

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2016-527374

(P2016-527374A)

(43) 公表日 平成28年9月8日(2016.9.8)

(51) Int.Cl.

C08J 9/00 (2006.01)

F 1

C08J 9/00  
C08J 9/00C E R A  
C E Z

テーマコード(参考)

4 F O 7 4

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 40 頁)

(21) 出願番号 特願2016-532761 (P2016-532761)  
 (86) (22) 出願日 平成26年6月6日 (2014.6.6)  
 (85) 翻訳文提出日 平成28年2月5日 (2016.2.5)  
 (86) 國際出願番号 PCT/IB2014/062036  
 (87) 國際公開番号 WO2015/019202  
 (87) 國際公開日 平成27年2月12日 (2015.2.12)  
 (31) 優先権主張番号 61/863,933  
 (32) 優先日 平成25年8月9日 (2013.8.9)  
 (33) 優先権主張国 米国(US)  
 (31) 優先権主張番号 61/907,602  
 (32) 優先日 平成25年11月22日 (2013.11.22)  
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(71) 出願人 310007106  
 キンバリー クラーク ワールドワイド  
 インコーポレイテッド  
 アメリカ合衆国ウイスコンシン州5495  
 6 ニーナ ウィンチェスター・ロード 2  
 300  
 (74) 代理人 110001379  
 特許業務法人 大島特許事務所  
 (74) 代理人 100093861  
 弁理士 大賀 貞司  
 (74) 代理人 100129218  
 弁理士 百本 宏之

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】高分子材料の空隙率を選択的に制御するための技術

## (57) 【要約】

高分子材料の空隙率のレベルを選択的に制御するための方法が提供されている。材料は、マトリクスピリマーの連続相内に個別領域の形態で分散されているマイクロ包含添加剤およびナノ包含添加剤を含む熱可塑性組成物から形成される。高分子材料の少なくとも一部分は、多孔質ネットワークがその中に形成されるように変形される。さらに、前記変形された高分子材料の少なくとも一部分が、熱処理前の材料よりも低い細孔容量を示すように熱処理される。このようにして、高分子材料は高いレベルの初期柔軟性を示すことができるが、望ましい場合、この柔軟性は選択的に減少させうる。

【選択図】図1

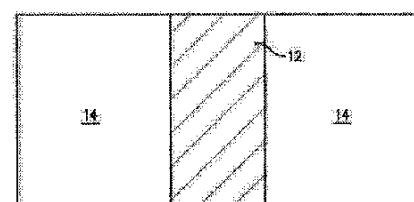


FIG. 1

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

高分子材料の空隙率のレベルを選択的に制御するための方法であって、前記材料が、マトリクスピリマーの連続相内に個別領域の形態で分散されているマイクロ包含添加剤およびナノ包含添加剤を含む熱可塑性組成物から形成され、前記高分子材料の少なくとも一部分が、多孔質ネットワークがその中に形成されるように変形され、前記方法が、

前記変形された高分子材料の少なくとも一部分を熱処理する工程を含み、ここで前記熱処理された材料が、熱処理前の前記材料よりも低い細孔容量を示す方法。

## 【請求項 2】

前記材料が、前記マトリクスピリマーのガラス転移温度より高い温度で熱処理される、  
請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 3】

材料が約 40 ~ 約 200 、好ましくは約 50 ~ 約 150 、より好ましくは約 70 ~ 約 120 の温度で熱処理される、請求項 1 または 2 に記載の方法。

## 【請求項 4】

前記高分子材料が約 -50 ~ 約 125 、好ましくは約 -25 ~ 約 100 、より好ましくは約 -20 ~ 約 50 の温度で変形される、前述の請求項のいずれか一項に記載の方法。

## 【請求項 5】

前記高分子材料が、前記マトリクスピリマーおよび / または前記マイクロ包含添加剤のガラス転移温度より少なくとも約 10 、好ましくは少なくとも約 20 、より好ましくは少なくとも約 30 低い温度で変形される、前述の請求項のいずれか一項に記載の方法。

## 【請求項 6】

前記高分子材料が約 1.1 ~ 約 3.5 、好ましくは約 1.2 ~ 約 3.0 、より好ましくは約 1.3 ~ 約 2.5 の延伸比で変形される、前述の請求項のいずれか一項に記載の方法。

## 【請求項 7】

熱処理前の前記変形された材料の平均細孔容量が、約 15 % ~ 約 80 % / cm<sup>3</sup> 、好ましくは約 20 % ~ 約 70 % 、より好ましくは約 30 % ~ 約 60 % / 立方センチメートルである、前述の請求項のいずれか一項に記載の方法。

## 【請求項 8】

熱処理後の前記材料の平均細孔容量が、約 40 % 未満、好ましくは約 30 % 未満、およびより好ましくは約 5 % ~ 約 25 % である、請求項 7 に記載の方法。

## 【請求項 9】

熱処理前の前記変形された材料の密度の、熱処理後の前記材料の密度に対する比率が、約 0.1 ~ 約 0.95 、好ましくは約 0.2 ~ 約 0.9 、およびより好ましくは約 0.3 ~ 約 0.8 である、前述の請求項のいずれか一項に記載の方法。

## 【請求項 10】

熱処理前の前記変形された高分子材料の弾性係数の熱処理後の前記材料の弾性係数に対する比率が、約 0.1 ~ 約 0.95 、好ましくは約 0.2 ~ 約 0.9 、およびより好ましくは約 0.3 ~ 約 0.8 である、前述の請求項のいずれか一項に記載の方法。

## 【請求項 11】

熱処理前の前記変形された高分子材料の弾性係数が約 2500 MPa 以下、好ましくは約 2200 MPa 以下、より好ましくは約 50 MPa ~ 約 2000 MPa 、およびさらにより好ましくは約 100 MPa ~ 約 1000 MPa である、前述の請求項のいずれか一項に記載の方法。

## 【請求項 12】

熱処理後の前記高分子材料の弾性係数が、ASTM D638-10 に従って 23 で決定される時、約 1000 MPa より大きい、好ましくは約 1500 MPa より大きい、

10

20

30

40

50

およびより好ましくは約 2500 MPa より大きい、請求項 11 に記載の方法。

【請求項 13】

前記材料が、第二の変形されたゾーンに隣接した第一の変形されたゾーンを定義し、前記第二の変形されたゾーンのみが前記熱処理を受ける、前述の請求項のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 14】

前記第一のゾーン内の前記材料の平均細孔容量が、約 15% ~ 約 80% / cm<sup>3</sup>、好ましくは約 20% ~ 約 70%、より好ましくは約 30% ~ 約 60% / 立方センチメートルであり、前記第二のゾーン内の前記材料の平均細孔容量が 15% 未満、好ましくは 0% ~ 約 10% である、請求項 13 に記載の方法。

10

【請求項 15】

前記第一のゾーン内の前記材料の弾性係数の前記第二のゾーン内の前記材料内の弾性係数に対する比率が、約 0.1 ~ 約 0.95、好ましくは約 0.2 ~ 約 0.9、およびより好ましくは約 0.3 ~ 約 0.8 である、請求項 13 または 14 に記載の方法。

【請求項 16】

前記第一のゾーン内の前記材料の弾性係数が、ASTM D638-10 に従って 23 で測定された時、約 2500 MPa 以下、好ましくは約 2200 MPa 以下、より好ましくは約 50 MPa ~ 約 2000 MPa、さらにより好ましくは約 100 MPa ~ 約 1000 MPa であり、前記第二のゾーン内の前記高分子材料の弾性係数が、約 1000 MPa より大きい、好ましくは約 1500 MPa より大きい、およびより好ましくは約 2500 MPa より大きい、請求項 15 に記載の方法。

20

【請求項 17】

前記多孔質ネットワークが、約 800 ナノメートル以下、および好ましくは約 10 ~ 約 100 ナノメートルの平均断面寸法を持つ複数のナノ細孔を含む、前述の請求項のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 18】

前記多孔質ネットワークがマイクロ細孔をさらに含む、請求項 17 に記載の方法。

【請求項 19】

前記マイクロ細孔のアスペクト比が約 1 ~ 約 30 である、請求項 18 に記載の方法。

【請求項 20】

前記連続相が、前記熱可塑性組成物の約 60 重量% ~ 約 99 重量% を構成する、前述の請求項のいずれか一項に記載の方法。

30

【請求項 21】

前記マトリクスポリマーがポリエステルまたはポリオレフィンを含む、前述の請求項のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 22】

前記ポリエステルが約 0 以上のガラス転移温度を持つ、請求項 21 に記載の方法。

【請求項 23】

前記ポリエステルがポリ乳酸を含む、請求項 21 または 22 に記載の方法。

【請求項 24】

前記マイクロ包含添加剤が高分子である、前述の請求項のいずれか一項に記載の方法。

40

【請求項 25】

前記マイクロ包含添加剤がポリオレフィンを含む、請求項 24 に記載の方法。

【請求項 26】

前記ポリオレフィンが、プロピレンホモポリマー、プロピレン / - オレフィン共重合体、エチレン / - オレフィン共重合体、またはそれらの組み合わせである、請求項 25 に記載の方法。

【請求項 27】

前記マイクロ包含添加剤の溶解パラメータに対する前記マトリクスポリマーの溶解パラメータの比率が約 0.5 ~ 約 1.5、前記マイクロ包含添加剤のメルトフローレートに対

50

する前記マトリクスピリマーのメルトフローレートの比率が約 0.2 ~ 約 8、および / または前記マイクロ包含添加剤のヤング弾性係数の前記マトリクスピリマーのヤング弾性係数に対する比率が約 1 ~ 約 250 である、前述の請求項のいずれか一項に記載の方法。

**【請求項 28】**

前記ナノ包含添加剤が高分子である、前述の請求項のいずれか一項に記載の方法。

**【請求項 29】**

前記ナノ包含添加剤が官能性ポリオレフィンである、請求項 28 に記載の方法。

**【請求項 30】**

前記ナノ包含添加剤が反応性である、請求項 28 または 29 に記載の方法。

**【請求項 31】**

前記ナノ包含添加剤がポリエポキシドである、請求項 30 に記載の方法。

10

**【請求項 32】**

前記マイクロ包含添加剤が、前記連続相の重量に基づいて、前記組成物の約 1 重量 % ~ 約 30 重量 % を構成する、前述の請求項のいずれか一項に記載の方法。

**【請求項 33】**

前記ナノ包含添加剤が、前記連続相の重量に基づいて、前記組成物の約 0.05 重量 % ~ 約 20 重量 % を構成する、前述の請求項のいずれか一項に記載の方法。

**【請求項 34】**

前記熱可塑性組成物が界面修飾剤をさらに含む、前述の請求項のいずれか一項に記載の方法。

20

**【請求項 35】**

前述の請求項のいずれか一項に記載の方法に従って形成された高分子材料。

**【発明の詳細な説明】**

**【背景技術】**

**【0001】**

(優先権の主張)

本出願は米国仮出願番号第 61/863,933 号 (2013 年 8 月 9 日出願)、および第 61/907,602 号 (2013 年 11 月 22 日) に対する優先権を主張し、同出願の全体が参照により本明細書に組み込まれる。

30

**【技術分野】**

**【0002】**

天然資源の使用および最終製品の炭素排出量の低減を改善する多孔質高分子材料を製造するためにかなりの努力が払われてきた。高分子材料の細孔形成の開始に対する典型的なアプローチは、バルクを通したガス充填細孔を作る、物理的発泡剤または化学的発泡剤を使用してポリマーを発泡させることである。化学的発泡剤は、ポリマーのバルクを通した細孔構造を作る気体を放散する化学反応を受ける化合物である。物理的発泡剤は典型的には、ポリマー中に分散され膨張して細孔を作る圧縮ガスである。いずれにしても、細孔形成はポリマーが溶融状態にある時に起こるため、典型的な発泡プロセスは低分子配向を誘発する。これは溶融強度を減少させ、そのため高い変形率の高速生成プロセスでの破断 (例: 紡糸、フィルム形成、成形) につながる。このような材料のもう一つの問題は、それらが成功裏に製造された場合でも硬い傾向があり、そのため材料の使用中に異なる形状へと操作するのが難しいことである。

40

**【0003】**

このように、高分子材料の細孔を作るための改善された技術に対するニーズが現在存在する。

**【発明の概要】**

**【0004】**

本発明の一つの実施形態によると、高分子材料の空隙率のレベルを制御する方法が開示

50

されている。材料は、マトリクスピリマーの連続相内に個別領域の形態で分散されているマイクロ包含添加剤およびナノ包含添加剤を含む熱可塑性組成物から形成され、高分子材料の少なくとも一部分が、多孔質ネットワークがその中に形成されるように変形される。方法は、変形された高分子材料の少なくとも一部分を熱処理する工程を含み、ここで熱処理された材料は、熱処理前の材料よりも低い細孔容量を示す。

#### 【0005】

本発明のその他の特徴および態様は、以下でより詳細に検討される。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0006】

当業者を対象とした、本発明の完全かつ実施可能な開示は、その最良の様式を含めて、本明細書の残りの部分でさらに具体的に記載されており、これは以下の添付図を参照する。

#### 【0007】

【図1】本発明に従って形成されうる高分子材料の一つの実施形態を図式的に示している。

【図2】本発明に従って形成されうる高分子材料の別の実施形態を図式的に示している。

【図3】本発明の一つの実施形態に従って、高分子材料を変形するために使用されうる溝付きロールの斜視図である。

【図4】図3の二つの溝付きロールの間の係合を示す断面図である。

【図5】実施例1の無延伸フィルムのSEM顕微鏡写真であり、ここでフィルムは流れ方向に対して垂直に切断された。

【図6】実施例1の無延伸フィルムのSEM顕微鏡写真であり、ここでフィルムは流れ方向に対して平行に切断された。

【図7】実施例1の延伸フィルムのSEM顕微鏡写真である（フィルムは流れ方向配向に対して平行に切断された）。

【図8】実施例1の延伸フィルムのSEM顕微鏡写真である（フィルムは流れ方向配向に対して平行に切断された）。

【図9】実施例2の無延伸フィルムのSEM顕微鏡写真であり、ここでフィルムは流れ方向に対して垂直に切断された。

【図10】実施例2の無延伸フィルムのSEM顕微鏡写真であり、ここでフィルムは流れ方向に対して平行に切断された。

【図11】実施例2の延伸フィルムのSEM顕微鏡写真である（フィルムは流れ方向配向に対して平行に切断された）。

【図12】実施例2の延伸フィルムのSEM顕微鏡写真である（フィルムは流れ方向配向に対して平行に切断された）。

#### 【0008】

本明細書および図面での参照文字の反復使用は、本発明の同一または類似の特徴を示すことを意図している。

#### 【発明を実施するための形態】

#### 【0009】

ここで、本発明のさまざまな実施形態を詳細に参照するが、その一つ以上の例を以下で説明する。各例は、本発明の説明方法として提供されており、本発明を限定するものではない。実際に、本発明の範囲または精神から逸脱することなく、本発明に様々な改造および変形をしうることは、当業者にとって明らかであろう。例えば、一つの実施形態の一部として図示または記述された特徴は、別の実施形態で使用して、なおさらなる実施形態を生じうる。従って、本発明が、添付した請求項の範囲およびそれらの均等物の範囲内に收まるような改造や変形を網羅することが意図される。

#### 【0010】

一般的に、本発明は、高分子材料の空隙率を選択的に制御するための技術を対象とする。高分子材料は、マトリクスピリマーを含む連続相内に分散されたマイクロ包含添加剤お

10

20

30

40

50

10 よびナノ包含添加剤を含有する熱可塑性組成物から形成される。細孔形成を開始するために、高分子材料の少なくとも一部分が最初に変形されて（例えば、曲げ、延伸、ねじりなど）、連続相と包含添加剤の界面にエネルギーを与えるが、これによって包含添加剤が界面から分離されて多孔質ネットワークを生成することができる。また材料は、マトリクスポリマーの溶融温度より下の温度（「変形温度」）に保たれるという意味で、固体状態で変形される。とりわけ、これは、多孔質ネットワークが不安定になる程度までポリマー鎖が変えられないことを確実にするのに役に立つ。例えば、材料は、約 - 50 ~ 約 125 、一部の実施形態では約 - 25 ~ 約 100 、および一部の実施形態では約 - 20 ~ 約 50 の温度で変形されうる。変形温度は、最も高いガラス転移温度を持つ成分（例えば、マトリクスポリマー、マイクロ包含添加剤など）のガラス転移温度より低くありうる。例えば、変形温度は、マトリクスポリマーおよび/またはマイクロ包含添加剤のガラス転移温度より少なくとも約 10 、一部の実施形態では約 20 、および一部の実施形態では約 30 下でありうる。

【0011】

マイクロ包含添加剤およびナノ包含添加剤は、連続相内にそれぞれ個別のマイクロスケールおよびナノスケール相領域として分散されるように、マトリクスポリマーと少なくとも部分的に適合しないようにも選択されうる。こうして、組成物が変形および伸長歪みを受けた時、材料の不適合性から生じる応力集中の結果として、伸長歪みは、マイクロスケールの個別相領域の近くに強い局所的せん断領域および/または応力強度領域（例えば、垂直応力）が形成されうる。これらのせん断および/または応力強度領域は、マイクロスケール領域に隣接するポリマーマトリクスにいくらかの初期剥離を生じうる。しかし、特に、局所的せん断および/または応力強度領域は、マイクロスケール領域と重複するナノスケールの個別相領域の近くにも作られうる。このような重複したせん断および/または応力強度領域は、ポリマーマトリクスにさらなる剥離を起こし、それによって、ナノスケール領域および/またはマイクロスケール領域に隣接してかなりの数のナノ細孔を生成する。

