

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6331348号  
(P6331348)

(45) 発行日 平成30年5月30日(2018.5.30)

(24) 登録日 平成30年5月11日(2018.5.11)

(51) Int.Cl.	F I
<b>B 3 2 B</b> 5/24 (2006.01)	B 3 2 B 5/24 I O 1
<b>B 3 2 B</b> 37/06 (2006.01)	B 3 2 B 37/06
<b>B 3 2 B</b> 27/32 (2006.01)	B 3 2 B 27/32 Z
<b>C 0 8 J</b> 9/12 (2006.01)	C 0 8 J 9/12 C E S
<b>B 6 5 D</b> 65/40 (2006.01)	B 6 5 D 65/40 D

請求項の数 7 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2013-238190 (P2013-238190)	(73) 特許権者	000003300
(22) 出願日	平成25年11月18日(2013.11.18)		東ソー株式会社
(65) 公開番号	特開2015-98108 (P2015-98108A)		山口県周南市開成町4560番地
(43) 公開日	平成27年5月28日(2015.5.28)	(72) 発明者	増田 淳
審査請求日	平成28年10月20日(2016.10.20)		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
		審査官	佐藤 玲奈

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 発泡積層体の製造方法及びその発泡積層体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

少なくとも(A)層/紙基材/(B)層の順に積層されてなる発泡積層体の製造方法であって、少なくとも下記に示す(i)~(iii)の工程を経ることを特徴とする発泡積層体の製造方法。

(i) 紙基材の片面、若しくは両面に水を塗布する工程

(ii) (A)層としてJIS K6922-1(2011年)により測定された密度が935kg/m<sup>3</sup>以上970kg/m<sup>3</sup>以下であるポリエチレン系樹脂(a)、(B)層として下記(iv)~(v)の要件を満たすポリエチレン系樹脂組成物(b)を紙基材に積層する工程

(iii) ポリエチレン系樹脂(a)/紙基材/ポリエチレン系樹脂組成物(b)からなる積層体に水の減少速度定数k(分<sup>-1</sup>)が0.60以上1.30以下の条件を満たす加熱条件で加熱処理を施し、ポリエチレン系樹脂組成物(b)を発泡する工程

ここで、水の減少速度定数k(分<sup>-1</sup>)とは、ポリエチレン系樹脂組成物(b)を発泡させる工程において、ある加熱時間t(分)における単位時間あたりの水分変化量dW/dtと、ある加熱時間t(分)における紙基材中の水分濃度Wとの関係式である、下式(1)で表される一次速度式における比例定数である。

$$dW/dt = -kW \quad (1)$$

(iv) JIS K6922-1(2011年)により測定された密度が910kg/m<sup>3</sup>以上930kg/m<sup>3</sup>以下である高圧法低密度ポリエチレン(c)が30重量%以上9

0重量%以下、JIS K6922-1(2011年)により測定された密度が $880\text{ kg/m}^3$ 以上 $910\text{ kg/m}^3$ 以下であるエチレン・オレフィン共重合体(d)が10重量%以上70重量%以下((c)と(d)の合計は100重量%)を含む

(v) JIS K6922-1(2011年)により測定された密度が $890\text{ kg/m}^3$ 以上 $925\text{ kg/m}^3$ 以下

(vi) 毛管粘度計で測定した130における溶融張力が $80\text{ mN}$ 以上 $180\text{ mN}$ 以下

【請求項2】

紙基材に塗布する水分量が $2\text{ g/m}^2$ 以上 $30\text{ g/m}^2$ 以下であることを特徴とする請求項1に記載の発泡積層体の製造方法。

【請求項3】

ダンプング装置を用いて、紙基材に水を塗布することを特徴とする請求1又は2に記載の発泡積層体の製造方法。

【請求項4】

紙基材の坪量が $150\text{ g/m}^2$ 以上 $400\text{ g/m}^2$ 以下であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の発泡積層体の製造方法。

【請求項5】

ポリエチレン系樹脂組成物(b)を発泡する工程(iii)において、水の減少速度定数 $k(\text{分}^{-1})$ が $0.65$ 以上 $1.30$ 以下の条件を満たす加熱条件を施すことを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の発泡積層体の製造方法。

【請求項6】

ポリエチレン系樹脂組成物(b)を発泡する工程(iii)において、水の減少速度定数 $k(\text{分}^{-1})$ が $0.80$ 以上 $1.10$ 以下の条件を満たす加熱条件を施すことを特徴とする請求項5に記載の発泡積層体の製造方法。

