

(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2017-517598

(P2017-517598A)

(43) 公表日 平成29年6月29日 (2017. 6. 29)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
C08J 5/18 (2006.01)	C08J 5/18 CEP	4F071
C08L 23/06 (2006.01)	C08J 5/18 CES	4F100
C08L 3/02 (2006.01)	C08L 23/06	4F207
B32B 27/32 (2006.01)	C08L 3/02	4F210
B29C 47/20 (2006.01)	B32B 27/32 E	4J002
審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 38 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2016-566955 (P2016-566955)
 (86) (22) 出願日 平成27年5月12日 (2015. 5. 12)
 (85) 翻訳文提出日 平成28年11月7日 (2016. 11. 7)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2015/030239
 (87) 国際公開番号 W02015/175445
 (87) 国際公開日 平成27年11月19日 (2015. 11. 19)
 (31) 優先権主張番号 61/991, 923
 (32) 優先日 平成26年5月12日 (2014. 5. 12)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)
 (31) 優先権主張番号 62/106, 242
 (32) 優先日 平成27年1月22日 (2015. 1. 22)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 590005058
 ザ プロクター アンド ギャンブル カ
 ンパニー
 アメリカ合衆国オハイオ州, シンシナティ
 ー, ワン プロクター アンド ギャンブ
 ル プラザ (番地なし)
 (74) 代理人 110001243
 特許業務法人 谷・阿部特許事務所
 (72) 発明者 ノーマン スコット ブロイルズ
 アメリカ合衆国 45202 オハイオ州
 シンシナティ ワン プロクター アン
 ド ギャンブル プラザ (番地なし)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 触感が改善された及び／又はノイズ知覚が軽減された微細テクスチャを有するフィルム

(57) 【要約】

微細テクスチャ表面を有するフィルム層を提供する。フィルム層は、1種または複数の熱可塑性ポリマーを有する連続相を有しており、熱可塑性ポリマーのうち少なくとも1つが、140MPa以下の2%のセカント弾性係数を有する低弾性ポリマーであり、フィルムは、10重量%～100重量%の低弾性熱可塑性ポリマーを有している。フィルム層はまた、5重量%～45重量%の熱可塑性デンブンを有する離散相も有している。

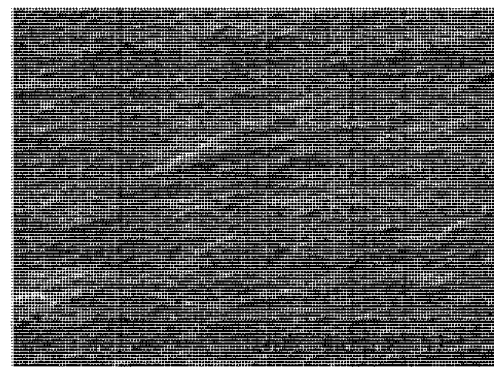


FIG. 1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

微細テクスチャ表面を有するフィルム層であって、

(a) 1 種または複数の熱可塑性ポリマーを含む連続相であって、前記熱可塑性ポリマーのうち少なくとも 1 つが、140 MPa 以下、好ましくは 30 MPa～140 MPa、より好ましくは 30 MPa～75 MPa の 2 %セカント弾性係数を有する低弾性ポリマーであり、前記フィルム層が、好ましくは 10 重量%～100 重量%、より好ましくは 10 重量%～30 重量%、及び最も好ましくは 20 重量%～30 重量%の前記低弾性熱可塑性ポリマーを含む、連続相と、

(b) 熱可塑性デンプンを含む離散相であって、前記フィルム層が 5 重量%～45 重量%、好ましくは 5 重量%～25 重量%、又はより好ましくは 10 重量%～25 重量%の前記熱可塑性デンプンを含む、離散相と、を含む、フィルム層。

10

【請求項 2】

前記低弾性熱可塑性ポリマーがポリエチレン、好ましくは極低密度ポリエチレンである、請求項 1 に記載のフィルム層。

【請求項 3】

前記低弾性熱可塑性ポリマーが $0.855 \text{ g/cm}^3 \sim 0.915 \text{ g/cm}^3$ の密度を有する、請求項 1 又は 2 に記載のフィルム層。

【請求項 4】

前記連続相が、140 MPa 超、好ましくは 160 MPa 超の 2 %セカント弾性係数を有する 1 種または複数の高弾性熱可塑性ポリマーを更に含む、請求項 1～3 のいずれか一項に記載のフィルム層。

20

【請求項 5】

前記 2 種以上の高弾性熱可塑性ポリマーが、前記フィルム層の 70 重量%未満、好ましくは 30 重量%～70 重量%、又はより好ましくは 30 重量%～60 重量%、最も好ましくは 30 重量%～50 重量%の総濃度を有する、請求項 4 に記載のフィルム層。

【請求項 6】

前記 2 種以上の高弾性熱可塑性ポリマーが線形低密度ポリエチレンと低密度ポリエチレンとを含む、請求項 5 に記載のフィルム層。

【請求項 7】

前記フィルム層が、前記フィルム層の重量に対して 0.05 重量%～0.5 重量%、好ましくは 0.1 重量%～0.3 重量%の表面移動剤 (surface migratory agent) を更に含む、請求項 1～6 のいずれか一項に記載のフィルム層。

30

【請求項 8】

前記表面移動剤 (SMA) が、脂肪酸アミド、脂肪酸エステル、ワックス、硬化大豆油 (HSBO)、硬化ヒマシ油 (HCO)、トリステアリン、シリコーン油、金属石鹸、及びこれらの組み合わせからなる群から選択され、好ましくは、前記表面移動剤 (SMA) が、長鎖脂肪酸、長鎖脂肪酸アミド、第 1 級モノ不飽和長鎖カルボン酸アミド、及びこれらの組み合わせからなる群から選択され、より好ましくは、前記表面移動剤が、エルカ酸アミド、オレイン酸アミド、これらの誘導体、及びこれらの組み合わせからなる群から選択される第 1 級モノ不飽和長鎖カルボン酸アミドであり、最も好ましくは、前記表面移動剤がエルカ酸アミドである、請求項 7 に記載のフィルム層。

40

【請求項 9】

前記熱可塑性デンプンが、トウモロコシデンプンと、グリセロール及びソルビトールを含む可塑剤と、から形成されている、請求項 1 に記載のフィルム層。

【請求項 10】

前記フィルム層が吹き込み操作により形成されており、前記微細テクスチャ表面がその場で形成されている、請求項 1～9 のいずれか一項に記載のフィルム層。

【請求項 11】

前記フィルム層が、25 MPa 超、好ましくは 30 MPa 超、より好ましくは 35 MP

50

a 超のMD方向における極限強度を有する、請求項1～10のいずれか一項に記載のフィルム層。

【請求項12】

前記フィルム層が、120MPa超、好ましくは140MPa超、及びより好ましくは160MPa超のMD方向における2%セカント弾性係数を有する、請求項1～11のいずれか一項に記載のフィルム層。

【請求項13】

前記微細テクスチャ表面が機械的エンボス加工を実質的に含んでおらず、好ましくは前記微細テクスチャ表面が機械的にエンボス加工されていない、請求項1～12のいずれか一項に記載のフィルム層。

10

【請求項14】

前記微細テクスチャ表面が、

0.1～2μmの平均表面粗さ(Sa)と、

10%～100%の面積材料比(mr50)値と、

0.4～10の二乗平均平方根傾斜(「Sdq」)値と、を特徴とする、請求項1～13のいずれか一項に記載のフィルム層。

【請求項15】

少なくとも1つの層が、請求項1～14のいずれか一項に記載のフィルム層から形成されている、2つ以上の層を含む多層フィルム。

【請求項16】

トップシートと、前記トップシートに接合されたバックシートと、前記トップシートと前記バックシートとの少なくとも部分的に中間に位置する吸収性コアと、を備える吸収性物品であって、前記バックシートが、請求項1～15のいずれか一項に記載のフィルム層から形成されている、吸収性物品。

20

【請求項17】

微細テクスチャ表面を有するフィルム層の作製方法であって、

加熱されたフィルム組成物を環状ダイから押出成形して、前記フィルム組成物を含むチューブを形成する工程であって、前記フィルム組成物が、前記フィルム組成物の重量に対して、10重量%～45重量%の熱可塑性デンプンと、0.05重量%～0.5重量%の濃度を有する表面移動剤と、約30MPa～約75MPaの2%セカント弾性係数を有する10重量%～100重量%の低弾性熱可塑性ポリマーとを含む、工程と、

30

前記チューブを冷却する工程と、

前記チューブからフィルム層を形成する工程であって、前記フィルム層が、微細テクスチャ表面と、連続相と、前記熱可塑性デンプンを含む離散相と、を有し、前記フィルム層が、160MPa超のMD方向における2%セカント弾性係数を有するを有する、形成する工程と、を含む、方法。

【請求項18】

前記ダイの中央に空気を導入して前記チューブを形成する工程と、前記チューブを崩壊して前記フィルム層を形成する工程と、を更に含む、請求項17に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

40

【技術分野】

【0001】

本発明は、一般に、柔らかい触感を有する熱可塑性ポリマーフィルム、及びかかるフィルムを含む製品に関する。

【背景技術】

【0002】

現在、多くの製品の構成にポリマーフィルムが利用されている。これら製品の一部は高速転化ラインで製造されており、これらの製品を作製するために用いられるフィルムが、良好な引張特性を有することが望ましい。なおも更に、これら製品の一部には、ユーザによって触れられるか又はユーザの皮膚と隣接して配設されるフィルムが利用されているこ

50

とから、知覚されるフィルムの柔らかさは、ユーザにとって重要な属性となっている。かかる製品の例としては、吸収性物品、例えば、おむつ、トレーニングパンツ、衣類（例えば、失禁用、娯楽用、保護用）、婦人用衛生用品（例えば、生理用ナプキン、タンポン）、医療用品（例えば、包帯）、タオル、ワイプ、布地（例えば、アウトドア用、娯楽用、保護用）など、並びに製品のパッケージング（例えば、外側、内側）、ゴミ袋、及び食品袋が挙げられるが、これらに限定されない。

【0003】

おむつなどの使い捨て吸収性物品の製造において、ポリマーフィルムは、一般に、使用中、着用者の身体から離れた位置に配置される層の一部として物品の構造に組み込まれる（しばしば「バックシート」と称される）。一部の使い捨ておむつには、着用者及び介護者が衣類のような快適さを知覚するように、衣類の外側に布の外観及び布のような感触を与えるバックシートが設けられている。布のような感触と柔らかさには密接なつながりがある。更に、フィルムが変形したときに生じるノイズもまた、消費者の柔らかさに対する知覚に影響を及ぼす。一般に、フィルムが静かであれば、フィルムに実際に触れたことさえなくても、消費者はフィルムが柔らかいと感知する可能性がある。

【0004】

市販の柔らかな感触のフィルムの最良な例の一つは、ティッシュオーバーラップ材料（Oji Nipia Co. Go（日本、東京）であると考えられる。しかし、このフィルムの引張性能は十分でなく、最も要求水準の高い消費者製品用途で使用するには許容し難い。フィルムの柔らかさは、しばし加工によって形成されているものと思われるその高度に緻密な微細テクスチャの結果であると考えられている。熱可塑性デンプン（TPS）を混入したポリマー材料は、フィルムに微細テクスチャを組み込むことが知られている（例えば、米国特許出願公開第2012/0009387号を参照のこと）。再生可能材料を組み込む他の組成物及び／又はフィルムもまた、当該技術分野で知られている（例えば、国際出願公開第WO2012/162,136号、同第WO2011/009165号、米国特許第US2012/0022188号を参照のこと）。再生可能材料を組み込み、柔らかな感触のフィルムを提供することが望ましい。更に、再生可能材料を組み込み、かつ高速転化操作中に使用するのに好適な引張特性を有する、柔らかな感触のフィルムを提供することも望ましい。なおも更に、再生可能材料を組み込み、かつ高速転化操作中に使用するのに好適な引張特性を有し、しかもフィルムの注入成形よりも簡易でかつより経済的な吹き込みフィルム成形法を用いて作製できる、柔らかな感触のフィルムを提供することも望ましい。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】米国特許出願公開第2012/0009387号

【特許文献2】国際出願公開第WO2012/162,136号

【特許文献3】国際出願公開第WO2011/009165号

【特許文献4】米国特許第US2012/0022188号

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0006】

一態様では、微細テクスチャ表面を有するフィルム層が提供される。フィルム層は、1種または複数の熱可塑性ポリマーを有する連続相を有し、熱可塑性ポリマーのうち少なくとも1つは、140MPa以下の2%のセカント弾性係数を有し、フィルム層は、10重量%～100重量%の低弾性率の熱可塑性ポリマーを有する。フィルム層はまた、5重量%～45重量%の熱可塑性デンプンを有する分散相も有する。

【図面の簡単な説明】

【0007】

【図1】柔らかな感触のフィルムの外表面の顕微鏡写真である。

【図 2】柔らかな感触のフィルムの断面顕微鏡写真である。

【発明を実施するための形態】

【0008】

柔らかな感触のフィルムは、多くの用途で所望されている。理論に拘束されることを望むものではないが、柔らかさは、真皮乳頭及び関連するマイスナー小体を介して主に皮膚によって知覚される。マイスナー小体（「MC」）は、表皮への外圧によって生じる真皮乳頭の変形に応答する。MCは、本質的に相動性であり、所与の変形に対して短期応答を提供するだけである。柔らかさを知覚するには、変形が、MCへの圧力の適用と除去とを繰り返したときに本質的に周期的でなければならない。実際には、かかる周期的な変形は、隆起部のパターン化された表面上で真皮乳頭を「スライドさせること」により達成される。柔らかさは、一般に、一定の変形を加えても知覚できない。

10

【0009】

本フィルムにおいて、形成されている微細テクスチャは、しば付けなどの機械的変形プロセスによって形成されるのではなく、フィルム自体に本来備わっているものである。微細テクスチャをその場で創出することで、吹き込みフィルムなどの非エンボス加工フィルムに柔らかさが付与され得る。一般に、流延フィルム設備は、順応性に乏しく、運転費がかさむ。フィルムは離散ドメインを含んでおり、離散ドメインは、ポリマーの連続ドメイン内部の熱可塑性デンプンと、低弾性熱可塑性ポリマー（LMP）及び任意選択で表面移動剤（surface migratory agent）（SMA）との組み合わせで構成されている。いくつかの実施形態では、連続相は、1種または複数の高弾性熱可塑性ポリマー、好ましくはポリエチレンを更に含む。驚くことに、熱可塑性デンプンが多すぎると、粗い又はサンドペーパーのような感触が作り出される可能性があるが、これは低弾性ポリマーを包含することや、任意選択で表面移動剤を包含することで緩和可能であり、一方で、熱可塑性デンプンが少なすぎると、所望のレベルの柔らかさを提供するのに十分な表面テクスチャが作り出されない場合があることが見出された。低弾性ポリマーが多すぎると、高速加工及び転化に必要な引張特性を低下させる場合があることも見出された。フィルム組成物は、単一又は単層フィルムへと形成されてもよく、又は1層以上の多層又は積層フィルムを形成するのに使用されてもよい。

20

【0010】

I. 定義

30

本明細書で使用するとき、以下の用語は、これ以降で指定される意味を有するものとする。

本明細書で使用するとき、用語「吸収性物品」とは、任意の吸収性消費者製品又はその一部を意味し、例えば吸収性パーソナル衛生物品（例えば、ワイプ、おむつ、バックシート若しくはバックシートの一部などのおむつ構成要素、トレーニングパンツ、吸収性パンツ、成人用失禁製品、ナプキン及びタンポンなどの婦人用衛生用品）、カバー類（例えば、床のカバー、テーブルクロス、ピクニック場でのカバー）、医薬用品（例えば、医療、歯科又は獣医学的用途のための手術用ガウン及びドレープ、フェイスマスク、ヘッドカバー、靴カバー、創傷被覆材、包帯、滅菌ラップなど）、並びに衣類（着用可能なあらゆる種類の衣服、例えば工業用作業着及びつなぎ作業服、下着、パンツ、シャツ、ジャケット、手袋、靴下、ヘッドカバー、靴カバー、エプロン、手術服など）が挙げられる。