【0012】

30 上述の方法で変形されると、多孔質ネットワークが高分子材料に定義される。細孔のかなりの部分は、約 800 ナノメートル以下、一部の実施形態では約 5 ~ 約 250 ナノメートル、および一部の実施形態では約 10 ~ 約 100 ナノメートルの平均断面寸法を持つものなど、「ナノスケール」サイズ（「ナノ細孔」）でありうる。「断面寸法」という用語は、細孔の特性寸法（例えば、幅または直径）を一般的に指し、これはその主軸（例えば、長さ）に実質的に直交し、また変形させている間に加えられる応力の方向に一般的には実質的に直交する。例えば、このようなナノ細孔は、高分子材料の合計細孔容量の約 15 容量 % 以上、一部の実施形態では約 20 容量 % 以上、一部の実施形態では約 30 容量 % ~ 100 容量 % 、一部の実施形態では、約 40 容量 % ~ 約 90 容量 % を構成しうる。

【0013】

40 上述のように、変形の間の重複したせん断および/または応力強度領域は、ナノスケール領域および/またはマイクロスケール領域に隣接する細孔の形成をもたらしうる。材料のユニークな性質およびそれが形成される方法のために、細孔は、その間にポリマーマトリクスの隆起があり、変形の方向にはほぼ垂直に延長する交互の縞状エリア内に分布されうる。隆起は比較的空洞がなく硬いままでいることができる。しかし、ポリマーマトリクスは、その中の細孔の濃度が高いために、比較的柔軟な性質のままとなる縞状エリアに橋を形成することもできる。これらの特徴の組み合わせは、硬い隆起の存在のために構造完全性を持つが、それでも比較的柔軟な橋の存在のために屈曲してエネルギーを消散させることもできる材料をもたらしうる。とりわけ、これは材料の柔軟性を高め、例えば、従来的な製造プロセス（例えば、紡糸、フィルム形成、成形など）を使用して形成することをより簡単にする。柔軟性が高まると、材料を含む物品の使用中に、材料を異なる形状へより簡単に操作することも可能になる。

【0014】

高分子材料は高いレベルの初期柔軟性を示しうるが、本発明の重要な利点は、望む時にこの柔軟性を選択的に減少させる能力である。例えば、これは、物品を特定の形状（例えば、パイプ）へと操作するために柔軟性が必要となるが物品が設置された後には剛性が必要な時に有用となりうる。これに関して、変形された高分子材料の少なくとも一部分が熱処理プロセスを受けるが、熱処理プロセスは、高分子材料の結晶性を増加させ収縮の結果として細孔の一部またはすべてのサイズを減少させることによって、その剛性を増加させる。例えば、変形された高分子材料の一部は、約40～約200、一部の実施形態では約50～約150、および一部の実施形態では約70～約120など、ポリマーマトリクスのガラス転移温度以上に加熱されうる。このような温度では、ポリマーが流れ始めて結晶化し、細孔が不安定化してサイズが減少する可能性がある。

10

#### 【0015】

望まれる場合、高分子材料全体を上述の方法で処理して剛性を増加させうる。別の方法として、材料が複数のゾーンを含み、ゾーンの一つ以上（例えば、「第一のゾーン」）は未処理のままで従って特定レベルの空隙率を持つ一方、ゾーンの一つ以上（例えば、「第二のゾーン」）は熱処理され従ってより低いレベルの空隙率を持つように、材料の特定部分のみを処理しうる。一般的に、第一のゾーンの少なくとも一つは、第二のゾーンの少なくとも一つに隣接している。いずれにしても、第一および第二のゾーンの特定の構成、形状、および/またはサイズは重要ではなく、一般的に特定の用途および特性に応じて異なる。例示のみを目的として、図1は、未処理の第一のゾーン12が熱処理された第二のゾーン14の間に配置され第二のゾーンに隣接している、高分子材料10の一つの特定の実施形態を示す。図2は、熱処理された第二のゾーン114が未処理の第一のゾーン112の間に配置されて第一のゾーンに隣接している、高分子材料110のまた別の特定の実施形態を示す。

20

#### 【0016】

処理される特定の構成に関わらず、処理前または処理なしの材料の一定単位容量内の細孔（例えば、第一のゾーン）によって占められる平均容量パーセントは、処理後の材料（例えば、第二のゾーン）の平均容量パーセントよりも一般的に大きい。例えば、処理前または未処理の第一のゾーン内の平均細孔容量は、材料の約15%～約80%/cm<sup>3</sup>、一部の実施形態では約20%～約70%、また一部の実施形態では約30%～約60%/立方センチメートルである。これに比べて、熱処理後の材料（例えば、第二のゾーン内）は、約40%未満、一部の実施形態では約30%未満、および一部の実施形態では5%～約25%など、一部の場合には細孔を持たないか、または低めの細孔容量を持ちうる。処理前または未処理の第一のゾーン内の密度の処理後の密度に対する比率は、同様に約0.1～約0.95、一部の実施形態では約0.2～約0.9、一部の実施形態では約0.3～約0.8でありうる。例えば、処理前または未処理の第一のゾーン内の密度は、約1.2グラム/立方センチメートル（「g/cm<sup>3</sup>」）以下、一部の実施形態では約1.0g/cm<sup>3</sup>以下、一部の実施形態では約0.2g/cm<sup>3</sup>～約0.8g/cm<sup>3</sup>、および一部の実施形態では約0.1g/cm<sup>3</sup>～約0.6g/cm<sup>3</sup>でありうる一方、処理後の密度は、約0.6g/cm<sup>3</sup>より大きい、一部の実施形態では約0.7g/cm<sup>3</sup>より大きい、および一部の実施形態では約0.8g/cm<sup>3</sup>より大きい、および一部の実施形態では約1g/cm<sup>3</sup>より大きい場合がある。

30

#### 【0017】

熱処理後の細孔容量の減少および結晶度の潜在的増加のために、材料の少なくとも一部が剛性レベルの向上を示しうる。すなわち、処理前または未処理の第一のゾーン内の材料の弾性係数の処理後の（例えば、第二のゾーン内の）弾性係数に対する比率は、同様に約0.1～約0.95、一部の実施形態では約0.2～約0.9、一部の実施形態では約0.3～約0.8でありうる。例えば、ASTM D638-10に従って23で測定された場合、処理前または未処理の第一のゾーン内の弾性係数は、約2500メガパスカル（「MPa」）以下、一部の実施形態では約2200MPa以下、一部の実施形態では約50MPa～約2000MPa、および一部の実施形態では約100MPa～約1000

40

50

M P a でありうる一方、処理後の弾性係数は、約 1 0 0 0 M P a より大きい、一部の実施形態では約 1 5 0 0 M P a より大きい、および一部の実施形態では約 2 5 0 0 M P a より大きい場合がある。

【 0 0 1 8 】

本発明のさまざまな実施形態をこれから詳細に説明する。

【 0 0 1 9 】

I . 熱可塑性組成物

A . マトリクスポリマー

上述のように、熱可塑性組成物は、その中にマイクロ包含添加剤およびナノ包含添加剤が分散されている連続相を含む。連続相は一つ以上のマトリクスポリマーを含み、これは典型的には、熱可塑性組成物の約 6 0 重量% ~ 約 9 9 重量%、一部の実施形態では約 7 5 重量% ~ 約 9 8 重量%、および一部の実施形態では約 8 0 重量% ~ 約 9 5 重量%を占める。連続相を形成するために使用されるマトリクスポリマーの性質は重要ではなく、ポリエステル、ポリオレフィン、スチレンポリマー、ポリアミドなど、任意の適切なポリマーが一般的に用いられる。特定の実施形態では、例えば、ポリエステルを組成物中に用いてポリマーマトリクスを形成しうる。脂肪族ポリエステルなど、ポリカプロラクトン、ポリエステルアミド、ポリ乳酸 ( P L A ) およびその共重合体、ポリグリコール酸、炭酸ポリアルキレン ( 例えば、炭酸ポリエチレン ) 、ポリ - 3 - ヒドロキシ酪酸 ( P H B ) 、ポリ - 3 - ヒドロキシ吉草酸 ( P H V ) 、ポリ - 3 - ヒドロキシ酪酸 - コ - 4 - ヒドロキシ酪酸、ポリ - 3 - ヒドロキシ酪酸 - コ - 3 - ヒドロキシ吉草酸共重合体 ( P H B V ) 、ポリ - 3 - ヒドロキシ酪酸 - コ - 3 - ヒドロキシヘキサン酸、ポリ - 3 - ヒドロキシ酪酸 - コ - 3 - ヒドロキシオクタン酸、ポリ - 3 - ヒドロキシ酪酸 - コ - 3 - ヒドロキシデカン酸、ポリ - 3 - ヒドロキシ酪酸 - コ - 3 - ヒドロキシオクタデカン酸、およびコハク酸ベース脂肪族ポリマー ( 例えば、ポリブチレンサクシネート、ポリブチレンサクシネートアジペート、ポリエチレンサクシネートなど ) 、脂肪族方向族コポリエステル ( 例えば、ポリブチレンアジペートテレフタレート、ポリエチレンアジペートテレフタレート、ポリエチレンアジペートイソフタレート、ポリブチレンアジペートイソフタレートなど ) 、芳香族ポリエステル ( 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 ) など、さまざまなポリエステルの任意のものを一般的に用いうる。

【 0 0 2 0 】

特定の場合、熱可塑性組成物は、硬い性質のために比較的高いガラス転移温度を持つ少なくとも一つのポリエステルを含みうる。例えば、ガラス転移温度 ( 「 T<sub>g</sub> 」 ) は、約 0 以上、一部の実施形態では約 5 ~ 約 1 0 0 、一部の実施形態では約 3 0 ~ 約 8 0 、および一部の実施形態では約 5 0 ~ 約 7 5 でありうる。ポリエステルは、約 1 4 0 ~ 約 3 0 0 、一部の実施形態では約 1 5 0 ~ 約 2 5 0 、および一部の実施形態では約 1 6 0 ~ 約 2 2 0 の溶融温度も持ちうる。溶融温度は、 A S T M D - 3 4 1 7 に従い、示差走査熱量測定 ( 「 D S C 」 ) を使用して決定されうる。ガラス転移温度は、 A S T M E 1 6 4 0 - 0 9 に従って、動的機械分析で決定されうる。

【 0 0 2 1 】

一つの特に適切な硬質ポリエステルはポリ乳酸であり、これは、左旋性乳酸 ( 「 L - 乳酸」 ) 、右旋性乳酸 ( 「 D - 乳酸」 ) 、メソ乳酸、またはその混合物など、乳酸の任意のアイソマーのモノマー単位から一般的に由来しうる。モノマー単位も、 L - ラクチド、 D - ラクチド、メソ - ラクチド、またはその混合物を含む、乳酸の任意のアイソマーの無水物から形成されうる。このような乳酸の環状二量体および / またはラクチドも使用しうる。重縮合または開環重合など、既知の任意の重合方法を、乳酸の重合のために使用しうる。少量の鎖延長剤 ( 例えば、ジイソシアニ酸化合物、エポキシ化合物または酸無水物 ) も使用しうる。ポリ乳酸は、 L - 乳酸から由来するモノマー単位および D - 乳酸から由来するモノマー単位を含むものなど、ホモポリマーまたは共重合体でありうる。必須ではないが、 L - 乳酸から由来するモノマー単位および D - 乳酸から由来するモノマー単位のうち一つの含有率は、約 8 5 モル% 以上、一部の実施形態では約 9 0 モル% 以上、および一部

10

20

30

40

50

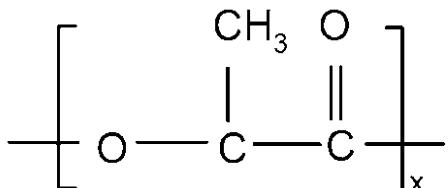
の実施形態では約95モル%以上であることが好ましい。それぞれがL-乳酸から由来するモノマー単位とD-乳酸から由来するモノマー単位の間の異なる比率を持つ複数のポリ乳酸を、任意のパーセントで混合しうる。当然、ポリ乳酸は、その他のタイプのポリマー（例えば、ポリオレフィン、ポリエステルなど）と混合することもできる。

## 【0022】

一つの特定の実施形態では、ポリ乳酸は以下の一般的構造を持つ：

## 【0023】

## 【化1】



10

## 【0024】

本発明に使用されうる適切なポリ乳酸ポリマーの一つの具体例は、B I O M E R (商標) L 9 0 0 0 という名前で B i o m e r , I n c . (ドイツ、クレイリング) から市販されている。その他の適切なポリ乳酸ポリマーは、ミネソタ州ミネトンカの N a t u r e w o r k s L L C (N A T U R E W O R K S (登録商標)) または三井化学株式会社 (L A C E A (商標)) から市販されている。さらにその他の適切なポリ乳酸が、米国特許第4,797,468号、第5,470,944号、第5,770,682号、第5,821,327号、第5,880,254号、および第6,326,458号に記述されている場合がある。

20

## 【0025】

ポリ乳酸は、一般的に、約40,000～約180,000グラム/モル、一部の実施形態では約50,000～約160,000グラム/モル、および一部の実施形態では約80,000～約120,000グラム/モルの範囲の数平均分子量（「 $M_n$ 」）を持つ。同様に、ポリマーも、一般的に、約80,000～約250,000グラム/モル、一部の実施形態では約100,000～約200,000グラム/モル、および一部の実施形態では約110,000～約160,000グラム/モルの範囲の重量平均分子量（「 $M_w$ 」）を持つ。数平均分子量に対する重量平均分子量の比（「 $M_w/M_n$ 」）、すなわち「多分散指数」も比較的低い。例えば、多分散指数は、一般的に約1.0～約3.0の範囲で、一部の実施形態では約1.1～約2.0、および一部の実施形態では約1.2～約1.8である。重量および数平均分子量は、当業者に知られている方法で決定されうる。

30

## 【0026】

ポリ乳酸はまた、190 の温度および1000秒<sup>-1</sup>のせん断速度で測定した時、約50～約600パスカル秒 (Pa·s)、一部の実施形態では約100～約500Pa·s、および一部の実施形態では約200～約400Pa·sの見かけ粘度を持ちうる。ポリ乳酸のメルトフローレート (ドライベース) もまた、2160グラムの負荷および190 で測定された場合、約0.1～約40グラム/10分、一部の実施形態では約0.5～約20グラム/10分、および一部の実施形態では約5～約15グラム/10分であります。

40

## 【0027】

一部のタイプの純のポリエステル（例えば、ポリ乳酸）は、開始ポリ乳酸の乾燥重量に基づいて約500～600百万分率（「ppm」）またはそれ以上の水分含量を持つように、周囲環境から水を吸収することができる。水分含量は、下記のように、A S T M D 7191-05に従ってなど、当技術分野で知られているさまざまな方法で決定されうる。溶融処理中の水の存在は、ポリエステルを加水分解で分解しその分子量を減少させる

50

可能性があるので、混合前にポリエステルを乾燥させることが望ましいことがある。ほとんどの実施形態では、例えば、マイクロ包含添加剤およびナノ包含添加剤を混合する前に、ポリエステルが、約300百万分率(「ppm」)以下、一部の実施形態では約200 ppm以下、一部の実施形態では約1~100 ppmの水分含量を持つことが望ましい。ポリエステルの乾燥は、例えば、約50~約100、一部の実施形態では約70~約80の温度で起こりうる。

【0028】

#### B. マイクロ包含添加剤

本明細書で使用される場合、「マイクロ包含添加剤」という用語は、ポリマーマトリクス内にマイクロスケールサイズの個別領域の形態で分散されることのできる任意の非晶質、結晶または半結晶材料を一般的に指す。例えば、変形前に、領域は、約0.05 μm~約30 μm、一部の実施形態では約0.1 μm~約25 μm、一部の実施形態では約0.5 μm~約20 μm、および一部の実施形態では約1 μm~約10 μmの平均断面寸法を持ちうる。「断面寸法」という用語は、領域の特性寸法(例えば、幅または直径)を一般的に指し、これはその主軸(例えば、長さ)に実質的に直交し、また変形させている間に加えられる応力の方向に一般的には実質的に直交する。一般的にはマイクロ包含添加剤から形成されるが、当然のことながら、マイクロスケール領域はマイクロ包含添加剤およびナノ包含添加剤および/または組成物のその他の成分の組み合わせからも形成されうる。

【0029】

特定の実施形態では、マイクロ包含添加剤は一般的に高分子の性質であり、比較的高い分子量を持ち、熱可塑性組成物の溶融強度および安定性の改善に役立つ。典型的には、マイクロ包含ポリマーは、一般的にマトリクスピリマーと非混和性でありうる。このように、添加剤は、マトリクスピリマーの連続相内に個別相領域として、より良く分散しうる。個別領域は、外部力から生じるエネルギーを吸収することができ、結果として生じる材料の全体的韌性および強度を増加させる。領域は、橢円形、球形、円筒形、プレート状、管状などのさまざまな異なる形態を持ちうる。例えば、一つの実施形態では、領域は実質的に橢円の形状を持つ。個々の領域の物理的寸法は、一般的に、外部応力が加わった時、高分子材料を通した割れ目の伝播を最小化するために十分小さいが、プラスチックの微小な変形を開始させ、粒子含有物の所およびその周りのせん断および/または応力強度ゾーンを可能にするために十分大きい。

【0030】

ポリマーは非混和性でありうるが、それでもなおマイクロ包含添加剤は、マトリクスピリマーと比較的類似した溶解パラメータを持つように選択されうる。これは、個別相と連続相の境界の界面適合性および物理的相互作用を向上させ、従って組成物が碎ける可能性を減少させる。この点で、添加剤に対するマトリクスピリマーの溶解パラメータの比は、典型的に約0.5~約1.5であり、一部の実施形態では約0.8~約1.2である。例えば、マイクロ包含添加剤は、約1.5~約3.0 M ジュール<sup>1/2</sup> / m<sup>3/2</sup>、一部の実施形態では約1.8~約2.2 M ジュール<sup>1/2</sup> / m<sup>3/2</sup>の溶解パラメータを持つことがある一方、ポリ乳酸は、約2.0~約2.5 M ジュール<sup>1/2</sup> / m<sup>3/2</sup>の溶解パラメータを持ちうる。「溶解パラメータ」という用語は本書で使用される時、「ヒルデンブランド溶解パラメータ」を指すが、これは凝集エネルギー密度の平方根で、以下の等式に従って計算される:

