

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4732650号
(P4732650)

(45) 発行日 平成23年7月27日 (2011.7.27)

(24) 登録日 平成23年4月28日 (2011.4.28)

(51) Int. Cl.	F I
CO8L 53/02 (2006.01)	CO8L 53/02
CO8L 25/06 (2006.01)	CO8L 25/06
CO8L 91/00 (2006.01)	CO8L 91/00

請求項の数 1 (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2001-523692 (P2001-523692)	(73) 特許権者	501140348
(86) (22) 出願日	平成12年9月14日 (2000.9.14)		クレイトン・ポリマーズ・リサーチ・ペー
(65) 公表番号	特表2003-509564 (P2003-509564A)		・ペー
(43) 公表日	平成15年3月11日 (2003.3.11)		オランダ国、1030・ペー・ハー・アム
(86) 国際出願番号	PCT/EP2000/009032		ステルダム、ペー・オー・ボックス・37
(87) 国際公開番号	W02001/019919		666
(87) 国際公開日	平成13年3月22日 (2001.3.22)	(74) 代理人	100062007
審査請求日	平成19年9月7日 (2007.9.7)		弁理士 川口 義雄
(31) 優先権主張番号	60/154,118	(74) 代理人	100105131
(32) 優先日	平成11年9月15日 (1999.9.15)		弁理士 井上 満
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100113332
			弁理士 一入 章夫
		(74) 代理人	100103920
			弁理士 大崎 勝真

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 改善された弾性性能を有するエラストマーフィルム用熱可塑性ポリマー組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

改善された弾性性能を有するエラストマーフィルム用熱可塑性ポリマー組成物であって、

(a) 少なくとも2つのポリスチレン末端ブロックと、ビニル含有量が45重量パーセント以下である水素化された重合ジエンの中央ブロックとを有する、80,000~110,000の分子量を有する52重量パーセント~60重量パーセントのブロックコポリマー、

(b) 200,000~400,000の数平均分子量を有する、13重量パーセント~22重量パーセントのポリスチレン、および

(c) 19重量パーセント~28重量パーセントのパラフィン系/ナフテン系オイル
(ここで、(a)+(b)+(c)は合計で100重量パーセントになる)

から本質的になる組成物。

【発明の詳細な説明】

(発明の分野)

本発明は、エラストマーフィルム用熱可塑性ポリマー組成物に関し、より具体的には、成人用、幼児用および女性用の衛生製品などの使い捨て衛生製品において使用されるフィルムとして押し出し成形されるそのような組成物に関する。

(発明の背景)

応力緩和が低く、ヒステリシスが低く、かつ回収可能なエネルギーが大きい弾性フィルム

に容易にすることができる押出し成形可能なエラストマー組成物が、米国特許第4,663,220号、同第4,789,699号、同第4,970,259号または同第5,093,422号に記載されている。そのようなエラストマーフィルムは、おむつのウエストバンドおよび不織布などの様々な適用品を作製する際に有用である。

ポリスチレン-ポリ(エチレン-ブチレン)-ポリスチレンのエラストマーブロックコポリマー(SEBS)およびポリスチレン-ポリ(エチレン-プロピレン)-ポリスチレン(SEPS)のエラストマーブロックコポリマーが、改善された加工特性を有する弾性フィルムへのより容易な押出し成形を行うことができる押出し成形可能な組成物を形成させるために他の材料と混合されている。例えば、それらはポリオレフィン(ポリプロピレンおよびポリエチレンなど)およびオイルと混合されている。添加物は組成物の押出し成形特性および弾性フィルムの加工特性を改善する一方で、そのような添加物は、特に25

を越える温度では、得られたフィルムの弾性特性に対して有害な影響を与えている。エラストマーフィルムのために現在使用されている市販のSEBS型コンパウンドは一般には、機械方向に対して直角の方向でフィルムにおいて測定され、そして100°F(37.8)および150パーセントの伸長で試験されたときに、27パーセントを超える平均応力緩和を有し、かつ105psi(7.2bar)よりも小さい保持された張力または負荷を有する。直角方向での測定は、フィルムが最終的な製品に組み立てられたとき、その方向は応力を受ける方向であるので最も重要な測定である。これらのフィルムは使い捨て衛生製品で主に使用されるので、フィルムは、応力を受けるときの体温でその特性を保持できなければならない。応力緩和は、弾性物を指定の伸長速度で所定の長さまで伸長させた後に生じる張力または負荷の喪失割合をいう。応力緩和は、弾性物の指定された伸長で生じる初期負荷の喪失パーセントとして表される。本出願の場合、応力緩和が低いほど、良好である。保持された張力または負荷が大きくなると、すなわち、125psi(8.6bar)を越えると、より薄いフィルムの使用が可能になる。