40

【0011】

「コポリマー」とは、2種以上の重合性モノマーから誘導されたポリマーを指す。総称として使用される場合、用語「コポリマー」はまた、3種以上の異なるモノマー、例えば、ターポリマーも包含する。用語「コポリマー」はまた、ランダムコポリマー、ブロックコポリマー、及びグラフトコポリマーも包含する。

【0012】

本明細書で使用するとき、用語「コポリマー」及び「ポリマー」は、ホモポリマー及びコポリマーを包含し、これらは均質な形態及び不均質な形態の両方を呈し得る。

【0013】

50

「相溶化剤」とは、不混和性ポリマーの配合物に添加すると、それらの界面を改変し、配合物の形態を安定化する（例えば、相間の界面接着を増強する）ポリマー添加剤を意味する。

【0014】

「隣接」とは、直接接触していることを意味する。層が「隣接」している場合、それは少なくとも1つの隣接層と直接接触している。

【0015】

「連続相」とは、その相ドメインを通して連続的軌跡が、相ドメイン境界を横断することなく、全ての相ドメイン境界まで描かれ得る、均質混合物中の単相から本質的になる相ドメインである。例えば、ポリマーブレンド中の連続不混和性ポリマー相は、本質的に、相互接続されたドメインのネットワークである。

10

【0016】

「相溶化された」ポリマーブレンドは、冷却したときに相が実質上巨視的に均質な混合物を形成し得るように、相境界間の界面張力が（相溶化ポリマーを添加するなどにより）減少された、さもなければ不混和性のブレンドであり、そのブレンドは一般に、その全体積を通して巨視的に均一な物理的性質を呈する。

【0017】

本明細書で使用する時、用語「幅方向」又はCDとは、フィルムの幅、すなわち一般にMDと垂直な方向を意味する。

【0018】

「不連続（な）」又は「離散（した）」又は「分散（した）」相ドメインは、相分離した混合物内の相ドメインであって、連続相で包囲されているが、混合物中の他の全ての同様な相ドメインからは分離されているものである。

20

【0019】

「フィルム」とは、材料の長さ及び幅が材料の厚さを大きく上回るシート状材料を指す。本明細書で使用する時、用語「フィルム」及び「シート」は互換的に使用される。

【0020】

本明細書で使用する時、用語「縦方向」又はMDとは、製造されるときフィルムの長さを意味する。

【0021】

本明細書で使用する時、「マトリックスポリマー」又は「マトリックスポリマー組成物」とは、マスターバッチを希釈するのに使用されるポリマーを意味する。

30

【0022】

本明細書で使用する時、「マスターバッチ」又は「マスターバッチ組成物」とは、ポリマー組成物プレミックス及び／又は濃縮物を意味する。物品は、マスターバッチ組成物又はマスターバッチ組成物とマトリックスポリマーとの溶融混合物のどちらか一方から形成され得る。

【0023】

ポリマーブレンドの「形態」は、顕微鏡などによって確認される、組成物内に存在する様々な相ドメインの実際の構造及び形状を説明するものである。

40

【0024】

「異相性」とは、小規模な離散相ポリマーが主要な連続相全体に分散された不混和性ポリマー系の形態を説明するものである。

【0025】

「エンボス加工されていない」とは、参照の表面上にエンボス加工が全く存在しないことを意味する。

【0026】

「非エンボス」とは、参照の表面上にエンボス加工が全く存在しない又は実質的に存在しないことを意味する。

【0027】

50

「相ドメイン」又は「相」とは、化学組成及び物理的状态が均一である材料の領域を指す。

【0028】

「再生可能」とは、陸上若しくは水界若しくは海洋生態系の植物（例えば、農作物、食用及び非食用の草、林産物、海草、若しくは藻類）又は微生物（例えば、細菌、真菌、若しくは酵母）の作用によって周期的に（例えば、年一回又は絶え間なく）補充される天然源から産生され得るか又はそれから誘導可能な材料を指す。

【0029】

「実質上エンボス加工されていない」とは、参照の表面の柔らかさ／感触に実質的に影響を及ぼさないほんの微量だけエンボス加工されていることを意味する。実質的にエンボス加工されていないは、「全くエンボス加工されていない」をも包含するほど広義である。

【0030】

本明細書で使用する時、用語「実質的に全くない（substantially no）」、「実質的に含まない（substantially free of）」及び／又は「実質的に含まない（substantially free from）」とは、示される材料が、非常に微量で、組成物にその一部を形成するために故意に添加されたものでないこと、若しくは、最も望ましくは分析的に検出可能な濃度で存在しないことを意味する。それは、示される材料が意図的に含まれている他の材料のうちの1つの中に不純物としてのみ存在する組成物を包含することを意味する。場合によっては、実質的に含まないとは、0.5重量%未満、0.25重量%未満、0.1重量%未満又は0.05重量%未満を意味する。

【0031】

本明細書で使用する時、「a」及び「an」のような冠詞は、1つ以上の特許請求される又は記載されるものを意味するものと理解される。

【0032】

本明細書において使用する時、「含む（include）」、「含有する（contain）」、及び「有する（has）」、並びにこれら動詞の様々な時制は、非限定的であることが意図される。

【0033】

全ての百分率及び比率は、別途記載のない限り組成物全体の重量を基準にして計算される。

【0034】

別途記載のない限り、成分又は組成物の濃度は全て、その成分又は組成物の活性部分に関するものであり、このような成分又は組成物の市販の供給源に存在し得る不純物、例えば、残留溶媒又は副生成物は除外される。

【0035】

I I. 柔らかな感触のフィルム組成物

柔らかな感触のフィルム組成物は、連続相と離散相とを含む。本明細書に記載のフィルム組成物から形成された微細テクスチャを有するフィルムの表面の非限定的な一例を図1に示す。かかるフィルムの別の試料の断面を図2に示しており、図2には、離散相ドメインの一部が見える。離散相は熱可塑性デンプンを含み、連続相は、1種または複数の熱可塑性ポリマー（これら熱可塑性ポリマーのうち1つは低弾性ポリマーである）、及び任意選択で表面移動剤を含む。

【0036】

A. 熱可塑性デンプンを含む離散相

離散相は、熱可塑性デンプンを含むが、熱可塑性デンプンは、熱可塑性デンプンと他の成分とを含むマスターバッチとして添加されてもよい。柔らかな感触のフィルム組成物は、約5重量%～約45重量%、好ましくは約5重量%～約25重量%、より好ましくは約10重量%～約25重量%の熱可塑性デンプンを含んでよい。熱可塑性デンプンに関して与えられる重量パーセントは、デンプンとその可塑剤との組み合わせを指す。

【0037】

本明細書で使用するときに、「熱可塑性デンプン」又は「TPS」とは、1種または複数の可塑剤、すなわちなおも残留している少なくとも1つのデンプン可塑剤で処理することで構造分解され熱可塑性がもたらされる、天然デンプン又はデンプン誘導体を意味する。熱可塑性デンプン組成物は、周知であり、いくつかの特許、例えば米国特許第5,280,055号、同第5,314,934号、同第5,362,777号、同第5,844,023号、同第6,214,907号、同第6,242,102号、同第6,096,809号、同第6,218,321号、同第6,235,815号、同第6,235,816号、及び同第6,231,970号に開示されている。

【0038】

天然デンプンは一般に粒状構造を有するので、熱可塑性材料のように溶融加工される前に、構造破壊される必要がある。糊化（例えば、デンプンの構造破壊のプロセス）のために、デンプンは、可塑剤として働く溶媒の存在下で構造破壊され得る。溶媒とデンプンの混合物は典型的には加圧条件下で加熱され、せん断されて（shear）、糊化プロセスを加速する。デンプンを構造破壊、酸化、又は誘導体化するために、化学剤又は酵素剤を使用してもよい。一般に、デンプンは、デンプンを水に溶解させることにより、構造破壊される。残っている構造破壊されなかったデンプンの粒径が押出成形プロセスに影響を与えなければ、十分に構造破壊されたデンプンが生じている。残っている構造破壊されなかったデンプンの粒径は、典型的に30 μm 未満（数平均）、通常は15 μm 未満、一般には5 μm 未満、又は2 μm 未満である。残留物の粒径は、最終配合物を薄いフィルム（50 μm 以下）へと押圧し、そのフィルムをクロス偏光下で光学顕微鏡に置くことにより、測定することができる。 μ クロス偏光下では、構造破壊されていないデンプンの指標であるマルタ十字の印を観察することができる。構造分解されていないデンプンの量及び寸法を測定する代替のプロセスは、溶融濾過試験によるものであり、この試験では、デンプンを含む組成物を、残留物である構造分解されていないデンプンを捕捉し得る一連の篩に通過させる。

【0039】

好適な天然デンプンとしては、トウモロコシデンプン、ジャガイモデンプン、サツマイモデンプン、小麦デンプン、サゴヤシデンプン、タピオカデンプン、米デンプン、大豆デンプン、アロールトデンプン、ワラビデンプン、ハスデンプン、キャッサバデンプン、モチトウモロコシデンプン、高アミローストウモロコシデンプン、及び市販のアミロース粉末が挙げられるが、これらに限定されない。デンプンのブレンドも使用され得る。大抵のデンプンは、穀物（例えば、小麦、トウモロコシ、米）及び塊茎類（例えば、ジャガイモ）から抽出され、主要な植物エネルギー蓄積部である。多くのデンプンが本明細書において有用であるが、農業起源由来の天然デンプンが、豊富な供給源であり、容易に補充可能であり、かつ安価であるという利点を提供する。天然デンプン、特にトウモロコシデンプン、小麦デンプン、モチトウモロコシデンプンは、これらの経済性及び入手しやすさによって最適なデンプンポリマーであり得る。

【0040】

化工デンプンも用いてよい。化工デンプンは、生来の分子量の特徴が変えられた（すなわち、デンプンの分子量は変えられているが、他の変更は必ずしもされていない）、置換されていない又は置換されたデンプンであるとして定義される。化工デンプンが所望される場合、デンプンの化学修飾としては、典型的には、分子量及び分子量分布を低下させるための、酸又はアルカリ加水分解、及び酸化的鎖切断を挙げることができる。天然で未化工のデンプンは一般に、非常に高い平均分子量及び広い分子量分布を有する（例えば、天然トウモロコシデンプンは、最大で60,000,000グラム／モル（ g/mol ）の平均分子量を有する）。デンプンの平均分子量は、酸還元、酸化還元、酵素還元、加水分解（酸又はアルカリ触媒作用による）、物理的／機械的分解（例えば、加工装置のサーモメカニカルエネルギー注入を介して）、又はこれらの組み合わせにより、望ましい範囲まで減らすことができる。熱機械法及び酸化法は、インサイチュで実行されるときに更なる

利点を提供する。デンプンの正確な化学的性質及び分子量軽減法は重要ではない。

【0041】

可塑剤は、デンプンを構造破壊し、デンプンが流動できるようにする（すなわち、熱可塑性デンプンを作る）ために使用することができる。溶融加工性を増すために、同じ可塑剤を使用してもよく、あるいは、2つの別個の可塑剤を使用してもよい。有用なヒドロキシル可塑剤の非限定例としては、グルコース、スクロース、フルクトース、ラフィノース、マルトデキストロース、ガラクトース、キシロース、マルトース、ラクトース、マンノース、エリトロース、グリセロール、及びペンタエリスリトールなどの糖類、エリスリトール、キシリトール、マルチトール (malitol)、マンニトール及びソルビトールなどの糖アルコール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ブチレングリコール、ヘキサントリオールなどのポリオール、及びこれらのポリマー、並びにこれらの混合物が挙げられる。ヒドロキシル基を有しない水素結合形成有機化合物もまた本明細書で使用するのに好適であり、例えば、ポロキシマー (poloxomers)、ポロキサミン、尿素及び尿素誘導体、ソルビタンなどの糖アルコール無水物、ゼラチンなどの動物性タンパク質、ヒマワリタンパク質、大豆タンパク質、綿花タンパク質などの植物性タンパク質、並びにこれらの混合物が挙げられる。他の好適な可塑剤は、フタル酸エステル、コハク酸ジメチル及びジエチル並びに関連するエステル、グリセロールトリアセテート、グリセロールモノ及びジアセテート、グリセロールモノ、ジ、及びトリプロピオネート、並びにブタノエートであり、これらは生分解性である。脂肪族系酸、例えば、エチレンアクリル酸、エチレンマレイン酸、ブタジエンアクリル酸、ブタジエンマレイン酸、プロピレンアクリル酸、プロピレンマレイン酸、及び他の炭化水素系酸。これらの可塑剤の全ては、単独で又はそれらの混合物の状態で使用され得る。

【0042】

一般的な可塑剤としては、グリセリン、マンニトール及びソルビトールが挙げられ、ソルビトールが最も一般的である。可塑剤の量は、デンプンの分子量、量、及びデンプンに対する可塑剤の親和性に依存する。一般に、可塑剤の量は、デンプンの分子量が増加するにつれて増加する。

【0043】

場合によっては、熱可塑性デンプンは、デンプン、可塑剤（複数可）、並びに他のポリマー及び材料を含むマスターバッチ組成物として添加されてもよい。一実施形態において、マスターバッチは、トウモロコシデンプン、グリセロール、ソルビトール、エチレンアクリル酸、極低密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、ステアリン酸及び／又はステアリン酸カルシウムを含んでよい。一実施形態において、マスターバッチ組成物は、TPSマスターバッチ組成物の重量に対して50重量%～80重量%の熱可塑性デンプン（このうち可塑剤含量は熱可塑性デンプンの5重量%～50重量%である）と、マスターバッチ組成物の重量に対して5重量%～25重量%の極低密度ポリエチレンと、マスターバッチ組成物の重量に対して5重量%～25重量%のエチレンアクリル酸と、マスターバッチ組成物の重量に対して5重量%～20重量%の低密度ポリエチレンと、を含む。特に好ましいマスターバッチ組成物は、トウモロコシデンプン（約50重量%）と、グリセロール（約10重量%）と、ソルビトール（約5重量%）と、エチレンアクリル酸（約10重量%）と、極低密度ポリエチレン（約10重量%）と、低密度ポリエチレン（約14重量%）と、他の加工助剤／充填剤（約1重量%）と、を含む。同様のTPSマスターバッチ組成物は、Cardia Bioplastics, Inc. (USA) から表記BLF-02の下で入手可能であり、米国特許第2012/0222188号で更に確信され (believed) ている。

【0044】

いかなる理論にも束縛されることを意図するものではないが、熱可塑性デンプンは、少なくとも一部分では、機械的なエンボス加工を必要としないように、加工中に微細テクスチャ表面をその場で形成できるものと考えられる。微細テクスチャ自体は、フィルム表面からわずかに突出したTPS分散ドメインで部分的に表される。いくつかの実施形態にお

いて、柔らかな感触のフィルムの微細テクスチャ表面は、機械的エンボス加工を実質的に受けずに、吹き込み操作によって形成されている。このことは、更なるテクスチャを加えるためのエンボス加工を除外するものでも、又は本明細書に記載のフィルム組成物によるしぼ付け加工の利用を除外するものでもない。

【0045】

顆粒デンプンは、その大きな寸法及び高い剛性のため、離散相材料として包含するには好ましくない。異相の組み入れとして利用する場合、顆粒デンプンは典型的に寸法基準（Ra）が約20ミクロン超の微細テクスチャを生成し、これはザラザラした感触と「サンドペーパー」のような表面をもたらす。更には、顆粒デンプンドメインで表される大きな欠陥を包含するため、引張特性も損なわれる。したがって、十分に構造破壊され可塑化されたTPSは、理想的な離散相材料を表す。デンプンの完全構造破壊は必須ではない場合があるが、完全な粒状構造は、許容されない可能性が高い。デンプンの構造破壊は、典型的に、二軸押出機又はバッチ混練法で実施される。典型的に、TPSを相溶化剤及びバルク連続相適合ポリマーと混合してマスターバッチを製造する。

