

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5013739号  
(P5013739)

(45) 発行日 平成24年8月29日(2012.8.29)

(24) 登録日 平成24年6月15日(2012.6.15)

|               |           |             |   |
|---------------|-----------|-------------|---|
| (51) Int. Cl. |           | F I         |   |
| CO8L 101/00   | (2006.01) | CO8L 101/00 |   |
| CO8K 9/04     | (2006.01) | CO8K 9/04   |   |
| CO8L 23/00    | (2006.01) | CO8L 23/00  |   |
| B32B 27/20    | (2006.01) | B32B 27/20  | Z |

請求項の数 3 (全 8 頁)

|           |                               |           |  |
|-----------|-------------------------------|-----------|--|
| (21) 出願番号 | 特願2006-124637 (P2006-124637)  | (73) 特許権者 | 000219912<br>東京インキ株式会社                     |
| (22) 出願日  | 平成18年4月28日(2006.4.28)         |           | 東京都北区王子一丁目12番4号TIC王子ビル                     |
| (65) 公開番号 | 特開2007-297432 (P2007-297432A) | (72) 発明者  | 太田 敬文<br>埼玉県さいたま市北区吉野町1-397<br>東京インキ株式会社内  |
| (43) 公開日  | 平成19年11月15日(2007.11.15)       |           |  |
| 審査請求日     | 平成21年4月27日(2009.4.27)         | (72) 発明者  | 岩崎 嘉則<br>埼玉県さいたま市北区吉野町1-397<br>東京インキ株式会社内  |
|           |                               | (72) 発明者  | 大田和 啓之<br>埼玉県さいたま市北区吉野町1-397<br>東京インキ株式会社内 |
|           |                               | 審査官       | 福井 美穂                                      |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 軽量断熱性透明フィルム

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ポリオレフィンを含む熱可塑性樹脂に、平均粒径が10~70μmで、表面処理剤で被覆された耐圧強度が70MPa以上のガラスバルーンをその含有率が2~5重量%になるように配合してなることを特徴とする軽量断熱性透明フィルム。

【請求項2】

前記表面処理剤が有機シラン化合物、有機チタネート化合物または有機アルミネート化合物から選ばれた一種以上であることを特徴とする請求項1記載の軽量断熱性透明フィルム。

【請求項3】

請求項1または2に記載の軽量断熱性透明フィルムに、透明性フィルムをラミネートするかまたは貼り合わせたことを特徴とする軽量断熱性透明フィルム。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、断熱性樹脂組成物、それを用いた軽量断熱性透明フィルム及びその断熱性樹脂組成物の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

樹脂を軽量化し、断熱性を付与するため、樹脂を発泡させたり中空粒子を混合したりす

ることは良く知られている。発泡させる場合は、炭酸ガス等の気体を細かな泡として溶融した樹脂に均一に混合し成形しなければならない。発泡剤を用いる場合は、樹脂中に発泡剤を均一分散し、加熱してガスを発生させて発泡させる。樹脂を溶融したとき均一に気体の泡を樹脂中に閉じ込めなければならないため、用いる樹脂の溶融張力が適当な範囲にあること、発泡剤の気体発生温度と樹脂の溶融温度を調整しなければならないなど、発泡させる樹脂の種類には制限があった。

【0003】

中空粒子を用いる場合は、このような制限はないが、樹脂との接触面での剥離による強度低下の問題があった。また、発泡させる場合も、中空粒子を使用する場合も透明性を犠牲にしなければならなかった。

10

【0004】

中空粒子の一つであるガラスバルーンは、化学的に不活性で耐熱性が高いため多種の熱可塑性樹脂に用いることができるが、軽く壊れやすいため、溶融した樹脂中に均一分散させて、成形するには困難が伴う。

【0005】

そこで、特許文献1には、特定の範囲のメルトフローレイトを有する樹脂を用い、かつ成形方法として圧縮成形を用いることにより、射出成形に比べガラスバルーンの破壊率を低減した圧縮成形用樹脂組成物が開示されている。

【0006】

また、特許文献2には、ガラスバルーンに表面処理を施すことによって樹脂との滑り性を良くし、それにより樹脂の粘度に拘らず樹脂中に均一にガラスバルーンを分散させ、ガラスバルーンの破壊を少なくして成形することができる樹脂組成物が開示されている。

