、ジフェニルメチレン(2-トリメチルシリル-1-シクロペンタジエニル)(9-フルオレニル)ジルコニウムジクロライド、ジフェニルメチレン(1-シクロペンタジエニル)(2,7-ジメチル-9-フルオレニル)ジルコニウムジクロライド、ジフェニルメチレン(1-シクロペンタジエニル)(2,7-ジ-t-ブチル-9-フルオレニル)ジルコニウムジクロライド、イソプロピリデン(1-シクロペンタジエニル)(9-フルオレニル)ジルコニウムジクロライド、イソプロピリデン(1-シクロペンタジエニル)(2,7-ジ-t-ブチル-9-フルオレニル)ジルコニウムジクロライド、ジフェニルシランジイル(1-シクロペンタジエニル)(9-フルオレニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシランジイル(1-シクロペンタジエニル)(9-フルオレニル)ジルコニウムジクロライド、ジフェニルメチレン(1-インデニル)(9-フルオレニル)ジルコニウムジクロライド、ジフェニルメチレン(2-フェニル-1-インデニル)(9-フルオレニル)ジルコニウムジクロライド、ジフェニルメチレン(2-フェニル-1-インデニル)(2,7-ジ-t-ブチル-9-フルオレニル)ジルコニウムジクロライド等のジクロライドおよび上記遷移金属化合物のジメチル体、ジエチル体、ジヒドロ体、ジフェニル体、ジベンジル体を例示することができる。また上記遷移金属化合物のシクロペンタジエニル誘導体の水素が炭化水素基で置換されたもの、中心金属のジルコニウム原子をチタン原子またはハフニウム原子に置換した化合物も例示することもできる。

【0027】

また、成分(a)に対する成分(b)の量は、特に制限はなく、0.0001~100倍モルであることが好ましく、特に好ましくは0.001~10倍モルである。

【0028】

そして、成分(a)と成分(b)を用いたメタロセン触媒としては、例えば成分(a)と成分(b)と有機アルミニウム化合物(以下、成分(c)と記す。)からなる触媒;成

10

20

30

40

50

分 (a) と成分 (b) とアルミノオキサン (以下、成分 (d) と記す。) からなる触媒 ; さらに成分 (c) を含んでなる触媒 ; 成分 (a) と成分 (b) とプロトン酸塩 (以下、成分 (e) と記す。) 、ルイス酸塩 (以下、成分 (f) と記す。) または金属塩 (以下、成分 (g) と記す。) から選ばれる少なくとも 1 種類の塩からなる触媒 ; さらに成分 (c) を含んでなる触媒 ; 成分 (a) と成分 (b) と成分 (d) と無機酸化物 (以下、成分 (h) と記す。) からなる触媒 ; 成分 (a) と成分 (b) と成分 (h) と成分 (e) 、成分 (f) 、成分 (g) から選ばれる少なくとも 1 種類の塩からなる触媒 ; さらに成分 (c) を含んでなる触媒 ; 成分 (a) と成分 (b) と粘土鉱物 (以下、成分 (i) と記す。) と成分 (c) からなる触媒 ; 成分 (a) と成分 (b) と有機化合物で処理された粘土鉱物 (以下、成分 (j) と記す。) からなる触媒を例示することができ、好ましくは成分 (a) と成分 (b) と成分 (j) からなる触媒を用いることができる。

10

【 0 0 2 9 】

ここで、成分 (i) および成分 (j) として用いることが可能な粘土鉱物としては、微結晶状のケイ酸塩を主成分とする微粒子を挙げることができ、粘土鉱物の大部分は、その構造上の特色として層状構造を成しており、層の中に種々の大きさの負電荷を有することが挙げられる。この点で、シリカやアルミナのような三次元構造を持つ金属酸化物と大きく異なる。これらの粘土鉱物は、一般に層電荷の大きさで、パイロフィライト、カオリナイト、ディッカイトおよびタルク群 (化学式当たりの負電荷がおよそ 0) 、ス멕タイト群 (化学式当たりの負電荷がおよそ 0 . 2 5 から 0 . 6) 、パーミキュライト群 (化学式当たりの負電荷がおよそ 0 . 6 から 0 . 9) 、雲母群 (化学式当たりの負電荷がおよそ 1) 、脆雲母群 (化学式当たりの負電荷がおよそ 2) に分類されている。ここで示した各群には、それぞれ種々の粘土鉱物が含まれるが、ス멕タイト群に属する粘土鉱物としては、モンモリロナイト、パイデライト、サポナイト、ヘクトライト等が挙げられる。また、上記粘土鉱物は複数混合して用いることもできる。