【0046】

TPSの量は触感に影響を及ぼす可能性があると考えられる。TPS濃度が増加するにつれて、柔らかさはある点まで向上するが、それ以後は柔らかさが低下し始められる。TPS濃度が高すぎると、「サンドペーパー」のような感触が現われる。多すぎるTPSをポリエチレンフィルムに添加したときの影響を、表2中の比較例4及び5に示す。専門家パネル評価では、比較例4（TPS 17重量%）の柔らかさは、1～10（10が最も柔らかい）の評価で4.9が付けられ、ノイズ知覚は、1～10（10が最もノイズが大きい）の評価で7.0が付けられた。同じ専門家パネル評価では、比較例5（TPS 47重量%）の柔らかさは3.5であり、ノイズ知覚は6.5であった。

【0047】

B. 連続相の熱可塑性ポリマー

連続相は、1種または複数の低弾性熱可塑性ポリマーを含む。いくつかの実施形態では、連続相は、1種または複数の高弾性熱可塑性ポリマーを更に含んでもよい。高弾性熱可塑性ポリマーを含む場合、低弾性熱可塑性ポリマーは、高弾性熱可塑性ポリマーと溶融混和性であるべきである。

【0048】

低弾性熱可塑性ポリマー

驚くことに、低弾性熱可塑性ポリマー及び／又は表面移動剤を含むフィルム組成物は、TPS濃度を増加し過ぎたことによる柔らかさへの悪影響を、ある程度、弱めることができることが分かった。いかなる理論にも束縛されることを意図するものではないが、熱可塑性デンプンの濃度が増加したときに低弾性熱可塑性ポリマー及び／又は表面移動剤の濃度を増加することで、柔らかさを維持することができると考えられる。十分な量の低弾性ポリマーを含むことで、特定の柔らかさレベルを維持しながらTPS濃度を更に増加（し、その結果、フィルム組成物中の再生可能容量をより増やすことが）できると考えられる。しかし、低弾性ポリマー及び／又は表面移動剤を利用しても、低弾性ポリマーの濃度が増加するにつれて機械的特性（例えば、2%セカント弾性係数及び／又は極限強度）の低下が生じる可能性があることが分かった。おむつ及び婦人用衛生用品などの製造時に高速転化操作を必要とする消費者製品の場合、TPS濃度（柔らかさを改善する微細テクスチャをもたらすもの）と、低弾性熱可塑性ポリマーの濃度（柔らかさを改善するが多すぎると機械的強度を損なうもの）と、表面移動剤の濃度（柔らかさを改善するが機械的強度は損なわないもの）とのバランスがあることが見出された。

【0049】

柔らかな感触のフィルム組成物は、90重量%未満、又は20重量%～90重量%まで、又は20重量%～40重量%まで、又は20重量%～35重量%の1種または複数の低弾性熱可塑性ポリマーを含む。低弾性熱可塑性ポリマーは、140MPa以下、又は30MPa～140MPaまで、又は30MPa～75MPaの2%セカント弾性係数を有し

てよい。場合によっては、低弾性熱可塑性ポリマーの密度は、 0.915 g/cm^3 未満、又は $0.85 \text{ g/cm}^3 \sim 0.915 \text{ g/cm}^3$ であってよい。熱可塑性デンプンマスターバッチは、用いる場合、TPSの低温加工性を支援するために一部の低弾性熱可塑性ポリマーを含んでもよい。

【0050】

低弾性熱可塑性ポリマーのいくつかの例は、極低密度ポリエチレン (VLDPPE) 又は超低密度ポリエチレン (ULDPE)、プラストマー (例えば、Dow Chemical Co. から入手可能なATTANE (商標) 4404G)、及びポリオレフィンエラストマー (一般にエチレンと1-ブテン、1-ヘキセン及び1-オクテンなどの1つ以上の α オレフィンとのコポリマー) である。低弾性熱可塑性ポリマーの 190°C でのメルトインデックスは、一般に、付加荷重 (力) 2.16 kg において約 $0.5 \text{ g/10分} \sim$ 約 20 g/10分 であってよい。使用可能な好適な低弾性熱可塑性ポリマーのいくつかの例としては、密度が約 0.904 g/cm^3 及び 190°C でのメルトインデックスが付加荷重 2.16 kg において約 4 g/10分 の約エチレン/オクテンコポリマー、密度が約 0.884 g/cm^3 及び 190°C でのメルトインデックスが付加荷重 2.16 kg において約 0.7 g/10分 のエチレン/ブテンコポリマー、及び密度が約 0.8985 及び 190°C でのメルトインデックスが付加荷重 2.16 kg において約 5 g/10分 のエチレン/ブテンコポリマーが挙げられるが、これらに限定されない。本明細書におけるポリエチレンポリマーの密度又はメルトインデックスに対する言及は、ASTM D792 及び ASTM D 1238 に従ってそれぞれ決定された密度又はメルトインデックスを意味することが意図される。

【0051】

低弾性熱可塑性ポリマーをTPS含有フィルム組成物へ添加する影響を、比較例4 (TPS 17重量%、低弾性熱可塑性ポリマー2.5重量%)、実施例1 (TPS 17重量%、低弾性熱可塑性ポリマー22.5重量%)、及び実施例3 (TPS 17重量%、低弾性熱可塑性ポリマー72.5重量%) で示す。専門家パネル評価によれば、比較例4の柔らかさは4.9及び実施例1の柔らかさは6.0であり、このことから、低弾性熱可塑性ポリマーの重量%を増加することで柔らかさは改善されるが、2%セカント弾性係数が顕著に低下することが分かった。専門家パネル評価によれば、実施例1の柔らかさは6.0及び実施例3の柔らかさは7.9であり、このことから、低弾性熱可塑性ポリマーの重量%を増加することで柔らかさが改善される傾向があることが分かった。しかし、実施例3の極限強度及び2%セカント弾性係数は、高速転化操作で使用されるフィルム組成物には望ましくない値まで共に著しく低下した。

【0052】

高弾性熱可塑性ポリマー

連続相は、1種または複数の高弾性熱可塑性ポリマーを更に含んでもよい。1種または複数の高弾性熱可塑性ポリマーは、 140 MPa 超、 160 MPa 超、 180 MPa 超、又は $140 \text{ MPa} \sim 700 \text{ MPa}$ の2%セカント弾性係数を有してよい。1種または複数の高弾性熱可塑性ポリマーの合計濃度は、柔らかい感触のフィルム組成物の70重量%未満、すなわち、柔らかい感触のフィルム組成物の0重量% $\sim$ 70重量%、30重量% $\sim$ 70重量%、30重量% $\sim$ 60重量%、又は30重量% $\sim$ 50重量%であってよい。

【0053】

高弾性熱可塑性ポリマーがポリエチレン又はコポリエチレンである場合、これらの密度は、 0.915 g/cm^3 超、すなわち、 $0.915 \text{ g/cm}^3 \sim 0.970 \text{ g/cm}^3$ であってよい。いくつかの実施形態において、1種または複数の高弾性熱可塑性ポリマーは、ポリエチレン、例えば低密度ポリエチレン (LDPE)、直鎖低密度ポリエチレン (LLDPE) (これは密度範囲が $0.915 \text{ g/cm}^3 \sim 0.925 \text{ g/cm}^3$ であり得る)、直鎖中密度ポリエチレン (LMDPE) 又は中密度ポリエチレン (MDPE) (これらは密度範囲が $0.926 \text{ g/cm}^3 \sim 0.94 \text{ g/cm}^3$ であり得る)、並びに/又は高密度ポリエチレン (HDPE) (これは密度範囲が 0.941 g/cm^3 以上でかつ最高0

． 97 g / c m³であり得る）である。好適な品質等級のLDPEとしては、190℃でのメルトインデックスが荷重2．16 kgにおいて約0．2 g / 10分～約7 g / 10分のもものが挙げられるが、これらに限定されないいくつかの実施形態において、柔らかな感触のフィルム組成物の連続相は、LLDPEとLDPE又はMDPEの組み合わせを含み、そのいくつかの例は、BaskemからSLH218（LLDPE）として、Exxon Mobil（LDPE）から、Dow Chemical Co．からDOWLEX（商標）2045（oLLDPE）として、及びDow Chemical Co．からDOWLEX（商標）2027（LMDPE）として入手可能である。

【0054】

表面移動剤（「SMA」）

柔らかな感触のフィルム組成物は、任意選択で、1種または複数の表面移動剤を含んでよい。いくつかの実施形態において、表面移動剤は、不飽和長鎖カルボン酸アミド、例えば、エルカ酸アミド、オレイン酸アミド、これらの誘導体、及びこれらの組み合わせから選択されるものであってよい。SMAは、フィルム組成物にマスターバッチ組成物として添加されてよいが、その場合、SMAは、他の材料（例えば、LLPE又はLDPE）と混合、典型的にはマスターバッチ組成物の重量に対しSMAを1重量%～10重量%で混合して、マスターバッチ組成物を形成する。柔らかな感触のフィルム組成物は、当該フィルム組成物の重量に対し0．05重量%～0．5重量%、0．1重量%～0．3重量%のSMAを含んでよい。

【0055】

実施例2（TPS 17重量%、低弾性熱可塑性ポリマー32．5重量%、SMA 0重量%）、実施例5（TPS 17重量%、低弾性熱可塑性ポリマー32．5重量%、SMA 0．05重量%）、実施例6（TPS 17重量%、極低弾性熱可塑性ポリマー32．5重量%、SMA 0．275重量%）、実施例7（TPS 17重量%、低弾性熱可塑性ポリマー32．5重量%、SMA 0．55重量%）、及び実施例8（TPS 17重量%、低弾性熱可塑性ポリマー30重量%、SMA 2．2重量%）では、SMAをフィルム組成物へ添加する影響を示している。専門家パネル評価によれば、実施例2の柔らかさが6．0に対して実施例5の柔らかさが6．3及び実施例6の柔らかさは6．7であるが、これは、SMA濃度が増加するにつれて柔らかさの知覚が増すことを示している。これと同じ傾向は、実施例7及び8（柔らかさ評価値それぞれ6．8及び7．6）を比較したときにも明らかである。特に、専門家パネル評価によれば、実施例4（TPS 39重量%、低弾性熱可塑性ポリマー36重量%、SMA 0．275重量%）及び実施例6（TPS 17重量%、低弾性熱可塑性ポリマー32．5重量%、SMA 0．275重量%）の柔らかさは、SMA濃度は同じだがTPS濃度がそれぞれ異なる場合でも同様であった（柔らかさ評価値それぞれ7．0対6．7）。したがって、十分な濃度の極低弾性熱可塑性ポリマー及びSMAは、高濃度のTPSによるサンドペーパーのような感触を克服するが、特定の消費者製品において使用するにはあまり適していない低い機械的特性を有するものと考えられる（比較例5及び実施例4を参照のこと）。

【0056】

驚くことに、熱可塑性デンプンと低弾性熱可塑性ポリマーとSMAとを含むフィルム組成物は、高速転化操作を用いて製造されかつ最終製品に柔らかさが求められる消費者製品において使用するのに好適な柔らかさと機械的強度との相乗的な組み合わせを提供し得ることが見出された。表2に示した傾向に基づいて、単層フィルムの場合、フィルム組成物は、好ましくは5重量%～45重量%、より好ましくは5重量%～25重量%、最も好ましくは10重量%～25重量%のTPSを、20重量%～90重量%、より好ましくは20重量%～40重量%、最も好ましくは20～35重量%の低弾性熱可塑性ポリマー及び0．05重量%～0．5重量%、より好ましくは0．1重量%～0．3重量%のSMAとの組み合わせと組み合わせて含むものと考えられ、その場合、良好な柔らかさ並びに／又は（単層又は多層フィルムの）MD及び／若しくはCD方向における極限強度約20 MPa超、好ましくは約25 MPa超、より好ましくは約30 MPa超及び／又はMD及び／若

しくはC D方向における2 %セカント弾性係数約1 2 0 M P a 超、好ましくは1 4 0 M P a 超、より好ましくは1 6 0 M P a 超、最も好ましくは約1 8 0 M P a 超を提供することが望ましい。より低い機械的強度が許容される製品用途では、上記よりも広い濃度が許容されることになる。

【0057】

好適なSMAとしては、第1級及び第2級アミドなどの脂肪酸アミド、脂肪酸エステル、ワックス、硬化大豆油(H S B O)、硬化ヒマシ油(H C O)、トリステアリン、シリコン油、金属石鹸、及びこれらの組み合わせが挙げられる。SMAは、典型的に、長鎖脂肪酸、長鎖脂肪酸アミド、例えば第1級モノ不飽和長鎖カルボン酸、又は第1級モノ不飽和長鎖カルボン酸アミドである。本明細書で使用する時、「長鎖」とは、炭素原子数18~22の鎖長を意味する。有用な長鎖脂肪酸アミドとしては、エルカ酸アミド、オレイン酸アミド、これらの誘導体、及びこれらの組み合わせを含むか又はこれらからなる群から選択されるものが挙げられる。エルカ酸アミドは、C₂₂モノ不飽和エルカ酸のアミドであり、他方、オレイン鎖アミドは、モノ不飽和C₁₈オレイン酸由来のものである。有用であり得るエルカ酸アミド誘導体としては、N-ステアリルエルカ酸アミドが挙げられる。

10

【0058】

いくつかのSMAは、室温(25℃)で固体である。SMAは、一般に、熔融状態のバルクポリマーと混和性又は相溶性を示す。SMAは、連続相ポリマー及び他の成分と熔融状態で、例えば押出成形機中で混合される。混合物をダイから取り出して液体から固体へ変化させると、SMAはバルクからフィルム表面へ移動し始める(すなわち、染み出る、ブルームする)。SMAはマトリックス中で限られた溶解性を示すので、移動が生じる。加工時にSMAは非晶質溶融物中に溶解しているが、フィルムが冷却して結晶し始めると、SMAはポリマーマトリックスの凝固によって追い出される。表面に出ると、SMAはフィルム表面に微細テクスチャをもたらす。

20

【0059】

相溶化剤

柔らかな感触のフィルム組成物は、1つ以上の相溶化剤を含んでよく、相溶化剤は、熱可塑性デンプンマスターバッチの一部であっても、フィルム組成物に別個に添加されてもよい。不相溶性ポリマーブレンドの相溶性及び粘着性を改善するために、任意の好適な相溶化剤が組み込まれてよい。例えば、不相溶性ポリマーが極性TPSと非極性ポリエチレンとである一態様では、好適な相溶化剤は、デンプン分子との特有の相互作用を示す、及び/又はデンプンの官能基との化学反応を経て極性相互作用若しくは共有結合をもたらすことが可能である官能基を有する、ポリマー又はコポリマーであり得る。これら相溶化剤の多くは、低い界面張力及び/又はポリオレフィンとの部分的な若しくは完全な混和性を有する。デンプンとの特有の相互作用を示す及び/又はデンプンと反応可能である官能基の例は、ヒドロキシル基、カルボキシル又はカルボキシレート基、第3級アミノ及び/又は第4級アンモニウム基、スルホキシル及び/又はスルホキシレート基、並びにビニルピロリドンコポリマーである。

30

【0060】

一態様では、ヒドロキシル基を有する相溶化剤は、ビニルアルコール単位を含むポリマーである。例えば、かかる相溶化剤は、ポリ(ビニルエステル)(エステル基が部分的に加水分解されているもの)、又はビニルアルコール単位と他の単位を含むコポリマーであって、ビニルエステル、一般には酢酸ビニルとエチレン(EVOH)、プロピレン、塩化ビニル、ビニルエーテル、アクリロニトリル、アクリルアミド、ω-オクタデセン、ビニルブチルエーテル、ビニル-オクタデシルエーテル、ビニルピロリドン、及び他の既知のモノマーなどのモノマーとの共重合に続いて、少なくともいくつかのビニルエステル基を加水分解することによって生じるような、コポリマーである。典型的なコポリマーとしては、例えば、ポリ(ビニルアルコール-c o -酢酸ビニル)、エチレン/ビニルアルコール/酢酸ビニルコポリマー、エチレン/塩化ビニル/ビニルアルコール/酢酸ビニルグ