【0031】

【数1】

$$\delta = \sqrt{(\Delta H_v - RT)/V_m}$$

【0032】

ここで、

10

20

30

40

50

$H_v$  = 蒸発熱

$R$  = 理想気体定数

$T$  = 温度

$V_m$  = モル体積

【0033】

多くのポリマーのヒルデンブランド溶解パラメータは、W y e y c hのプラスチックの溶解性ハンドブック(2004年)からも利用可能で、これは参照により本書に組み込まれる。

【0034】

マイクロ包含添加剤はまた、個別領域および結果生じる細孔が適切に維持されることを確実にするために一定のメルトフローレート(または粘度)を持ちうる。例えば、添加剤のメルトフローレートが高すぎると、流れて連続相を通して制御されないで分散する傾向がある。これは、維持が難しく、また時期尚早に碎ける可能性の高い層状のプレート様領域または共連続相構造を生じる。反対に、添加剤のメルトフローレートが低すぎると、凝集して非常に大きな楕円形領域を形成する傾向があり、これは混合中に分散させることが困難である。これは、連続相の全体を通して、添加剤の不均一な分布を生じうる。この点で、本発明者は、マトリクスピリマーのメルトフローレートに対するマイクロ包含添加剤のメルトフローレートの比は、一般的に約0.2～約8、一部の実施形態では約0.5～約6、および一部の実施形態では約1～約5であることを発見した。例えば、マイクロ包含添加剤のメルトフローレートは、2160グラムの負荷および190で測定された場合、約0.1～約250グラム/10分、一部の実施形態では約0.5～約200グラム/10分、および一部の実施形態では約5～約150グラム/10分でありうる。

10

20

30

40

【0035】

上述の特性に加えて、マイクロ包含化添加剤の機械的特性も、望ましい多孔質ネットワークを達成するために選択されうる。例えば、マトリクスピリマーおよびマイクロ包含添加剤の混合物に外部力が加えられる時、添加剤とマトリクスピリマーの弾性係数の差から生じる応力集中の結果として、応力集中(例えば、垂直またはせん断応力を含む)およびせん断および/またはプラスチック降伏域が、個別相領域およびその周りで開始されることがありうる。応力集中が大きいほど、領域でのより強い局所的プラスチックの流れを促進し、これによって、応力が伝えられた時、領域が大きく伸長することが可能になる。これらの伸長領域は、組成物が硬質ポリエステル樹脂などである時、マトリクスピリマーよりもよりしなやかで柔軟な挙動を示すことを可能にする。応力集中を高めるために、マイクロ包含添加剤は、マトリクスピリマーと比べて比較的低いヤング弾性係数を持つように選択されうる。例えば、添加剤の弾性係数に対するマトリクスピリマーの弾性係数の比は、一般的に約1～約250、一部の実施形態では約2～約100、および一部の実施形態では約2～約50である。マイクロ包含添加剤の弾性係数は、例えば、約2～約1000メガパスカル(MPa)、一部の実施形態では約5～約500 MPa、および一部の実施形態では約10～約200 MPaの範囲でありうる。それとは反対に、ポリ乳酸の弾性係数は、例えば、一般的に約800 MPa～約3000 MPaである。

50

【0036】

上記で特定された特性を持つ多種多様のマイクロ包含添加剤を使用しうるが、このような添加剤の特に適切な例には、ポリオレフィン(例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブチレンなど)、スチレン共重合体(例えば、スチレン-ブタジエン-スチレン、スチレン-イソブレン-スチレン、スチレン-エチレン-プロピレン-スチレン、スチレン-エチレン-ブタジエン-スチレンなど)、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエチル(例えば、再生ポリエステル、ポリエチレンテレフタレートなど)、ポリ酢酸ビニル(例えば、ポリ(エチレン酢酸ビニル)、ポリ塩化ビニル-酢酸ビニルなど)、ポリビニルアルコール(例えば、ポリビニルアルコール、ポリ(エチレンビニルアルコール)など)、ポリビニルブチラール、アクリル樹脂(例えば、ポリアクリル酸塩、ポリアクリル酸メチル、ポリメタクリル酸メチルなど)、ポリアミド(例えば、ナイロン)、ポリ塩化ビニ

50

ル、ポリ塩化ビニリデン、ポリスチレン、ポリウレタンなどの合成ポリマーを含みうる。適切なポリオレフィンには、例えば、エチレンポリマー（例えば、低密度ポリエチレン（「LDPE」）、高密度ポリエチレン（「HDPE」）、直鎖低密度ポリエチレン（「LLDPE」など）、プロピレンホモポリマー（例えば、シンジオタクチック、アタクチック、イソタクチックなど）、プロピレン共重合体などを含みうる。

#### 【0037】

一つの特定の実施形態では、ポリマーは、ホモポリプロピレンまたはプロピレンの共重合体など、プロピレンポリマーである。プロピレンポリマーは、例えば、実質的にイソタクチックポリプロピレン・ホモポリマーまたはその他のモノマーを約10重量%以下（すなわち、プロピレンの少なくとも約90重量%）を含む共重合体から形成されうる。このようなホモポリマーは、約160～約170の融点を持ちうる。

10

#### 【0038】

また別の実施形態では、ポリオレフィンは、エチレンまたはプロピレンと別の-オレフィン（C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>-オレフィンまたはC<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-オレフィンなど）の共重合体でありうる。適切な-オレフィンの具体例には、1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、3,3-ジメチル-1-ブテン、1-ペンテン、一つ以上のメチル、エチルまたはプロピル置換基を持つ1-ペンテン、一つ以上のメチル、エチルまたはプロピル置換基を持つ1-ヘキセン、一つ以上のメチル、エチルまたはプロピル置換基を持つ1-ヘプテン、一つ以上のメチル、エチルまたはプロピル置換基を持つ1-オクテン、一つ以上のメチル、エチルまたはプロピル置換基を持つ1-ノネン、エチル、メチルまたはジメチル置換1-デセン、1-ドデセン、およびスチレンを含む。特に望ましい-オレフィンコモノマーは、1-ブテン、1-ヘキセンおよび1-オクテンである。このような共重合体のエチレンまたはプロピレン含量は、約60モル%～約99モル%、一部の実施形態では約80モル%～約98.5モル%、および一部の実施形態では約87モル%～約97.5モル%でありうる。-オレフィン含量は、同様に約1モル%～約40モル%、一部の実施形態では約1.5モル%～約15モル%、および一部の実施形態では約2.5モル%～約13モル%の範囲でありうる。

20

#### 【0039】

本発明で使用するための模範的オレフィン共重合体には、テキサス州ヒューストンのExxonMobil Chemical CompanyからEXACT（商標）という名称で市販されているエチレンベースの共重合体を含む。その他の適切なエチレン共重合体は、ミシガン州ミッドランドのDow Chemical CompanyからENGAGE（商標）、AFFINITY（商標）、DOWLEX（商標）（LLDPE）およびATTANE（商標）（ULDPE）という名称で市販されている。その他の適切なエチレンポリマーは、Ewenらの米国特許第4,937,299号、Tsutsuiらの第5,218,071号、Laiらの第5,272,236号、およびLaiらの第5,278,272号に記述されている。適切なプロピレン共重合体も、ExxonMobil Chemical Co.（テキサス州ヒューストン）のVISTAMAXX（商標）、Atofina Chemicals（ベルギー、フェルイ）のFINA（商標）（例えば、8573）、三井石油化学工業のTAFMER（商標）、およびDow Chemical Co.（ミシガン州ミッドランド）のVERSIFY（商標）という名称で市販されている。適切なポリプロピレンホモポリマーには同様に、ExxonMobil 3155ポリプロピレン、ExxonMobil Achieve（商標）樹脂およびTotal M3661 PP樹脂を含みうる。プロピレンポリマーのその他の例は、Dattaらの米国特許第6,500,563号、Yangらの第5,539,056号、およびResconiらの第5,596,052号に記述されている。

30

#### 【0040】

さまざまな既知の技術のいずれでも、オレフィン共重合体を形成するために一般的に使用されうる。例えば、オレフィンポリマーは、フリーラジカルまたは配位触媒（例えば、チーグラー・ナッタ）を使用して形成されうる。好ましくは、オレフィンポリマーは、メ

40

50

タロセン触媒などの、単一部位配位触媒から形成される。このような触媒系は、コモノマーが、分子鎖内に無作為に分布され、異なる分子量分画にわたって均一に分布されたエチレン共重合体を生成する。メタロセン触媒によるポリオレフィンは、例えば、M c A l p i nらの米国特許第5,571,619号、D a v i sらの第5,322,728号、O b i j e s k iらの第5,472,775号、L a iらの第5,272,236号、およびW h e a tらの第6,090,325号に記述されている。メタロセン触媒の例には、ビス(*n*-ブチルシクロペンタジエニル)チタニウム・ジクロリド、ビス(シクロペンタジエニル)スカンジウム・クロリド、ビス(インデニル)ジルコニウム・ジクロリド、ビス(メチルシクロペンタジエニル)チタニウム・ジクロリド、ビス(メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウム・ジクロリド、コバルトセン、シクロペンタジエニルチタニウム・トリクロリド、フェロセン、ハフノセン・ジクロリド、イソプロピル(シクロペンタジエニル,-1-フルオレニル)ジルコニウム・ジクロリド、二塩化モリブドセン、ニッケロセン、二塩化ニオボセン、ルテノセン、二塩化チタノセン、ジルコノセンクロリドヒドリド、二塩化ジルコノセンなどを含む。メタロセン触媒を使用して作ったポリマーは、一般的に狭い分子量範囲を持つ。例えば、メタロセン触媒によるポリマーは、4より小さい多分散数( $M_w / M_n$ )、制御された短鎖分岐分布、および制御されたイソタクシチシーを持ちうる。

10

20

30

40

50

## 【0041】

使用する材料に関わらず、熱可塑性組成物中のマイクロ包含添加剤の相対的パーセントは、組成物の基本特性に大きく影響することなく、望ましい特性を達成するように選択される。例えば、強化添加剤は、マイクロ包含添加剤は一般的に、連続相(マトリクスピリマー)の重量に基づいて、熱可塑性組成物の約1重量%～約30重量%、一部の実施形態では、約2重量%～約25重量%、および一部の実施形態では約5重量%～約20重量%の量で使用される。熱可塑性組成物全体のマイクロ包含添加剤の濃度は、同様に、約0.1重量%～約30重量%、一部の実施形態では約0.5重量%～約25重量%、および一部の実施形態では約1重量%～約20重量%を占めうる。

## 【0042】

## C. ナノ包含添加剤

本明細書で使用される場合、「ナノ包含添加剤」という用語は、ポリマー・マトリクス内にナノスケールサイズの個別領域の形態で分散されることのできる任意の非晶質、結晶または半結晶材料を一般的に指す。例えば、変形する前に、領域は、約1～約1000ナノメートル、一部の実施形態では約5～約800ナノメートル、一部の実施形態では約10～約500ナノメートル、および一部の実施形態では約20～約200ナノメートルの平均断面寸法を持ちうる。これも当然のことながら、ナノスケール領域はマイクロ包含添加剤およびナノ包含添加剤および/または組成物のその他の成分の組み合わせからも形成されうる。ナノ包含添加剤は一般的に、連続相(マトリクスピリマー)の重量に基づいて、熱可塑性組成物の約0.05重量%～約20重量%、一部の実施形態では、約0.1重量%～約10重量%、および一部の実施形態では約0.5重量%～約5重量%の量で使用される。熱可塑性組成物全体のナノ包含添加剤の濃度は、同様に、約0.01重量%～約15重量%、一部の実施形態では約0.05重量%～約10重量%、および一部の実施形態では約0.3重量%～約6重量%でありうる。

## 【0043】

ナノ包含添加剤は高分子の性質であり、比較的高い分子量を持ち、熱可塑性組成物の溶融強度および安定性の改善に役立つ。ナノスケール領域中に分散するその能力を強化するために、ナノ包含添加剤は、マトリクスピリマーおよびマイクロ包含添加剤と一般的に適合する材料からも選択されうる。これは、マトリクスピリマーまたはマイクロ包含添加剤が、ポリエステルなどの極性部分を有する時、特に有用でありうる。一例では、このようなナノ包含添加剤は官能性ポリオレフィンである。例えば、極性成分は一つ以上の官能基によって提供され、非極性成分はオレフィンによって提供されうる。ナノ包含添加剤のオレフィン成分は、概して、上述のようなオレフィンモノマーから由来する任意の直鎖また

は分岐 - オレフィンモノマー、オリゴマー、またはポリマー（共重合体を含む）から形成されうる。

【0044】

ナノ包含添加剤の官能基は、分子に極性成分を提供し、マトリクスピリマーと適合しない任意の基、分子セグメントおよび／またはブロックでありうる。ポリオレフィンと適合しない分子セグメントおよび／またはブロックの例には、アクリレート、スチレン、ポリエステル、ポリアミドなどが含まれうる。官能基は、イオン性質を持ち、荷電金属イオンを含みうる。特に適切な官能基は、無水マレイン酸、マレイン酸、フマル酸、マレイミド、マレイン酸ヒドラジド、無水マレイン酸とジアミンの反応生成物、メチルナド酸無水物、ジクロロマレイン酸無水物、マレイン酸アミドなどである。無水マレイン酸修飾ポリオレフィンは、本発明の使用に特に適している。このような修飾ポリオレフィンは、ポリマー骨格材料に無水マレイン酸をグラフトすることによって一般的に形成される。このようなマレイン酸化ポリオレフィンは、E. I. du Pont de Nemours and Company から Fusabond (登録商標) という名前で市販されており、Pシリーズ（化学修飾ポリプロピレン）、Eシリーズ（化学修飾ポリエチレン）、Cシリーズ（化学修飾エチレン酢酸ビニル）、Aシリーズ（化学修飾エチレンアクリレート共重合体またはターポリマー）、またはNシリーズ（化学修飾エチレン-プロピレン、エチレン-プロピレンジエンモノマー（「EPDM」）またはエチレン-オクタン）などがある。別の方法として、マレイン酸化ポリオレフィンは、Polybond (登録商標) という名称で Chemtura Corp. から、Eastman Gシリーズという名称で Eastman Chemical Company からも市販されている。

10

20

30

40

50

【0045】

特定の実施形態では、ナノ包含添加剤も反応性でありうる。このような反応性のナノ包含添加剤の一例は、分子あたり平均して少なくとも二つのオキシレン環を含むポリエポキシドである。理論に制限されるものではないが、このようなポリエポキシド分子は、特定条件下でマトリクスピリマー（例えば、ポリエステル）の反応を誘発し、それによってガラス転移温度を大きく低下させることなく溶融強度を改善することができると考えられる。反応には、鎖延長、側差分岐、グラフト、共重合体形成などが伴う。例えば、鎖延長は、さまざまな異なる反応経路を通して起こりうる。例えば、修飾剤は、ポリエステルのカルボニル末端基を通して（エステル化）またはヒドロキシル基を通して（エーテル化）、求核的開環反応を可能にしうる。オキサゾリン副反応が同様に起こって、エステルアミド部分を形成しうる。このような反応を通して、マトリクスピリマーの分子量を増加させて、溶融処理中によく見られる分解に対抗しうる。上述のようにマトリクスピリマーの反応を誘発することが望ましい場合があるが、本発明者らは、反応が進みすぎると、ポリマー骨格間の架橋を生じうることを発見した。このような架橋がかなりの程度まで進むと、結果生じるポリマー混合物が脆くなって、望ましい強度および伸長特性を持つ材料へと処理することが困難になりうる。

【0046】

この点で、本発明者は、比較的低いエポキシ官能性を持つポリエポキシドが特に効果的であり、これはその「エポキシ当量」によって定量化しうることを発見した。エポキシ当量は、エポキシ基の1分子を含む樹脂の量を反映し、これは、修飾剤の数平均分子量を分子中のエポキシ基の数で割ることによって計算されうる。本発明のポリエポキシドは、一般的に、約7,500～約250,000グラム／モル、一部の実施形態では約15,000～約150,000グラム／モル、および一部の実施形態では約20,000～約100,000グラム／モルの範囲の数平均分子量を持ち、多分散指数は一般的に2.5～7の範囲である。ポリエポキシドは、50個未満、一部の実施形態では5～45個、および一部の実施形態では15～40個のエポキシ基を含みうる。同じく、エポキシ当量は、約15,000グラム／モル未満、一部の実施形態では約200～約10,000グラム／モル、および一部の実施形態では約500～約7,000グラム／モルでありうる。

【0047】

ポリエポキシドは、末端エポキシ基、骨格オキシレン単位、および／または張り出したエポキシ基を含む、直鎖または分岐の、ホモポリマーまたは共重合体（例えば、ランダム、グラフト、ブロックなど）でありうる。このようなポリエポキシドを形成するために使用されるモノマーは異なりうる。一つの特定の実施形態では、例えば、ポリエポキシドは、少なくとも一つのエポキシ官能性（メタ）アクリルモノマー成分を含む。本書で使用される時、「（メタ）アクリル」という用語は、アクリルおよびメタクリルモノマー、並びにアクリレートおよびメタクリレートモノマーなど、その塩またはエステルを含む。例えば、適切なエポキシ官能性（メタ）アクリルモノマーには、アクリル酸グリシジルおよびメタクリル酸グリシジルなどの、1,2-エポキシ基を含むものが含まれうるがこれに限定されない。その他の適切なエポキシ官能性モノマーには、アリルグリシジルエーテル、エタクリル酸グリシジル、およびイタコン酸グリシジルが含まれる。

10

## 【0048】

ポリエポキシドは、鎖延長をもたらすだけでなく、望ましい混合形態を達成するのに役立つように、上述のように比較的高い分子量を一般的に持つ。こうして、ポリマーの結果生じるメルトフローレートは、2160グラムの負荷および190で測定された場合、約10～約200グラム／10分、一部の実施形態では約40～約150グラム／10分、および一部の実施形態では約60～約120グラム／10分でありうる。