【請求項7】

ポリエチレン系樹脂組成物(b)のJIS K6922-1(2011年)により測定されたメルトマスフローレートが $5\sim 30\text{ g/10分}$ であることを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の発泡積層体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、発泡外観が良好で、発泡層が厚く、優れた断熱性を示す発泡積層体の製造方法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、発泡層の厚い発泡体を得る手段として、発泡面の少なくとも一部を真空吸引して発泡セルの発泡層を厚くする手法が提案されている(例えば、特許文献4参照。)。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

10

20

30

40

50

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5参照）。更に、紙基材に水を塗布し、発泡層を厚くする手法が提案されている（例えば特許文献6参照）。

【0005】

しかし、真空吸引により発泡層を厚くする手法は、真空吸引装置が必要であること、製造工程に真空吸引を施す工程を設ける必要があることからコストパフォーマンスに劣るといった問題があった。また、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や紙基材に水を塗布する手法では、発泡層表面の平滑性に劣り、発泡外観が不良であった。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特公昭48-32283号公報

【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】特開2007-217024号公報

【特許文献6】特開2013-78928号公報

【発明の概要】

20

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明の目的は、発泡外観が良好で、発泡層が厚く、優れた断熱性を示す発泡積層体の製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者らは、前記課題を解決すべく鋭意検討した結果、特定の方法で製造した発泡積層体が、優れた発泡外観、断熱性を示すことを見出し、本発明を完成するに至った。

【0009】

すなわち、少なくとも(A)層/紙基材/(B)層の順に積層されてなる発泡積層体の製造方法であって、少なくとも下記に示す(i)~(iii)の工程を経ることを特徴とする発泡積層体の製造方法に関するものである。

30

(i) 紙基材の片面、若しくは両面に水を塗布する工程。

(ii) (A)層としてJIS K6922-1(2011年)により測定された密度が $935\text{ kg/m}^3$ 以上 $970\text{ kg/m}^3$ 以下であるポリエチレン系樹脂(a)、(B)層として下記(iv)~(vi)の要件を満たすポリエチレン系樹脂組成物(b)を紙基材に積層する工程

(iii) ポリエチレン系樹脂(a)/紙基材/ポリエチレン系樹脂組成物(b)からなる積層体に加熱処理を施し、ポリエチレン系樹脂組成物(b)を発泡する工程

(iv) JIS K6922-1(2011年)により測定された密度が $910\text{ kg/m}^3$ 以上 $930\text{ kg/m}^3$ 以下である高圧法低密度ポリエチレン(c)が30重量%以上90重量%以下、JIS K6922-1(2011年)により測定された密度が $880\text{ kg/m}^3$ 以上 $910\text{ kg/m}^3$ 以下であるエチレン・オレフィン共重合体(d)が10重量%以上70重量%以下((c)と(d)の合計は100重量%)を含む

40

(v) JIS K6922-1(2011年)により測定された密度が $890\text{ kg/m}^3$ 以上 $925\text{ kg/m}^3$ 以下

(vi) 毛管粘度計で測定した130における溶融張力が $80\text{ mN}$ 以上 $180\text{ mN}$ 以下以下、本発明について詳細に説明する。

【0010】

本発明の積層体を構成するポリエチレン系樹脂(a)のJIS K6922-1(20

50

11年)により測定した密度(以下、単に密度と略す。)は、断熱性、発泡の安定性に優れることから、 $935 \sim 970 \text{ kg/m}^3$ の範囲であり、より好ましくは $945 \sim 970 \text{ kg/m}^3$ 、最も好ましくは $950 \sim 965 \text{ kg/m}^3$ である。ポリエチレン系樹脂(a)の密度が $935 \text{ kg/m}^3$ 未満では、断熱性に劣るため好ましくなく、 $970 \text{ kg/m}^3$ を超える範囲では、発泡外観に劣るため好ましくない。

【0011】

本発明の積層体を構成するポリエチレン系樹脂(a)としては、エチレン単独重合体、又は、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体、及び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、炭素数6以上の長鎖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(a)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。

10

【0012】

このようなエチレン単独重合体には、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。

【0013】

このような、低圧法エチレン単独重合体は、従来公知の低圧イオン重合法により得ることができる。

【0014】

このような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。

【0015】

このようなエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体に用いる $\alpha$ -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。

20

【0016】

このようなエチレン・ $\alpha$ -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、チーグララー・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。

30

【0017】

また、本発明を構成するポリエチレン系樹脂(a)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。

【0018】

本発明の積層体を構成するポリエチレン系樹脂(a)にポリオレフィンを混合する時は、ポリエチレン系樹脂(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、バンバリー等で熔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。熔融混練装置を用いる場合、熔融温度はポリエチレン系樹脂の融点~300程度が好ましい。