20

【 0 0 3 0 】

成分 (j) における有機化合物処理とは、粘土鉱物層間に有機イオンを導入し、イオン複合体を形成することをいう。有機化合物処理で用いられる有機化合物としては、N , N - ジメチル - n - オクタデシルアミン塩酸塩、N , N - ジメチル - n - エイコシルアミン塩酸塩、N , N - ジメチル - n - ドコシルアミン塩酸塩、N , N - ジメチルオレイルアミン塩酸塩、N , N - ジメチルベヘニルアミン塩酸塩、N - メチル - ビス (n - オクタデシル) アミン塩酸塩、N - メチル - ビス (n - エイコシル) アミン塩酸塩、N - メチル - ジオレイルアミン塩酸塩、N - メチル - ジベヘニルアミン塩酸塩、N , N - ジメチルアニリン塩酸塩を例示することができる。

30

【 0 0 3 1 】

成分 (a) と成分 (b) と成分 (j) からなる触媒は、有機溶媒中、成分 (a) と成分 (b) と成分 (j) を接触させることによって得ることが可能であり、成分 (a) と成分 (j) の接触生成物に成分 (b) を添加する方法 ; 成分 (b) と成分 (j) の接触生成物に成分 (a) を添加する方法 ; 成分 (a) と成分 (b) の接触生成物に成分 (j) を添加する方法 ; 成分 (j) に成分 (a) と成分 (b) の接触生成物を添加する方法を例示することができる。

40

【 0 0 3 2 】

接触溶媒としては、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、シクロペンタンもしくはシクロヘキサン等の脂肪族炭化水素類、ベンゼン、トルエンもしくはキシレン等の芳香族炭化水素類、エチルエーテルもしくは n - ブチルエーテル等のエーテル類 ; 塩化メチレンもしくはクロロホルム等のハロゲン化炭化水素類、1 , 4 - ジオキサン、アセトニトリルまたはテトラヒドロフランを例示することができる。

【 0 0 3 3 】

接触温度については、0 ~ 2 0 0 の間で選択して処理を行うことが好ましい。

【 0 0 3 4 】

各成分の使用量は、成分 (j) 1 g あたり成分 (a) が、0 . 0 0 0 1 ~ 1 0 0 m m o

50

1、好ましくは0.001~10mmolである。

【0035】

このようにして調製された成分(a)と成分(b)と成分(j)の接触生成物は、洗浄せずに用いても良く、また洗浄した後に用いても良い。また、成分(a)または成分(b)がジハロゲン体の時、さらに成分(c)を添加することが好ましい。また、成分(j)、重合溶媒およびオレフィン中の不純物を除去することを目的に成分(c)を添加することができる。

【0036】

該ポリエチレン系樹脂(1)を製造する際には、重合温度-100~120で行うことが好ましく、特に生産性を考慮すると20~120が好ましく、さらには60~120の範囲で行うことが好ましい。また、重合時間は10秒~20時間の範囲が好ましく、重合圧力は常圧~300MPaの範囲で行うことが好ましい。重合性単量体としては、エチレン単独又はエチレンと炭素数3~8の-オレフィンであり、エチレンと炭素数3~8の-オレフィンである場合、エチレンと炭素数3~8の-オレフィンの供給割合として、エチレン/炭素数3~8の-オレフィン(モル比)が、1~200、好ましくは3~100、さらに好ましくは5~50の供給割合を用いることができる。また、重合時に水素などを用いて分子量の調節を行うことも可能である。重合はバッチ式、半連続式、連続式のいずれの方法でも行うことが可能であり、重合条件を変えて2段階以上に分けて行うことも可能である。また、ポリエチレン系樹脂は、重合終了後に従来既知の方法により重合溶媒から分離回収され、乾燥して得ることができる。

【0037】

重合はスラリー状態、溶液状態または気相状態で実施することができ、特に、重合をスラリー状態で行う場合にはパウダー粒子形状の整ったポリエチレン系樹脂(1)を効率よく、安定的に生産することができる。また、重合に用いる溶媒は一般に用いられる有機溶媒であればいずれでもよく、具体的には例えばベンゼン、トルエン、キシレン、プロパン、イソブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン、ガソリン等が挙げられ、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテン等のオレフィン自身を溶媒として用いることもできる。