20

## 【0049】

必要に応じて、望ましい分子量を達成するのを助けるためにポリエポキシド中に追加的モノマーも使用しうる。このようなモノマーは異なることがあり、例えば、エステルモノマー、（メタ）アクリルモノマー、オレフィンモノマー、アミドモノマーなどを含みうる。一つの特定の実施形態では、例えば、ポリエポキシドは、2～20個の炭素原子、好ましくは2～8個の炭素原子を持つものなどの、少なくとも一つの直鎖または分岐-オレフィンモノマーを含む。具体例には、エチレン、プロピレン、1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、3,3-ジメチル-1-ブテン、1-ペンテン、一つ以上のメチル、エチルまたはプロピル置換基を持つ1-ペンテン、一つ以上のメチル、エチルまたはプロピル置換基を持つ1-ヘキセン、一つ以上のメチル、エチルまたはプロピル置換基を持つ1-オクテン、一つ以上のメチル、エチルまたはプロピル置換基を持つ1-ノネン、エチル、メチルまたはジメチル置換1-デセン、1-ドデセン、およびスチレンを含む。特に望ましい-オレフィンコモノマーは、エチレンおよびプロピレンである。

30

## 【0050】

別の適切なモノマーには、エポキシ官能性でない（メタ）アクリルモノマーを含みうる。このような、（メタ）アクリルモノマーの例には、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-プロピル、アクリル酸i-プロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸s-ブチル、アクリル酸i-ブチル、アクリル酸t-ブチル、アクリル酸n-アミル、アクリル酸i-アミル、アクリル酸イソボルニル、アクリル酸n-ヘキシル、アクリル酸2-エチルブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸n-オクチル、アクリル酸n-デシル、アクリル酸メチルシクロヘキシル、アクリル酸シクロペンチル、アクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸n-プロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸i-プロピル、メタクリル酸i-ブチル、メタクリル酸n-アミル、メタクリル酸n-ヘキシル、メタクリル酸i-アミル、メタクリル酸s-ブチル、メタクリル酸t-ブチル、メタクリル酸2-エチルブチル、メタクリル酸メチルシクロヘキシル、メタクリル酸シンナミル、メタクリル酸クロチル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸シクロペンチル、メタクリル酸2-エトキシエチル、メタクリル酸イソボルニルなど、並びにその組み合わせを含みうる。

40

## 【0051】

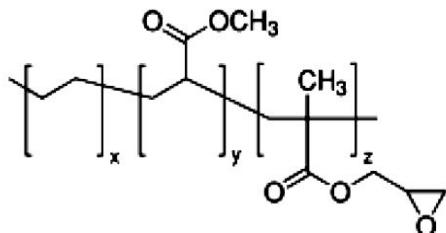
本発明の特に望ましい一つの実施形態では、ポリエポキシドは、エポキシ官能性の（メタ）アクリル単量体成分、-オレフィン単量体成分、および非エポキシ官能性の（メタ

50

) アクリル単量体成分である。例えば、ポリエポキシドは、ポリ(エチレン-コ-メチルアクリレート-コ-グリシジルメタクリレート)であることがあり、これは以下の構造を持つ:

【0052】

【化2】



10

【0053】

ここで、x、y、およびzは1以上である。

【0054】

さまざまな既知の技術を使用して、エポキシ官能性モノマーをポリマーにしうる。例えば、極性官能基を含むモノマーは、ポリマー骨格にグラフトされてグラフト共重合体を形成しうる。このようなグラフト技術は、当技術分野でよく知られており、例えば、米国特許第5,179,164号に記述されている。その他の実施形態では、エポキシ官能基を含むモノマーは、高圧反応、チーグラー・ナッタ触媒反応系、単一部位触媒(例えば、メタロセン)反応系などの、既知のフリーラジカル重合技術を使用して、モノマーと共に重合されてブロックまたはランダム共重合体を形成しうる。

20

【0055】

単量体成分の相対的部分は、エポキシ反応性とメルトフローレートの間のバランスを達成するように選択されうる。より具体的には、高いエポキシモノマー含量は、マトリクスポリマーとの良好な反応性をもたらしうるが、含量が高すぎると、ポリエポキシドがポリマー混合物の溶融強度に悪影響を与えるほど、メルトフローレートを減少させうる。従って、ほとんどの実施形態では、エポキシ官能性(メタ)アクリルモノマーは、共重合体の約1重量%~約25重量%、一部の実施形態では約2重量%~約20重量%、および一部の実施形態では約4重量%~約15重量%を占める。同様に-オレフィンモノマーは、共重合体の約55重量%~約95重量%、一部の実施形態では約60重量%~約90重量%、および一部の実施形態では約65重量%~約85重量%を占めうる。使用される場合、その他の単量体成分(例えば、非エポキシ官能性(メタ)アクリルモノマー)は、共重合体の約5重量%~約35重量%、一部の実施形態では約8重量%~約30重量%、および一部の実施形態では約10重量%~約25重量%を占めうる。本発明で使用されうる、適切なポリエポキシドの一つの具体例は、LOTADER(登録商標)AX8950またはAX8900という名前でArkemaから市販されている。例えば、LOTADER(登録商標)AX8950は、70~100g/10分のメルトフローレートを持ち、7重量%~11重量%のメタクリル酸グリシジルモノマー含量、13重量%~17重量%のアクリル酸メチルモノマー含量、および72重量%~80重量%のエチレンモノマー含量を持つ。別の適切なポリエポキシドは、ELVALOY(登録商標)PTWという名称でDuPontから市販されており、これはエチレン、ブチルアクリレート、およびグリシジルメタクリレートのターポリマーであり、12g/10分のメルトフローレートを持つ。

30

【0056】

ポリエポキシドを形成するために使用するモノマーのタイプおよび相対的含量を制御することに加えて、望ましい利益を達成するために全体的重量パーセントも制御されうる。例えば、修飾レベルが低すぎると、溶融強度および機械的特性の望ましい増加が達成されないことがある。しかし本発明者は、修飾レベルが高すぎると、エポキシ官能基による強い分子間相互作用(例えば、架橋)および物理的ネットワーク形成のために、プロセスが

40

50

制限されうることも発見した。従って、ポリエポキシドは、一般的に、組成物に使用されるマトリクスポリマーの重量に基づいて、約0.05重量%～約10重量%、一部の実施形態では、約0.1重量%～約8重量%、一部の実施形態では約0.5重量%～約5重量%、および一部の実施形態では約1重量%～約3重量%の量で使用される。またポリエポキシドは、組成物の総重量に基づいて、約0.05重量%～約10重量%、一部の実施形態では約0.05重量%～約8重量%、一部の実施形態では約0.1重量%～約5重量%、および一部の実施形態では約0.5重量%～約3重量%を占めうる。

#### 【0057】

オキサゾリン官能基化ポリマー、シアニド官能基化ポリマーなど、その他の反応性のナノ包含添加剤も本発明で使用しうる。使用された場合、このような反応性のナノ包含添加剤は、ポリエポキシドに対して上述の濃度内で使用されうる。一つの特定の実施形態では、オキサゾリン環を含むモノマーでグラフトされたポリオレフィンである、オキサゾリングラフト化ポリオレフィンが使用されうる。オキサゾリンには、2-ビニル-2-オキサゾリン（例えば、2-イソプロペニル-2-オキサゾリン）、2-脂肪-アルキル-2-オキサゾリン（例えば、オレイン酸、リノレン酸、パルミトオレイン酸、ガドレイン酸、エルカ酸および/またはアラキドン酸のエタノールアミドから取得可能）およびその組み合わせなどの、2-オキザロリンを含みうる。別の実施形態では、オキサゾリンは、例えば、マレイン酸リシノールオキサゾリン、ウンデシル-2-オキサゾリン、ソヤ-2-オキサゾリン、リシヌス-2-オキサゾリンおよびその組み合わせから選択されうる。また別の実施形態では、オキサゾリンは、2-イソプロペニル-2-オキサゾリン、2-イソプロペニル-4,4-ジメチル-2-オキサゾリンおよびその組み合わせから選択される。

10

20

30

#### 【0058】

カーボンブラック、カーボンナノチューブ、カーボンナノ纖維、ナノクレイ、金属ナノ粒子、ナノシリカ、ナノアルミナなどの、ナノフィラーも使用しうる。ナノクレイは特に適している。「ナノクレイ」という用語は、クレイ材料（天然鉱物、有機修飾された鉱物、または合成名の材料）のナノ粒子を一般的に指し、これは典型的には板状構造を持つ。ナノクレイの例には、例えば、モンモリロナイト（2:1層状スメクタイト粘土構造）、ベントナイト（モンモリロナイトで主に形成されたフィロケイ酸アルミニウム）、カオリナイト（1:1板状構造および $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ）の経験式を持つアルミニケイ酸塩）、ハロイサイト（1:1管状構造および $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ）を持つアルミニケイ酸塩など）が含まれる。適切なナノクレイの一例はCloisite（登録商標）で、これは、モンモリロナイトナノクレイであり、Southern Clay Products, Inc. から市販されている。合成ナノクレイのその他の例には、混合金属水酸化物ナノクレイ、層状二重水酸化物ナノクレイ（例えば、セピオサイト）、ラポナイト、ヘクトライト、サポナイト、インドナイトなどが含まれるがこれらに限定されない。

#### 【0059】

望ましい場合、ナノクレイは、マトリクスポリマー（例えば、ポリエステル）との適合性を改善するのを助ける表面処理剤を含みうる。表面処理剤は有機または無機でありうる。一つの実施形態では、有機カチオンとクレイの反応によって得られる有機表面処理剤が用いられる。適切な有機カチオンには、例えば、ジメチルビス[水素化獣脂]塩化アンモニウム（2M2HT）、メチルベンジルビス[水素化獣脂]塩化アンモニウム（MB2HT）、メチルトリス[水素化獣脂アルキル]クロリド（M3HT）など、クレイとカチオンを交換することのできる有機第四級アンモニウム化合物を含みうる。市販されている有機ナノクレイの例には、例えば、ジメチルベンジル水素化獣脂アンモニウム塩で修飾されたモンモリロナイトクレイであるDellite（登録商標）43B（イタリア、リボルノのLaviosa Chimica）が含まれうる。その他の例には、Cloisite（登録商標）25AおよびCloisite（登録商標）30B（Southern Clay Products）およびNanofil 919（Svd Chemie

40

50

) が含まれる。望ましい場合、ナノフィラーを担体樹脂と混合して、添加剤と組成物のその他のポリマーとの適合性を向上させるマスターバッチを形成できる。特に適切な担体樹脂には、上記にさらに記述されるように、例えば、ポリエステル(例えば、ポリ乳酸、ポリエチレンテレフタル酸など)、ポリオレフィン(例えば、エチレンポリマー、プロピレンポリマーなど)などが含まれる。

#### 【0060】

本発明の特定の実施形態では、複数のナノ包含添加剤を組み合わせて使用しうる。例えば、第一のナノ包含添加剤(例:ポリエポキシド)は、約50～約500ナノメートル、一部の実施形態では約60～約400ナノメートル、および一部の実施形態では約80～約300ナノメートルの平均断面寸法を持つ領域の形態で分散されうる。第二のナノ包含添加剤(例:ナノフィラー)は、約1～約50ナノメートル、一部の実施形態では約2～約45ナノメートル、および一部の実施形態では約5～約40ナノメートルの平均断面寸法を持つものなど、第一のナノ包含添加剤より小さい領域の形態でも分散されうる。用いられる時、第一および/または第二のナノ包含添加剤は一般的に、連続相(マトリクスピリマー)の重量に基づいて、熱可塑性組成物の約0.05重量%～約20重量%、一部の実施形態では、約0.1重量%～約10重量%、および一部の実施形態では約0.5重量%～約5重量%の量を占める。熱可塑性組成物全体の第一および/または第二のナノ包含添加剤の濃度は、同様に、熱可塑性組成物の約0.01重量%～約15重量%、一部の実施形態では約0.05重量%～約10重量%、および一部の実施形態では約0.1重量%～約8重量%でありうる。

10

20

30

40

50

#### 【0061】

##### D. その他の成分

さまざまな異なる理由で、組成物には多種多様な原料を使用しうる。例えば、一つの特定の実施形態では、熱可塑性組成物に相間修飾剤を使用して、マイクロ包含添加剤とマトリクスピリマーの間の摩擦および結合性の程度を減らすのを助け、そのため剥離の程度および均一性を向上させうる。このように、細孔は、組成物全体に渡って実質的に均一な様式で分布されうる。修飾剤は、比較的低い粘度を持ち、熱可塑性組成物により容易に組み込むことができ、ポリマー表面に簡単に移動できるよう、室温(例えば、25)で液体または半固体の形態でありうる。この点で、相間修飾剤の動粘度は、40で測定された時、一般的に約0.7～約200センチストーク('c s')、一部の実施形態では、約1～約100c s、および一部の実施形態では約1.5～約80c sである。さらに、相間修飾剤は、マイクロ包含添加剤に対する親和性を持ち、例えばマトリクスピリマーと添加剤との間の界面張力の変化を生じるように、一般的に疎水性でもある。マトリクスピリマーとマイクロ包含添加剤との間の界面での物理的力を減らすことによって、修飾剤の低粘度、疎水性の性質が剥離の促進を助けることができると考えられる。本書で使用されるとき、「疎水性」という用語は、一般的に、空気中の水の接触角が約40度以上、一部の場合は約60度以上の材料を指す。対照的に、「親水性」という用語は、一般的に、空気中の水の接触角が約40度未満の材料を指す。接触角の測定のための一つの適切な試験はASTM D5725-99(2008年)である。

#### 【0062】

適切な疎水性、低粘度の相間修飾剤には、例えば、シリコン、シリコン-ポリエステル共重合体、脂肪族ポリエステル、芳香族ポリエステル、アルキレングリコール(例えば、エチエングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリブチレングリコールなど)、アルカンジオール(例えば、1,3-プロパンジオール、2,2-ジメチル-1,3-プロパンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、2,2,4-トリメチル-1,6-ヘキサンジオール、1,3-シクロヘキサンジメタノール、1,4-シクロヘキサンジメタノール、2,2,4,4,-テトラメチル-1,3-シクロブタンジオールなど)、アミンオキシド(例えば、オクチルジメチルアミン・オキシド)、脂

肪酸エステル、脂肪酸アミド（例えば、オレアミド、エルカミド、ステアラミド、エチレンビス（ステアラミド）など）、鉱物、および植物油などを含みうる。一つの特に適切な液体および半固体はポリエーテルポリオールであり、BASF Corp. から Pluriol（登録商標）WI という商標名で市販されているものなどがある。別の適切な修飾剤は、部分的に再生可能なエステルであり、Hallstar から HALLGREEN（登録商標）IM という名称で市販されているものなどがある。

#### 【0063】

用いられる時、相間修飾剤は、連続相（マトリクスピリマー）の重量に基づいて、熱可塑性組成物の約 0.1 重量% ~ 約 20 重量%、一部の実施形態では、約 0.5 重量% ~ 約 15 重量%、および一部の実施形態では約 1 重量% ~ 約 10 重量% の量を占めうる。熱可塑性組成物全体の相間修飾剤の濃度も、同様に、約 0.05 重量% ~ 約 2.0 重量%、一部の実施形態では約 0.1 重量% ~ 約 1.5 重量%、および一部の実施形態では約 0.5 重量% ~ 約 1.0 重量% を占めうる。

10

#### 【0064】

上述の量で使用された時、相間修飾剤は、熱可塑性組成物の全体的溶解特性を妨げることなく、ポリマーの界面に容易に移動し、剥離を促進することを可能にする特徴を持つ。例えば、相間修飾剤は、ガラス転移温度を低下させることによる、ポリマーに対する可塑化効果は一般的に持たない。これとは対照的に、本発明者らは、熱可塑性組成物のガラス転移温度は、初めのマトリクスピリマーと実質的に同じでありますことを発見した。この点で、マトリクスピリマーのガラス転移温度に対する組成物のガラス転移温度の比は、一般的に約 0.7 ~ 約 1.3、一部の実施形態では約 0.8 ~ 約 1.2、および一部の実施形態では約 0.9 ~ 約 1.1 である。熱可塑性組成物は、例えば、約 35 ~ 約 80、一部の実施形態では約 40 ~ 約 80、および一部の実施形態では約 50 ~ 約 65 のガラス転移温度を持ちうる。熱可塑性組成物のメルトフローレートも、マトリクスピリマーのメルトフローレートと同様であります。例えば、組成物のメルトフローレート（ドライベース）もまた、2160 グラムの負荷および 190 で測定された場合、約 0.1 ~ 約 70 グラム / 10 分、一部の実施形態では約 0.5 ~ 約 50 グラム / 10 分、および一部の実施形態では約 5 ~ 約 25 グラム / 10 分であります。

20

#### 【0065】

界面接着を改善し、領域とマトリクスの間の界面張力を減らして、それによって混合中のより小さな領域の形成を可能にする相溶化剤も用いられる。適切な相溶化剤の例には、例えば、エポキシまたは無水マレイン酸化学部分で官能基化された共重合体が含まれる。無水マレイン酸相溶化剤の例は、ポリプロピレン - グラフト化 - 無水マレイン酸で、これは Orevac（商標）18750 および Orevac（商標）CA 100 の商標で Arkema から市販されている。用いられる時、相溶化剤は、連続相マトリクスの重量に基づいて、熱可塑性組成物の約 0.05 重量% ~ 約 1.0 重量%、一部の実施形態では、約 0.1 重量% ~ 約 8 重量%、および一部の実施形態では約 0.5 重量% ~ 約 5 重量% の量を占めうる。

30

#### 【0066】

熱可塑性組成物に使用されうるその他の適切な材料には、触媒、抗酸化剤、安定剤、界面活性剤、ワックス、固体溶剤、充填剤、核形成剤（例えば、炭酸カルシウムなど）、微粒子、ならびに熱可塑性組成物の処理可能性および機械的特性を高めるために追加されるその他の材料が含まれうる。いずれにしても、本発明の一つの有益な側面は、発泡剤（例えば、クロロフルオロカーボン、ヒドロクロロフルオロカーボン、炭化水素、二酸化炭素、超臨界二酸化炭素、窒素など）および可塑剤（例えば、固体または半固体のポリエチレングリコール）など、さまざまな従来の添加剤を必要とすることなく、良好な特性が提供されうることである。実際、熱可塑性組成物は、一般的に発泡剤および / または可塑剤を含まない場合がある。例えば、発泡剤および / または可塑剤は、熱可塑性組成物の約 1 重量% 以下、一部の実施形態では約 0.5 重量% 以下、および一部の実施形態では約 0.001 重量% ~ 約 0.2 重量% の量で存在しうる。さらに、以下で詳述されるその応力白