40

50

ラフトコポリマー、ビニルアルコール／酢酸ビニル／塩化ビニルコポリマー、ビニルアルコール／酢酸ビニル／塩化ビニル／ジアクリルアミドコポリマー、ビニルアルコール／ビニルブチラルコポリマー、ビニルアルコール／酢酸ビニル／ビニルピロリドンコポリマー、ビニルアルコール／スチレンコポリマーが挙げられる。

【0061】

一態様では、カルボン酸及び／又はカルボキシレート基を含む相溶化剤は、合成ポリマーであって、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、イタコン酸（例えば、酸若しくはカルボン酸エステル形態）とエチレン、塩化ビニル、ビニルエステル（例えば酢酸ビニル）、ビニルエーテル、アクリル酸エステル、アクリロニトリル、メタクリル酸エステル、マレイン酸エステル、アクリルアミド、 ω -オクタデセン、ビニルブチルエーテル、ビニルピロリドン及び他の既知のモノマーなどのモノマーとの共重合によって生成されるような、カルボキシレート基と他の単位とを含むコポリマーである。カルボキシル基含有モノマーを使用すると、カルボキシル基の少なくとも一部は典型的にカチオンで中和される。

【0062】

カルボキシレート基含有コポリマーには、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、イタコン酸、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、アクリルアミド、アクリロニトリル及び／又はメチルビニルエーテルに由来するとされ得るものが含まれる。他のポリマーは、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、メタクリレート、エチルアクリレート及び／又はメチルビニルエーテルに由来するとされ得るものである。かかるコポリマーは、エチレン、プロピレン又はスチレンと共重合する可能性もある。

【0063】

かかるコポリマーとしては、例えば、ポリ（アクリル酸-co-酢酸ビニル）、エチレン／アクリル酸／酢酸ビニルコポリマー、エチレン／塩化ビニル／アクリル酸／酢酸ビニルグラフトコポリマー、アクリル酸／酢酸ビニル／塩化ビニルコポリマー、アクリル酸／ビニルメチルエーテルコポリマー、酢酸ビニル／アクリル酸／アクリル酸メチルエステルコポリマー、酢酸ビニル／クロトン酸コポリマー、酢酸ビニル／マレイン酸コポリマー、メタクリル酸／酢酸ビニル／ビニルピロリドンコポリマー、アクリル酸／アクリロニトリルコポリマー、エチレン／プロピレン／アクリル酸コポリマー、及びスチレン／アクリル酸コポリマーが挙げられ、ここで、酸基の一部又は全部はカルボン酸エステルの形態で存在する。カルボン酸基含有コポリマーは、酸とエチレンとのコポリマー、例えば、塩形態のエチレン-アクリル酸コポリマー又は塩形態のエチレン-メタクリル酸コポリマーである。

【0064】

第3級アミノ基及び／若しくはその塩並びに／又は第4級アンモニウム基を含む相溶化剤は、典型的に、第3級アミノ基及び／若しくはその塩並びに／又は第4級アンモニウム基を含むモノマーの重合によって生じるような合成ポリマーであって、例えばポリ（2-ビニルピリジン）、ポリ（4-ビニルピリジン）、ポリビニルカバゾール、1-ビニルイミダゾール及び／又はその塩及び／又はその4級化誘導体、並びにかかるアミンとアクリロニトリル、ブチルメタクリレート、スチレン及び他の既知のモノマーなどの他のモノマーとの共重合によって生じるような他のポリマーである。アミン塩という表現には、無機酸若しくは有機酸で形成された塩、例えば、 HCl 、 H_2SO_4 、及び酢酸などの無機酸若しくは有機酸で形成された塩が含まれる。「4級化誘導体」及び「第4級アンモニウム基」という表現は、第3級アミンの4級化誘導体、例えば、塩化メチル等のハロゲン化アルキルで4級化されたものを意味する。例としては、2-ビニルピリジン、4-ビニルピリジン及びビニルカルバゾールに由来するものが挙げられる。

【0065】

スルホン酸及び／又はスルホン基官能基を有する相溶化剤は、典型的に、スチレンスルホン酸ポリマー、スチレンスルホン酸コポリマー、及びこれらの塩である。いくつかの態様では、この相溶化剤は、スルホン化スチレンとエチレン、プロピレン、ブチレン、イソ

ブチレン、ブタジエン、イソプレン及び／又はスチレンなどの不飽和モノマーとのブロックコポリマーである。その塩としては、対応するスルホン酸塩及び金属イオン若しくはアンモニウムイオン、例えばアルカリ金属イオン、マグネシウム、亜鉛、 NH_4^+ 、ナトリウム又はカリウムとの塩が挙げられる。一態様では、ナトリウム塩が使用される。

【0066】

ビニルピロリドンを含む相溶化剤は、典型的に、ビニルピロリドンと、ビニルエステル、ビニルアルコール、アルキルアルコール、エチレン、プロピレン、ブチレン、イソプレン、ブタジエン、スチレン、ビニルエーテル、ジメチルアミノエチル、メタクリレート、及びこれらの組み合わせからなる群から選択される1つ以上のモノマーと、のコポリマーである。ビニルピロリドンとモノマーとの典型的なコポリマーは、ビニルエステル、ビニルアルコール、スチレン、ジメチルアミノエチルメタクリレート、及びこれらの組み合わせからなる群から選択され得る。ポリ(N-ビニルピロリドン-ビニルエステル)コポリマー及びポリ(N-ビニルピロリドン-酢酸ビニル)コポリマーも包含される。

【0067】

好適な相溶化剤には、極性ホモポリマー及びコポリマーが包含される。この分類には、不混和性熱可塑性ポリマーと本質的に相溶性を有するホモポリマーが包含され得る。例えば、不混和性ポリマーがTPS及びポリオレフィンの場合、相溶化剤としては、ラクトン又はラクチドの開環重合によって合成される脂肪族ポリエステル、例えば、ポリカプロラクトンを挙げることができる。これらの材料は、極性であるがポリオレフィンと好ましい相互作用を呈する可能性があるので固有である。ポリカプロラクトンはその一例である。ポリカプロラクトンは、極性であるが、溶融加工が可能でありかつポリオレフィンと相溶性を示すことが当業者には知られている。この分類の他の相溶化剤としては、開環重合によって合成される脂肪族ポリアミド、例えばポリカプロラクタム及びポリラウリラクタムが挙げられる。

【0068】

好適な相溶化剤には、アミド及びエーテルなどの本質的に極性モノマーのブロックコポリマーも包含される。これには、アミド-エーテルブロックコポリマー、例えばポリカプロラクタムブロックエーテル(Pe b a x MH 1 6 5 7)及びポリラウリルラクタムブロックエーテル(Pe b a x MV 1 0 7 4)が挙げられる。この分類の他の相溶化剤の例としては、炭素原子を2個以上有するヒドロキシ酸(例えば、ラクトン又はラクチド)とブタンジオールなどのジオールとの反応によって生成される脂肪族ポリエステルが挙げられる。例としては、ポリブチレンサクシネートが挙げられる。

【0069】

いくつかの態様では、極性ホモポリマー及びコポリマーの有効性は、典型的なポリエチレン型相溶化剤を添加すること(この分類の相溶化剤と典型的なポリエチレン極性コポリマー形との濃度比5:1)で更に改善され得る。例えば、アミドエーテルブロックコポリマー相溶化剤の有効性は、ポリエチレン-アクリル酸エスエー-無水マレイン酸ターポリマーと5:1以下で組み合わせることで大幅に向上する可能性がある。

【0070】

使用に好適な別の分類の相溶化剤としては、極性官能性と非極性官能性を両方有する非ポリマー材料が挙げられる。この相溶化剤は、極性官能性と非極性官能性を両方有する非ポリマー材料(例えば、界面活性剤)であり得、例えば、脂肪酸石けん、ワックス、油、及び／又は油脂が包含され得る。例としては、脂質、エポキシ化脂質、ヒマシ油、硬化ヒマシ油、及びエトキシ化ヒマシ油が挙げられる。例えば、油、ワックス、又はこれらの組み合わせは、直鎖アルカン、分枝状アルカンといった、鉱油若しくはワックス、又はこれらの組み合わせを含み得る。この油、ワックス、又はこれらの組み合わせは、大豆油、エポキシ化大豆油、マレート化大豆油、トウモロコシ油、綿実油、キャノーラ油、牛脂、ヒマシ油、ココナッツ油、ココナッツ種子油、トウモロコシ胚芽油、魚油、亜麻仁油、オリーブ油、オイチシカ油、パーム核油、パーム油、パーム種子油、ピーナッツ油、菜種油、ベニバナ油、マッコウクジラ油、ヒマワリ種子油、トール油、キリ油、鯨油、トリス

テアリン、トリオレイン、トリパルミチン、1, 2-ジパルミトオレイン、1, 3-ジパルミトオレイン、1-パルミト-3-ステアロ-2-オレイン、1-パルミト-2-ステアロ-3-オレイン、2-パルミト-1-ステアロ-3-オレイン、トリリノレイン、1, 2-ジパルミトリノレイン、1-パルミト-ジリノレイン、1-ステアロ-ジリノレイン、1, 2-ジアセトパルミチン、1, 2-ジステアロ-オレイン、1, 3-ジステアロ-オレイン、トリミリスチン、トリラウリン、カプリン酸、カプロン酸、カプリル酸、ラウリン酸、ラウロレイン酸、リノール酸、リノレン酸、ミリスチン酸、ミリストレイン酸、オレイン酸、パルミチン酸、パルミトレイン酸、ステアリン酸及びこれらの組み合わせからなる群から選択され得る。

【0071】

使用に好適な更に別の分類の相溶化剤としては、極性官能性と非極性官能性を両方有する低分子量材料が挙げられる。この分類の相溶化剤には、重量平均分子量10,000ダルトン未満、又は5,000ダルトン未満、及び特定の態様では、60~10,000ダルトンの酸化低分子量酸化ポリエチレンなどの酸化ワックスが含まれる。例としては、Jingjiang Concord Plastics Technology Co., Ltd. (Jiangsu, China) から入手可能な商品名KGT 4、Honeywell Performance Additives (Morristown, New Jersey, USA) から入手可能なAC 316、AC 330、及びAC 395、並びにWestlake Plastics (Houston, Texas, USA) から入手可能なEpolene (商標) シリーズなどの、酸化ポリエチレンワックスが挙げられる。

【0072】

なおも更に別の分類の好適な相溶化剤としては、バルク相を酸化などによって本質的により極性となるよう変性することでインサイチュで形成される、バルク相/インサイチュ相溶化剤が挙げられる。例えば、ポリオレフィンの場合、この種の相溶化剤は、バルク相を主に占めるポリオレフィン鎖の大部分上に極性官能性が存在することを特徴とし、これは、バルクポリオレフィン相中の少数の鎖のみが極性官能性を実際に含有する極性官能性を有する従来の相溶化剤とは異なる。ポリオレフィンが相溶化剤として役立つように変性されたいくつかの態様では、相溶化剤 (すなわち、変性ポリオレフィン) の量は、相溶化剤層の1重量%~100重量%、1重量%~95重量%、55重量%~95重量%の範囲であってよい。

【0073】

変性は様々な方法で達成することができ、例えば、過酸化変性、プラズマ変性、コロナ変性、及び無水物官能性などのグラフト化が挙げられる。変性は、様々な溶融加工工程で酸化防止剤を利用するのを軽減又は排除することによって酸化を阻止しないことでも達成できる。バルクポリオレフィン相は、米国特許第5,401,811号、同第3,322,711号 (1967年5月発行、Bushら)、同第4,459,388号 (1984年7月発行、Hettcheら)、同第4,889,847号 (1989年12月発行、Schusterら)、及び同第5,064,908号 (1991年11月発行、Schusterら) に参照されるような当該技術分野で既知の方法を用いて、オフラインで酸化又は変性することができる。

【0074】

更に、ポリマー鎖当たりのグラフト化が低く、極性官能性全体が十分に残存している態様では、無水マレイン酸とバルクポリオレフィンとの後反応剤によるグラフト化も生じ得る。Functionalized Polyolefins: Compatibiliser & Coupling Agents for Alloys, Blends & Composites (Devendra Jain) に開示されているように、無水マレイン酸は主要ポリオレフィンが生成した後にグラフト化反応する。これは、バルクポリオレフィンとTPSを混合する又はフィルムへと形成する押出成形工程で達成することができる。

【0075】

その上、低濃度の過酸化ジクミルは、反応性押出成形によってLLDPEの分子構造を変える可能性があり、このことは、例えば、「Study of low concentrations of dicumyl peroxide on the molecular structure modification of LLDPE by reactive extrusion」(Valeria D. Ramosら、Polymer Testing, Volume 23, Issue 8, 2004年12月、949～955頁)に開示されている。

【0076】

電離放射線(例えば、電子線、ガンマ線)を用いてポリオレフィン特性を変えて相溶化改善を生じさせることも可能である。例えば、線量に応じ、電子線を利用して、架橋を生じさせるか又は鎖上に酸化領域を創出することにより官能性をポリオレフィンに付加することができる。照射中、ポリマー内の共有結合が破壊して酸化ポリマー表面を創出することによって、遊離基が生成され得る。電子線照射は、強い分子間ネットワークを生み出すことによって相溶性をもたらす可能性がある。いくつかの態様では、遊離基の形成によってPO架橋が生じる。制御された電子線による変性は、変性されたPOの周囲に適合する中間期を創出する可能性もある。例えば、電子線照射を用いて(−OH)及び(C=O)表面基を生成し、かつての疎水表面を親水性表面へ変化させることが可能である。

【0077】

添加剤

柔らかな感触のフィルム組成物は任意選択で、所望に応じて任意の好適な添加剤(複数可)を更に含んでもよい。本明細書に開示されるフィルム組成物中に想到される添加剤の種類の非限定例としては、香料、染料、顔料、ナノ粒子、帯電防止剤、充填剤、及びこれらの組み合わせが挙げられる。本明細書に開示される組成物は、単一の添加剤又は添加剤の混合物を含有してよい。例えば、香料及び着色剤(例えば、顔料及び／又は染料)の両方が、組成物中に存在してよい。添加剤(複数可)は、存在する場合、フィルム組成物の総重量に対し0.05重量%～20重量%、又は0.1重量%～10重量%の重量パーセントで存在する。

【0078】

本明細書で使用するとき、用語「香料」とは、本明細書に開示される組成物から後に放出される任意の発香性材料を示すために用いられる。アルデヒド、ケトン、アルコール、及びエステル等の材料を含む広範囲にわたる化学物質が香料として使用するために周知である。より一般的には、様々な化学成分の複雑な混合物を含む天然起源の植物油及び動物油並びに抽出物が、香料としての使用で知られている。香料は、組成物中に任意の好適な形態で、例えばカプセル又はマイクロカプセルの形態で包含することができる。例えば、香料は、長続きする香りを送達するためにシクロデキストリンでカプセル化されてよい。

【0079】

本明細書における香料は、組成が比較的単純なものであってもよく、又は天然及び／若しくは合成化学成分の高性能で複雑な混合物を含んでもよく、全て所望の香りを提供するように選択される。典型的な香料として、例えば、ジャクダン、シベット、及びパチョリ油などのエキゾチック物質を含有する、ウッディ／アーシーベースを挙げることができる。香料は、ライトフローラル系芳香剤(例えば、バラ抽出物、スミレ抽出物、及びライラック)であってよい。香料は、望ましいフルーティな香り(例えば、ライム、レモン、及びオレンジ)をもたらすように配合することもできる。本発明の組成物及び物品に供給される香料は、リラックスした又は爽快な雰囲気をもたらすといったアロマセラピー効果によって選択され得る。したがって、喜ばしいあるいは望ましい香りを発散する任意の物質が、本発明の組成物及び物品において香料活性剤として使用され得る。