40

【0019】

さらに、本発明を構成するポリエチレン系樹脂(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。

【0020】

これらの中で、ラミネート成形性に優れることから、高密度ポリエチレン(e)10~90重量%と高圧法低密度ポリエチレン(f)90~10重量%(e)と(f)の合計は100重量%)を含むエチレン系樹脂組成物(g)であることが好ましい。

【0021】

このような高密度ポリエチレン(e)としては、低圧法エチレン単独重合体やエチレン

50

・ - オレフィン共重合体などが挙げられる。

【0022】

また、このような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、JIS K6922-1(2011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。

【0023】

さらに、このような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、生産性に優れるため、密度は935~980kg/m<sup>3</sup>の範囲が好ましく、より好ましくは945~975kg/m<sup>3</sup>の範囲である。

10

【0024】

このような高圧法低密度ポリエチレン(f)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。

【0025】

このような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)の押出ラミネート加工性に優れるため、MFRは0.1~20g/10分の範囲が好ましく、より好ましくは0.3~10g/10分、最も好ましくは1~4g/10分の範囲である。

【0026】

また、このような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910~935kg/m<sup>3</sup>の範囲が好ましい。

20

【0027】

このような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、1~50g/10分の範囲が好ましく、さらに好ましくは3~20g/10分の範囲である。

【0028】

本発明の積層体を構成するポリエチレン系樹脂組成物(b)は、高圧法低密度ポリエチレン(c)が30重量%以上90重量%以下、エチレン・ - オレフィン共重合体(d)が10重量%以上70重量%以下((c)と(d)の合計は100重量%)を含む。断熱性、発泡の安定性に優れることから、高圧法低密度ポリエチレン(c)が40重量%以上85重量%以下、エチレン・ - オレフィン共重合体(d)が15重量%以上60重量%以下((c)と(d)の合計は100重量%)を含むことが好ましい。高圧法低密度ポリエチレン(c)の配合量が30重量%未満では断熱性に劣るため好ましくなく、90%を超える範囲では発泡外観に劣るため好ましくない。

30

【0029】

このポリエチレン系樹脂組成物(b)は、断熱性及び発泡外観に優れるため、密度が880~925kg/m<sup>3</sup>の範囲であり、より好ましくは900~915kg/m<sup>3</sup>、さらに好ましくは905~915kg/m<sup>3</sup>の範囲である。ポリエチレン系樹脂組成物(b)の密度が880kg/m<sup>3</sup>未満では、断熱性に劣るため好ましくなく、925kg/m<sup>3</sup>を超える範囲では、発泡外観に劣るため好ましくない。

40

【0030】

また、ポリエチレン系樹脂組成物(b)のMFRは、5~30g/10分の範囲であると、断熱性及び発泡外観に優れるため好ましく、より好ましくは10~30g/10分、更に好ましくは13~24g/10分、最も好ましくは13~18g/10分の範囲である。

【0031】

また、ポリエチレン系樹脂組成物(b)は、発泡外観及び断熱性に優れるため、毛管粘度計で測定した130における溶融張力が80~180mNの範囲であり、より好ましくは80~120mNの範囲である。

50

## 【0032】

なお、溶融張力の測定方法を以下に記す。23 に設定した恒温室において、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°のダイスを装着した。温度を130 に設定し、ピストン降下速度を10mm/分、延伸比を24に設定し、引き取りに必要な荷重を溶融張力(mN)とした。最大延伸比が24未満の場合は、破断しない最高の延伸比での引き取りに必要な荷重を溶融張力とした。

## 【0033】

本発明の積層体を構成する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により得ることができる。

## 【0034】

このような高圧法低密度ポリエチレン(c)は、断熱性及び発泡外観に優れるため、密度が910~930kg/m<sup>3</sup>の範囲であり、より好ましくは914~926kg/m<sup>3</sup>、さらに好ましくは916~924kg/m<sup>3</sup>の範囲である。高圧法低密度ポリエチレン(c)の密度が910kg/m<sup>3</sup>未満では、発泡外観に劣るため好ましくなく、930kg/m<sup>3</sup>を超える範囲では、断熱性に劣るため好ましくない。

## 【0035】

また、高圧法低密度ポリエチレン(c)のMFRは、10~30g/10分の範囲であると、断熱性及び発泡外観に優れるため好ましく、より好ましくは12~30g/10分、更に好ましくは13~24g/10分、最も好ましくは13~18g/10分の範囲である。

## 【0036】

本発明の積層体を構成するエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体(d)に用いる $\alpha$ -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。

## 【0037】

このようなエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体(d)を得るための方法は特に限定するものではなく、チーグラー・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・低圧イオン重合などを用いることができる。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。