(発明の開示)

本発明は、優れた応力緩和および増大した保持張力または保持負荷を高温で有するフィルムを押出し成形するための改善されたブロックコポリマー組成物である。本発明の組成物は、(a)少なくとも2つのポリスチレン末端ブロックと、ビニル含有量が45重量パーセント以下である水素化された重合ジエンの中央ブロックとを有する52重量パーセント~60重量パーセントのブロックコポリマー、(b)13重量パーセント~22重量パーセントのポリスチレン、および(c)19重量パーセント~28重量パーセントのオイル(ここで、(a)+(b)+(c)は合計で100重量パーセントになる)から構成される。

(発明の詳細な説明)

本発明の押出し成形可能なエラストマー組成物は、米国特許第4,970,259号および同第5,093,422号に記載される押出し成形可能な組成物の改良品である。この既知の組成物は、1つまたは複数のスチレン性ブロックコポリマー、典型的には、ポリスチレン-ポリブタジエン-ポリスチレンブロックコポリマーまたはポリスチレン-ポリイソプレン-ポリスチレンブロックコポリマーを水素化することによって製造されるポリスチレン-ポリ(エチレン-ブチレン)-ポリスチレン(S-E-B-S)またはポリスチレン-ポリ(エチレン-プロピレン)-ポリスチレン(S-E-P-S)のエラストマーブロックコポリマーを含む。本発明の押出し成形可能な組成物はポリオレフィンおよび増量用オイルをさらに含む。

スチレン性ブロックコポリマーは、ポリブタジエン(EB)の水素化ブロックによって好ましくは隔てられている少なくとも2つのポリスチレンブロックを有する。好適には、このブロックコポリマーは、分子量が60,000~120,000の間(好ましくは、80,000~110,000の間)にあり、そしてポリスチレン含有量(PSC)が10重量パーセント~30重量パーセント(好ましくは、14重量パーセント~25重量パーセント)であり、そしてブタジエン二重結合の少なくとも80パーセント(好ましくは、少なくとも90重量パーセント)が水素化されているポリスチレン-ポリブタジエン-ポ

リスチレンのトリブロックコポリマーである。本発明のこのブロックコポリマーは好ましくは、7,000~11,000の数平均分子量をそれぞれが有するポリスチレン末端ブロックと、70,000~90,000の数平均分子量を有するポリブタジエン中央ブロックとを含む。最も好ましくは、このブロックコポリマーは、ポリスチレン含有量が14重量パーセント~25重量パーセントであり、ポリスチレンブロックの数平均分子量が7000~11,000であり、ポリブタジエンブロックの数平均分子量が70,000~90,000であり、そしてビニル含有量が45重量パーセント以下である水素化されたブロックコポリマーのポリスチレン-ポリ(エチレン-ブチレン)-ポリスチレン(SEBS)である。

用語「ビニル含有量」は、1,4-付加の代わりに、1,2-付加(ブタジエンの場合-イソプレンの場合には3,4-付加である)によって重合する共役ジエンの含有量をいう。用語「ビニル」は、ペンダント型ビニル基がポリマー鎖に存在することを示す。

これらのポリマーは、カチオン性およびアニオン性のフリーラジカル開始剤または重合触媒を使用して調製することができる。そのようなポリマーは、塊状技術、溶液技術または乳化技術を使用して調製することができる。いずれの場合でも、エチレン性不飽和を少なくとも含有するポリマーが、一般には、クラム(crumbs)、粉末、ペレットまたはその他などの固体物として回収される。

これらのトリブロックコポリマーは、連続重合によって作製することができるが、ジブロックのコポリマー(これは同一であり得るが、同一である必要はない)をカップリングすることによってもまた作製することができる。

スチレン性ブロックコポリマーは水素化されなければならない。一般に、ポリマーの水素化または選択的水素化は、先行技術において既知のいくつかの水素化プロセスのいずれかを使用して達成することができる。例えば、水素化は、例えば、米国特許第3,494,942号;同第3,634,594号;同第3,670,054号;同第3,700,633号;および再発行特許第27,145号に教示される方法などの方法を使用して達成することができる。エチレン性不飽和を含有するポリマーの水素化、ならびに芳香族性不飽和およびエチレン性不飽和を含有するポリマーの水素化または選択的水素化に関して、先行技術において知られ、そして本発明において有用であるこれらの方法は、好適な触媒(特に、鉄族金属原子(特に、ニッケルまたはコバルト)を含む触媒または触媒前駆体)と、アルキルアルミニウムなどの好適な還元剤との使用を伴う。