【0080】

顔料又は染料は、無機物、有機物、又はこれらの組み合わせであってよい。顔料及び染料の具体例としては、顔料イエロー(C. I. 14)、顔料レッド(C. I. 48:3)

10

20

30

40

50

、顔料ブルー（C. I. 15：4）、顔料ブラック（C. I. 7）、及びこれらの組み合わせが挙げられる。特定の想到される染料として、直接染料、酸性染料、塩基性染料及び様々な溶剤可溶性染料などの水溶性インク着色剤が挙げられる。例としては、限定するものではないが、FD&Cブルー1（C. I. 42090：2）、D&Cレッド6（C. I. 15850）、D&Cレッド7（C. I. 15850：1）、D&Cレッド9（C. I. 15585：1）、D&Cレッド21（C. I. 45380：2）、D&Cレッド22（C. I. 45380：3）、D&Cレッド27（C. I. 45410：1）、D&Cレッド28（C. I. 45410：2）、D&Cレッド30（C. I. 73360）、D&Cレッド33（C. I. 17200）、D&Cレッド34（C. I. 15880：1）、及びFD&Cイエロー5（C. I. 19140：1）、FD&Cイエロー6（C. I. 15985：1）、FD&Cイエロー10（C. I. 47005：1）、D&Cオレンジ5（C. I. 45370：2）、並びにこれらの組み合わせが挙げられる。

10

【0081】

想到される充填剤としては、例えば、マグネシウム、アルミニウム、ケイ素、及びチタンの酸化物などの、無機充填剤が挙げられるが、これらに限定されない。これらの材料を、安価な充填剤又は加工助剤として添加することができる。充填剤として機能し得る他の無機材料としては、ケイ酸マグネシウム水和物、二酸化チタン、炭酸カルシウム、粘土、チョーク、窒化ホウ素、石灰岩、珪藻土、マイカガラス、石英、鉄、及びセラミックスが挙げられる。更には、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、リン酸塩を含めた、無機塩を使用することができる。更には、アルキド樹脂も組成物に添加することができる。アルキド樹脂は、ポリオール、多塩基酸若しくは無水物、及び／又は、脂肪酸を含み得る。

20

【0082】

他の添加剤としては、パーソナルケア用材料が包含され、例えば、保湿剤、スキンコンディショニング添加剤（ワセリン、グリセロール、ワックスなど）、ビタミン、冷却若しくは温度上昇知覚剤（メントール、シナモンなど）、又は他の有益剤が挙げられる。

【0083】

更に想到される添加剤としては、熱可塑性ポリマーのための成核剤及び清澄剤が挙げられる。ポリプロピレンに関して好適な具体例は、例えば、安息香酸及び誘導体（例えば、安息香酸ナトリウム及び安息香酸リチウム）、並びにカオリン、タルク、及び亜鉛グリセレートである。ジベンジリデンソルビトール（DBS）は、使用することが可能な清澄剤の一例である。使用することが可能な他の成核剤は、有機カルボン酸塩、リン酸ナトリウム、及び金属塩（例えば、安息香酸アルミニウム）である。一態様では、成核剤又は清澄剤は、20パートパーミリオン（20 ppm）～20,000 ppm、又は200 ppm～2000 ppm、又は1000 ppm～1500 ppmの範囲で添加することができる。成核剤の添加を利用して、最終熱可塑性ポリマー組成物の引張特性及び衝撃特性を改善できる。

30

【0084】

想到される界面活性剤として、例えば、米国特許第3,929,678号及び同第4,259,217号、並びに欧州特許第414549号、国際公開第93/08876号及び同第93/08874号に開示される界面活性剤などの、アニオン性界面活性剤、両性界面活性剤、又はアニオン性及び両性界面活性剤の組み合わせ、並びにこれらの組み合わせが挙げられる。

40

【0085】

想到されるナノ粒子として、金属、金属酸化物、炭素同素体、粘土、有機変性粘土、硫酸塩、窒化物、水酸化物、酸化／水酸化物、粒子状非水溶性ポリマー、ケイ酸塩、リン酸塩、及び炭酸塩が挙げられる。例としては、二酸化ケイ素、カーボンブラック、グラファイト、グラフェン（grapheme）、フラーレン、膨張化グラファイト、カーボンナノチューブ、タルク、炭酸カルシウム、ベントナイト（betonite）、モンモリロン石、カオリン、亜鉛グリセレート、シリカ、アルミノケイ酸塩、窒化ホウ素、窒化アルミニウム、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、酸化アンチモン、長石、雲母、ニッケル、銅、鉄、コバルト

50

、スチール、金、銀、白金、アルミニウム、珪灰石、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、二酸化チタン、酸化セリウム、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、酸化スズ、酸化鉄（ Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 ）及びこれらの混合物が挙げられる。ナノ粒子は、本明細書に開示される組成物の強度、熱安定性、及び／又は摩耗耐性を高めることができ、並びに、組成物に電気的性質を与えることができる。

【0086】

想到される帯電防止剤として、帯電防止効果をもたらすことが知られている布地柔軟剤が挙げられる。これには、ヨウ素価が20超である、N，N－ジ（タロウオイル（tallow oil）－オキシ－エチル）－N，N－ジメチルアンモニウムメチルサルフェートなどの脂肪族アシル基を有する布地柔軟剤が包含され得る。

10

【0087】

特定の態様では、充填剤は、再生可能充填剤を含んでもよい。これには、脂質（硬化大豆油、硬化ヒマシ油など）、セルロース誘導体（綿、木材、麻布、紙板など）、リグニン、竹、わら、草、ケナフ麻、セルロース繊維、キチン、キトサン、亜麻、ケラチン、藻類充填剤、天然ゴム、ナノ結晶性デンプン、ナノ結晶性セルロース、コラーゲン、乳清、グルテン、及びこれらの組み合わせが挙げられるが、これらに限定されない。

【0088】

III. 多層フィルム

再生可能TPSを単相フィルムに組み込むことで適切な柔らかさを提供することはできるが、このフィルムの機械的強度特性、特にCD方向の機械的強度特性がそれでもいくらか低下する。上述の柔らかな感触のフィルムを多層フィルムに組み込むことにより、機械的特性全体が改善され、その結果、再生可能材料を混入し、柔らかさが改善され、吹き込みフィルム成形法を用いて製造でき、かつ単層フィルムよりも改善された機械的特性を有する、多層フィルムが提供され得る。多層共押出法のもう一つの有益な点は、吹き込みフィルムバブルの内側にTPSを保持できることである。TPSは、温度の影響を受けやすく、しかもダイ表面を汚染して製造エリアに臭気を発生させる可能性のある揮発性物質を放つ可能性があるため、TPSをバブルの内側に保持し得ることで、ダイ汚染及び悪臭のする揮発性物質の放出を防止できる。

20

【0089】

フィルム層の厚さはそれぞれ、約0.1 μm 超、1 μm 超、2 μm 超、及び／又は約25 μm 未満、10 μm 未満、8 μm 未満、又は6 μm 未満であってよい。いくつかの実施形態において、柔らかな感触のフィルムスキン（外側）層の厚さは、厚さ約1 μm ～約2 μm の1つ又は2つの他のフィルム層と組み合わせて、約0.5 μm であってよい。いくつかの実施形態において、柔らかな感触のフィルム層は、多層ポリマーフィルム中で最も薄い層であるが、これは、（製造時のデンプンの熱分解を避けるために）熱可塑性デンプンの量を最小限にする一方で、柔らかな感触を得るのに十分な熱可塑性デンプンを組み込むためである。

30

【0090】

本明細書に記載の1つ以上の柔らかな感触のフィルム組成物／層及び1つ以上のポリマーフィルム層を組み込んだ、多様な多層フィルムを製造することが可能である。多層フィルムは、2層以上から構成されていてよい。いくつかの実施形態において、多層ポリマーフィルムは、1つ以上の柔らかな感触のフィルムスキン層を含めて2、4、6、8、10、15、20又は30以上の層から構成されていてよい。いくつかの実施形態において、2つ以上の柔らかな感触のフィルム層は、柔らかな感触のフィルム層以外の1つ以上のフィルム層と組み合わせて、互いに直接隣り合わせても又は隣接させてもよく、この場合、柔らかな感触のフィルム層のうち1つはスキン層として提供され、残りの柔らかな感触のフィルム層は、柔らかな感触のフィルムスキン層及び柔らかな感触のフィルム層ではないフィルム層の両方と隣接している。例えば、次の非限定的な配置、すなわち、AAB、ABB、ABA、ABC及びABCAを提供してもよく、ここで、A層は柔らかな感触のフィルム層であり、B層及びC層は、柔らかな感触のフィルム層以外のフィルム層であり、こ

40

50

のフィルム層は、熱可塑性デンプンを含む場合も含まない場合もある。いくつかの実施形態において、B及び／又はCのフィルム層は、ポリプロピレンポリマー又はコポリマー、ポリエチレン (polyethelene) ポリマー又はコポリマー、ポリプロピレンポリマー又はコポリマーのブレンド、ポリエチレンポリマー又はコポリマーのブレンド、並びに／又は1つ以上の他のポリマーを含んでもよい。いくつかの好適なタイプのポリプロピレン (PP) としては、限定するものではないが、ホモポリマーのアイソタクチック (isotactic) PP、及びコポリマープロピレン (c o PP) が挙げられる。コポリマープロピレン (c o PP) としては、プロピレンーエチレンブロックコポリマー、プロピレンーエチレンランダムコポリマー、インパクトコポリプロピレン (又は「ICP」) を含むヘテロ相コポリプロピレンなどのコポリマー、並びにそれらの任意のブレンドを形成するための、エチレン及び他の α オレフィンモノマーを含む、ランダムポリマー及びブロックポリマーが挙げられるいくつかの好適なタイプのポリエチレン (PE) としては、限定するものではないが、直鎖状低密度ポリエチレン (LLDPE)、低密度ポリエチレン (LDPE)、中密度ポリエチレン (MDPE)、エチレン酢酸ビニル、及びランダム若しくはマルチブロックエチレン α オレフィンなどのエチレンコポリマーが挙げられる。好適な市販樹脂のいくつかの例は、Dow Chemical Company (Midland, Michigan, U. S. A) から入手可能なDOWLEX (登録商標) 2045及びDOWLEX (登録商標) 2027, Exxon Mobil製129.24 LDPE、及びLyondell Basell製インパクトコポリマーポリプロピレンPROFAX (登録商標) 7624である。いくつかの実施形態において、Bフィルム層及び／又はCフィルム層は、LLDPEとLDPEとのブレンドを含んでもよい。他の実施形態において、Bフィルム層及び／又はCフィルム層は、ポリプロピレンポリマー及びLLDPEポリマーブレンドを含んでもよい。

【0091】

いくつかの実施形態において、多層フィルムの残りの層は、不織布、紙、布など、又はTPSを実質的に若しくは全く含まないフィルム組成物から形成されていてもよい。いくつかの実施形態において、柔らかな感触のフィルムは、押出成形コーティングの形態であって、紙又は不織布基材などの基材をコーティングする。他の実施形態において、柔らかな感触のフィルムは、少なくとも1つ以上の他の層と隣接するスキン層として有利に使用できる。

【0092】

一例では、柔らかな感触のフィルムは、ABC共押出成形において外部又は外側のスキン層として使用でき、この場合、外側の柔らかな層Aは、フィルムの最終ユーザ側と隣接して設置され、TPSを含まない内側層Cは、フィルムの製品側に隣接して配置される。いくつかの実施形態において、外側層から最も内側の層まで連続した層が、通減濃度のTPSを組み込むことが有利であり得る。例えば、ABC共押出成形された多層フィルムであって、層AがTPSを濃度10重量%超で、又は15重量%超で、又は20重量%超で、又は25重量%超で含み、層Bが層Aよりも低濃度のTPSを含み、そして層CがTPSを実質的に又は全く含まない、多層フィルムが提供され得る。更に、一般にTPSに関する溶融加工問題 (ダイリップ汚染、揮発性物質の排気、臭いなど) に起因して、TPSを、インレーションフィルムバブルの内側などの単一スキン層へ制限することで、これら加工に関連する問題の多くが軽減される。別の例では、柔らかな感触のフィルムを、ABA共押出成形において外部又は外側のスキン層として使用し、この場合、柔らかな層Aを、3層フィルムの両側のスキン層に設置する。層Bは、TPSを実質的に又は全く含まない。

【0093】

柔らかな感触のフィルム層と隣接して配置できる他の層のいくつかの例は、例えば、2013年10月11日出願の米国特許出願第14/051891号、「Multi-Layer Polymeric Films」(P&Gケース13051)、及び2013年10月11日出願の同特許出願第14/051915号、「Multi-Layer

10

20

30

40

50

Polymeric Films Containing Energy Dissipating Layers」(P&Gケース13052)に記載されており、これらの両方は参照により本明細書に組み込まれる。これらの特許出願に記載のスキン層のうちの1つ以上は、本明細書に記載の柔らかな感触のフィルムで置き換えることができる。これにより、(1)上記出願のいずれか一方に記載のコアと、(2)本明細書に記載の1つ以上の柔らかなスキン層と、を備える、多層フィルムが創出されることになる。

【0094】

柔らかな感触のフィルム層(複数可)は、多層ポリマーフィルムの約5重量%~約90重量%を構成してよい。他の実施形態において、柔らかな感触のフィルム層は、特に、多層ポリマーフィルム中に柔らかな感触のフィルム層が1つだけ存在する場合、多層ポリマーフィルムの約10重量%~約45重量%を構成してよい。更に別の実施形態において、柔らかな感触のフィルム層は、多層ポリマーフィルムの約5体積%~約35体積%を構成してよい。なおも更に別の実施形態において、多層フィルムは、多層フィルムの5体積%/90体積%/5体積%のフィルム層をそれぞれ含むABA構造、又は多層フィルムの10体積%/90体積%のフィルム層をそれぞれ含むAB構造、又は多層フィルムの10体積%/30体積%/60体積%のフィルム層をそれぞれ含むABC構造である。

【0095】

IV. 製造方法及び製品

本明細書に開示されている柔らかな感触のフィルム層は、従来の共押出成形フィルム作製装置においてフィルムを製造するための従来手順を使用して加工することができる。概して、ポリマーは、どちらもPlastics Extrusion Technology-2nd Ed. (Allan A. Griff (Van Nostrand Reinhold-1976))に記載されている流延又は吹込のいずれかのフィルム押出成形方法を使用して、フィルムへと溶融加工することができる。更に、本発明の単層及び多層フィルムは、別の基材上に押出コーティングすること及び/又は2つの追加基材に押出積層することができる。本発明の単層及び多層フィルムは、例えば縦方向配向、幅出し、固体形成、及びリング圧延などの様々な配向プロセスを用いた後加工により高度配向フィルムを作製することができる。

【0096】

非エンボス加工流延フィルムは、フラットダイから押出成形される。一般に、フラット溶融ウェブは、ロール上の金属を衝突させるのに用いられるエアナイフの付いた大きな移動式磨製金属ロール(チルロール)上で冷却される。これは急速に冷却し、第一ロールから剥がれ、1つ以上の補助ロールを通過し、その後、1組のゴムでコーティングされたブル又は「引取」ロールを通り、最終的に巻取機に到達する。しば付けされたフィルムにおいては、磨製金属ロールを艶消し仕上げロールと置き換えて、ゴム裏張りロールを用いて溶融物を微細テクスチャの付いた艶消しロールに衝突させる。溶融フィルムは、艶消しロールと接触して、艶消しロール上に現われた微細テクスチャを付与される。得られたフィルムにはこのプロセスで生成された微細テクスチャが付いているが、一般に、用いたフィルム形成に特有のものではない。本発明のフィルムを用い、非エンボス加工又はエンボス加工のいずれかによって柔らかな微細テクスチャの付いたフィルムを製造することができ、これは非常に有利である。