40

50

化特性のために、結果として生じる組成物は、二酸化チタンなどの従来的色素を必要とすることなく、不透明色（例えば、白色）を達成しうる。特定の実施形態では、例えば、色素は、熱可塑性組成物の約1重量%以下、一部の実施形態では約0.5重量%以下、および一部の実施形態では約0.001重量%～約0.2重量%の量で存在しうる。

#### 【0067】

##### I I . 混合

熱可塑性組成物を形成するために、成分は典型的には、さまざまな既知の技術のいずれかを使用して混合される。一つの実施形態では、例えば、組成物は別々に、または組み合わせて供給されうる。例えば、組成物は、まず乾燥混合されて基本的に均一な乾燥混合物を形成し、同様に、分散的に材料を混合する溶融処理装置に同時または順番に供給されうる。バッチおよび／または連続溶融処理技術を用いうる。例えば、ミキサー／混練機、バンパリーミキサー、ファレル連続ミキサー、単軸スクリュー押出機、二軸スクリュー押出機、ロールミルなどを使用して、材料を混合し溶融処理しうる。特に適切な溶融処理装置は、共回転、二軸スクリュー押出機（例えば、Werner & Pfeiderer

Corporation（ニュージャージー州ラムジー）から入手可能なZSK-30押出機またはThermo Electron Corp.（イギリス、ストーン）から入手可能なThermo Prism（商標）USA LAB 16押出機でありうる。このような押出機は、供給ポートおよび換気ポートを含み、強力な分配・分散混合をもたらす。例えば、成分は二軸スクリュー押出機の同じまたは異なる供給ポートに供給され溶融混合されて、実質的に均一な溶融混合物を形成しうる。必要に応じて、その他の添加剤も、ポリマー溶解物に注入および／または押出機の長さに沿った異なる点で押出機に別々に供給されうる。

#### 【0068】

選択される特定の処理技術に関わらず、結果得られる溶融混合された組成物は一般的に、上述のようなマイクロ包含添加剤のマイクロスケール領域およびナノ包含添加剤のナノスケール領域を含む。せん断／圧力および熱の程度は、十分な分散を確実にするが、望ましい特性を達成できないほど領域のサイズを不利に減少させないように制御されうる。例えば、混合は一般的に、約180～約300、一部の実施形態では約185～約250、および一部の実施形態では約190～約240の温度で起こる。同様に、溶融処理中の見かけのせん断速度は、約10秒<sup>-1</sup>～約3000秒<sup>-1</sup>、一部の実施形態では約50秒<sup>-1</sup>～約2000秒<sup>-1</sup>、および一部の実施形態では約100秒<sup>-1</sup>～約1200秒<sup>-1</sup>の範囲でありうる。見かけのせん断速度は、 $4Q/R^3$ と等しい場合があり、ここでQはポリマー溶融物の体積流量（「m<sup>3</sup>／秒」）であり、Rは溶融ポリマーの流れが通るキャピラリー（例えば、押出機金型）の半径（「m」）である。もちろん、押し出し量に反比例する溶融処理中の滞留時間など、他の変数も、均一の望ましい程度を達成するために制御されうる。

#### 【0069】

望ましいせん断条件（例えば、速度、滞留時間、せん断速度、溶融処理温度など）を達成するために、押出機スクリュー速度を、特定の範囲に選択しうる。一般的に、システムへの追加的な機械エネルギーの投入のために、スクリュー速度の増加と共に、製品温度の上昇が見られる。例えば、スクリュー速度は、約50～約600回転／分（「rpm」）、一部の実施形態では約70～約500rpm、および一部の実施形態では約100～約300rpmの範囲でありうる。これは、結果として生じる領域のサイズに悪影響を与えることなく、マイクロ包含添加剤を分散するために十分高い温度をもたらしうる。溶融せん断速度、および同様に添加剤が分散される程度も、押出機の混合セクション内での一つ以上の分配および／または分散混合成分の使用を通して増加させうる。単軸スクリュー押出機のための適切な分配ミキサーには、例えば、Saxon、Dulmage、Cavity Transferミキサーなどが含まれうる。同様に、適切な分散ミキサーには、Blisterリング、Leroy/Maddock、CRDミキサーなどが含まれうる。当技術分野でよく知られているように、Buss Kneader押出機、Cavitt

10

20

30

40

50

y Transfer ミキサー、および Vortex Intermeshing Pin (VIP) ミキサーで使用されるものなど、混合は、ポリマー溶融物の折り畳みおよび再配列を生成するバレルのピンの使用によって、さらに改善されうる。

#### 【0070】

##### I II I. 細孔の開始

一旦形成されると、次に材料は上述のように変形歪みを受けて、初期多孔質ネットワークを作り出す。これは、材料を縦方向（例えば、流れ方向）、横方向（例えば、幅方向）など、およびそれらの組み合わせに変形または延伸することによって達成されうる。望ましい場合、熱可塑性組成物を、前駆体形状に形成してから変形し、その後望ましい材料（例えば、フィルム、纖維など）へと変換しうる。一つの実施形態では、前駆体形状は、約 1 ~ 約 5000 マイクロメートル、一部の実施形態では約 2 ~ 約 4000 マイクロメートル、一部の実施形態では約 5 ~ 約 2500 マイクロメートル、および一部の実施形態では約 10 ~ 約 500 マイクロメートルの厚さを持つフィルムでありうる。前駆体形状の形成に代わるものとして、熱可塑性組成物は、それが高分子材料の望ましい形態に成形される際に、その場で変形されうる。一つの実施形態では、例えば、熱可塑性組成物は、それがフィルムまたは纖維に成形される際に、変形されうる。

10

#### 【0071】

さまざまな技術を用いうる。一つの適切な変形技術は、例えば、ニップロールプロセスで、このプロセスでは材料が、少なくとも一つが回転可能な二つのロールの間に定義された間隙の間を通過する。一つの実施形態では、ロールの少なくとも一つは、材料の局所的変形を作ることができ、隆起したエンボス加工要素のパターンを含む。同様にもう一方のロールは、パターンがあるかまたは滑らかでありうる（例えば、アンビルロール）。変形エリアがキャビテーション降伏応力より高いレベルの応力を受けると、これらのエリアは初期細孔を形成しうる。さらなる応力を受ける時、細孔エリアは、残りの材料が空洞を作る前にサイズが大きくなる。全体的なエンボス加工パターンは、望ましい細孔形成を達成するために選択的に制御されうる。一つの実施形態では、例えば、要素の一つ以上の縦軸（要素の中心線に沿った最長寸法）が、弾性フィルムの流れ方向（「MD」）に対してゆがんでいるエンボス加工パターンが選択される。例えば、エンボス加工要素の一つ以上が、高分子材料の流れ方向に対して、約 30° ~ 約 150°、一部の実施形態では約 45° ~ 約 135°、および一部の実施形態では約 60° ~ 約 120° に配向されうる。こうすると、エンボス加工要素は、材料が移動する方向に実質的に垂直な方向の材料に対して、比較的大きな表面を提示するようになる。これは、せん断応力が加えられる面積を増加させ、それによって細孔形成を促進する。エンボス加工要素のパターンは、高分子材料が約 50% 未満（従来的光学顕微鏡法で決定される）、および一部の実施形態では約 30% 未満の合計エンボス加工面積を持つように一般的に選択される。

20

#### 【0072】

別の適切なニップロールプロセスは、高分子材料がそれを通って流れることのできる溝付きロールの使用を伴う。図 3 ~ 4 を参照すると、例えば、溝付きロールプロセスの一つの実施形態が示されており、ここでは高分子材料 40（図 4）がアンビルロール 84 と係合する衛星ロール 82 を使用して変形されうる。具体的には、高分子材料 40 が幅方向に機械的に（漸進的に）延伸されるように、高分子材料 40 は、各衛星ロール 82 とアンビルロール 84 の間に形成されたロール間隙を通過する。衛星ロール 82 およびアンビルロール 84 は、幅方向に溝付きロールにわたって位置付けられた複数の溝 85 を定義する複数の隆起 83 を含む。溝 85 は一般的に、材料の延伸方向と垂直に配向される。すなわち、溝 85 は、高分子材料 40 を幅方向に延伸するために、流れ方向に配向される。同様に溝 85 は、高分子材料 40 を流れ方向に延伸するために、幅方向に配向されうる。衛星ロール 82 の隆起 83 は、アンビルロール 84 の溝 85 と互いに噛み合い、衛星ロール 82 の溝 85 はアンビルロール 84 の隆起 83 と噛み合う。

30

#### 【0073】

溝 85 および隆起 83 の寸法およびパラメータは、ロール 82 および 84 によって提供

40

50

される細孔開始の程度にかなりの影響を与える。例えば、ロール上に含まれる溝 85 の数は一般的に、約 3 ~ 15 本 / インチ、一部の実施形態では約 5 ~ 12 本 / インチ、および一部の実施形態では約 5 ~ 10 本 / インチの範囲でありうる。溝 85 は特定の深さ「D」を持つ場合もあり、これは一般的に約 0.25 ~ 約 1.0 センチメートル、および一部の実施形態では約 0.4 ~ 約 0.6 センチメートルの範囲である。さらに、溝 85 の間のピークからピークまでの距離「P」は一般的に、約 0.1 ~ 約 0.9 センチメートル、および一部の実施形態では、約 0.2 ~ 約 0.5 センチメートルである。また、溝 85 と隆起 83 の間の溝ロール係合距離「E」は、最大約 0.8 センチメートル、および一部の実施形態では約 0.15 ~ 約 0.4 センチメートルでありうる。

## 【0074】

ロール間隙の使用の他に、ロール自体の回転速度も、望ましい大きさの機械応力の提供を助けるために使用されうる。一つの実施形態では、例えば、材料は材料の流れを徐々に変形する、一連のロールの上を通過する。このような変形を達成するための一つの適切な方法は、流れ方向オリエンター（「MDO」）の使用によるものである。MDOユニットは典型的に、高分子材料を流れ方向に徐々に引くことができる複数のロール（例えば、5 ~ 8）を持つ。材料は、単一または複数の個別の動作のいずれかで変形されうる。MDO装置のロールの一部は漸進的に高くなる速度で動作していない場合があることに、注意すべきである。上述の方法で材料を変形するために、MDOのロールが加熱されないことが一般的には望ましい。いずれにしても、望ましい場合、組成物の温度が上述の範囲より下に留まる限り、変形プロセスを促進するようなわずかな程度まで一つ以上のロールを加熱しうる。

10

## 【0075】

もちろん、当然のことながら、高分子材料を変形するために回転可能ロールは必要ではない。例えば、ダイス延伸を用いうる。典型的なダイス延伸プロセスでは、材料は最初に前駆形状（例えば、輪郭）に押し出され、冷却される。前駆体は次に、固体状態で収束ダイスを通して延伸される。一つの特に適切なダイス延伸プロセスは延伸成形で、この間、材料はダイスを通して引かれて、ダイスの形状によって決定される工学的輪郭または形状を形成する。ダイス延伸以外に、スタンピング、シート延伸、打ち抜き、フランジ成形、印圧加工など、その他の延伸技術も用いられうる。一つの実施形態では、例えば、テンターフレーム延伸、ブレーキ延伸など、シート延伸を使用しうる。例えば、高分子材料は、機械的、電気的、油圧または空気圧ブレーキ組立品を使用して、シートの形状に変形されうる。ブレーキ組立品は、材料が最初に配置される表面、締め付けバー、および材料に曲げを作るために持ち上げられる曲げ部材を含みうる。より具体的には、ブレーキ組立品は、高分子材料を受け入れるためにそれぞれが反対の締め付け表面を提示する、概して C 型の複数の部材を含みうる。さらに、締め付け表面の間に配置された材料を曲げる曲げ部材を回転可能なように支持するために、ソケット継手を使用しうる。ソケット継手は、互いにスライド係合しているか、または互いにピン蝶番継手によって結合されたオス部分およびメス部分を一般的に含む。このようなブレーキ組立品は当技術分野で知られており、例えば、Break による米国特許第 4,282,735 号、Break による第 4,557,132 号、および Chubb による第 6,389,864 号にさらに詳細に記述されている。

20

30

40

## 【0076】

高分子材料を変形するためのまた別の技術には、望ましい程度のエネルギーおよび応力を材料に与えるための流体媒体（例えば、ガス）の使用を伴う。このようなプロセスの一つは、例えば吸引で、これには、材料を延伸するための吹き付け空気の使用を一般的に伴う。例えば、米国特許第 3,802,817 号および第 3,423,255 号に示されるタイプの線形纖維アスピレータなどの、纖維延伸アスピレータを使用しうる。纖維延伸アスピレータは一般的に細長い垂直経路を含み、これを通って纖維は、経路の側部から入り、経路を通って下向きに流れる吸引空気によって引き出される。ヒーターまたはプロアーが吸引空気を供給する場合があるが、これは纖維を延伸するかまたは減衰させる。

50

## 【0077】

用いられる特定の技術に関わらず、高分子材料は一般的に、約1.1～約3.5、一部の実施形態では約1.2～約3.0、および一部の実施形態では約1.3～約2.5の延伸比に（例えば、流れ方向に）変形される。「延伸比」は、延伸材料の長さを延伸前のその長さで割ることによって決定される。延伸率も、望ましい特性の達成を助けるために、例えば約5%～約1500%/変形分、一部の実施形態では約20%～約1000%/変形分、および一部の実施形態では約25%～約850%/変形分の範囲内で変化しうる。

## 【0078】

上述の方法での変形は、約800ナノメートル以下、一部の実施形態では、約5～約250ナノメートル、および一部の実施形態では約10～約100ナノメートルの平均断面寸法など、「ナノスケール」寸法を持つ細孔（「ナノ細孔」）の形成をもたらしうる。約0.5～約30マイクロメートル、一部の実施形態では約1～約20マイクロメートル、および一部の実施形態では約2～約15マイクロメートルの平均断面寸法を持つマイクロスケール領域の箇所および/またはその周りに複数のマイクロ細孔も、延伸中に形成される。マイクロ細孔および/またはナノ細孔は、球状、細長い形など、任意の規則的または不規則な形状を持ちうる。特定の場合、アスペクト比（断面寸法に対する軸寸法の比）が約1～約30、一部の実施形態では約1.1～約15、および一部の実施形態では約1.2～約5であるように、マイクロ細孔および/またはナノ細孔の軸方向寸法は断面寸法よりも大きい場合がある。「軸方向寸法」とは、主軸（例えば、長さ）の方向の寸法であり、これは一般的には変形の方向である。

10

20

30

## 【0079】

本発明者は、細孔（例えば、マイクロ細孔、ナノ細孔、または両方）は材料全体にわたって実質的に均一な様式で分布されうることも発見した。例えば、細孔は、応力が加えられる方向に対して概して垂直方向に方向付けられたカラム中に分布されうる。これらのカラムは、材料の幅を横切って互いに概して平行でありうる。理論に束縛されることを意図するものではないが、このような均一に分布された多孔質ネットワークは、高い熱抵抗性および良好な機械的特性（例えば、荷重下のエネルギー散逸および衝撃強度）をもたらすことができると考えられている。これは、発泡剤の使用を伴い、制御されていない細孔分布および機械的特性の低下を生じる傾向のある、細孔形成の従来的技術とは全く対照的である。特に、上述のプロセスによる多孔質ネットワークの形成は、必ずしも材料の断面サイズ（例えば、幅）の実質的な変化をもたらすわけではない。すなわち、材料は実質的に首がなく、これによって、材料がより大きな程度の強度特性を保持することが可能となる。

40

## 【0080】

多孔質ネットワークの形成に加えて、変形は、マイクロスケール領域の軸方向寸法も大幅に増加させて、一般的に直線的で細長い形状を持つようにしうる。例えば、細長いマイクロスケール領域は、延伸前の領域の軸方向寸法よりも約10%以上、一部の実施形態では約20%～約500%、および一部の実施形態では約50%～約250%大きな平均軸方向寸法を持ちうる。延伸後の軸方向寸法は、例えば、約0.5～約250マイクロメートル、一部の実施形態では約1～約100マイクロメートル、一部の実施形態では約2～約50マイクロメートル、および一部の実施形態では約5～約25マイクロメートルの範囲でありうる。マイクロスケール領域は、比較的薄く、そのため小さな断面寸法も持ちうる。例えば、断面寸法は、約0.05～約50マイクロメートル、一部の実施形態では約0.2～約10マイクロメートル、および一部の実施形態では0.5～約5マイクロメートルの長さでありうる。これは、約2～約150、一部の実施形態では約3～約100、および一部の実施形態では約4～約50のマイクロスケール領域のアスペクト比（断面寸法に対する軸方向寸法の比）をもたらしうる。

40

## 【0081】

上述のように、多孔質高分子材料は熱処理を受けるが、この処理では材料の少なくとも一部が、ポリマーマトリクスのガラス転移温度以上の温度に加熱される。例えば、材料は、約40～約200、一部の実施形態では約50～約150、および一部の実施形態では約70～約120の温度に加熱される。このような温度では、ポリマーが流れ始め、細孔が不安定化してつぶれる。加熱ロール、オープン加熱など、さまざまな技術のいずれかを使用して、フィルムに熱を加えうる。