## 【0038】

エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体(d)は、断熱性及び発泡外観に優れるため、密度が880~910kg/m<sup>3</sup>の範囲であり、より好ましくは880~900kg/m<sup>3</sup>、さらに好ましくは890~900kg/m<sup>3</sup>の範囲である。エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体(d)の密度が880kg/m<sup>3</sup>未満では、発泡外観に劣るため好ましくなく、910kg/m<sup>3</sup>を超える範囲では、断熱性に劣るため好ましくない。

## 【0039】

また、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体(d)のMFRは、2~50g/10分の範囲であると、断熱性及び発泡外観に優れるため好ましく、より好ましくは10~40g/10分、更に好ましくは20~40g/10分の範囲である。

## 【0040】

本発明のポリエチレン系樹脂組成物(b)を構成する高圧法低密度ポリエチレン(c)とエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体(d)を混合する方法に特に限定はなく、高圧法低密度ポリエチレン(c)のペレットとエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体(d)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、溶融温度はポリオレフィン系樹脂の融点~300程度が好ましい。

## 【0041】

本発明を構成するポリエチレン系樹脂組成物 ( 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い。

【 0 0 4 2 】

また、本発明の積層体を構成するポリエチレン系樹脂組成物 ( 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。

【 0 0 4 3 】

本発明の発泡積層体の製造方法は、下記 ( i ) ~ ( i i i ) の工程を経ることを特徴とする。

( i ) 紙基材の片面、若しくは両面に水を塗布する工程。

( i i ) ( A ) 層としてポリエチレン系樹脂 ( a )、( B ) 層としてポリエチレン系樹脂組成物 ( b ) を紙基材に積層する工程

( i i i ) ポリエチレン系樹脂 ( a ) / 紙基材 / ポリエチレン系樹脂組成物 ( b ) からなる積層体に加熱処理を施し、ポリエチレン系樹脂組成物 ( b ) を発泡する工程

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。

【 0 0 4 4 】

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、東機エレクトロニクス ( 株 ) より商品名「TSD - 3000」が販売されている。

【 0 0 4 5 】

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、ポリエチレン系樹脂組成物 ( b ) の発泡倍率が高くでき、かつ、紙基材とポリエチレン系樹脂 ( a ) 及び / またはポリエチレン系樹脂組成物 ( b ) との接着強度が低下しないことから、 $2 \sim 30 \text{ g} / \text{m}^2$  が好ましく、より好ましくは  $3 \sim 20 \text{ g} / \text{m}^2$ 、最も好ましくは  $3 \sim 10 \text{ g} / \text{m}^2$  である。

【 0 0 4 6 】

本発明の製造方法において、ポリエチレン系樹脂 ( a )、ポリエチレン系樹脂組成物 ( b ) を積層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、本発明の積層体を成形する方法としては、押出ラミネート成形法、ドライラミネート成形法、ウェットラミネート成形法、サーマルラミネート成形法、ホットメルトラミネート成形法、圧縮成形法などを例示することができる。ポリエチレン系樹脂 ( a )、ポリエチレン系樹脂組成物 ( b ) の各々の成形方法は、同一の手法を用いてもよく、異なる手法を用いてもよい。

【 0 0 4 7 】

これらの成形方法の中でも生産効率や成形された積層体の品質などの面から、押出ラミネート成形法が好ましい。

【 0 0 4 8 】

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  $260 \sim 350$  の範囲が好ましく、冷却ロールの表面温度は  $10 \sim 50$  の範囲が好ましい。

【 0 0 4 9 】

また、押出ラミネート加工において、熱可塑性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性樹脂

10

20

30

40

50

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  $1 \text{ m}^2$  当たり  $0.5 \text{ mg}$  以上のオゾンを吹き付けることが好ましい。

【0050】

本発明で用いる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、熱可塑性樹脂が発泡しない程度の温度、例えば  $30 \sim 60$  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、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、必要であれば基材にアンカーコート剤を塗布しても良い。

【0051】

本発明で用いる積層体を得る加熱手法における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。

【0052】

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、加熱温度はポリエチレン系樹脂組成物 (b) の融点以上  $150$  以下、風量は  $0.5 \sim 2.0 \text{ m}^3 / \text{時}$ 、加熱時間は  $10$  秒  $\sim 6$  分間である。

【0053】

本発明の加熱条件は、断熱性に優れるため、水の減少速度定数  $k$  ( $\text{分}^{-1}$ ) が  $0.60 \sim 1.30$  の条件を満たすことが好ましく、より好ましくは  $0.65 \sim 1.30$ 、最も好ましくは  $0.80 \sim 1.10$  である。