20

【0007】

【特許文献1】特開平5 - 17634号公報

【特許文献2】特開平6 - 226771号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

前記特許文献の方法は、射出成形、押出し成形等樹脂に力がかかる場合、樹脂の溶融粘度が高い場合などでは、成形時にガラスバルーンが破壊されやすいため、使用できる樹脂の種類に制限があった。また、これまでガラスバルーンをフィルム成形用の樹脂に適用した例はなく、もちろんガラスバルーンを樹脂に分散することによって軽量で、断熱性があ

30

りかつ透明なフィルムを製造した例も見られない。

【0009】

本発明は、上記課題を解決することを鑑みてなされたものであり、フィルムから厚みのある成形体まで、成形物の厚さに関係なく成形可能なガラスバルーン含有熱可塑性樹脂組成物、該樹脂組成物を用いた軽量断熱性フィルム及び該樹脂組成物の製造方法を提供することを目的としている。

【課題を解決するための手段】

【0010】

上記課題を解決するため、請求項1に係る発明は、ポリオレフィンを含む熱可塑性樹脂に、平均粒径が10～70μmで、表面処理剤で被覆された耐圧強度が70MPa以上のガラスバルーンをその含有率が2～5重量%になるように配合してなることを特徴とする軽量断熱性透明フィルムである。

40

【0011】

また、請求項2に係る発明は、前記表面処理剤が有機シラン化合物、有機チタネート化合物または有機アルミネート化合物から選ばれた一種以上であることを特徴とする請求項1記載の軽量断熱性透明フィルムである。

【0012】

また、請求項3に係る発明は、請求項1または2に記載の軽量断熱性透明フィルムに、

50

透明性フィルムをラミネートするかまたは貼り合わせたことを特徴とする軽量断熱性透明フィルムである。

【発明の効果】

【0015】

本発明によるとガラスバルーンが壊れないため、成形体の厚さや成形方法に関係なく成形できるガラスバルーン含有軽量断熱性樹脂組成物、該樹脂組成物から製造する軽量断熱性透明フィルム、及び該樹脂組成物の製造方法を提供できる。

【0016】

また、本発明のフィルムは軽いうえに断熱性と透明性を兼ね備えていることから、農業用では昼間には植物の生育には必要な光を通し、夜間は断熱効果により温室内を保温するフィルムとして、また、食品用では中身の見える保温性の食品容器用フィルムとして有用である。さらに、遮音性もあるため、例えば、建材の表面に貼る透明遮音フィルムとしても有用である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0017】

本実施形態に係る軽量断熱性樹脂組成物、該樹脂組成物から製造する軽量断熱性透明フィルム、及び該樹脂組成物の製造方法について説明する。なお、本実施形態は、本発明を実施するための一形態に過ぎず、本発明は本実施形態によって限定されるものではない。

【0018】

本発明で用いられる熱可塑性樹脂としては、低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレンなどのポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸エステル共重合体等のポリオレフィン系樹脂、ポリスチレン樹脂、ABS樹脂、AS樹脂、アクリル系樹脂、塩化ビニル樹脂、各種ポリアミド樹脂、ポリオキシメチレン樹脂、ポリカーボネート樹脂、変性ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂、ポリビニールアセテート樹脂、ポリ塩化ビニリデン樹脂、ポリサルホン樹脂、ポリエーテルサルホン樹脂、ポリフェニレンサルファイド樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、ポリイミド樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂、各種液晶樹脂、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体樹脂、ポリクロロトリフルオロエチレン樹脂、ポリフッ化ビニリデン樹脂、ポリフッ化ビニル樹脂、エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体、エチレン-クロロトリフルオロエチレン共重合体樹脂およびこれらの共重合体等である。また、熱又は光硬化性樹脂であっても硬化前で熱可塑性を保持している樹脂であれば使用できる。

【0019】

本発明で用いられるガラスバルーンは、平均粒径が10～70 $\mu$ mである。平均粒径が70 $\mu$ mを超えるガラスバルーンはフィルムにしたときに壊れやすくフィルム表面が疎になるため好ましくない。平均粒径が10 $\mu$ m未満のガラスバルーンは、壊れにくくはなるが、単位体積あたりのガラス部分が多くなるため軽量化の効果が不十分なばかりでなく、製造が難しいため汎用性に欠け、コストアップになる。

【0020】

当該ガラスバルーンの耐圧強度は、70MPa以上が好ましい。ここで耐圧強度は、タルクと混合したガラスバルーンを乾燥窒素ガスにより加圧したときのガラスバルーンの残存率が90%以上である圧力であり、ガラスバルーンの真比重の変化率から計算できる。この耐圧強度未満では、樹脂の熔融粘度をコントロールしたり、混練方法を工夫したりしても、分散工程やフィルム等への成形工程においてガラスバルーンが破壊されるため、目的とする性能を達成できない。