【0097】

吹き込みフィルム押出成形では、溶融フィルム組成物を、薄い環状のダイ開口部を通して上向き、下向き、又は横向きに押出成形する。このプロセスはまた、管状フィルム押出成形とも呼ばれる。チューブを膨張させるためにダイの中心を通して空気が導入されて、これによりチューブは膨張する。これにより、移動する泡が形成され、内部空気圧、押出速度及び引取速度を同時に制御することにより、一定のサイズで保持される。フィルムチューブは、チューブを囲む1つ以上のチルリングから通気することで冷却される。このチューブは次に、このチューブを1対のプルロールから平らなフレームの中に引き込み、巻取機に到達させることにより、つぶされる。別の吹き込みフィルム成形法としては、ダブ

ルバブル式及びトリプルバブル式が挙げられ、更に配向及び／又はアニール処理が行われる。本発明は、全ての吹き込みフィルム成形法に適用可能である。

【0098】

共押出成形プロセスは、多層フィルム構造を得るために、2つ以上の押出成形機と、共押出成形フィードブロック又はマルチマニホールドダイシステムのいずれか、又はこれら2つの組み合わせと、を必要とする。参照により本明細書に組み込まれる米国特許第4, 152, 387号及び同第4, 197, 069号は、共押出成形のフィードブロック及びマルチマニホールドダイの原理を開示している。複数の押出成形機は、フィードブロックに接続され、フィードブロックは、流路を通過するポリマーの容量に直接関係して個別の流路各々の形状を比例的に変化させる移動可能な分流器を採用することができる。流路は、合流点にて材料が同じ速度及び圧力で一緒に流れ、界面応力及び流動不安定性を最小化するように、設計される。いったん材料がフィードブロックにおいて合流したら、これらは複合構造として単一のマニホールドダイに流入する。フィードブロック及びダイシステムの他の例は、参照により本明細書に組み込まれる *Extrusion Dies for Plastics and Rubber* (W. Michaeli, Hanser, New York、第2版、1992年) に開示されている。このようなプロセスにおいて、材料の溶融粘度、法線応力差及び溶融温度が著しく異ならないことが重要であり得る。さもなければ、層封入又は流動不安定性がダイの中で生じ、層の厚さ分布制御の低下、並びに多層フィルムにおける平らではない界面から生じる欠陥（例えば、フィッシュアイ）を引き起こし得る。

【0099】

フィードブロック共押出成形に対する代替手段は、参照により本明細書に組み込まれる米国特許第4, 152, 387号、同第4, 197, 069号、及び同第4, 533, 308号に開示されているマルチマニホールド又はベーンダイ (vane die) である。フィードブロックシステムにおいて溶融流が外側で、かつ、ダイ本体に入る前に、一緒に生じているのに対して、マルチマニホールド又はベーンダイにおいては、各溶融流はダイにおいてそれぞれのマニホールドを有し、そこでポリマーは各マニホールドにおいて独立して広がる。溶融流は、ダイ出口付近で合流し、各溶融流はダイ幅全体に広がる。可動性の羽根 (vanes) は、これを通して流れる材料の容量に直接比例した各流路の出口の調節機能をもたらす、これにより溶融物は同じ速度、圧力及び所望される幅にて一緒に流れることが可能になる。

【0100】

ポリマーの溶融流動特性及び溶融温度は幅広く様々であるため、ベーンダイの使用はいくつかの利点を有する。このダイはそれ自体を熱分離性にし、非常に異なる溶融温度（例えば、最大で175 °F (80 °C)）のポリマーと一緒に加工することができる。

【0101】

ベーンダイにおける各マニホールドは、特定のポリマーに合わせて設計及び調整され得る。これにより、各ポリマーの流れは、そのマニホールドの設計のみにより影響され、他のポリマーにより課される力には影響されない。このことにより、大きく異なる溶融粘度を有する材料も多層フィルムに共押出成形することが可能になる。加えて、このベーンダイは、内側の層が外側の層に完全に包囲されて、露出したエッジを全く残さないようにし得るように、個々のマニホールドの幅を調整する能力も提供する。フィードブロックシステム及びベーンダイを使用して、より複雑な多層構造を達成することができる。更に、本発明のフィルムは微小階層との関連でも製造することができ、この微小階層においては、層倍増管が複数の層を分類し積層することで、内層の数の増加及びそれに対応する内層の厚さ減少に関する要因を生み出す。かかるプロセスを用いると、フィルムはナノメートルクラスの寸法の数千の層を内部に収容する可能性がある。本発明の柔らかなフィルムは、これら内部多層を覆うスキンとして使用できる。

【0102】

必要に応じて、本明細書に開示する柔らかな感触のフィルムは、複数の細孔を有する、

水を通さない微孔通気性フィルムの形態であってよい。細孔径は水滴より小さいので、並はずれた圧力がかからない限り、水滴は浸透できない。しかし、細孔は水蒸気分子よりかなり大きいので、蒸気や汗はフィルムを容易に浸透し、フィルムの片面からもう一方の面へ通過することができる。かかるフィルムは、吸収性物品におけるトップシートとしての使用に特に適している。

【0103】

任意の好適な方法を使用してかかる微孔フィルムを作製することができる。かかる方法の一つには、単酸カルシウム、粘度、硫酸バリウム、二酸化チタン、又はその他の微粉末無機材料などの硬質無機充填剤をフィルム配合へ添加することが含まれる。連続相ポリマーと分散相（すなわち、充填剤）との付着が不十分で、複合フィルムを伸長したときに分散相含有物の周囲に微小空洞が形成されると考えられる。連続相ポリマー／充填剤ブレンドを「前駆体」無孔フィルムとして押出成形し、次にこの前駆体フィルムを機械的に伸長することで、空気及び水蒸気通気性を提供する微孔フィルムが形成される。充填剤を含むポリマーフィルムは、室温で又は高温で容易に伸長して微孔材料を形成することができる。

10

【0104】

典型的に、微孔フィルム組成物は、約 50 ± 10 重量%の無機充填剤を含有し、残りが、ポリエチレン及び／又はポリプロピレンなどの1つ以上のポリオレフィンポリマーである。細孔同士がフィルム厚さを通してつながることを確実にするためには、十分な無機充填剤が存在していなければならず、相互に連結してフィルム中に通路を形成し得る微孔を形成できるほど十分にフィルムを伸長しなければならない。微孔の大きさ、そして当該微孔フィルム又は複合材料の水蒸気透過度(MVTR)及び通気性は、充填剤の粒径及び粒径分布の影響を受ける。ポリマーマトリック及び多層フィルムの層配置を調節することによって、制御された特性（例えば、細孔径、細孔径分布、空気及び水蒸気の透過速度、リークバリア）を有する微孔フィルムが得られる。MVTRは、米国特許出願公開第2007/0167929(A1)号(2007年7月19日発行、Fossu)に記載の方法を用いて測定することができる。

20

【0105】

微孔フィルム前駆体を作製するために任意の好適な伸長法を用いてフィルムを微孔性にすることができる。例えば、縦方向配向(MDO)は、少なくとも2対のローラーの間にフィルムを通過させることを伴う。第1対のローラー(T1及びV1)よりも第2対のローラー(T2)の方を速く(V2)動かす。V2/V1比が伸長度を決定する。別の方法は幅方向の幅出しであり、これは、フィルムのサイドエッジを掴んでフィルムを横方向に伸長することを伴う。もう一つのフィルム伸長技法は、漸増伸長法であり、噛合又は相互嵌合伸長法とも呼ばれる。この方法は、米国特許第4,152,751号(Schwarz)、同第4,153,665号(Sabee)、同第5,202,173号(Wu)同第5,865,926号(Wu)に記載されている。この方法では、フィルムを2本の溝付き又は歯付きローラーの間に通す。溝又は歯は、ローラー同士が接合すると、触れ合うことなく噛合する。フィルムは、2本のローラーの間を通過するときに、これら噛合する歯の間をジグザグに進むにつれて伸長する。噛合による伸長は、フィルム全体を縦方向(MD)に、幅方向(CD)に、MDに対し斜角で、又はこれらいずれかの組み合わせで、等分に分割した割合で少しずつ多段階にフィルムに伸長を生じさせる利点がある。噛合する歯の噛合深さによって、伸長度が制御される。

30

40

【0106】

微孔を生み出すもう一つの手段は、一般に「SELF」法又は「SELFing」法と呼ばれる方法であり、ここで、SELFとは構造弾性状フィルム(Structural Elastic Like Film)を表す。SELFing法は、X-Y平面のフィルムの一部をZ方向に広げることによってフィルムの一部の厚さ寸法を広げるために、対向歯付き形成ロールの構造にフィルムを通過させることを伴う。SELFプロセスの一例は、米国特許第7,303,861号に記載されている(describe)。微孔を生み出す

50

もう一つの手段は、「回転刃開口法」(rotary knife aperturing、RKA)である。RKAでは、SELFに関して上述したものと同様の、二重反転噛合ニップロールを使用したプロセス及び装置が利用される。RKAは、SELFの比較的平坦で伸長された歯が、一般に遠位端に向かって尖っているように改善されているという点で、SELFとは異なる。歯は、突き刺して変形させるように鋭利化されて、三次元有孔フィルムを生み出すことができる。

【0107】

更に別のマクロ細孔及びミクロ細孔形成法は、水又はこれに類するものから構成される高圧流体噴流をフィルムの一方の表面に対して適用すると同時に、好ましくはフィルムの反対面に近接してバキュームを適用することを伴う。一般に、フィルムは、対向する表面を有する成形構造の一表面上に支持される。成形構造には多数の孔が設けられており、その孔が、対向する表面を互いに流体連通した状態にする。成形構造は固定式又は移動式であり得るが、典型的な実行では、連続プロセスの一部としての成形構造を使用し、ここで、フィルムは1つの移動方向を有し、成形構造はフィルムを支持しながらその移動方向にフィルムを運ぶ。流体噴流及び好ましくはバキュームは協調して、フィルムの厚さ全体にわたって液圧差をもたらし、これによりフィルムは成形構造に適合するように付勢され、成形構造内の孔と一致する領域においては破裂する。

【0108】

フィルムは、順々に2つの成形構造の上を通過する。多数の微細なスケールの孔を設けられた第一成形構造が上記の液圧差に曝されると、フィルムのウェブにミクロ細孔が生じる。第二成形構造は、多数の巨視的断面孔により画定される巨視的三次元断面を呈する。第二液圧差に曝されると、フィルムは、微細なスケールの孔の一体性を実質的に維持しながら、第二成形構造に実質的に適合する。

【0109】

かかる開口法は、「ハイドロフォーミング法」として知られ、米国特許第4,609,518号、同第4,629,643号、同第4,637,819号、同第4,681,793号、同第4,695,422号、同第4,778,644号、同第4,839,216号、及び同第4,846,821号により詳細に記載されている。有孔ウェブはまた、バキュームフォーメーション(vacuum formation)などの方法により、並びに、穿孔などの機械的方法を用いて、形成することができる。バキュームフォーメーションは、米国特許第4,463,045号に開示されている。機械的方法の例は、米国特許第4,798,604号、同第4,780,352号、及び同第3,566,726号に開示されている。

【0110】

柔らかなフィルム層は、パッキング材料、消費者製品を包むために用いられるパッキングアセンブリ、及び吸収性物品からなる群から選択されるような消費者製品の構成部分として用いることができる。消費者製品が吸収性物品である場合、吸収性物品は、おむつ、トレーニングパンツ、成人用失禁製品、パンティライナー、タンポン、婦人用衛生ナプキン、ティッシュ及びワイプからなる群から選択され得る。

【0111】

いくつかの実施形態において、本明細書に記載の柔らかな感触のフィルムは、トップシートと、バックシートと、トップシートとバックシートとの間に少なくとも一部が配置される吸収性コアと、を備える吸収性物品に組み込むことができる。本明細書に記載の柔らかな感触のフィルムは、トップシート及び／又はバックシートの少なくとも一部を形成するように用いられてよい。トップシートの少なくとも一部は液体透過性であってよいが、バックシートは液体不透過性であるか又は少なくとも実質的に液体不透過性である。トップシートは、着用者の肌に直接接する吸収性物品の一部である。トップシートは、バックシート、コア及び／又は当該技術分野で既知の他のいずれかの層に接合することが可能である。通常、トップシート及びバックシートは、いくつかの箇所(例えば、物品の周辺部又はその近く)で互いに直接接合し、他の箇所では、吸収性物品の1つ以上の他の要素と

これらを直接接合することにより、別の個所で共に間接的に接合している。バックシートは、概して、吸収性コアの衣類に面する表面に隣接して位置付けられ、その中に吸収して（aabsorbed）封じ込められた排出物がベッドシートや下着などの物品を汚すのを防止する又は少なくとも阻止する、吸収性物品の部分である。

【0112】

吸収性物品のいくつかの例は、米国特許出願公開第2015/0065981号、米国特許第3,860,003号、同第5,221,274号、同第5,554,145号、同第5,569,234号、同第5,580,411号及び同第6,004,306号に記載されている。

【0113】

V. 方法

記述的分析パネル

実施例に記載の触覚結果は、17名の熟練した有資格の知覚審査員から構成される記述的分析パネルによって提供されるが、彼らは譲受人の被雇用者ではない。既知の点数を有する基準製品を、測定される官能特性のそれぞれについて100点スケールでの強度の全範囲を実証するための練習の一環として使用する。専門家パネルは、官能委員会構成員選定及び研修指針（Guidelines for the Selection and Training of Sensory Panel Members）を規定する、ASTM規格、記述的試験における官能検査方法（Sensory Testing Methods for Descriptive Testing）（マニュアル26：MNL 26第2版）に従って研修を受けて資格が与えられる。試験の間、試験製品（この場合、フィルム）は、連続単一評価法様式を用いて順不同に3桁で表示される。評価特性は、標準化された環境条件（制御された温度及び湿度）下で測定される。フィルムは、0点がなし、50点が中程度、そして100点が最も高い量と決められた0～100点スケールで評価される。データは全グループの平均として報告し、そのデータを95%信頼度のLSD事後比較による二元配置ANOVAを用いて解析する。

【0114】

離散相確認のためのSEM

離散相材料は走査電子顕微鏡法での目視検査によって決定するのが最善である。フィルムを、ミクロトーム刃及び切断精度を支援する液体窒素を用いてCD方向に沿って輪切りにする。フィルム試料をまず液体N₂に浸漬し、そして取り出す。極冷を保ったまま、ミクロトーム刃を用いてCDに沿って素早く切断することでフィルムの断面が露出する。次に、断面をスプリットマウントSEMマウントに載置して、金の薄層（1nm未満）でスパッタコーティングする。次いで断面を500倍の倍率で検査して離散ドメインの存在を調べる。

【0115】

ISO 25178及び3次元レーザ顕微鏡法を用いた表面テクスチャ分析

表面テクスチャを特性評価するのに使用した方法は、3次元レーザ走査顕微鏡法（「3DLSM」）である。3DLSMは、試料表面上の特定面積においてトポグラフィータを集めるのに使用され得る。この3次元データをISO標準に沿って分析することで、試料表面の微細テクスチャ特徴を定量的に特性評価でき、ISO 25178はこの特性評価の枠組みを提供する。フィルム分析試料は、それぞれ約2.5センチメートル×3.75センチメートルのフィルム片に切断し、標準的な顕微鏡スライドガラスに貼付することにより調製する。試料は、フィルムを伸長することなく皺が寄らない又は皺を軽減するように貼付する。試料を、（VK-X200Kコントローラ及びVK-X210測定装置からなる）Keyence VK-X200シリーズ3次元走査顕微鏡のステージに載置する。データ収集（「VK Viewer」）及びデータ解析（「VK Analyzer」）には計器メーカーのソフトウェアを使用し、メーカーが提供するISO 25178分析モジュールを用いて、ISO 25178に従ってパラメータを抽出する。装置に装備された50倍及び150倍の対物レンズを用いて画像を収集する。データは、収集ソフトウェア「Expert Mode」を用いて獲得する。ここでは、次のパラメータを