【0054】

ここで、水の減少速度定数  $k$  ( $\text{分}^{-1}$ ) とは、ポリエチレン系樹脂組成物 (b) を発泡させる工程 (iii) において、ある加熱時間  $t$  (分) における単位時間あたりの水分変化量  $dW/dt$  と、ある加熱時間  $t$  (分) における紙基材中の水分濃度  $W$  との関係式である、下式 (1) で表される一次速度式における比例定数である。

【0055】

$$dW/dt = -kW \quad (1)$$

この水の減少速度定数  $k$  ( $\text{分}^{-1}$ ) は、具体的には、紙基材 / ポリエチレン系樹脂の順に積層され、ポリエチレン系樹脂の密度が  $940 \text{ kg/m}^3$ 、ポリエチレン系樹脂の厚みが  $40 \mu\text{m}$  である積層体の加熱時の重量変化を用いて求めることができる。紙基材 / ポリエチレン系樹脂からなる積層体を加熱処理した時に得られるある時間  $t$  (分) における加熱後の単位面積当たりの重量減少量  $W_t$  ( $\text{g/m}^2$ ) と式 (1) から導出される下式 (2) を計算して得られるある時間  $t$  (分) における単位面積当たりの重量減少量  $W_{t, \text{calc}}$  ( $\text{g/m}^2$ ) を各々  $0.5$  分毎に  $0.5$  分から  $6$  分まで算出した時に、下式 (3) で表されるある時間  $t$  (分) における誤差  $\Delta_t$  の  $0.5$  分から  $6$  分までの合計値が最少となるように水の減少速度定数  $k$  ( $\text{分}^{-1}$ ) を求める。

【0056】

$$W_{t, \text{calc}} = W_0 [1 - \exp(-kt)] \quad (2)$$

$$\Delta_t = [(W_t - W_{t, \text{calc}}) / W_t]^2 \quad (3)$$

ここで、 $W_0$  は紙基材 / ポリエチレン系樹脂における加熱前の単位面積あたりの水分量 ( $\text{g/m}^2$ ) である。

【0057】

本発明の積層体を構成する紙基材については特に限定はないが、ポリエチレン系樹脂組成物 (b) 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。

【0058】

10

20

30

40

50



このような紙基材に含まれる水分は、加熱によりポリエチレン系樹脂組成物 ( b ) を発泡させるものである。ポリエチレン系樹脂組成物 ( b ) の発泡倍率が向上することから、ポリエチレン系樹脂 ( a )、ポリエチレン系樹脂組成物 ( b ) を積層した後の紙基材の水分量は  $20 \sim 40 \text{ g/m}^2$  の範囲が好ましく、より好ましくは  $25 \sim 40 \text{ g/m}^2$ 、最も好ましくは  $27 \sim 35 \text{ g/m}^2$  である。

**【 0 0 5 9 】**

本発明の製造方法では、本発明の目的が達成される限りにおいては、その他の工程を含んでも構わず、ポリエチレン系樹脂組成物 ( b ) の表面に紙、熱可塑性樹脂などの他の層を積層する工程、ポリエチレン系樹脂組成物 ( b ) 又は / 及び紙に印刷を施す工程、ポリエチレン系樹脂 ( a ) / 紙基材 / ポリエチレン系樹脂組成物 ( b ) を容器の形状に製函する工程などが例示できる。

10

**【 0 0 6 0 】**

本発明の積層体を構成する ( A ) 層の厚み及び ( B ) 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、発泡性に優れ、破損などの問題が小さいことから、 $30 \mu\text{m} \sim 5 \text{ mm}$  の厚みであることが好ましく、経済性の観点から、 $30 \mu\text{m} \sim 150 \mu\text{m}$  の範囲が最も好適である。

**【 0 0 6 1 】**

本発明の発泡積層体について、断熱性に優れるため、発泡層の厚みの総計は  $1000 \mu\text{m}$  以上が好ましく、より好ましくは  $1200 \mu\text{m}$  以上、最も好ましくは  $1400 \mu\text{m}$  以上である。

20

**【 0 0 6 2 】**

本発明の発泡積層体は、少なくとも ( A ) 層 / 紙基材 / ( B ) 層が順に積層されてなることを特徴とするものであり、( A ) 層と紙基材と ( B ) 層の 3 成分のみからなるものだけでなく他の成分、例えば ( 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。

30

**【 0 0 6 3 】**

( 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 - エチルアクリレート共重合体、エチレン - メタクリル酸共重合体、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、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。

40

**【 0 0 6 4 】**

本発明の容器は、所定の形、大きさに打ち抜かれた少なくとも胴部材と底部材からなり、断熱性に優れることから、本発明の製造方法により製造された発泡積層体を少なくとも胴部材に使用することが好ましい。容器を製函する手法は、本発明の目的が達成される限りにおいて特に制限はない。