【0021】

当該ガラスバルーンは、樹脂との密着性を良くする為、表面処理されていることが好ましい。表面処理剤としては、有機シラン化合物、有機チタネート化合物又は有機アルミネ

10

20

30

40

50

ート化合物が用いられ、通常の方法により表面処理できる。即ち、ガラスバルーンは、これらの化合物を水又は各種有機溶媒に溶解し、ガラスバルーンを浸漬、乾燥することにより表面処理される。また、ヘンシェルミキサー等のミキサー中でガラスバルーンを加熱攪拌しながら、水又は有機溶媒に溶解した表面処理剤を少しずつ添加することによっても表面処理できる。

#### 【0022】

表面処理剤としては、有機シラン化合物、有機チタネート化合物または有機アルミネート化合物であり、有機シラン化合物としては、例えば、ビニルトリエトキシシラン、ビニル-トリス-(2-メトキシエトキシ)シラン、-メタアクリロキシプロピルメトキシシラン、-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(アミノエチル)-アミノプロピルトリメトキシシラン、-(3,4-エポキシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン、-グリシドキシプロピルメトキシシラン、-メルカプトプロピルトリメトキシシランが挙げられる。有機チタネート化合物としては、例えば、テトラ-*i*-プロピルチタネート、テトラ-*n*-ブチルチタネート、ブチルチタネートダイマー、テトラステアリルチタネート、トリエタノールアミンチタネート、チタニウムアセチルアセトネート、チタニウムラクチート、オクチレンプリコールチタネート、イソプロピル(N-アミノエチルアミノエチル)チタネートが挙げられる。有機アルミネート化合物としては、例えば、アセトアルコキシアルミニウムジイソプロピネート等を挙げることができ、これらは一種以上を用いることもできる。

#### 【0023】

ガラスバルーンの混合量は、フィルム用途では、用いる樹脂に対して0.5~5%が好ましい。0.5%より少ないと、断熱効果が不十分となり、5%を越えるとフィルムにしたときに透明性が低下するだけでなく機械的強度も低下するためフィルムとしての性能を維持できなくなる。

#### 【0024】

本発明の軽量断熱性透明フィルムは、熔融した熱可塑性樹脂にガラスバルーンを混合分散させた後、フィルム化することによって製造できるが、ガラスバルーンの破壊を抑制しながら均一に混合するためには、予め高濃度のガラスバルーンを混合分散したマスターバッチを製造し、該マスターバッチを他の熱可塑性樹脂で混合希釈してからフィルム化するのが好ましく、このとき、耐候性、光安定性等の向上のために酸化防止剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤等を添加してもよい。なお、該マスターバッチは、二軸押出機を用いて、熔融した樹脂中にガラスバルーンを添加するサイドフィード方式にするとガラスバルーンの破壊を最小限に留めることができる。

#### 【0025】

フィルム成形方法は特に選ばないが、フィルム成形に一般的に用いられる方法、例えば、Tダイ法、インフレーション法、多層成形法、押出ラミネーション等で成形できる。本発明によると、いずれの方法においてもガラスバルーンを破壊することなくフィルムとすることができる。

#### 【0026】

なお、フィルム化したときその中に含まれるガラスバルーンの粒径が大きい場合、特に、フィルムの厚さがガラスバルーンの粒径より小さい場合には、フィルムの表面が疎となるため幾分透明性が損なわれるが、該フィルム表面を低密度ポリエチレン、直鎖状ポリエチレン、ナイロン及びポリエチレンテレフタレート等の透明性のある樹脂フィルムをラミネートする又は貼り合わせることによって透明性を改善することができる。

#### 【実施例】

#### 【0027】

本発明を実施例によりさらに詳しく説明するが、本発明はこれらに制限されるものではない。なお、実施例及び比較例において部と記載されているものは重量部を表す。

#### 【0028】

実施例1

## &lt; 表面処理ガラスバルーンの製造 &gt;

有機シラン化合物（信越ポリマー社製：K B E - 9 0 3）の 1 0 % 水溶液に、平均粒径 2 7  $\mu$  m で耐圧強度 1 2 4 M P a のガラスバルーン（住友 3 M 社製：グラスバブルズ S 6 0 H S）を浸漬後、1 2 0 で乾燥して、表面処理ガラスバルーンを製造した。