設定する。すなわち、高さ走査範囲は、試料の高さ範囲（これは、各表面トポグラフィーに応じて試料間で異なり得る）を包含するように設定し、刻み幅は、50倍対物レンズの場合は0.10マイクロメートルに、そして150倍対物レンズの場合は0.05マイクロメートルに設定し、レーザ強度及び検出器ゲインは、計器のコントロールソフトウェアのオートゲイン特性（検出器を飽和させることなく反射レーザ信号を最大化するもの）を用いて各試料において最適化する。解析前に、データをノイズ除去（解析ソフトウェアの内蔵アルゴリズムに準拠する）に付して、必要に応じて傾きを除去する。データセット（画像）の全範囲をISO 25178モジュールを用いて解析することで、多数のパラメータが得られる。

【0116】

10

柔らかさに最も適正なパラメータを求めて、Sa（平均表面粗さ）、mr50（高さ0.1ミクロンにおける面積材料比）、及びSdq（二乗平均平方根傾斜）とする。

【0117】

フィルム層厚さ

フィルム層厚さは、ISO 4593、1993、Plastics—Film and sheeting—Determination of thickness by mechanical scanningに記載される手法を用いて測定することができる。

【0118】

機械的特性

20

2%セカント弾性係数及び極限強度は、ASTM D882、Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheetingに従って測定される。引張試験は、100N荷重セルを装備したMTS Systems Corporation Synergie 400装置又は同等の引張試験機を用いて行ってよい。実施例において、試験試料は、ASTM D882に従ってクロスヘッド速度25.4cm/分及びゲージ長5cmによって引っ張った。破断時の伸び及び2%セカント弾性係数を記録してSI単位で報告した。

【実施例】

【0119】

30

以降の実施例では、本明細書に記載の柔らかな感触フィルムの特定の実行について、幾つかの比較例と併せて説明し実証する。これら実施例はいずれも、説明の目的のためのみに提示するものであって、本発明の趣旨及び範囲から逸脱することなくそれらの多くの変形例が可能であるので、本発明を限定するものと解釈すべきではない。成分は化学名で特定されるか、さもなければ以下で定義される。比較例1は、Nepiaから市販されている消費者ティッシュパッケージである。比較例2～5は、高弾性ポリマーとTPS又は低弾性ポリマーのうち一方との組み合わせを含む、様々な単層フィルムを例示する。実施例1～8は、高弾性ポリマーとTPSと1つ以上の低弾性ポリマー及び／又はSMAとの組み合わせを含む、様々な単層フィルムを例示する。実施例9～13は、様々な多層フィルムを例示し、この場合、フィルム層のうち1つは、高弾性ポリマーとTPSと1つ以上の低弾性ポリマーとSMAとの組み合わせを含む。

40

【0120】

全ての実施例（比較例1を除く）では、熱可塑性デンプンを、Cardia, Inc. からBLF-02又はBLF-04のいずれかとして入手可能なマスターバッチ組成物として添加した。TPSマスターバッチについてのおおよその配合を表1及び2に示す。表3には、TPSと低弾性加熱可塑性ポリマーとSMAと高弾性熱可塑性ポリマーについての重量%を含む、単層フィルムに関する専門家パネル及び機械的検査の結果をまとめる。表4には、比較例1～4及び実施例1～8に関する3次元レーザ顕微鏡観察結果及びプロフィロメトリ結果をまとめる。

【0121】

【表 1】

表 1

材料	おおよその重量%
アセチル化トウモロコシデンプン DS>0.1	50
グリセロール	10
ソルビトール	5
エチレンアクリル酸コポリマー	10
低弾性ポリマー	10
LDPE	14
その他(加工助剤)	1
合計	100

10

【0122】

【表 2】

表 2

材料	重量%
アセチル化トウモロコシデンプン DS>0.1	60
グリセロール	11
ソルビトール	6
エチレンアクリル酸	11
低弾性ポリマー	11
その他(加工助剤)	1
合計	100

20

【0123】

比較例 1

熱分析(DSC)によれば、「Nepia」フィルムは、LLDPE又は大量のLLDPEブレンドと微量のLDPEとを含む、総合密度約0.915~0.918g/ccのものと思われるが、これは従来のLLDPEブレンド及びLDPEのブレンドに関する標準範囲内である。しかし、このフィルムの機械的強度特性は、従来のLLDPEから予想されるものよりも低い(表3を参照のこと)。このMD方向における2%セカント弾性係数は、おむつ、婦人用衛生用品などにおける高速ウェブ操作及び転化でのその使用を制限する。このフィルムは、しば付け及び深いエンボス加工に付されていると見られ、その結果、大量の微細テクスチャ表面が生じている。いかなる理論にも束縛されることを意図するものではないが、この低い機械的特性の原因は広範囲に及ぶ微細なテクスチャにある可能性があると考えられる。Nepiaフィルム全体にわたる大きな「クレーター様の」模様が、機械的強度を損なう「弱点」及び「欠点」をフィルム内に形成している可能性がある。しかし、比較例1の触覚特性は、全体の柔らかさ評価9.7で、非常に優れており、ノイズ及び非粘着性知覚もまた、10段階で5.6(=低ノイズ)及び8.8(=非粘着性)であり非常に優れている。

30

40

【0124】

単層比較例2~5及び単層実施例1~9

比較例2~5及び実施例1~8は、エンボス加工を含まないパイロット規模の単層流延フィルムラインで調製する。パイロット流延法は、L:D比24で、3か所の温度コントロール領域を有する、25mm Merritt Davis単軸押出成形機で行う。加熱輸送パイプによって、ポリマー溶融物を押出成形機からダイ出口まで輸送する。原材料(典型的にペレット状)は、ホッパーから物理的混合ブレンドとして導入する。原材料は、押出成形機で溶融混合して下流のフィルムダイまでポンプ搬送する。押出成形機は、7

50

50ミクロンに設定された無圧リップを装備する254mm E D I 単一マニホールドコートハンガー型ダイに接続されている。得られた押出品をK i l l i o n I n c. 製の注入成形カート上に注入成形する。押出品はまず、100mm溶融カーテン全体で30℃において操作されるクロム仕上げされたチルロールと接触する。このロールは滑らかで、フィルム上にいかなる形態のエンボス加工も与えない。フィルムを、標準的なゴム製圧力ロールを用いて掴み取る押出品を冷却して、75mmコアに連続的に巻き付けて最終フィルム形状を製造する。3か所の押出成形機領域は、170℃、175℃、及び175℃に維持する。アダプタープレート、輸送パイプ、及びクランプは全て175℃に維持する。押出成形機は30RPMで操作する。チルロール速度は約2.4m p mで一定に維持する。

【0125】

比較例2は、良好な機械的強度（例えば、MD／CD方向における2%セカント弾性係数が200MPa超、及びMD／CD方向における極限強度が30MPa超）を有する、高速転化操作で使用可能なポリマーブレンドを表す。比較例3は、比較例3のブレンドに低弾性熱可塑性ポリマーを添加する影響を例示しており、これは2%セカント弾性係数の低下をもたらす。

【0126】

比較例4は、比較例2の組成物に熱可塑性デンプンを添加する影響を表している。比較例4では、適度な量のTPSの添加によりあらゆる機械的特性が低下したが、その低下は、この組成物が高速転化操作で許容できないほどではなかった。ただし、比較例5は、比較例5の組成物に相当量のTPSを組み込んだものであり、それによって、MD及びCD方向における極限強度及び2%セカント弾性係数が、この組成物が高速転化操作で許容できない程度まで大幅に低下した。更に、専門家パネルは比較例5の柔らかさを比較例4よりも低く評価した。比較例5の組成中の過剰の隆起物がおそらくはMCを過剰に刺激して好ましくない触覚模様をもたらしたものと考えられる。比較例4における総合柔らかさ評価4.9は、比較例1よりもはるか低い。

【0127】

専門パネルは実施例4の柔らかさ評価を7.0と、そして実施例6の柔らかさ評価を6.7と評価したが、これらは、十分な濃度の低弾性熱可塑性ポリマーとSMAとの組み合わせがより広範囲のTPS濃度よりも柔らかさを維持する又は向上させる可能性があることを示している。事実、実施例4及び6は低弾性熱可塑性ポリマー及びSMAを含むことで、比較例4及び5よりもかなり柔らかいフィルムを提供した。更に、実施例4及び6は、比較例4及び5に比べてより静かであると評価された。

【0128】

表4（プロファイルデータ）を参照すると、いくつかの観察結果が注目に値する第1に、実施例8（SMAを40重量%含有）は微細テクスチャの高さに変則性が見られた。この微細テクスチャの高さは、他のどの実施例よりも相当低いことが分かった。この結果は、微細テクスチャ表面上へのSMAの過剰付着が原因かもしれないと考えられる。要するに、SMAが微細テクスチャから「溢れて」それを覆ったため、微細テクスチャが目立たなくなった。第2に、比較例5の粗さ値（Ra=3.5ミクロン）は非常に大きく、試料中に存在する過剰のTPSを示唆しており、これは低い柔らかさ評価（3.5）に影響を及ぼした可能性がある。実施例4は、同量のTPSを有しかつ低弾性熱可塑性ポリマー及びSMAも包含しているが、粗さ値が非常に低く（Ra=1.26μm）、それがおそらく柔らかさ評価にも影響を及ぼした（7.0）。いかなる理論にも束縛されることを意図するものではないが、3.5μm未満でかつ0.1μm超の微細テクスチャのRaが柔らかさには望ましい可能性があると考えられる。

【0129】

10

20

30

40

【表 3】

表 3

実施例	高弾性 ポリマーブレンド ¹ (重量%)	TPS MB ² (合計重量%) (TPS/ LMP ³ / LDPE(重量%))	低弾性 ポリマー ⁴ (重量%)	SMA MB ⁵ (重量%)	専門家パネル評価結果			2%セカント 弾性係数 (MPa)		極限強度 (MPa)	
					柔らかさ	皺が寄ることによる ノイズ	非粘着性	MD	CD	MD	CD
比較例1	—	—	—	—	9.7	5.6	8.8	89	92	17.8	27.5
比較例2	100	0 0/0/0	0	0	6.4	7.6	6.0	234	249	50.8	32.9
比較例3	70	0 0/0/0	30	0	6.2	6.7	2.7	142	169	42.5	31.0
比較例4	75	25 17/2.5/3	0	0	4.9	7.0	6.4	211	210	31.2	12.7
比較例5	30	70 47/7/8	0	0	3.5	6.5	6.0	137	61	12.5	2.8
実施例1	55	25 17/2.5/3	20	0	6.0	5.7	7.2	156	167	35.4	16.1
実施例2	45	25 17/2.5/3	30	0	6.0	6.1	6.5	139	144	32.8	15.7
実施例3	5	25 17/2.5/3	70	0	7.9	4.8	6.3	41	89	30.3	19.1
実施例4	5	60 39/6/7	30	5	7.0	5.8	7.9	105	77	20.0	9.7
実施例5	44	25 17/2.5/3	30	1	6.3	5.6	7.1	150	163	35.4	15.2
実施例6	40	25 17/2.5/3	30	5	6.7	6.0	7.8	183	191	39.3	16.1
実施例7	35	25 17/2.5/3	30	10	6.8	6.1	8.0	171	161	29.1	10.3
実施例8	5	25 17/2.5/3	30	40	7.6	6.0	8.3	41	89	30.3	19.1
実施例9											

1 比較例2～4及び実施例1～8の場合、Dowlex 2045G 65重量%、Dowlex 2027 25重量%、及びExxonMobil LD 129.24 10重量%。

2 Cardia BLF-02

3 LMP=低弾性ポリマー、ここではDow Attane 4404Gであった。

4 Dow Attane 4404G

5 Ampacet 10090、LDPE中のエルカ酸アミド5～5.5重量%
【0130】

【表 4】

表 4

実施例	3次元顕微鏡検査結果			プロフィロメトリ(Profilometry)	
	TPS(重量%)	Sa(μm)	Sdq	mr50(%)	Ra(μm)
比較例1	0	2.24	0.98	49.73	1.90
比較例2	0	0.10	0.63	21.83	0.21
比較例3	0	0.12	0.71	23.97	0.20
比較例4	17	1.37	0.65	42.00	1.54
比較例5	47	3.59	2.47	46.17	3.81
実施例1	17	1.28	0.80	43.50	1.56
実施例2	17	1.21	0.67	44.93	1.59
実施例3	17	0.88	0.82	41.00	0.82
実施例4	40	1.26	2.49	38.47	1.47
実施例5	17	1.08	0.80	43.40	1.32
実施例6	17	1.20	0.77	43.13	1.29
実施例7	17	1.14	0.65	42.63	1.32
実施例8	17	0.36	0.84	36.97	0.33

【0131】

多層実施例

実施例9～13は、1つ以上の柔らかな感触のフィルム層を含む吹き込み多層フィルムである。表5には、多層フィルムの各層の組成を示し、また一方、表6には、機械的特性と、柔らかさ、ノイズ及び粘着性に関する専門家パネル評価結果と、をまとめる。

【0132】

以降の実施例9～13は、様々押出成形機及びダイ構造のDr. Collin GmbH吹き込みフィルムシステムで調製して、単層、2層、3層及び5層フィルムを製造する。吹き込みフィルムシステムは、5層円盤状吹き込み成形ダイに給送する5台の押出成形機を用いて設定する。5台の押出成形機のうち4台は同一であり、直径25mm及びL/D比30:1を有し、それぞれ汎用スクリュウを含む。この構造において、1台目の25mm押出成形機は材料を内部スキン層へ供給する。2台目の25mm押出成形機は、材料を内部スキン層と隣接した連絡層へ供給する。3代目の25mm押出成形機は、材料を外部スキン層へ供給する。4台目の25mm押出成形機は、材料を外部スキン層と隣接した連絡層へ供給する。5台目の押出成形機は、直径30mm、L/D比30:1マシンであり、汎用スクリュウを備える。この5台目の押出成形機は、この5層構造用のコア材料を供給する。押出成形機はそれぞれ6つの加熱領域を有する。温度プロファイルは、フィードゾーン(1)では25℃、ゾーン1(シリンダー1)では170℃、この後のゾーン(シリンダー2～5)では全て175℃である。押出成形機は、直径25mm及び長さ約1mの2ゾーンパイプによってダイに接続されている。このパイプは175℃に加熱する。多層フィルムを円盤状ダイ内に展開する。ダイは、膨張比1～3のうち、これらフィルムの場合は膨張比2生じさせ得るように、ギャップ1.6mmで直径100mmアウトプットを有している。8つの加熱領域でダイを加熱する。全加熱領域(ダイ1～8)は175℃に設定する。この装置は5層/5材料共押出成形用に設定されている。しかし、各押出成形機内の材料を変えることで任意の組み合わせを創り出すことができる。例えば、5つの押出成形機全てに材料Aを入れることで、単層フィルムを創り出すことができる。得られたフィルムは、厳密に言えばAAAAAの5層フィルムであるが、機能の点から言えば、組成Aの単層フィルムである。別の例は、AB共押出の製造に関する。材料Aを外部スキン層、外部連絡層及びコアを提供する押出機にそれぞれ配置し、残り2台の押出機には材料Bを配置することで、AABBBの5層共押出が製造される。しかし、AABBBは機能の点から言えば、AB2層共押出である。

【0133】

実施例9(多層フィルムAAAAA、すなわちA、5層吹き込みフィルム成形ラインで製造されたもの)(3BL3-2):Dowlex 2045G 28重量%、Dowlex 2027 11重量%、ExxonMobil 129.24 4重量%、Cardia BLF-04 22重量%、Attane 4404G 30重量%、及びAmpacet 10090 5重量%を4台の25mm押出成形機と1台の30mm押出成形機に装填する。押出成形機はいずれも同じ材料を供給するため、押出成形機アウトプットはそれぞれ、層比15/5/60/5/15、すなわち本質的に100%単層が得られるように調節する。温度プロファイルは175℃である。厚さ12μm、25μm及び50μmのフィルムを製造するのに十分なライン速度でフィルムを回収する。