50

## 【 0 0 6 5 】

また、容器を製函する工程の順序は特に限定はないが、生産効率が高いことから、ポリエチレン系樹脂組成物 ( b ) を発泡する工程の直前に行われることが好ましい。

## 【 発明の効果 】

## 【 0 0 6 6 】

本発明の製造方法により、発泡外觀が良好で、発泡層が厚く、優れた断熱性を示す発泡積層体の製造ができる。

## 【 実施例 】

## 【 0 0 6 7 】

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、J I S K 6 9 2 2 - 1 ( 2 0 1 1 年 ) に準拠して測定した。

## ( 2 ) メルトマスフローレート ( M F R )

M F R は、J I S K 6 9 2 2 - 1 ( 2 0 1 1 年 ) に準拠して測定した。

## ( 3 ) 溶融張力

バレル直径 9 . 5 5 の毛管粘度計 ( ( 株 ) 東洋精機製作所製、商品名 キャピログラフ ) に、長さが 8 mm、直径 2 . 0 9 5 mm、流入角が 9 0 ° のダイスを装着した。温度を 1 3 0 に設定し、ピストン降下速度を 1 0 mm / 分、延伸比を 2 4 に設定し、引き取りに必要な荷重を溶融張力 ( m N ) とした。最大延伸比が 2 4 未満の場合、破断しない最高の延伸比での引き取りに必要な荷重を溶融張力 ( m N ) とした。なお、測定は 2 3 に設定した恒温室内で行った。

## ( 4 ) 加熱発泡

実施例により得られた積層体を 1 0 c m × 2 0 c m 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式老化試験機 ( 安田精機製作所製 N o . 1 0 2 - S H F - 7 7 ) 中で熱風をあてながら所定の時間静置した後、取り出して空気中で室温まで冷却した。また、加熱時の風量について「 A G I N G 」ボタンの「 H I G H 」と「 L O W 」で調節した。

## ( 5 ) 紙基材の水分量

ポリエチレン系樹脂の積層前後の紙基材について、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 C A - 0 5 ) を使用し測定した。測定温度は 1 6 5 である。

## ( 6 ) 水の減少速度定数 k

水分量が 2 4 g / m <sup>2</sup> であり、坪量 3 2 0 g / m <sup>2</sup> である紙基材に、M F R が 7 g / 1 0 分、密度が 9 4 0 k g / m <sup>3</sup> 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 L W 0 4 - 1 ) を直径 9 0 mm のスクリー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、3 2 0 の温度で T ダイより押し出し、紙基材上に引き取り速度が 6 0 m / 分、エアギャップ長さが 1 3 0 mm で 4 0 μ m の厚さになるよう押出ラミネート成形を行った後、恒温恒湿槽 ( 日立アプライアンス ( 株 ) 製、E C - 2 5 M H H P ) を使用して実施例及び比較例に記載の水分量に調湿した積層体を用いた。これらの積層体を ( 4 ) 加熱発泡と同様の手法で 0 . 5 分毎に 6 分まで加熱処理を行い、小数点第 4 桁まで測定できる電子天秤 ( ザルトリウス ( 株 ) 製、B P 2 1 0 S ) を用いて、加熱処理前後の重量変化を測定し、重量減少量 W <sub>t</sub> ( g / m <sup>2</sup> ) を算出した。この重量減少量 W <sub>t</sub> を用いて、水の減少速度定数 k ( 分 <sup>-1</sup> ) を明細書中に例示した方法を用いて算出した。

## ( 7 ) 発泡層厚み

実施例により得られた発泡体、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 箇所測定した。

## ( 8 ) 発泡表面の状態

10

20

30

40

50

得られ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、良好であるもののやや劣る場合を、不良の場合を×とした。

【0068】

実施例1

ポリエチレン系樹脂(a)として、MFRが7g/10分、密度が940kg/m<sup>3</sup>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)(A1)を、ポリエチレン系樹脂組成物(b)として、MFRが8g/10分、密度が918kg/m<sup>3</sup>である高圧法低密度ポリエチレン(東ソー(株)製 商品名ペトロセン 213)(C1)を80重量%、MFRが15g/10分、密度が898kg/m<sup>3</sup>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 04P67E)(D1)を20重量%になるように配合し、単軸押出機(プラコー(株)製 口径50mm)にて熔融混練したエチレン系樹脂組成物(B1、MFR 9g/10分、密度 914kg/m<sup>3</sup>、熔融張力 140mN)を使用した。