## &lt; ガラスバルーンマスターバッチの製造 &gt;

低密度ポリエチレン（日本ユニカー社製：N U C 8 1 6 0）8 0 部に、上記表面処理ガラスバルーン 2 0 部を加え、二軸押出機を用いて混練押出してガラスバルーンマスターバッチを製造した。

## &lt; ガラスバルーン含有樹脂フィルムの製造 &gt;

上記ガラスバルーンマスターバッチ 1 0 部及び低密度ポリエチレン（日本ユニカー社製：N U C 8 1 6 0）9 0 部を混合し、東洋精機製作所製ラボプラストミル付属 T ダイによりフィルム成形して、厚さ 8 0  $\mu$  m のガラスバルーン含有樹脂フィルムを製造した。また、T ダイでのフィルム成形時に 5 0  $\mu$  m のポリエチレンテレフタレート（P E T）フィルムでラミネートすることにより P E T ラミネートフィルムを製造した。

【 0 0 2 9 】

## 実施例 2

実施例 1 のガラスバルーンマスターバッチ 2 5 部及び低密度ポリエチレン（日本ユニカー社製：N U C 8 1 6 0）7 5 部から、実施例 1 と同様にしてガラスバルーン含有樹脂フィルム及びその P E T ラミネートフィルムを製造した。

【 0 0 3 0 】

## 実施例 3

実施例 1 のガラスバルーンマスターバッチ 2 5 部、低密度ポリエチレン（日本ユニカー社製：N U C 8 1 6 0）7 2 部及び接着性樹脂であるアドマー L F 1 2 8（三井化学社製）3 部から、実施例 1 と同様にしてガラスバルーン含有樹脂フィルム及びその P E T ラミネートフィルムを製造した。

【 0 0 3 1 】

## 実施例 4

## &lt; ガラスバルーンマスターバッチの製造 &gt;

ポリプロピレン（プライムポリマー社製：プライムポリプロ F 3 2 7 D）8 0 部に、実施例 1 の表面処理ガラスバルーン 2 0 部を加え、二軸押出機を用いて混練押出してガラスバルーンマスターバッチを製造した。

## &lt; ガラスバルーン含有樹脂フィルムの製造 &gt;

上記ガラスバルーンマスターバッチ 2 5 部及びポリプロピレン（プライムポリマー社製：プライムポリプロ F 3 2 7 D）7 5 部から、実施例 1 と同様にしてガラスバルーン含有樹脂フィルム及びその P E T ラミネートフィルムを製造した。

【 0 0 3 2 】

## 比較例 1

## &lt; ガラスバルーンマスターバッチの製造 &gt;

低密度ポリエチレン（日本ユニカー社製：N U C 8 1 6 0）8 0 部に、平均粒径 2 7  $\mu$  m で耐圧強度 1 2 4 M P a のガラスバルーン（住友 3 M 社製：グラスバブルズ S 6 0 H S）2 0 部を加え、二軸押出機を用いて混練押出してガラスバルーンマスターバッチを製造した。

## &lt; ガラスバルーン含有樹脂フィルムの製造 &gt;

上記ガラスバルーンマスターバッチ 2 5 部及び低密度ポリエチレン（日本ユニカー社製：N U C 8 1 6 0）7 5 部から、実施例 1 と同様にしてガラスバルーン含有樹脂フィルム及びその P E T ラミネートフィルムを製造した。

【 0 0 3 3 】

## 比較例 2

## &lt; ガラスバルーンマスターバッチの製造 &gt;

低密度ポリエチレン（日本ユニカー社製：N U C 8 1 6 0）8 0 部に、平均粒径 4 0  $\mu$

10

20

30

40

50

mで耐圧強度28MPaのガラスバルーン(住友3M社製:グラスバブルズS38)20部を加え、二軸押出機を用いて混練押出してガラスバルーンマスターバッチを製造した。

<ガラスバルーン含有樹脂フィルムの製造>

上記ガラスバルーンマスターバッチ25部及び低密度ポリエチレン(日本ユニカー社製:NUC8160)75部から、実施例1と同様にしてガラスバルーン含有樹脂フィルム及びそのPETラミネートフィルムを製造した。

【0034】

比較例3

実施例1で製造したガラスバルーンマスターバッチ2部及び低密度ポリエチレン(日本ユニカー社製:NUC8160)98部から、実施例1と同様にしてガラスバルーン含有樹脂フィルム及びそのPETラミネートフィルムを製造した。