#### 【0082】

剛性を増加させることに加えて、熱処理は材料のその他の特性を変えることができる。とりわけ、これによって、高分子材料の部分が、それが最も必要とされる場所に選択的な機能を提供することを可能にしうる。例えば、特定の実施形態では、材料の特定部分は、処理前に水蒸気に対して透過性であるが、処理後は一般的に不透過性となりうる。例えば、処理前または未処理の第一のゾーン内の水蒸気透過速度（「W V T R」）の処理後のW V T Rに対する比率は、約0.1～約0.95、一部の実施形態では約0.2～約0.9、一部の実施形態では約0.3～約0.8でありうる。処理前または未処理のゾーン内のW V T Rは、ASTM E 96 / 96M-12、手順BまたはINDA試験手順IST-70.4(01)などによって決定される時、約500g/m<sup>2</sup> - 24時間以上、一部の実施形態では約1,000g/m<sup>2</sup> - 24時間以上、一部の実施形態では約3,000～約15,000g/m<sup>2</sup> - 24時間でありうる一方、処理後のW V T Rは500g/m<sup>2</sup> - 24時間未満でありうる。

10

#### 【0083】

高分子材料はまた、処理前に比較的低い熱特性（材料の熱伝導率をその厚さで割ったもので、ワット/平方メートル・ケルビン（「W/m<sup>2</sup>K」）で提供される）を示すが、処理後は比較的高い熱特性を示しうる。例えば、処理前または未処理の第一のゾーン内の熱特性の処理後の熱特性に対する比率は、約0.1～約0.95、一部の実施形態では約0.2～約0.9、一部の実施形態では約0.3～約0.8でありうる。例えば、処理前または未処理ゾーン内の熱特性は、約1000W/m<sup>2</sup>K以下、一部の実施形態では約10～約800W/m<sup>2</sup>K、一部の実施形態では約20～約500W/m<sup>2</sup>K、および一部の実施形態では約40～約200W/m<sup>2</sup>Kでありうる一方、処理後の熱特性は1000W/m<sup>2</sup>Kを超える。高分子材料の実際の厚さは変化しうるが、典型的には、約5マイクロメートル～約100ミリメートル、一部の実施形態では約10マイクロメートル～約50ミリメートル、一部の実施形態では約200マイクロメートル～約25ミリメートル、および一部の実施形態では約50マイクロメートル～約5ミリメートルの範囲である。

20

30

#### 【0084】

##### I V. 物品

本発明の高分子材料は、フィルム、纖維状材料、成形品、輪郭など、およびその複合体および積層板など、特定の用途に応じてさまざまに異なる形態を一般的に持ちうる。一つの実施形態では、例えば、高分子材料はフィルムまたはフィルムの層の形態である。多層フィルムは、2～15層、および一部の実施形態では3～12層を含みうる。このような多層フィルムは、少なくとも一つのベース層および少なくとも一つの追加層（例えば、皮膚層）を通常含むが、望ましい任意の数の層を含みうる。例えば、多層フィルムは、ベース層および一つ以上の皮膚層から形成される場合があり、ここでベース層および/または皮膚層は本発明の高分子材料から形成される。しかし当然のことながら、ポリオレフィンポリマーなど、その他のポリマー材料もベース層および/または皮膚層に用いられる。

40

#### 【0085】

フィルムの厚さは、柔軟性を増すために比較的小さい場合がある。例えば、フィルムは、約1～約200マイクロメートル、一部の実施形態では約2～約150マイクロメートル、一部の実施形態では約5～約100マイクロメートル、および一部の実施形態では約10～約60マイクロメートルの厚さを持ちうる。

#### 【0086】

フィルムに加えて、高分子材料も纖維状材料または層または纖維状材料の成分の形態で

50

ある場合があり、これは個々の短纖維またはフィラメント（連続纖維）、およびこのような纖維から形成される糸、織物などを含むことができる。糸には、例えば、一緒にねじられた複数の短纖維（「スパン糸」）、ねじらずに一緒に配置されたフィラメント（「ゼロツイスト糸」）、ある程度のねじりを加えて一緒に配置されたフィラメント、ねじりありまたはなしの単一フィラメント（「モノフィラメント」）などが含まれうる。糸は嵩高加工されることもされることもある。同様に適切な織物には、例えば、織物、編物、不織布（例えば、スパンボンドウェブ、メルトブローンウェブ、ボンデッドカーデッドウェブ、湿式ウェブ、エアレイドウェブ、コフォームウェブ、水圧交絡ウェブなど）などが含まれうる。

## 【0087】

10

熱可塑性組成物から形成された纖維は、一般的に、単一成分および多成分（例えば、シース・コア構成、横並び構成、分割されたパイの構成、海中の島の構成など）を含む、任意の望ましい構成を持ちうる。一部の実施形態では、纖維は、強度およびその他の機械的特性を高めるために、成分（例えば、2成分）または構成成分（例えば、2構成成分）として一つ以上の追加的ポリマーを含みうる。例えば、熱可塑性組成物は、シース/コア2成分纖維のシース成分を形成する一方、追加的ポリマーはコア成分を形成するか、またはその反対でありうる。追加的ポリマーは、ポリエステル（例えば、ポリ乳酸、ポリエチレンテレフタル酸、ポリブチレンテレフタル酸など）、ポリオレフィン（例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブチレンなど）、ポリテトラフルオロエチレン、ポリ酢酸ビニル、ポリ塩化ビニル-酢酸、ポリビニルブチラール、アクリル樹脂（例えば、ポリアクリル酸塩、ポリアクリル酸メチル、ポリメタクリル酸メチルなど）、ポリアミド（例えば、ナイロン）、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリスチレン、ポリビニルアルコール、およびポリウレタンなどでありうる。

20

## 【0088】

30

最も必要とする場所に強化された特性を提供するそのユニークな能力のために、本発明の結果得られる高分子材料は、吸収性物品、包装フィルム、バリアフィルム、医療製品（例えば、ガウン、外科用ドレープ、ファイスマスク、ヘッドカバー、手術帽、靴カバー、滅菌ラップ、保温毛布、加熱パッドなど）など、さまざまに異なるタイプの物品での使用に非常に適している。例えば、高分子材料は、水またはその他の流体を吸収できる「吸収性物品」に組み込まれうる。一部の吸収性物品の例には、おむつ、トレーニングパンツ、吸収性下着、失禁物品、女性用衛生用品（例えば、生理用ナプキン）、水着、おしり拭き、ミットワイプなどのパーソナルケア吸収物品、衣類、穿孔材料、アンダーパッド、ベッドパッド、包帯、吸収性ドレープ、および医療用ワイプなどの医療用吸収性物品、食品サービスタオル、衣料物品、バウチなどを含むがこれに限定されない。このような物品の形成に適した材料およびプロセスは、当業者にはよく知られている。例えば吸収性物品は、一般的に、実質的に液体透過性の層（例えば、外側カバー）、液体透過性層（例えば、体側のライナー、サージ層など）、および吸収性コアを含む。一つの実施形態では、例えば、高分子材料は、外側カバーの液体不透過性フィルムなど、吸収性物品に使用されるフィルムの形態でありえ、これは蒸気透過性である。このような実施形態では、フィルムの未処理ゾーンは望ましい通気性を提供しうる一方、その他の熱処理ゾーンは液体および蒸気に対して一般的に不透過性でありうる。

40

## 【0089】

50

高分子材料は、その他さまざまなタイプの物品にも使用されうる。例えば非限定的例には、おもちゃ、冷却ユニット（例えば、冷蔵庫、冷凍庫、自動販売機など）の断熱材料、自動車部品（例えば、前後の座席、ヘッドレスト、アームレスト、ドアパネル、後部棚/パッケージトレー、ハンドルおよび内部トリム、ダッシュボードなど）、建物パネルおよびセクション（例えば、屋根、壁穴、床下など）、衣料品（例えば、コート、シャツ、パンツ、手袋、エプロン、カバーオール、靴、ブーツ、帽子、靴下ライナーなど）、家具および寝具（例えば、寝袋、掛布団など）、流体保管/移送システム（例えば、液体/ガス炭化水素、液体窒素、酸素、水素、または原油用パイプまたはタンカー）、極端な環境（

例えば、地下水または空間)、食品および飲料製品(例えば、カップ、カップホルダー、皿など)、容器およびビンなどが含まれる。高分子材料は、「衣類」にも使用される場合があり、これは一般的に、身体の一部にフィットするように成形されている任意の物品を含むことが意図される。このような物品の例には、衣服(例えば、シャツ、パンツ、ジーンズ、スラックス、スカート、コート、アクティブウェア、アスレチック、エアロビクスおよび運動衣類、水着、サイクリングジャージまたはショーツ、水着、レース用衣服、ウェットスーツ、ボディースーツなど)、履物(例えば、靴、靴下、ブーツなど)、保護衣服(例えば、消防士のコート)、衣服付属品(例えば、ベルト、プラスチック、サイドパネル、手袋、靴下、レギンス、整形外科用装具など)、肌着(例えば、下着、Tシャツなど)、圧迫衣類、ドレープ衣類(例えば、キルト腰巻、トーガ、ポンチョ、マント、ショールなど)などが含まれるがこれらに限定されない。

10

#### 【0090】

高分子材料は、任意の特定用途内の幅広いさまざまな物品で使用されうる。例えば、自動車用途を考慮した時、高分子材料は纖維状物品中に、または固体成形品として用いられる。例として、高分子材料の纖維は、車両の快適性および/または美観を向上させることのできる物品(例えば、サンバイザーのカバーおよび/またはパッド、スピーカーのハウジングおよびカバー、座席カバー、シールスリップ剤、および座席カバーの裏張り、カーペットおよびカーペットの裏張りを含むカーペットの強化、車マットおよび車マットの裏張り、シートベルトおよびシートベルトアンカーのカバー、トランクのフロアカバーおよびライナー、後部棚パネル、ヘッドライナーの表張りおよび裏張り、内装の裏張り、一般装飾布など)、一般的な温度および/または雑音遮断を提供できる材料(例えば、カラムパッド、ドアトリムパッド、ボンネットライナー、防音および断熱材料、マフラーラップ、車体部品、窓、サルーンルーフ、およびサンルーフ、タイヤ強化など)、およびろ過/エンジン材料(例えば、燃料フィルター、オイルフィルター、バッテリーセパレータ、客室エアフィルター、変速機用トンネル、燃料タンクなど)に、有益に使用されうる。

20

#### 【0091】

高分子材料を含む固体成形品は、自動車の安全部品を強化するために使用されうる。例えば、高分子材料は、車両の後部、前部および/または側部の衝撃吸収帯などの受動的安全部品の、自動車の安全セル内に、エアバッグまたはハンドルの部品(例えば、折り畳み式ハンドルカラム)として、貨物バリアとして、または歩行者安全システムの部品として(例えば、バンパー、ボンネット、窓枠などの部品として)包含されうる。

30

#### 【0092】

低密度の高分子材料は、自動車用途で重量節約利益を提供できる。例えば、高分子材料は、ボンネット、バンパーおよび/またはバンバーサポート、トランクの蓋および/または部品、および車両のシャシを含むがこれらに限定されない自動車の構造の部品となりうる。

30

#### 【0093】

高分子材料のこのような広範囲にわたる用途は、幅広い分野に適用でき、自動車産業に限定されることを決して意図していない。例えば、高分子材料は、輸送産業の、航空・宇宙用途(例えば、飛行機、ヘリコプター、宇宙輸送、軍事航空宇宙装置など)、海洋用途(ボート、船、レクリエーションアルビーグル)、列車などを含むがこれらに限定されない任意の適切な用途に使用されうる。高分子材料は、例えば、纖維状物品または固体成形品、審美的用途、温度および/または騒音遮断のため、ろ過および/またはエンジン部品、安全部品など、任意の望ましい形態で輸送用途に使用されうる。

40

#### 【0094】

本発明は、以下の例を参照してより良く理解されうる。

#### 【0095】

##### 試験方法

水蒸気透過速度(「W V T R」)

材料のW V T Rを決定するために使用される試験は、材料の性質に基づいて変わりうる

50

。W V T R 値を測定するための一つの技術は、A S T M E 9 6 / 9 6 M - 1 2 、手順Bである。別の方にはI N D A 試験手順I S T - 7 0 . 4 ( 0 1 ) の使用を伴う。I N D A 試験手順は以下のように要約される。恒久的ガードフィルムおよび試験されるサンプル材料によって、ドライチャンバーが既知の温度と湿度でウェットチャンバーから分離される。ガードフィルムの目的は、明確な空隙を定義し、空隙が特徴化される間に空隙の空気を静めるまたは鎮静化することである。ドライチャンバー、ガードフィルム、およびウェットチャンバーは、その中に試験フィルムが密封される拡散セルを構成する。サンプルホルダーは、Mocon / Modem Controls, Inc. (ミネソタ州ミネアポリス) 社製のPermatran - W モデル1 0 0 Kとして知られている。第一の試験は、ガードフィルムおよび1 0 0 % 相対的湿度を生成する蒸発器組立品の間の空隙のW V T R から成る。水蒸気は空隙およびガードフィルムを通して拡散し、水蒸気濃度に比例する乾燥ガスの流れと混ざり合う。電気信号が処理のためにコンピュータに送られる。コンピュータは、空隙およびガードフィルムの透過速度を計算し、その値を将来使用するために保存する。

10

## 【 0 0 9 6 】

ガードフィルムおよび空隙の透過速度はC a l Cとしてコンピュータに保存される。次にサンプル材料は試験セル中に密封される。再び、水蒸気は空隙を通してガードフィルムおよび試験材料へと拡散し、試験材料を運び去る乾燥ガスと混ざり合う。そして再び、この混合物は蒸気センサーに運ばれる。その後コンピュータは、空隙、ガードフィルムおよび試験材料の組み合わせの透過速度を計算する。そしてこの情報は、次の方程式に従って、水分が試験材料を通して透過する透過速度を計算するために使用される：

20

## 【 0 0 9 7 】

## 【 数 2 】

$$T R^{-1} \text{ 1つの試験材料} = T R^{-1} \text{ 1つの試験材料、ガードフィルム、空隙} - T R^{-1} \text{ ガードフィルム、空隙}$$

## 【 0 0 9 8 】

その後、水蒸気透過速度(「W V T R」)は以下のように計算される：

## 【 0 0 9 9 】

## 【 数 3 】

30

$$W V T R = \frac{F \rho_{sat}(T) RH}{A P_{sat}(T) (1 - RH)}$$

## 【 0 1 0 0 】

ここで、

F = 水蒸気の流れ( c m<sup>3</sup> / 分 )

<sub>sat</sub>(T) = 温度 T での飽和空気中の水の密度

R H = セルの特定の場所での相対湿度

40

A = セルの断面積

P<sub>sat</sub>(T) = 温度 T での水蒸気の飽和蒸気圧。

## 【 0 1 0 1 】

伝導特性：

熱伝導率( W / m K ) および熱抵抗( m<sup>2</sup> K / W ) は、A S T M E - 1 5 3 0 - 1 1 (「保護熱流量技術による材料の熱貫流に対する抵抗」) に従い、Anter Unit herm モデル2 0 2 2 試験機を使用して決定されうる。目標試験温度は2 5 、適用負荷は0 . 1 7 M P a としうる。試験前に、サンプルは温度2 3 ( ± 2 ) 、相対湿度5 0 % ( ± 1 0 % ) で4 0 + 時間の間調整しうる。熱特性( W / m<sup>2</sup> K ) も、1 を熱抵抗で割ることで計算されうる。

50

## 【0102】

## フィルム引張特性：

フィルムは、引張特性（ピーク応力、係数、破壊歪み、および破断時の容積あたりのエネルギー）に対して MTS Synergie 200 引張フレームで試験しうる。試験は ASTM D 638 - 10 ( 約 23 ) に従って実施されうる。フィルムサンプルは、試験前に、中央の幅が 3.0 mm の犬用の骨の形にカットされうる。犬用の骨の形のフィルムサンプルは、MTS Synergie 200 装置のグリップを使用して、18.0 mm のゲージ長さで定位置に保持されうる。フィルムサンプルは、破断が起こるまで 5.0 インチ / 分のクロスヘッド速度で延伸されうる。各フィルムに対して 5 つのサンプルを、流れ方向 (MD) および幅方向 (CD) の両方で試験しうる。コンピュータプログラム（例えば、TestWorks 4）を使用して、試験中のデータを収集し、応力対歪み曲線を生成し、それから係数、ピーク応力、伸長、および破断までのエネルギーを含む多くの特性を決定しうる。

10

## 【0103】

## メルトフローレート：

メルトフローレート（「MFR」）は、一般的に 190 、 210 、または 230 で、 2160 グラム / 10 分の負荷をかけた時、押出レオメーターポート（直径 0.0825 インチ）を通して押し出されるポリマーの重量（グラム）である。別段の指示がない限り、メルトフローレートは、Tinius Olsen Extrusion Plasticometer で ASTM 試験方法 D 1239 に従って測定される。

20

## 【0104】

## 熱特性：

ガラス転移温度 ( $T_g$ ) は、ASTM E 1640 - 09 に従って、動的機械分析 (DMA) で決定されうる。TA Instruments 社の A Q 800 機器を使用しうる。実験は、張力 / 張力形状で、-120 ~ 150 の温度掃引モード、3 / 分の加熱率で実行されうる。歪振動振幅周波数は、試験中、一定 (2 Hz) に保ちうる。3 つの独立サンプルを試験して、平均ガラス転移温度を得るが、これは  $\tan \delta$  曲線の最大値によって定義され、ここで  $\delta$  は、貯蔵弾性率に対する損失弾性率の比 ( $\tan \delta = E''/E'$ ) として定義される。

30

## 【0105】

溶融温度は、示差走査熱量測定 (DSC) によって決定されうる。示差走査熱量測定計は、DSC Q 100 示差走査熱量計とすることができる、これには液体窒素冷却付属品および UNIVERSAL ANALYSIS 2000 (バージョン 4.6.6) 分析ソフトウェアプログラムを取り付けることができる、これらは両方とも T.A. Instruments Inc. (デラウェア州ニューキャッスル) から入手可能である。サンプルを直接取り扱うことを避けるために、ピンセットまたはその他のツールを使用しうる。サンプルはアルミニウム皿に入れて、化学てんびんで 0.01 ミリグラムの精度まで秤量する。材料サンプルの皿の上にふたを圧着させうる。一般的に、樹脂ペレットは秤量皿に直接置いてよい。