10

【0069】

まず、水分量が24g/m<sup>2</sup>、坪量が320g/m<sup>2</sup>である紙基材に、(A1)を直径90mmのスクリー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、320の温度でTダイより押し出し、紙基材上に引き取り速度が60m/分、エアギャップ長さが130mmで40μm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)を積層する前に、(B1)を積層する面にハイローターS(スズキ産業(株)製)を用いて、紙基材に1g/m<sup>2</sup>の水を塗布した後、(B1)を直径90mmのスクリーを有する単軸押出機(ムサシノキカイ(株)製)へと供給し、320の温度、60m/分の引き取り速度、130mmのエアギャップ長さで70μmとなるよう押出ラミネートを行い、ポリエチレン系樹脂(A1)、紙基材、エチレン系樹脂組成物(B1)の順に積層されてなる積層体を得た。得られた積層体を温度120、風量HIGHで5分間加熱して発泡させ、発泡積層体を得た。得られた発泡前後の積層体について、発泡層の厚み、平滑性を評価した。評価の結果を表1に示す。

20

【0070】

実施例2

実施例1に使用したポリエチレン系樹脂を使用し、紙基材の(B1)を積層する面に3g/m<sup>2</sup>の水を塗布した以外は、実施例1と同様の手法により発泡前後の積層体を得た。得られた積層体について、発泡層の厚み、平滑性を評価した。結果を表1に示す。

30

【0071】

実施例3

実施例1に使用したポリエチレン系樹脂を使用し、紙基材の(A1)を積層する面に6g/m<sup>2</sup>の水を塗布し、(B1)を積層する面に6g/m<sup>2</sup>の水を塗布した以外は、実施例1と同様の手法により発泡前後の積層体を得た。得られた積層体について、発泡層の厚み、平滑性を評価した。結果を表1に示す。

【0072】

実施例4

ポリエチレン系樹脂組成物(b)として、(C1)を50重量%、(D1)を50重量%になるように配合し、単軸押出機(プラコー(株)製 口径50mm)にて熔融混練したエチレン系樹脂組成物(B2、MFR 11g/10分、密度 908kg/m<sup>3</sup>、熔融張力 102mN)を使用した以外は、実施例3と同様の手法により発泡前後の積層体を得た。得られた積層体について、発泡層の厚み、平滑性を評価した。結果を表1に示す。

40

【0073】

実施例5

ポリエチレン系樹脂組成物(b)として、(C1)を35重量%、(D1)を65重量%になるように配合し、単軸押出機(プラコー(株)製 口径50mm)にて熔融混練したエチレン系樹脂組成物(B3、MFR 12g/10分、密度 904kg/m<sup>3</sup>、溶

50

融張力 82 mN) を使用した以外は、実施例 3 と同様の手法により発泡前後の積層体を得た。得られた積層体について、発泡層の厚み、平滑性を評価した。結果を表 1 に示す。

参考例 1

実施例 3 に使用したポリエチレン系樹脂を使用し、発泡する際の風量を LOW とした以外は、実施例 3 と同様の手法により発泡前後の積層体を得た。得られた積層体について、発泡層の厚み、平滑性を評価した。結果を表 1 に示す。

【0074】

【表 1】

実施例		項目	単位	実施例					参考例 1
				1	2	3	4	5	
(A) 層	材料名			A1	A1	A1	A1	A1	A1
	MFR	g/10分		7	7	7	7	7	7
	密度	kg/m <sup>3</sup>		940	940	940	940	940	940
	発泡前の厚み	μm		40	40	40	40	40	40
高圧法低密度 ポリエチレン (c)	材料名			C1	C1	C1	C1	C1	C1
	MFR	g/10分		8	8	8	8	8	8
	密度	kg/m <sup>3</sup>		918	918	918	918	918	918
	組成	重量%		80	80	80	50	35	80
エチレン・ α-オレフィン 共重合体 (d)	材料名			D1	D1	D1	D1	D1	D1
	MFR	g/10分		15	15	15	15	15	15
	密度	kg/m <sup>3</sup>		898	898	898	898	898	898
	組成	重量%		20	20	20	50	65	20
(B) 層	材料名			B1	B1	B1	B2	B3	B1
	MFR	g/10分		9	9	9	11	12	9
	密度	kg/m <sup>3</sup>		914	914	914	908	904	914
	熔融張力	mN		140	140	140	102	82	140
	厚み	μm		70	70	70	70	70	70
紙基材	坪量			320	320	320	320	320	320
	水の塗布量	(A) 層	g/m <sup>2</sup>	1	3	6	6	6	6
		(B) 層	g/m <sup>2</sup>	0	0	6	6	6	6
		総計	g/m <sup>2</sup>	1	3	12	12	12	12
	水分量	積層前	g/m <sup>2</sup>	24.0	24.0	24.0	24.0	24.0	24.0
積層後		g/m <sup>2</sup>	22.7	25.5	32.5	32.5	32.5	32.5	
加熱 条件	加熱温度		°C	120	120	120	120	120	120
	風量		m <sup>3</sup> /時	HIGH	HIGH	HIGH	HIGH	HIGH	LOW
水の減少速度定数k			分 <sup>-1</sup>	1.02	0.94	0.83	0.83	0.83	0.49
性能	発泡層厚み		μm	1120	1350	1720	1760	1580	1040
	平滑性		-	○	○	○	○	△	○