尚、本発明におけるMFRは、ASTM 1238に準拠し、温度190、荷重2.16kgで測定することができる。また、溶融張力は、(商品名)キャピログラフ(東洋精機製作所製)を用い、190で長さ(L)が8mm、直径(D)が2.095mmのダイから、ピストン降下速度10mm/分で降下させたストランドを10m/分で引き取り、引き取り荷重を溶融張力として測定することができる。歪硬化性は、マイスナー型一軸伸長粘度計を用いて、160で、ひずみ速度0.07~0.1s⁻¹の条件で測定した伸長粘度の最大値を、その時間の線形領域の伸長粘度で除した値を非線形パラメーターと定義し、 β が1を超えること歪硬化性があると確認できる。なお、M. Yamaguchi et al. Polymer Journal 32, 164 (2000).に記載のように、線形領域の伸長粘度は動的粘弾性より計算できる。 β が1の場合、歪硬化性がないと判断できる。

【0038】

本発明の発泡中空成形体を構成するポリエチレン系樹脂(1)の重量平均分子量(Mw)とMnの比(Mw/Mn)は3.0~10.0が好ましく、更に好ましくは3.5~9.0である。Mw/Mnがこの範囲であると、良好な製品外観と成形性が得られるため、好ましい。

【0039】

次に、ポリエチレン系樹脂(2)について説明する。

【0040】

本発明のポリエチレン系樹脂(2)は、歪み硬化を有しないものものであれば如何なるものでもよく、その製造方法等については特に制限はなく、例えば触媒系としてチタン系の遷移金属を主体とするチーグラ-触媒、クロム系触媒を主体とするフィリップス触媒、

10

20

30

40

50

メタロセン等を主体とするカミンスキー型触媒のいずれの触媒系を使用しても製造することができる。

【0041】

また、本発明のポリエチレン系樹脂(2)は、歪み硬化を有しないものであり、直鎖状の構造であるものが挙げられる。

【0042】

本発明のポリエチレン系樹脂(2)は、ASTM 1238に準拠し、190、2.16kg荷重で測定したメルトフローレート(MFR)が0.01g/10分以上50g/10分以下であることが好ましい。メルトフローレートが0.01g/10分以上であると流動性が向上し、ブロー成形性、発泡性が向上する。また、50g/10分以下にすると、ポリエチレン系組成物(2)の熔融張力が高くなるため、発泡倍率が向上し、発泡体強度が高くなる。

10

【0043】

また、該ポリエチレン系樹脂(2)は、好ましくは密度が880kg/m³以上970kg/m³以下であり、更に好ましくは密度が945~970kg/m³以下である。密度が880kg/m³以上であると、剛性が高く、また、耐熱性が高い発泡体を得られ、また、密度が970kg/m³以下であると衝撃強度が向上する。

【0044】

このようなポリエチレン系樹脂(2)としては、市販品として、例えば商品名ニポロンハード#4000、#4010、#6300、#5700(以上、東ソー(株)製)、ノバテックHD HJ360、HB420R、HB439R、ハイゼックス5600B、232J等の高密度ポリエチレン(HDPE)、ニポロン-L F-14、F21、M50、M60、ニポロン-Z TZ240、ZF260(以上、東ソー(株)製)、ノバテックLL UE320、UF230、ウルトゼックス2020SB、エポリューSP2030等の直鎖状低密度ポリエチレン(LLDPE)等入手することができる。また、本発明のポリエチレン系樹脂(2)の範疇を満たすならば、複数の樹脂を混合した組成物を用いることも可能である。

20

【0045】

本発明のポリエチレン系樹脂組成物を構成するポリエチレン系樹脂(1)とポリエチレン系樹脂(2)の混合比率は、ポリエチレン系樹脂(1)100重量部に対して、ポリエチレン系樹脂(2)5重量部以上900重量部以下であり、好ましくは5重量部以上300重量部以下である。ポリエチレン系樹脂(2)が5重量部未満であると、熔融張力が小さくなるため、発泡成形が困難になる。また、ポリエチレン系樹脂(2)が300重量部を超えると、コストアップに繋がる上、機械的強度、耐衝撃性が低下する。