40

## 【0106】

示差走査熱量計は、示差走査熱量計の操作マニュアルに記述されるように、インジウム金属標準を使用して較正することができ、基準線補正を実施しうる。材料サンプルは、試験のために示差走査熱量計の試験チャンバーに配置することができ、空の皿を対照として使用しうる。すべての試験は、試験チャンバーへの 55 立方センチメートル / 分の窒素（産業グレード）バージで実行しうる。樹脂ペレットサンプルについては、加熱および冷却プログラムは 2 サイクル試験であり、-30 へのチャンバーの平衡化で始まり、次に 10 / 分の加熱速度での温度 200 への第一の加熱期間、続いて 200 で 3 分間のサンプルの平衡化、その後 10 / 分の冷却速度での温度 -30 への第一の冷却期間、次に -30 への 3 分間のサンプルの平衡化、そして温度 200 への 10 / 分の加熱速度での第二の加熱期間が続く。繊維サンプルについては、加熱および冷却プログラムは 1

50

サイクル試験であり、-25へのチャンバーの平衡化で始まり、次に10/分の加熱速度での温度200への加熱期間、続いて200で3分間のサンプルの平衡化、その後10/分の冷却速度での温度-30°への冷却期間が続く。すべての試験は、試験チャンバーへの55立方センチメートル/分の窒素(産業グレード)パージで実行しうる。

#### 【0107】

結果は、変曲点のガラス転移温度( $T_g$ )、吸熱ピークと発熱ピーク、およびDSCプロットのピーク下面積を特定・定量するUNIVERSAL ANALYSIS 2000分析ソフトウェアプログラムを使用して評価しうる。ガラス転移温度は、傾きの明らかな変化が起こるプロットライン上の領域として特定でき、溶融温度は、自動変曲点計算を使用して決定しうる。

10

#### 【0108】

##### 密度および細孔容量パーセント：

密度および細孔容量パーセントを決定するために、延伸の前に、標本の幅( $W_i$ )および厚さ( $T_i$ )が最初に測定されうる。延伸前の長さ( $L_i$ )も、標本の表面上の二つのマークの間の距離を測定することによって決定された。その後、標本を延伸して空隙化を開始しうる。次に、Digimatic Caliper(株式会社ミツトヨ)を使用して、標本の幅( $W_f$ )、厚さ( $T_f$ )、および長さ( $L_f$ )が直近の0.01mmまで測定された。延伸前の体積( $V_i$ )は、 $W_i \times T_i \times L_i = V_i$ で計算されうる。延伸後の体積( $V_f$ )も、 $W_f \times T_f \times L_f = V_f$ で計算されうる。密度( $P_f$ )は、 $P_f = P_i /$ で計算され、ここで $P_i$ は、前駆材料の密度であり、細孔容量パーセント(% $V_v$ )は、% $V_v = (1 - 1 / ) \times 100$ で計算されうる。

20

#### 【0109】

##### 水分含量：

水分含量は、Arizona Instruments Computrac Vapor Pro水分分析器(モデル番号3100)を使用して、ASTM D 7191-05に実質的に従って決定することができ、これは参照によりすべての目的に対してその全体が本明細書に組み込まれる。試験温度(SX2.1.2)は130°、サンプルサイズ(SX2.1.1)は2~4グラム、およびバイアルパージ時間(SX2.1.4)は30秒としうる。さらに、終了基準(SX2.1.3)は、「予測」モードとして定義でき、これはプログラムされた内蔵基準(これは数学的に終了点水分含量を計算する)が満足された時に試験が終了することを意味する。

30

#### 【実施例1】

#### 【0110】

高分子材料内にユニークな多孔質ネットワークを作る能力が実証された。熱可塑性組成物が、85.3重量%のポリ乳酸(PLA 6201D、Natureworks(登録商標))、9.5重量%のマイクロ包含添加剤、1.4重量%のナノ包含添加剤、および3.8重量%の内部界面修飾剤から形成され、実証された。マイクロ包含添加剤はVistamaxx(商標)2120(ExxonMobil)で、これは、メルトフローレート29g/10分(190、2160g)および密度0.866g/cm<sup>3</sup>のポリプロピレン-ポリエチレン共重合体エラストマーである。ナノ包含添加剤は、5~6g/10分(190/2160g)のメルトフローレート、7~11重量%のメタクリル酸グリシジル含量、13~17重量%のアクリル酸メチル含量、および72~80重量%のエチレン含量を持つ、ポリ(エチレン-コ-アクリル酸メチル-コ-メタクリル酸グリシジル)(Lotader(登録商標)AX8900、Arkema)であった。内部界面修飾剤はBASF社のPLURION(登録商標)WI285潤滑油で、これはポリアルキレングリコール機能液であった。

40

#### 【0111】

ポリマーは混合のために、Werner and Pfeiderer Corporation(ニュージャージー州ラムジー)製の共回転、2軸スクリュー押出機(ZSK-30、直径30mm、長さ1328ミリメートル)に供給された。押出機は14個の

50

ゾーンを持ち、これらは供給ホッパーから金型へと 1 から 14 まで連続的に番号付けされている。第一のバレルゾーン番号 1 が、重量測定供給器を通して 15 ポンド / 時間の合計押出量で樹脂を受け取った。PLURILON (登録商標) WI 285 が、注入ポンプでバレルゾーン番号 2 に加えられた。樹脂を押し出すために使用された金型は、4 ミリメートル離れた 3 つの金型開口部 (直径 6 ミリメートル) を持っていた。形成されると、押出された樹脂は、ファン冷却コンベヤー上で冷却され、Conair ペレタイザーでペレットに成形された。押出機スクリュー速度は 200 回転 / 分 (「rpm」) であった。次にペレットは、212 に加熱された単軸スクリュー押出機に供給され、ここで溶融混合物は 4.5 インチ幅のスリットを通して排出され、36  $\mu\text{m}$  ~ 54  $\mu\text{m}$  の範囲のフィルム厚さに延伸された。キャビテーションおよび空隙形成を開始するために、フィルムは流れ方向に約 100 % 延伸された。

10

## 【0112】

フィルムの形態は、延伸の前後に走査電子顕微鏡法 (SEM) で分析された。結果が図 5 ~ 8 に示されている。図 5 ~ 6 に示されるように、マイクロ包含添加剤は、約 2 ~ 約 30 マイクロメートルの軸方向サイズ (流れ方向) および約 1 ~ 3 マイクロメートルの横寸法 (幅方向) を持つ領域に初めに分散されたのに対して、ナノ包含添加剤は、約 100 ~ 約 300 ナノメートルの軸方向サイズを持つ半球または回転楕円状の領域として最初に分散された。図 7 ~ 8 は延伸後のフィルムを示す。図に示されるように、細孔が包含添加剤の周りに形成された。マイクロ包含添加剤の周りに形成されたマイクロ細孔は、軸方向に約 2 ~ 約 20 マイクロメートルの範囲の広いサイズ分布の細長いまたはスリット様の形状を一般的に持っていた。ナノ包含添加剤に関連するナノ細孔は一般的に、約 50 ~ 約 500 ナノメートルのサイズであった。

20

## 【実施例 2】

## 【0113】

実施例 1 の複合ペレットは、第三の包含添加剤と乾燥混合されたが、これは 22 重量 % のスチレン共重合体修飾ナノクレイおよび 78 重量 % のポリプロピレン (Exxon Mobil 3155) を含むハロイサイトクレイマスター バッヂ (MacroComp MNH-731-36, MacroM) であった。混合比率はペレット 90 重量 % およびクレイマスター バッヂ 10 重量 % で、これは 2.2 % の合計クレイ含量をもたらした。次に乾燥混合物は、212 に加熱された単軸スクリュー押出機に供給され、ここで溶融混合物は 4.5 インチ幅のスリットを通して排出され、51 ~ 58  $\mu\text{m}$  の範囲のフィルム厚さに延伸された。キャビテーションおよび空隙形成を開始するために、フィルムは流れ方向に約 100 % 延伸された。

30

## 【0114】

フィルムの形態は、延伸の前後に走査電子顕微鏡法 (SEM) で分析された。結果が図 9 ~ 12 に示されている。図 9 ~ 10 に示されるように、(明るい領域として見える) ナノクレイ粒子の一部は非常に小さな領域 (すなわち、約 50 ~ 約 300 ナノメートルの範囲の軸方向寸法) の形態で分散された。マスター バッヂ自体も、マイクロスケールサイズ (約 1 ~ 約 5 マイクロメートルの軸方向寸法) 領域を形成した。また、マイクロ包含添加剤 (Vistamaxx (商標)) は細長い領域を形成した一方、ナノ包含添加剤 (非常に小さな暗い点として見える Lotader (登録商標)) およびナノクレイマスター バッヂは回転楕円状の領域を形成した。延伸フィルムが図 11 ~ 12 に示されている。示されるように、空隙構造がさらに開いており、細孔径の幅広さを示している。第一の包含物 (Vistamaxx (商標)) によって形成される非常に細長いマイクロ細孔に加えて、ナノクレイマスター バッヂ包含物は、約 10 ミクロン以下の軸方向サイズおよび約 2 ミクロンの横サイズを持つより開いた回転楕円状マイクロ細孔を形成した。球状ナノ細孔も、第二の包含添加剤 (Lotader (登録商標)) および第三の包含添加剤 (ナノクレイ粒子) によって形成される。

40

## 【実施例 3】

## 【0115】

50

ユニークな特性を持つ高分子材料を作る能力が実証された。最初に、85.3重量%のP L A 6 2 0 1 D、9.5重量%のV i s t a m a x x (商標) 2 1 2 0、1.4重量%のL o t a d e r (登録商標) A X 8 9 0 0、および3.8重量%のP L U R I O L (登録商標) W I 2 8 5 の混合物が形成された。ポリマーは混合のために、W e r n e r and P f l e i d e r e r C o r p o r a t i o n (ニュージャージー州ラムジー) 製の共回転、2軸スクリュー押出機 (Z S K - 3 0 、直径30mm、長さ1328ミリメートル) に供給された。押出機は14個のゾーンを持ち、これらは供給ホッパーから金型へと1から14まで連続的に番号付けされている。第一のバレルゾーン番号1が、重量測定供給器を通して15ポンド/時間の合計押出量で樹脂を受け取った。P L U R I O L (登録商標) W I 2 8 5 が、注入ポンプでバレルゾーン番号2に加えられた。樹脂を押し出すために使用された金型は、4ミリメートル離れた3つの金型開口部 (直径6ミリメートル) を持っていた。形成されると、押出された樹脂は、ファン冷却コンベヤー上で冷却され、C o n a i r ペレタイザーでペレットに成形された。押出機スクリュー速度は200回転/分 (「r p m」) であった。次にペレットは、212に加熱された単軸スクリュー押出機に供給され、ここで溶融混合物は4.5インチ幅のスリットを通して排出され、0.54~0.58mmの範囲のフィルム厚さに延伸された。

10

## 【実施例4】

## 【0116】

実施例3で製造されたシートは6インチの長さに切断され、50mm/分のM T S 8 2 0 引張モードの液圧引張フレームを使用して100%伸長まで延伸された。

20

## 【実施例5】

## 【0117】

実施例3で製造されたシートは6インチの長さに切断され、50mm/分のM T S 8 2 0 引張モードの液圧引張フレームを使用して150%伸長まで延伸された。

## 【実施例6】

## 【0118】

実施例3で製造されたシートは6インチの長さに切断され、50mm/分のM T S 8 2 0 引張モードの液圧引張フレームを使用して200%伸長まで延伸された。実施例3~6の熱特性が次に決定された。結果が以下の表に記載されている。

30

## 【0119】

## 【表1】

実施例	サンプルの厚さ (mm)	上面温度 (°C)	下面温度 (°C)	ヒートシンク温度 (°C)	平均サンプル温度 (°C)	熱抵抗 (m <sup>2</sup> K /W)	熱特性 (W /m <sup>2</sup> K)	熱伝導率 (W/m K)
3	0.58	40.5	30.0	11.3	35.3	0.0032	312.5	0.180
4	0.54	40.5	26.4	10.3	33.5	0.0054	185.2	0.100
5	0.57	40.5	26.1	10.3	33.3	0.0057	175.4	0.100
6	0.56	40.5	25.1	10.0	32.8	0.0064	156.3	0.087

## 【実施例7】

## 【0120】

実施例3に記述されたようにペレットが形成されて、25:1のL / D比でR h e o m i x 2 5 2 単軸スクリュー押出機に供給され、212温度まで加熱されたが、ここで溶融混合物はH a a k e 6インチ幅のsキャストフィルムダイスを通して排出され、H a a k e 巻き取りロールによって39.4μm~50.8μmの範囲のフィルム厚さに延伸された。フィルムは、ゲージ長さ75mmの握りのM T S S y n e r g i e 2 0 0 引張フレームを使用して、50mm/分の引張速度で160%の縦変形まで (67% / 分の変形率) 、流れ方向に延伸された。

40

## 【実施例8】

## 【0121】

50

フィルムが、50mmのゲージ長さの握り、50mm/分の引張速度(100%/分の変形率)で、100%の変形まで幅方向にも延伸されたこと以外、フィルムは実施例7に記述されたように形成された。実施例7~8のフィルムのさまざまな特性が、上述のように試験された。結果が以下の表に記載されている。

## 【0122】

フィルム特性

## 【0123】

## 【表2】

実施例	平均厚さ(μm)	伸縮率(ϕ)	空隙容量パーセント(%V <sub>v</sub> )	密度(g/cm <sup>3</sup> )	WVTR(g/m <sup>2</sup> * 24時間)
7	41.4	1.82	45	0.65	5453
8	34.0	2.13	53	0.56	4928

## 【0124】

引張特性

## 【0125】

## 【表3】

実施例		平均厚さ(μm)	平均係数(MPa)	平均降伏応力(MPa)	平均破断応力(MPa)	平均破壊歪み(%)	平均破壊時のエネルギー/容量(J/cm <sup>3</sup> )
7	MD	44.5	466	41.4	36.9	54.6	16.8
	CD	40.4	501	15.9	15.9	62.6	9.4
8	MD	37.3	265	26.7	26.3	85.5	15.8
	CD	34.3	386	25.1	25.2	45.8	9.3

## 【実施例9】

## 【0126】

実施例1の延伸され空隙化されたフィルムの3つのサンプルが、0.60g/cm<sup>3</sup>の密度で形成された。これらのフィルムは、それぞれ40、60、および90で熱処理を受けた。次に引張特性および密度が決定され、熱処理前のフィルムの特性と比較された。結果が以下の表に記載されている。

## 【0127】

## 【表4】

熱処理	密度(g/cm <sup>3</sup> )	非加熱密度と加熱密度の比率	平均破壊歪み(%)	非加熱破壊歪みと加熱破壊歪みの比率	平均係数(MPa)	非加熱係数と加熱係数の比率	平均破断応力(MPa)	非加熱破断応力と加熱破断応力の比率
—	0.60	—	60	—	898	—	39.4	—
40°C	0.62	0.96	59	1.02	889	0.99	39.5	1.00
60°C	0.77	0.78	76	0.79	1263	0.71	44.5	0.88
90°C	0.86	0.70	91	0.66	1467	0.61	46.2	0.85

## 【実施例10】

## 【0128】

実施例1の延伸され空隙化されたフィルムの3つのサンプルが、0.72g/cm<sup>3</sup>の密度で形成された。これらのフィルムは、それぞれ40、60、および90で熱処理を受けた。次に引張特性および密度が決定され、熱処理前のフィルムの特性と比較された。結果が以下の表に記載されている。

## 【0129】

10

20

30

40

【表5】

熱処理	密度 (g / cm <sup>3</sup> )	非加熱密度と 加熱密度の比 率	平均破 壊歪み (%)	非加熱破壊歪 みと加熱破壊 歪みの比率	平均係数 (MPa)	非加熱係数と 加熱係数の比 率	平均破断 応力 (MPa)	非加熱破断応 力と加熱破断 応力の比率
—	0.72	—	78	—	975	—	38.2	—
40°C	0.73	0.99	74	1.05	987	0.99	39.8	0.96
60°C	0.85	0.85	64	0.82	1191	0.82	42.7	0.89
90°C	0.98	0.73	88	1.13	1594	0.61	45.0	0.85

## 【0130】

10

本発明は、その特定の実施形態に関して詳細に記述されているが、当然のことながら、当業者であれば、上記の理解を得ることで、これらの実施形態に対する改造、その変形、およびそれとの等価物をすぐに思いつくことができる。従って、本発明の範囲は、添付した請求項およびその任意の等価物の範囲として評価されるべきである。