【0035】

比較例4

実施例1で製造したガラスバルーンマスターバッチ50部及び低密度ポリエチレン(日本ユニカー社製:NUC8160)50部から、実施例1と同様にしてガラスバルーン含有樹脂フィルム及びそのPETラミネートフィルムを製造した。

【0036】

比較例5

低密度ポリエチレン(日本ユニカー社製:NUC8160)から、実施例1と同様にしてガラスバルーンを含まないポリエチレンフィルム及びそのPETラミネートフィルムを製造した。

【0037】

比較例6

ポリプロピレン(プライムポリマー社製:プライムポリプロF327D)から、実施例1と同様にしてガラスバルーンを含まないポリプロピレンフィルム及びそのPETラミネートフィルムを製造した。

【0038】

上記の実施例、比較例で製造したフィルムについて以下の評価方法により評価した。

【0039】

<断熱効果>

実施例及び比較例で製造したフィルムを用いて、長さ200mm、幅150mmの袋を作成し、純水100mlを入れ密封し、60のオープンに12時間放置した。純水の温度が60であることを確認後、これを温度23、湿度50%の恒温室中に放置し、20分後の純水の温度を測定した。その結果、無添加フィルムに比べ2以上の保温効果のあるものを、0.5~2未満の保温効果のあるものを、0.5未満のものを保温効果なし×、として評価した。

【0040】

<ヘーズ>

東洋精機製ヘーズメーターにより測定し、その値が20以下を透明性大、20~50を透明性あり、50以上を透明性なし×、として評価した。

【0041】

<フィルム伸び率>

インテスコ製万能試験機201型を用い、JIS K 7127に準じて測定し、無添加フィルムに比べ保持率が80%以上をフィルム強度大、60~80%をフィルム強度あり、60%以下をフィルム強度なし×、として評価した。

【0042】

実施例及び比較例の評価結果を表1に示した。

【0043】

10

20

30

40

【表 1】

|      | 原料組成    |        |           |       | フィルム(80 $\mu$ m厚) |     |         | PETラミネートフィルム<br>(PET50 $\mu$ m厚) |     |
|------|---------|--------|-----------|-------|-------------------|-----|---------|----------------------------------|-----|
|      | 樹脂      |        | ガラスパルーン   |       | 断熱効果              | ヘーズ | フィルム伸び率 | 断熱効果                             | ヘーズ |
| 実施例1 | NUC8160 | 98.0%  | 表面処理S60HS | 2.0%  | ○                 | ○   | ○       | ○                                | ◎   |
| 実施例2 | NUC8160 | 95.0%  | 表面処理S60HS | 5.0%  | ○                 | ○   | ○       | ○                                | ○   |
| 実施例3 | NUC8160 | 92.0%  | 表面処理S60HS | 5.0%  | ○                 | ○   | ◎       | ○                                | ○   |
|      | LF128   | 3.0%   |           |       |                   |     |         |                                  |     |
| 実施例4 | F327D   | 95.0%  | 表面処理S60HS | 5.0%  | ○                 | ○   | ○       | ○                                | ◎   |
| 比較例1 | NUC8160 | 95.0%  | S60HS     | 5.0%  | ○                 | ○   | ×       | ○                                | ◎   |
| 比較例2 | NUC8160 | 95.0%  | S38       | 5.0%  | ×                 | ×   | ×       | ×                                | ○   |
| 比較例3 | NUC8160 | 99.6%  | 表面処理S60HS | 0.4%  | ×                 | ◎   | ◎       | ×                                | ◎   |
| 比較例4 | NUC8160 | 90.0%  | 表面処理S60HS | 10.0% | ◎                 | ×   | ×       | ◎                                | ○   |
| 比較例5 | NUC8160 | 100.0% | —         |       | ×                 | ◎   | ◎       | ×                                | ◎   |
| 比較例6 | F327D   | 100.0% | —         |       | ×                 | ◎   | ◎       | ×                                | ◎   |

注) NUC8160: 日本ユニカー社製低密度ポリエチレン

F327D: プライムポリマー社製ポリプロピレン

S60HS、S38: 住友3M社製ガラスパルズ

LF128: 三井化学社製接着性樹脂アドマー

---

フロントページの続き

- (56)参考文献 特表2007-517128(JP,A)  
特表2007-517127(JP,A)  
国際公開第2005/066262(WO,A1)  
国際公開第2005/066251(WO,A1)  
特開平07-258528(JP,A)  
特開2004-189867(JP,A)  
特開平05-222210(JP,A)  
特開2007-277485(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08L 101, 23  
C08K 9  
B32B 27