【0075】

比較例 2

ポリエチレン系樹脂組成物 (b) として、(C1) を 20 重量%、(D1) を 80 重量% になるように配合し、単軸押出機 (プラコー (株) 製 口径 50 mm) にて熔融混練したエチレン系樹脂組成物 (B4、MFR 13 g/10分、密度 902 kg/m<sup>3</sup>、熔融張力 15 mN) を使用した以外は、実施例 3 と同様の手法により発泡前後の積層体を得た。得られた積層体について、発泡層の厚み、平滑性を評価した。結果を表 2 に示す。発泡後の発泡層厚みに劣っていた。

【0076】

比較例 3

ポリエチレン系樹脂組成物 (b) として、MFR が 13 g/10分、密度が 918 kg/m<sup>3</sup> である高圧法低密度ポリエチレン (東ソー (株) 製 商品名ペトロセン 212) (C2) を 80 重量%、MFR が 2 g/10分、密度が 905 kg/m<sup>3</sup> 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 9P52A) (D2) を 20 重量% になるように配合し、単軸押出機 (プラコー (株) 製 口径 50 mm) にて熔融混練したエチレン系樹脂組成物 (B5、MFR 9 g/10分、密度 915 kg/m<sup>3</sup>、熔融張力 210 mN) を使用した以外は、実施例 3 と同様の手法により発泡前後

の積層体を得た。得られた積層体について、発泡層の厚み、平滑性を評価した。結果を表2に示す。発泡後の発泡層厚み及び発泡層表面の平滑性に劣っていた。

【0077】

比較例4

紙基材の(A1)を積層する面と(B1)を積層する面に水を塗布しなかったこと以外は、実施例3と同様の手法により発泡前後の積層体を得た。得られた積層体について、発泡層の厚み、平滑性を評価した。結果を表2に示す。発泡後の発泡層の厚みが不良であった。

【0078】

【表2】

項目		単位	比較例				
			1	2	3	4	
(A)層	材料名		A1	A1	A1	A1	
	MFR	g/10分	7	7	7	7	
	密度	kg/m <sup>3</sup>	940	940	940	940	
	発泡前の厚み	μm	40	40	40	40	
高圧法低密度 ポリエチレン (c)	材料名		C1	C3	C2	C1	
	MFR	g/10分	8	8	13	8	
	密度	kg/m <sup>3</sup>	918	918	918	918	
	組成	重量%	100	20	80	80	
エチレン・ α-オレフィン 共重合体(d)	材料名		—	D1	D2	D1	
	MFR	g/10分	—	15	2	15	
	密度	kg/m <sup>3</sup>	—	898	905	898	
	組成	重量%	0	80	20	20	
(B)層	材料名		C1	B4	B5	B1	
	MFR	g/10分	8	13	9	9	
	密度	kg/m <sup>3</sup>	918	902	915	914	
	溶解張力	mN	220	15	210	140	
	厚み	μm	70	70	70	70	
紙基材	坪量	g/m <sup>2</sup>	320	320	320	320	
	水の塗布量	(A)層	g/m <sup>2</sup>	6	6	6	0
		(B)層	g/m <sup>2</sup>	6	6	6	0
		総計	g/m <sup>2</sup>	12	12	12	12
	水分量	積層前	g/m <sup>2</sup>	24.0	24.0	24.0	24.0
積層後		g/m <sup>2</sup>	32.5	32.5	32.5	21.8	
加熱 条件	加熱温度	℃	120	120	120	120	
	風量	m <sup>3</sup> /時	HIGH	HIGH	HIGH	HIGH	
	水の減少速度定数k	分 <sup>-1</sup>	1.02	0.94	0.83	1.02	
性能	発泡層厚み	μm	1650	920	910	940	
	平滑性	—	×	○	×	○	

【産業上の利用可能性】

【0079】

本発明の発泡積層体は、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。

---

フロントページの続き

(56)参考文献 特開2007-168178(JP,A)  
特開2009-196200(JP,A)  
特開2013-078928(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B32B 1/00 - 43/00  
B65D 65/40  
C08J 9/12