30

【0046】

ポリエチレン系樹脂(1)とポリエチレン系樹脂(2)を配合し、本発明のポリエチレン系樹脂組成物を製造する方法は、通常樹脂組成物とする際の方法を用いることができ、例えば熔融・混合方法として、押出混練、ロール混練など公知の方法を挙げることができ、該方法で熔融混練することにより得ることができる。

【0047】

本発明のポリエチレン系樹脂組成物は、160における熔融張力が20mN以上となることが好ましく、さらに好ましくは30mN以上300mN以下である。熔融張力が20mN以上であると、発泡倍率が高い発泡シートが得られる。

40

【0048】

本発明に使用するポリエチレン系樹脂組成物には、その特性を本質的に損なわない範囲において、耐熱安定剤、耐候安定剤、帯電防止剤、防曇剤、抗ブロッキング剤、スリップ剤、滑剤、核剤、顔料、カーボンブラック、タルク、ガラス粉、ガラス繊維等の無機充填剤または補強剤、有機充填剤または補強剤、難燃剤、中性子遮蔽剤等の公知の添加剤を配合することができる。

【0049】

50

また、他の熱可塑性樹脂と混合して用いることもできる。これらの例として、低密度ポリエチレン（LDPE）、ポリプロピレン、ポリ-1-ブテン、ポリ-4-メチル-1-ペンテン、エチレン・酢酸ビニル共重合体、エチレン・ビニルアルコール共重合体、ポリスチレン、オレフィン系熱可塑性エラストマー、スチレン系熱可塑性エラストマー、これらの無水マレイン酸グラフト物等を例示することができる。

【0050】

本発明の発泡中空成形体は、本発明のポリエチレン系樹脂組成物と発泡剤を押出機にて溶融混練し、発泡状態の溶融樹脂膜（パリソン）をダイから押し出し、金型で挟み込むことにより製造することができる。その際の成形機としては、アキューム型及びダイレクト型等、公知のブロー成形機、押出機の途中で発泡剤を注入できる装置を有する発泡ブロー成形機等を用いることができる。

10

【0051】

発泡剤としては、例えば二酸化炭素、窒素、アルゴン、空気等の無機ガス発泡剤；プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、シクロブタン、シクロヘキサン、トリクロロフルオロメタン、ジクロロジフルオロメタン等の揮発性発泡剤を例示することができる。また、常温で液体または固体であって、加熱により気体を発生するアゾジカルボンアミド、アゾジカルボン酸バリウム、N,N-ジニトロソペンタメチレンテトラミン、4,4'-オキシビス（ベンゼンスルホニルヒドラジド）、ジフェニルスルホン-3,3'-ジスルホニルヒドラジド、p-トルエンスルホニルセミカルバジド、トリヒドラジノトリアジン、ピウレア、炭酸亜鉛、重曹（炭酸水素ナトリウム）等の化学発泡剤を挙げることができる。また、複数の発泡剤を併用することも可能である。該発泡剤の添加量としては、本発明のポリエチレン系樹脂組成物100重量部に対し0.1~20重量部であることが好ましく、特に0.2~8重量部の範囲であることが好ましい。

20

【0052】

これらの発泡剤とポリエチレン系樹脂組成物を混合させる方法は、発泡中空成形体が得られる限りいかなる方法を用いてもよく、例えばポリエチレン系樹脂と発泡剤を、予めヘンシェルミキサー、V-ブレンダー、リボンブレンダー、タンブラブレンダー等に代表される混合機で混合した組成物を、ブロー成形機に投入して、発泡させる方法、ポリポリエチレン系樹脂組成物と発泡剤を別々に押出機の導入し、押出機内での溶融混合する方法等を例示することができる。

30

【0053】

本発明のポリエチレン系発泡中空成形体の発泡倍率は、1.5~20倍である。発泡倍率が1.5倍未満であると、軽量、断熱性等の発泡化するメリットが少なく、また、20倍を超えると、剛性、機械的強度が低下し、いずれも好ましくない。

【0054】

本発明の発泡中空成形体は、コーナー部の薄肉化が少ないなど、偏肉が少ないという特徴を有している。このため、発泡体としての強度、剛性、耐熱性、断熱性等に優れている。

また、本発明の発泡中空成形体は、発泡体表面の平滑性、低温衝撃性に優れるという特徴を有している。

40

【0055】

本発明の発泡中空成形体は、例えば、各種の容器、自動車部材、建機用部材等として用いることができる。

【発明の効果】

【0056】

本発明のポリエチレン発泡中空成形体は、発泡倍率が高く、軽量で、断熱性が高い成形体得られる。また、偏肉が少なく、剛性、耐熱性、低温衝撃性に優れており、食品、洗剤、化粧品、シャンプー等の各種容器やダクト、タンク等の自動車部材、建機用部材等の広範な用途に用いることが可能である。