【0134】

実施例10(5層吹き込みフィルムAABAA、すなわちABA、5層吹き込みフィルム成形ラインで製造されたもの、試験条件3BL3-4、15/5/60/5/15、すなわち20/60/20):Dowlex 2045G 28重量%、Dowlex 2027 11重量%、ExxonMobil LD129.24 4重量%、Cardia BLF-02 22重量%、Attane 4404G 30重量%、及びAmpacet 10090 5重量%を、スキン層及び連絡層を提供する4台の25mm押出成形機に装填する。Dowlex 2045G 65重量%、Dowlex 2027 25重量%、及びExxonMobil 129.24 10重量%を30mmコア押出成形

機に装填する。押出成形機アウトプットはそれぞれ、層比15/5/60/5/15、すなわち20/60/20が得られるように調節する。温度プロファイルは175℃である。厚さ12μm、25μm及び50μmのフィルムを製造するのに十分なライン速度でフィルムを回収する。

【0135】

実施例11（多層フィルムAABB、すなわちAB、5層吹き込みフィルム成形ラインで製造されたもの、試験条件3BL3-3、20/5/35/10/30、すなわち60/40）：Dowlex 2045G 28重量%、Dowlex 2027 11重量%、ExxonMobil LD129.24 4重量%、Cardia BLF-02 22重量%、Attane 4404G 30重量%、及びAmpacet 10090 5重量%を、外部スキン層及びそれと隣接する連絡層を提供する2台の25mm押出成形機並びに30mmコア押出成形機に装填する。Dowlex 2045G 65重量%、Dowlex 2027 25重量%、及びExxonMobil 129.24 10重量%を、内部スキン層及びそれと隣接する連絡層を供給する2台の25mm押出成形機に装填する。押出成形機アウトプットはそれぞれ、層比20/5/35/10/30、すなわち60/40が得られるように調節した。温度プロファイルは175℃である。厚さ12μm、25μm及び50μmのフィルムを製造するのに十分なライン速度でフィルムを回収する。

【0136】

実施例12（多層フィルムABBB、すなわちAB）（5層吹き込みフィルム成形ラインで製造されたもの、試験条件3BL3-14、45/5/40/5/5、すなわち50/50）：Dowlex 2045G 16重量%、Dowlex 2027 6重量%、ExxonMobil 129.24 3重量%、BLF-04 40重量%、Attane 30重量%、及びAmpacet 10090 5重量%を、外側スキン層及びそれと隣接する連絡層を提供する2台の25mm押出成形機に装填する。Profax 7624 20重量%、Dowlex 2045G 80重量%を、内部スキン層及びそれと隣接する連絡層経材料を供給する2台の25mm押出成形機と、コアに材料を供給する30mm押出成形機と、に装填する。様々な流れの中で材料を複製するために、押出成形機アウトプットはそれぞれ、層比45/5/40/5/5、すなわち50/50が得られるように調節する。温度プロファイルは175℃である。厚さ12μm、25μm及び50μmのフィルムを製造するのに十分なライン速度でフィルムを回収する。

【0137】

実施例13（多層フィルムABC、5層吹き込みフィルム成形ラインで製造されたもの、試験条件3BL3-11、35/5/25/5/30、すなわち40/25/35）：Dowlex 2045G 28重量%、Dowlex 2027 11重量%、ExxonMobil LD129.24 4重量%、Cardia BLF-02 22重量%、Attane 4404G 30重量%、及びAmpacet 10090 5重量%を、外部スキン層及びそれと隣接する連絡層を提供する2台の25mm押出成形機に装填する。Dowlex 2045G 16重量%、Dowlex 2027 6重量%、ExxonMobil 128.24 3重量%、BLF-04 40重量%、Attane 4404G 30重量%、及びAmpacet 10090 5重量%を、コアを供給する30mm押出成形機に装填する。Dowlex 2045G 65重量%、Dowlex 2027 25重量%、及びExxonMobil 129.24 10重量%を、内部スキン層及び連絡層を供給する別の2台の25mm押出成形機に装填する。押出成形機アウトプットはそれぞれ、層比35/5/25/5/30、すなわち40/25/35が得られるように調節した。温度プロファイルは175℃である。厚さ12μm、25μm及び50μmのフィルムを製造するのに十分なライン速度でフィルムを回収する。

【0138】

【表 5】

表 5

実施例	層	層比 (%)	高弾性 ポリマーブレンド ¹ (重量%)	PPブレンド ² (重量%)	TPS MB ³ (合計重量%) (TPS/LMP ⁴ / LDPE(重量%))	低弾性 ポリマー ⁵ (重量%)	SMA MB ⁶ (重量%)
比較例 1	—	—	—	—	—	—	—
実施例 9	A	100	43	0	22 14/2/3	30	5
実施例 10	A	20	43	0	22 14/2/3	30	5
	B	60	100	0	0	0	0
	A	20	43	0	22 14/2/3	30	5
実施例 11	A	60	43	0	22 14/2/3	30	5
	B	40	100	0	0	0	0
実施例 12	A	50	25	0	40 26/4/5	30	5
	B	50	0	100	0	0	0
実施例 13	A	40	43	0	22 14/2/3	30	5
	B	25	25	0	40 26/4/5	30	5
	C	35	100	0	0	0	0

1 Dowlex 2045G 80重量%、Profax 7624 20重量%

2 ポリプロピレンブレンド

3 Cardia BLF-04

4 Dow Attane 4404G

5 Dow Attane 4404G

6 Ampacet 10090、LDPE中のエルカ酸アミド5～5.5重量%

【0139】

【表 6】

表 6

実施例	層	専門家パネル評価結果			2%セカント 弾性係数 (MPa)		極限強度 (MPa)	
		柔らかさ	皺が寄ることによる ノイズ	非粘着性	MD	CD	MD	CD
比較例 1	A	8.8	4.2	7.8	89	92	18	28
実施例 9	A	5.6	6.2	4.4	183	206	35	28
実施例 10	ABA	7.7	5.3	8.3	193	214	39	33
実施例 11	AB	7.8	4.8	7.9	167	188	35	32
実施例 12	AB	6.6	5.9	7.2	174	178	43	35
実施例 13	ABC	6.5	5.6	4.4	192	178	38	36

【0140】

実施例10はABAフィルムであり、柔らかな感触のフィルム層を外部（外側）スキン層として配置し、中間（B）層にはTPSを含まない。中間B層には、引張性能を改善するように衝撃PPコポリマーを含有している。実施例10の極限強度及び2%セカント弾性係数は、高速転化操作条件を満たしており、実施例9よりも改善されている。専門家パネルは柔らかさを、実施例9の5.6と比較して、実施例10では7.7と評価しており、柔らかさがかなり改善したことを示している。

【0141】

実施例11はABフィルムであり、3層の柔らかな感触のフィルム層を組み合わせて単一外部（外側）スキン層として配置している。この多層フィルムの極限強度は、TPS及び低弾性熱可塑性ポリマーの合計含有量が低いことから、実施例9よりも高い。実施例11の柔らかさ評価は、5.6と比較して、7.8であり、柔らかなフィルム層をスキン層に制限したことで、柔らかさが改善されたことを示している。したがって、柔らかな感触のフィルム層をスキン層として利用すると、柔らかさと引張性能の最良の組み合わせが得られると考えられる。事実、柔らかさが比較例1に近づき始めると同時に、優れた引張性能も提供する。

【0142】

実施例12はABフィルムであり、2層の柔らかなフィルム層を外部スキン層として配置している。専門家パネルは、この柔らかさを、実施例11よりもわずかに低いと評価したが、TPS及び低弾性熱可塑性ポリマーが少ないため、引張特性はわずかに改善された。

【0143】

実施例13は、2つのA層、1つのB層及び2つのC層を含むABCフィルムである。A層とB層は、異なる濃度のTPSを含む。このフィルムの引張性能は、弾性率がわずかに低い、CD強度は改善されている。このフィルムの全体の柔らかさは、実施例9の5.6と比較して、6.5であり、同様の粘着性を有する。

【0144】

本明細書に開示される寸法及び値は、記載される正確な数値に厳密に限られるとして理解されるべきではない。むしろ、特に断らない限り、それぞれのかかる寸法は、記載される値とその値の周辺の機能的に同等の範囲との両方を意味するものとする。例えば、「40mm」として開示される寸法は、「約40mm」を意味することを意図する。

【0145】

本明細書の全体を通して与えられるあらゆる最大の数値限界は、あらゆるより低い数値限界を、あたかもかかるより低い数値限界が本明細書に明示的に記載されているかのように含むことは理解すべきである。本明細書の全体を通して与えられるあらゆる最小の数値限界は、あらゆるより高い数値限界を、あたかもかかるより高い数値限界が本明細書に明示的に記載されているかのように含む。本明細書の全体を通して与えられるあらゆる数値範囲は、かかるより広い数値範囲内に入るあらゆるより狭い数値範囲を、あたかもかかるより狭い数値範囲が全て本明細書に明示的に記載されているかのように含む。

【0146】

「発明を実施するための形態」の中で引用された全ての文献は、関連部分において、本明細書に参考として組み込まれる。いかなる文書の引用も、それが本発明に対する先行技術であることを認めるものとして解釈されるべきではない。本明細書における用語のいずれかの意味又は定義が、参照により援用された文献における同一の用語の任意の意味又は定義と相反する限りにおいては、本明細書においてその用語に与えられた意味又は定義を優先するものとする。

【0147】

以上、本発明の特定の実施形態を図示、説明したが、本発明の趣旨及び範囲から逸脱することなく他の様々な変更及び改変を実施することが可能である点は当業者には自明であろう。したがって、本発明の範囲内に含まれるかかる全ての変更及び修正は、添付の特許

10

20

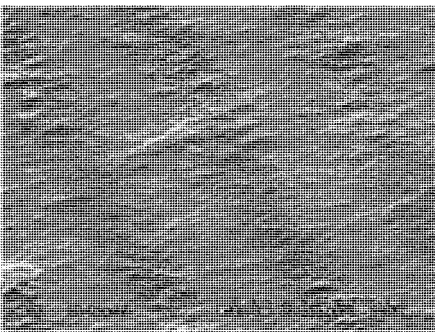
30

40

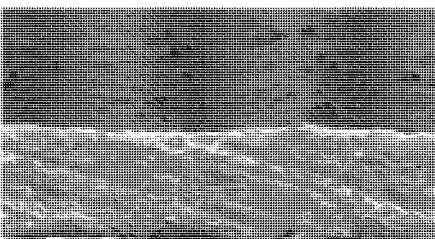
50

請求の範囲にて網羅することが意図される。

【図 1】



【図 2】



10.0µm

SK-1500x
17% オープン

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2015/030239

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C08J5/18
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C08J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 338 511 A2 (ELASTONWERK BAYERN GMBH [DE]) 25 October 1989 (1989-10-25) column 2, lines 22-30 -----	1-3
A	EP 0 351 744 A2 (VISKASE CORP [US]) 24 January 1990 (1990-01-24) abstract -----	1-18
A	WO 2010/012041 A1 (TRISTANO PTY LTD [AU]; CHANGPING CHEN [CN]; SCHEIRS JOHN [AU]) 4 February 2010 (2010-02-04) abstract; claims 1,5,23 -----	1-18
A	WO 2010/131134 A2 (KIMBERLY CLARK CO [US]; WANG JAMES H [US]; CLARK PETER M [US]; GUAN YI) 18 November 2010 (2010-11-18) abstract; claims 1,5 ----- -/-	1-18

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* 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

"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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

7 August 2015

Date of mailing of the international search report

17/08/2015

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Elsässer, Ralf

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/US2015/030239

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2013/046262 A1 (WANG JAMES H [US] ET AL) 21 February 2013 (2013-02-21) paragraphs [0036], [0042], [0051], [0043], [0115], [0058], [0049]; examples 1-3 -----	1-6,9-15
A	WO 2006/116861 A1 (ECOLE POLYTECH [CA]; FAVIS BASIL D [CA]; YUAN ZHENHUA [CA]; RISCANU DA) 9 November 2006 (2006-11-09) paragraph [0008]; claims 1,4,7 -----	1-18

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2015/030239

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0338511	A2	25-10-1989	DE 3813085 A1 02-11-1989 EP 0338511 A2 25-10-1989 ES 2050731 T3 01-06-1994 GR 3020475 T3 31-10-1996
EP 0351744	A2	24-01-1990	AT 111496 T 15-09-1994 AU 617199 B2 21-11-1991 AU 3814189 A 18-01-1990 CA 1323479 C 26-10-1993 DE 68918190 D1 20-10-1994 DE 68918190 T2 11-05-1995 EP 0351744 A2 24-01-1990 JP H02150428 A 08-06-1990 JP H07119289 B2 20-12-1995 US 5032463 A 16-07-1991
WO 2010012041	A1	04-02-2010	AU 2009276300 A1 04-02-2010 CA 2732599 A1 04-02-2010 CN 102131855 A 20-07-2011 EP 2307495 A1 13-04-2011 JP 5492889 B2 14-05-2014 JP 2011529506 A 08-12-2011 KR 20110063439 A 10-06-2011 NZ 590864 A 30-11-2012 US 2012022188 A1 26-01-2012 WO 2010012041 A1 04-02-2010
WO 2010131134	A2	18-11-2010	AU 2010247027 A1 17-11-2011 CN 101885869 A 17-11-2010 CO 6460748 A2 15-06-2012 EP 2430082 A2 21-03-2012 KR 20140014370 A 06-02-2014 PE 11382012 A1 27-08-2012 US 2012009387 A1 12-01-2012 WO 2010131134 A2 18-11-2010
US 2013046262	A1	21-02-2013	NONE
WO 2006116861	A1	09-11-2006	CA 2605971 A1 09-11-2006 EP 1874859 A1 09-01-2008 JP 2008539284 A 13-11-2008 US 2008287592 A1 20-11-2008 WO 2006116861 A1 09-11-2006

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I		テーマコード (参考)
B 2 9 C 55/28 (2006.01)	B 2 9 C	47/20	Z
B 2 9 K 1/00 (2006.01)	B 2 9 C	55/28	
B 2 9 L 7/00 (2006.01)	B 2 9 K	1:00	
	B 2 9 L	7:00	

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,ST,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,RS,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,HR,HU,ID,IL,IN,IR,IS,JP,KE,KG,KN,KP,KR,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,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 エイプリル レネー ブラウン
アメリカ合衆国 4 5 2 0 2 オハイオ州 シンシナティ ワン プロクター アンド ギャンブル プラザ (番地なし)

(72)発明者 アーマン アシュラフ
アメリカ合衆国 4 5 2 0 2 オハイオ州 シンシナティ ワン プロクター アンド ギャンブル プラザ (番地なし)

(72)発明者 ギャリー ウェイン ギルバートソン
アメリカ合衆国 4 5 2 0 2 オハイオ州 シンシナティ ワン プロクター アンド ギャンブル プラザ (番地なし)

(72)発明者 ジェフリー トーマス グラタウス
アメリカ合衆国 4 5 2 0 2 オハイオ州 シンシナティ ワン プロクター アンド ギャンブル プラザ (番地なし)

Fターム(参考) 4F071 AA08 AA18 AA19 AC05 AC09 AC12 AE04 AE11 AF13 AF20
AH04 AH05 AH19 BC01 BC12 BC16
4F100 AH03A AH03B AJ07A AJ07B AK01A AK01B AK04A AK04B AK06A AK06B
AK63A AK63B AL05A AL05B AR00C AT00D BA02 BA04 BA07 BA10A
BA10D CA04A CA04B DD07A DD07B EH20 GB72 JA13A JA13B JB16A
JB16B JD14C JK07A JK07B YY00A YY00B
4F207 AA01 AA07 AA21 AE05 AF01 AG01 AG05 AH66 KA01 KA17
KA19 KL88
4F210 AA01 AA07 AA21 AE05 AG01 AG05 AH66 QA01 QG02 QG04
QK01 QK12 QK22
4J002 AB04X BB03W FD170 GF00