## 【0131】

特許請求の範囲に記載の数値限定に「約」が記載されているか否かにかかわらず、本発明の技術思想に鑑みて、実質的に同一の範囲を含むものである。

【図1】

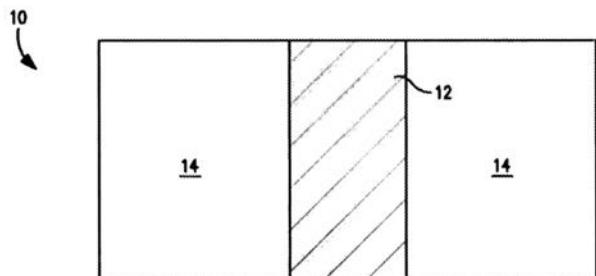


図1

【図2】

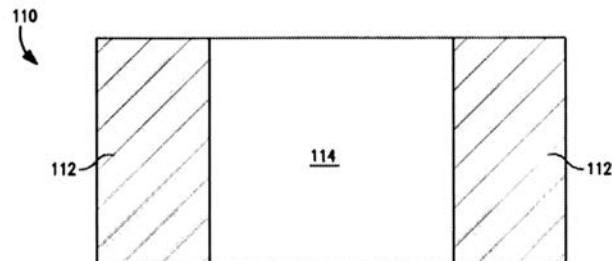


図2

【図3】

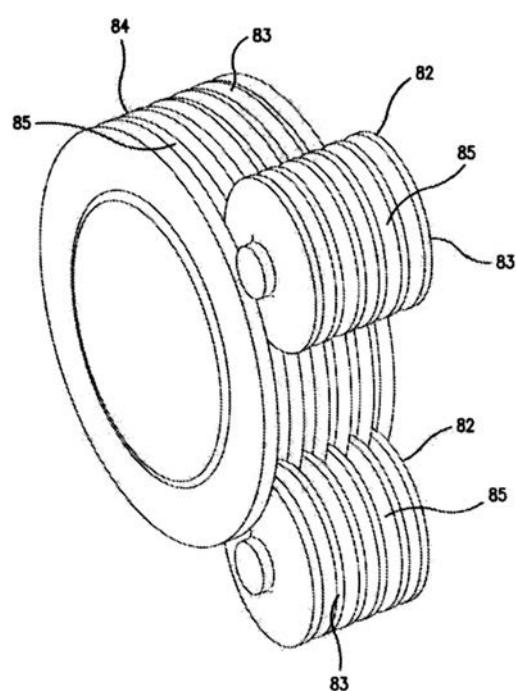


図3

【図4】

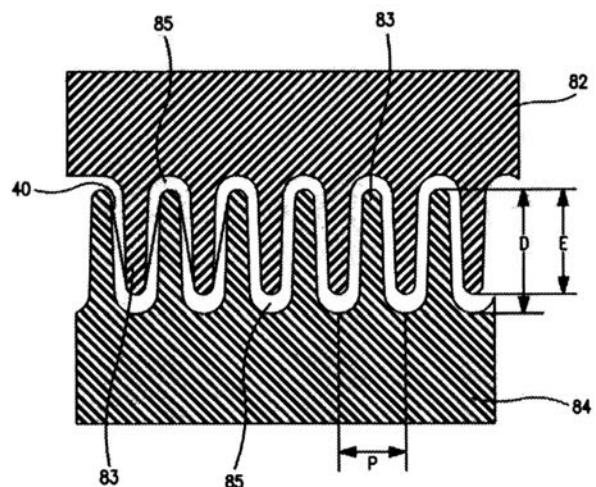


図4

【図5】

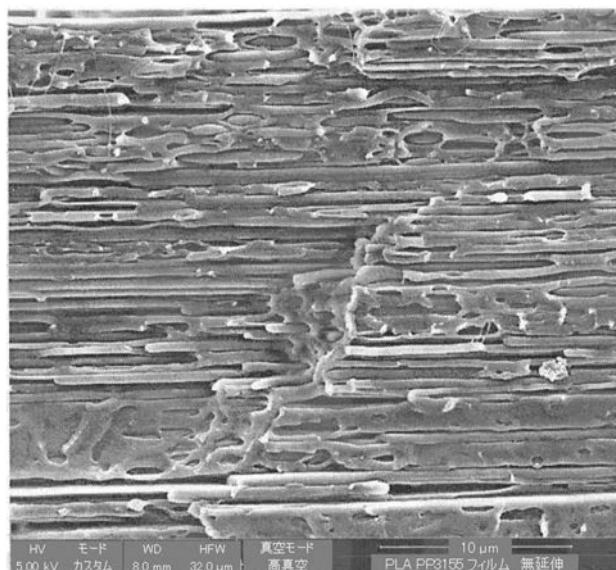


図5

【図6】

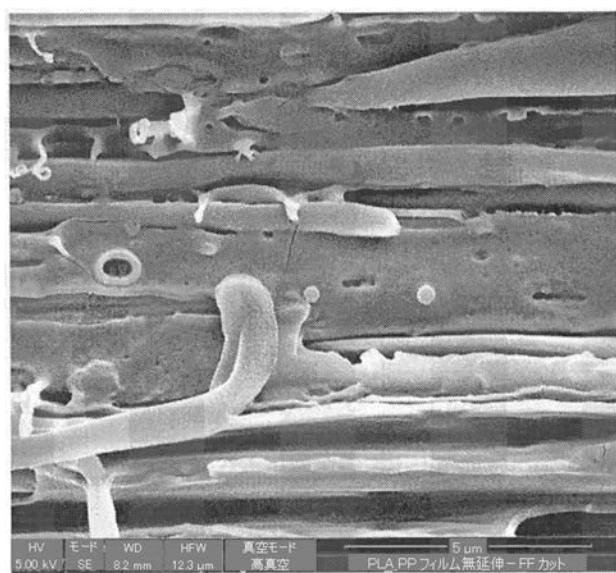


図6

【図7】

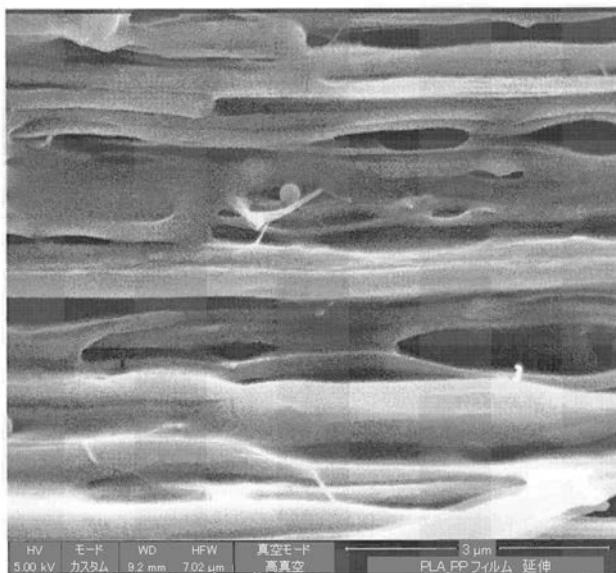


図7

【図 8】

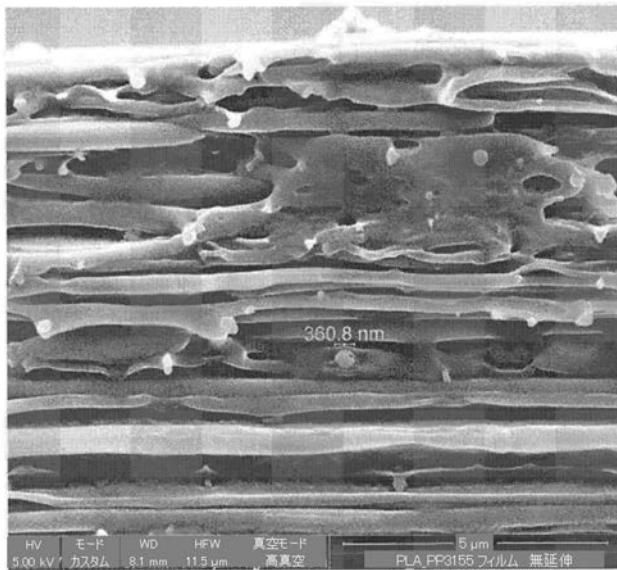


図 8

【図 9】

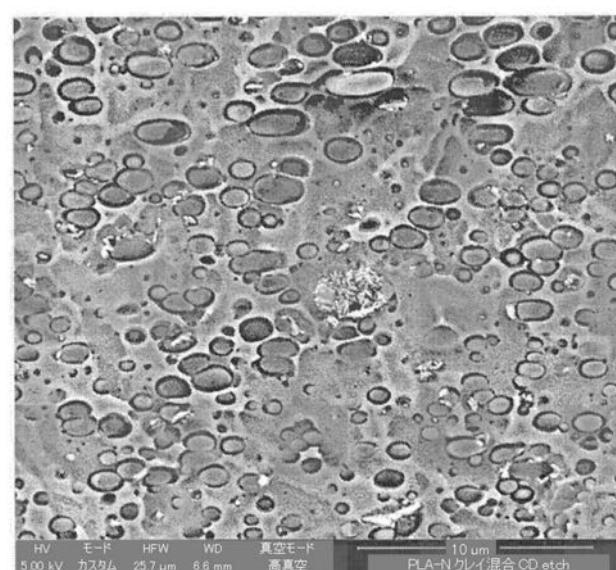


図 9

【図 10】

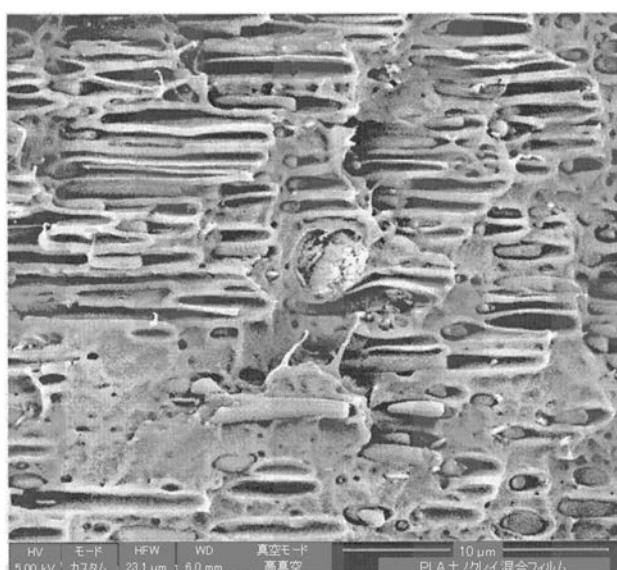


図 10

【図 11】

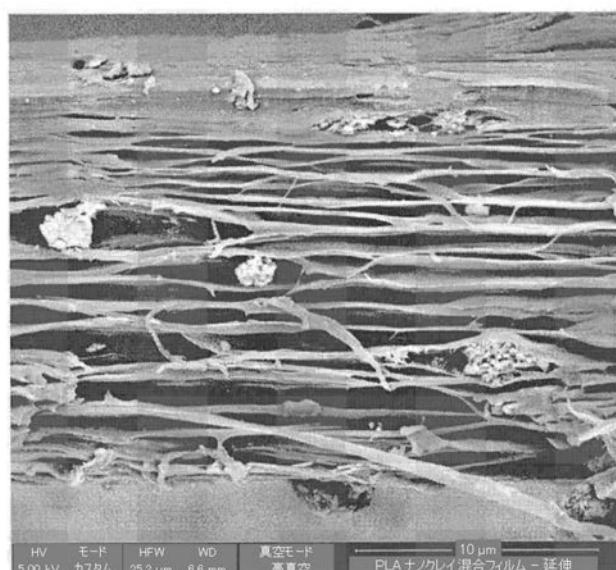


図 11

【図 12】

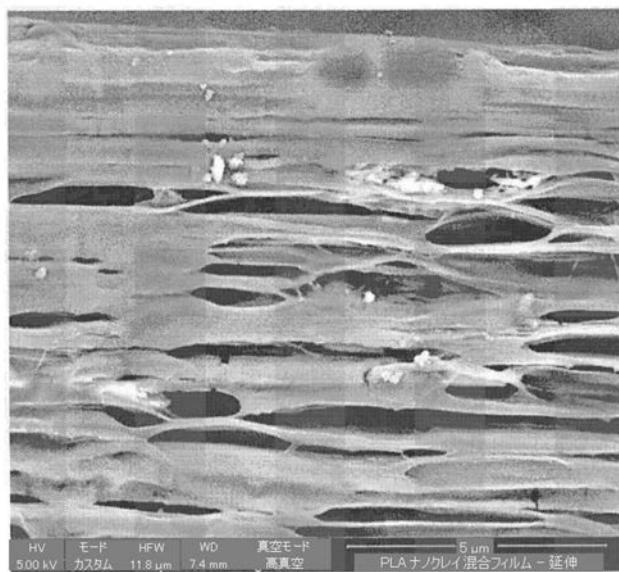


図 12

## 【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/IB2014/062036
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
C08J 9/00(2006.01)i, C08K 3/00(2006.01)i, B29C 55/02(2006.01)i, C08L 67/00(2006.01)i, C08L 23/00(2006.01)i, C08J 5/22(2006.01)i		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08J 9/00; B32B 5/22; D01F 6/14; B29C 67/20; B29C 55/10; B32B 3/26; C08K 3/00; B29C 55/02; C08L 67/00; C08L 23/00; C08J 5/22		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Korean utility models and applications for utility models Japanese utility models and applications for utility models		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) eKOMPASS(KIPO internal) & keywords: thermoplastic, matrix, additive, nanoinclusion, microinclusion, strain, network, heat treating, porosity		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2006-0121269 A1 (MILLER, E. H. et al.) 08 June 2006 See abstract; paragraphs [0007], [0014]-[0018] and [0032]-[0054].	1-3
A	US 5030404 A (BONNEBAT, C. et al.) 09 July 1991 See abstract; column 6, lines 1-40 and column 9, lines 3-38 and column 11, line 55-column 15, line 57.	1-3
A	US 2003-0113528 A1 (MOYA, WILSON) 19 June 2003 See abstract; paragraphs [0033]-[0048].	1-3
A	US 4698372 A (MOSS, ARTHUR Z.) 06 October 1987 See abstract; column 1, lines 24-40 and column 3, line 10-38.	1-3
A	US 2003-0168764 A1 (NISHIDA, M. et al.) 11 September 2003 See abstract; paragraphs [0045]-[0077].	1-3
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.		<input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.
<p>* Special categories of cited documents:      "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance      "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date      "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)      "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means      "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention      "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone      "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art      "&amp;" document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search 24 October 2014 (24.10.2014)		Date of mailing of the international search report <b>24 October 2014 (24.10.2014)</b>
Name and mailing address of the ISA/KR  International Application Division Korean Intellectual Property Office 189 Cheongsa-ro, Seo-gu, Daejeon Metropolitan City, 302-701, Republic of Korea Facsimile No. +82-42-472-7140		Authorized officer <b>HONG, Sung Ran</b> Telephone No. +82-42-481-5405

<b>INTERNATIONAL SEARCH REPORT</b>		International application No. <b>PCT/IB2014/062036</b>	
<b>Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)</b>			
<p>This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. <input type="checkbox"/> Claims Nos.: because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:</li> <li>2. <input checked="" type="checkbox"/> Claims Nos.: 8,12,14,16,18,19,22,25,26,29,31 because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically: Claims 8,12,14,16,18,19,22,25,26,29,31 are unclear because they refer to one of multiple dependent claims which do not comply with PCT Rule 6.4(a).</li> <li>3. <input checked="" type="checkbox"/> Claims Nos.: 4-7,9-11,13,15,17,20,21,23,24,27,28,30,32-35 because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).</li> </ol>			
<b>Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)</b>			
<p>This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. <input type="checkbox"/> As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.</li> <li>2. <input type="checkbox"/> As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fees, this Authority did not invite payment of any additional fees.</li> <li>3. <input type="checkbox"/> As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:</li> <li>4. <input type="checkbox"/> No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:</li> </ol>			
<p><b>Remark on Protest</b></p> <table border="0"> <tr> <td style="vertical-align: top;"> <input type="checkbox"/> The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.  <input type="checkbox"/> The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.  <input type="checkbox"/> No protest accompanied the payment of additional search fees.         </td> </tr> </table>			<input type="checkbox"/> The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee. <input type="checkbox"/> The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation. <input type="checkbox"/> No protest accompanied the payment of additional search fees.
<input type="checkbox"/> The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee. <input type="checkbox"/> The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation. <input type="checkbox"/> No protest accompanied the payment of additional search fees.			

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family members

International application No.  
**PCT/IB2014/062036**

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2006-0121269 A1	08/06/2006	CN 101072671 A EP 1824671 A2 EP 1824671 A4 JP 2008-523211 A JP 2011-105947 A KR 10-0894199 B1 KR 10-2007-0085740 A KR 10-2008-0109891 A KR 10-2011-0079751 A US 2008-0300332 A1 US 2008-0315447 A1 US 2009-0305127 A1 US 7445735 B2 US 7682536 B2 WO 2006-062739 A2 WO 2006-062739 A3	14/11/2007 29/08/2007 14/04/2010 03/07/2008 02/06/2011 22/04/2009 27/08/2007 17/12/2008 07/07/2011 04/12/2008 25/12/2008 10/12/2009 04/11/2008 23/03/2010 15/06/2006 01/02/2007
US 5030404 A	09/07/1991	EP 0069682 A1 EP 0069682 B1 EP 0113638 A1 EP 0113638 B1 JP 58-016825 A JP 59-109324 A US 4731266 A US 4871410 A	12/01/1983 23/04/1997 18/07/1984 29/10/1986 31/01/1983 25/06/1984 15/03/1988 03/10/1989
US 2003-0113528 A1	19/06/2003	US 2003-0098121 A1	29/05/2003
US 4698372 A	06/10/1987	EP 0214859 A2 EP 0214859 B1 JP 62-079238 A	18/03/1987 29/05/1991 11/04/1987
US 2003-0168764 A1	11/09/2003	CN 1233709 C0 CN 1437629 A EP 1300436 A1 EP 1300436 A4 JP 2002-012694 A JP 2002-012695 A JP 4798730 B2 KR 10-0524110 B1 KR 10-2003-0024707 A TW 539705 B US 8394306 B2 WO 02-02678 A1	28/12/2005 20/08/2003 09/04/2003 15/12/2004 15/01/2002 15/01/2002 19/10/2011 27/10/2005 26/03/2003 01/07/2003 12/03/2013 10/01/2002

---

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,MK,MT,NL,NO,PL,PT,RO,R,S,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BN,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,H,R,HU,ID,IL,IN,IR,IS,JP,KE,KG,KN,KP,KR,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PA,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RU,RW,SA,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US

(72)発明者 バジリー・エイ・トポロカラエフ

アメリカ合衆国 ウィスコンシン州 54956 ニーナ ウィンチェスター・ロード 2300  
キンバリー クラーク ワールドワイド インコーポレイテッド内

(72)発明者 ライアン・ジェイ・マケネニー

アメリカ合衆国 ウィスコンシン州 54956 ニーナ ウィンチェスター・ロード 2300  
キンバリー クラーク ワールドワイド インコーポレイテッド内

(72)発明者 ネイル・ティー・ショール

アメリカ合衆国 ウィスコンシン州 54956 ニーナ ウィンチェスター・ロード 2300  
キンバリー クラーク ワールドワイド インコーポレイテッド内

F ターム(参考) 4F074 AA16 AA23 AA65 AA68 AB05 CA02 DA02 DA07 DA08 DA23