【実施例】

50

【 0 0 5 7 】

以下に、実施例を示して本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれら実施例により制限されるものではない。

【 0 0 5 8 】

以下に、実施例および比較例で用いた測定方法を示す。

～ M F R の測定 ～

A S T M 1 2 3 8 に準拠し、温度 1 9 0 、荷重 2 . 1 6 k g で測定した。

～ 溶融張力の測定 ～

キャピログラフ（東洋精機製作所製）を使用した。1 9 0 で、長さ（L）が 8 m m , 直径（D）が 2 . 0 9 5 m m のダイから、ピストン降下速度 1 0 m m / 分で降下させたストランドを 1 0 m / 分で引き取り、引き取り荷重を溶融張力とした。

10

～ 歪硬化性の測定 ～

温度 1 6 0 に設定したマイスナー型一軸伸長粘度計（東洋精機製作所製、商品名：メルテンレオメーター）を用いて測定した。非線型パラメータ（ ）は、ひずみ速度 0 . 0 7 ~ 0 . 1 s⁻¹ の条件で測定した伸長粘度の最大値を、その時間の線形領域の伸長粘度で除した値として求めた。なお、線形領域における伸長粘度の値は、福田猛著、新高分子実験学 1 , 高分子実験の基礎, 分子特性解析, “ 3 - 4 . 分子形状および形態 ” , 2 9 5 (1 9 9 4) . に記載の方法に従い、動的粘弾性より近似式を用いて計算した。得られた

が 1 を越える場合は歪硬化性ありと判断した。

～ 密度 ～

20

J I S K 6 7 6 0 (1 9 9 5) に準拠して密度勾配管法で測定した。

～ 重量平均分子量（M w）、数平均分子量（M n）、重量平均分子量と数平均分子量の比（M w / M n）～

重量平均分子量（M w）、数平均分子量（M n）、および重量平均分子量と数平均分子量の比（M w / M n）は、G P C によって測定した。G P C 装置（東ソー（株）製（商品名）H L C - 8 1 2 1 G P C / H T）およびカラム（東ソー（株）製（商品名）T S K g e l G M H h r - H (2 0) H T）を用い、カラム温度を 1 4 0 に設定し、溶離液として 1 , 2 , 4 - トリクロロベンゼンを用いて測定した。測定試料は 1 . 0 m g / m l の濃度で調製し、0 . 3 m l 注入して測定した。分子量の検量線は、分子量既知のポリスチレン試料を用いて校正した。なお、M w および M n は直鎖状ポリエチレン換算の値として

30

～ 融点（ ）～

示差走査型熱量計、パーキンエルマー製「 D S C - 7 」を用いて測定した。装置内で試料を 2 0 0 で 5 分間溶融させた後に、1 0 / 分の冷却速度で 3 0 まで冷却したもののについて、再度 1 0 / 分の昇温速度で昇温させたときに得られる吸熱曲線の最大ピークの位置の温度を融点とした。

～ 発泡中空成形体とその評価 ～

6 5 m m の押出スクリーを有する単層ブロー成形機（（株）プラコー製）を用いて、シリンダ温度 2 2 0 、厚み 1 . 5 m m 、容器容積 1 0 0 0 m l の容器を成形した。

～ 見掛け比重 ～

40

発泡中空成形体の見かけ比重は、比重計（新光電子（株）製、商品名： D M E - 2 2 0 H）を用いて測定した。

～ 発泡倍率 ～

発泡倍率は、発泡中空成形体の見かけ比重と組成物の密度との比（組成物の密度 / 発泡中空成形体の見かけ比重）より求めた。

～ 独立気泡率 ～

体積計（アズワン（株）製、商品名： デジタル体積計 N T K - 0 1）を用いて測定した発泡中空成形体から切り出したサンプルの実質体積、及び質量、並びに発泡中空成形体の見かけ比重、及び組成物の密度から、以下の式を用いて、独立気泡率を求めた。

【 0 0 5 9 】

50

独立気泡率 = $(a / b - 1 / d \times 1000) / (1 / c - 1 / d) / 10$

a は発泡中空成形体の実質体積 (cm^3)、b は発泡中空成形体の質量 (g)、c は発泡中空成形体の見掛け比重 (kg / m^3)、d は組成物の密度 (kg / m^3) である。

～発泡中空成形体の性状～

発泡中空成形体の外観、および断面における気泡の状態を目視にて評価した。

【0060】

平滑な表面の発泡体形状、均一な気泡状態...、

表面粗れが若干見られる、やや不均一な気泡状態...、

凸凹の発泡体形状、コーナー部の破れ、不均一な気泡状態... x

～曲げ弾性率～

10

発泡中空成形体の曲げ弾性率は、発泡体側面中央部の平らな部分よりサンプルを採取して、JIS K7171 に準拠して、万能試験機（（株）島津製作所製、商品名：オートグラフ AGS-H 50N）を用いて測定した。

～厚肉部/薄肉部の厚み比（偏肉性）～

発泡中空成形体の各部分の厚みを測定し、最大肉厚部と最小肉厚部の厚みの比を計算した。この比が小さいほど、偏肉性が小さい。

～耐熱温度～

発泡中空成形体を、所定温度のオープンにて22時間保持した。オープンより取り出した容器変形を目視にて確認し、変形が起きない上限温度を耐熱温度とした。

～低温落下試験～

20

発泡中空成形体に水500mLを入れて、-20の冷凍庫にて24時間冷却した。この容器を、高さ1mからコンクリート面に落下させた。

【0061】

10個中、10個とも割れの発生なし...、

10個中、2～3個、割れ、ヒビ等が発生...、

10個中、5個以上、割れ、ヒビ等が発生... x

～ポリエチレン系樹脂（1）～

以下に、実施例、比較例で使用したポリエチレン系樹脂（1）を以下に示す。

【0062】

PE-1：東ソー社製、（商品名）東ソーHMS CK57（MFR4.0g/10分、密度950kg/m³、溶融張力120mN、Mn8,500、Mw/Mn8.9）

30

PE-2：東ソー社製、（商品名）東ソーHMS CK27（MFR2.5g/10分、密度927kg/m³、溶融張力67mN、Mn17,000、Mw/Mn5.3）

PE-3：東ソー社製、（商品名）東ソーHMS CK37（MFR3.3g/10分、密度935kg/m³、溶融張力57mN、Mn17,000、Mw/Mn5.6）

PE-4：東ソー社製、（商品名）東ソーHMS CK38（MFR0.8g/10分、密度938kg/m³、溶融張力100mN、Mn25,000、Mw/Mn4.4）

PE-5：東ソー社製、（商品名）東ソーHMS CK47（MFR4.0g/10分、密度940kg/m³、溶融張力72mN、Mn23,000、Mw/Mn3.7）

40

～ポリエチレン系樹脂（2）～

以下に、実施例、比較例で使用したポリエチレン系樹脂（2）を以下に示す。

【0063】

PE-A：東ソー製、（商品名）ニポロンハード 5700（MFR1.0g/10分、密度954kg/m³、溶融張力35mN）

PE-B：東ソー製、（商品名）ニポロンハード 6300（MFR0.25g/10分、密度962kg/m³、溶融張力86mN）

PE-C：東ソー製、（商品名）ニポロン-L M50（MFR3.0g/10分、密度936kg/m³、溶融張力2mN）

PE-D：東ソー製、（商品名）ニポロン-Z TZ240（MFR1.7g/10分

50

、密度 927 kg/m^3 、溶融張力 5 mN)

PE - E : 東ソー製、(商品名)ニポロンハード 5110 100重量部と東ソー製、(商品名)ニポロン-L M50 100重量部を、プラコー社製 50 mm 径単軸押出機にて、パレルの温度は C1 ; 180 、C2 ; 200 、C3 ; 220 、ダイヘッド ; 220 として、溶融混合して製造した。

【0064】

実施例 1 ~ 8

[ポリエチレン系樹脂組成物の製造]

表 1 に記載のポリエチレン系樹脂 (1) とポリエチレン系樹脂 (2) を、表 1 に記載のブレンド比率でドライブレンドし、これをプラコー社製 50 mm 径単軸押出機にて溶融混合した。パレルの温度は C1 ; 180 、C2 ; 200 、C3 ; 220 、ダイヘッド ; 220 とした。このポリプロピレン系樹脂組成物ペレットをブロー成形に用いた。エチレン・オレフィン重合体 (1)、ポリエチレン系樹脂 (2)、ポリエチレン系組成物の物性を表 1 に示す。

10

[発泡中空成形体の成形]

[ポリエチレン系樹脂組成物の製造] で製造した樹脂組成物と重曹系発泡剤マスターバッチ (永和化成製、商品名 EE - 275F) 3重量部をドライブレンドし、単層ブロー成形機 (株) プラコー製) を用いて、シリンダ温度 220 で、厚み 1.5 mm 、容器容積 1000 ml の発泡中空成形体を成形した。

この発泡中空成形体の見掛け比重、発泡倍率、独立気泡率、曲げ弾性率、厚肉部/薄肉部の厚み比、耐熱温度を測定した。また、発泡中空成形体の外観観察、低温衝撃試験を実施した。これらの結果を表 2 に示す。

20

【0065】

比較例 1

ポリエチレン系樹脂組成物に変えて、PE - 1 (東ソー社製、(商品名)東ソー HMSCK57) のポリエチレン系樹脂 (1) を用いた以外は実施例 1 と同様に行った。結果を表 2 に示す。

【0066】

比較例 2

ポリエチレン系樹脂組成物に変えて、PE - A (東ソー製、(商品名)ニポロンハード 5700) のポリエチレン系樹脂 (2) を用いた以外は実施例 1 と同様に行った。結果を表 2 に示す。

30

【0067】

比較例 3

ポリエチレン系樹脂 (1) に変えて、PE - D (東ソー製、(商品名)ニポロン - ZTZ240) のポリエチレン系樹脂 (2) を用いた以外は実施例 1 と同様に行った。結果を表 2 に示す。

【表 1】

実施例	エチレン・ α -オレフィン共重合体(1)						ポリエチレン系樹脂(2)						組成物 MS mN	
	樹脂	MFR	MS	歪硬化性	密度	Mw/Mn	融点 ℃	樹脂	MFR	MS	歪硬化性	密度		ポリエチレン系 樹脂(2)の配合比率 重量部
		g/10分	mN	—	kg/m ³	—			g/10分	mN	—	kg/m ³		
実施例 1	PE-1	4	120	あり	950	8.9	125	PE-A	1	35	なし	954	100	80
実施例 2	PE-2	2.5	67	あり	927	5.3	115	PE-B	0.25	86	なし	962	300	82
実施例 3	PE-1	4	120	あり	950	8.9	125	PE-C	3	2	なし	936	50	85
実施例 4	PE-1	4	120	あり	950	8.9	125	PE-D	1.7	5	なし	927	30	98
実施例 5	PE-3	3.3	57	あり	935	5.6	121	PE-A	1	35	なし	957	400	42
実施例 6	PE-4	0.8	100	あり	938	4.4	126	PE-D	1.7	5	なし	927	10	95
実施例 7	PE-1	4	120	あり	950	8.9	125	PE-E	1.6	15	なし	949	40	92
実施例 8	PE-5	4.0	72	あり	940	3.7	130	PE-B	0.25	86	なし	962	800	87
比較例 1	PE-1	4	120	あり	950	8.9	125	—	—	—	—	—	0	120
比較例 2	—	—	—	—	—	—	—	PE-A	1	35	なし	957	—	35
比較例 3	PE-D	1.7	5	なし	927	3.5	126	PE-A	1	35	なし	957	100	60

10

20

30

40

【表 2】

実施例	見掛比重 kg/m ³	発泡倍率 倍	独立気泡率 %	外観	曲げ弾性率 MPa	厚肉部/薄肉部の 厚み比 MM/MM	耐熱温度 ℃	低温 落下試験
実施例 1	434	2.2	95	○	540	2.1	98	○
実施例 2	502	1.9	88	○	470	2.4	105	○
実施例 3	473	2.0	92	○	350	2.2	90	○
実施例 4	472	2.0	92	○	370	2.2	85	○
実施例 5	531	1.8	82	○	550	2.4	98	○
実施例 6	493	1.9	90	○	320	2.3	78	○
実施例 7	452	2.1	95	○	470	2.0	92	○
実施例 8	564	1.7	80	○	750	2.5	98	○
比較例 1	420	2.3	95	△	450	2.2	95	△
比較例 2	800	1.2	—	—	—	—	—	—
比較例 3	860	1.1	—	—	—	—	—	—