一般に、水素化は、20~100の範囲内の温度において、100~5,000psig(6.9~344.7bar)の範囲内、好ましくは100~1,000psig(6.9~68.9bar)の範囲内の水素分圧で好適な溶媒中で行われる。溶液全体に基づいて、10~500ppm(wt)の範囲内にある鉄族金属の触媒濃度が一般に使用され、そして水素化条件での接触が、一般には、60分~240分の範囲内の期間にわたって続けられる。水素化が完了した後、水素化触媒および触媒残渣は、一般にはポリマーから分離される。

本発明のコンパウンドは52重量パーセント~60重量パーセントの上記ブロックコポリマーを含有する。コンパウンドにおけるポリマー総量がコンパウンドの52重量パーセント~60重量パーセントの間であることは重要である。この条件が満たされない場合、コンパウンドは、ポリマー含有量が52パーセント未満であるときには27パーセントよりも大きな応力緩和値を有し、そしてポリマー含有量が60パーセントを越えるときには、薄いフィルム(0.001インチ~0.020インチ、すなわち、0.025mm~0.508mmの厚さ)に加工することができない。

コンパウンドは、ポリマーのスチレンブロックとの相溶性のために13重量パーセント~22重量パーセントのポリスチレンを含有することが望ましい。スチレンは、保持される張力または付加を増大させるために役に立ち、そして最終的なコンパウンドの加工性をも助ける。本発明のコンパウンドにおいて使用されるポリスチレンは、数平均分子量が150,000~400,000(最も好ましくは200,000~300,000)であり、かつメルトフローインデックス(ASTM D1239の条件G)が1~18(好まし

10

20

30

40

50

くは 1 ~ 7) であるポリスチレンであり得る。

コンパウンドにおいて使用されるオイルの量は、最終的なコンパウンドの加工性を助け、そして応力緩和の量を低下させることを助けるので 19 重量パーセント ~ 28 重量パーセントの範囲である。オイル含有量がこの範囲内に含まれない場合、オイルの割合が 19 パーセント未満であるとき、応力緩和は 27 パーセントよりも大きくなり、そして 29 パーセントよりも大きいときには、保持される張力または負荷は 105 p s i (7 . 2 b a r) よりも小さくなる。使用され得るオイルは、エラストマーブロックコポリマーのエラストマー中央ブロックセグメントとの相溶性を有し、そして芳香族末端ブロック部分に著しい程度で進入する傾向を有しないオイルである。従って、オイルはパラフィン系と考えることができる。エラストマー組成物において使用され得るパラフィン系オイルは、分解することなく、エラストマー組成物の他の成分とともに熔融加工できなければならない。特に重要なことは、最終的な組成物が熔融押出し成形され得ることである。例示的な増量用オイルは、Pennzoil Company Pennreco Division から商品名 D R A K E O L 3 4 (D R A K E O L は商標である) で得ることができる白色鉱油である。D R A K E O L 3 4 は、比重が 60 ° F (15 . 6) で 0 . 864 ~ 0 . 878 であり、引火点が 460 ° F (238) であり、そして粘度が 100 ° F (37 . 8) で 370 ~ 420 S U S である。好適な植物油および動物油またはそれらの誘導体もまた増量用オイルとして使用することができる。

弾性シートを形成させるために使用される押出し成形可能なエラストマー組成物の主成分は前記に記載されているが、そのような押出し成形可能なエラストマー組成物はそれらに限定されず、述べられた目的を達成する押出し成形可能なエラストマー組成物に有害な影響を及ぼさない他の成分を含むことができる。さらなる成分として使用され得る例示的な物質には、顔料、抗酸化剤、安定化剤、界面活性剤、ワックス、流動促進剤、溶媒、粒状物、ならびに組成物の加工性およびペレット取扱い性を高めるために添加される材料が含まれるが、これらに限定されない。

用語「弾性」は、偏倚力を加えたとき、その緩和した非偏倚の長さの少なくとも 400 パーセントにまで伸長可能 (すなわち、延長可能) であり、そして伸長させる引き延ばし力が除かれたとき、その最初の非偏倚の緩和した長さの 140 パーセント以内に帰る任意の材料を表すために本明細書中で使用されている。

本明細書中で使用されている用語「応力緩和」は、弾性物を指定の伸長速度で所定の長さにまで伸長させた後に生じる最大の負荷または張力 (あるいはある初期長さで測定される負荷または張力) と、指定の時間 (例えば、0 分間 ~ 60 分間) にわたってその長さでサンプルが保たれた後で測定される残留する負荷または張力との間における張力または負荷の喪失割合を示す。本発明のために別途記されている場合を除き、応力緩和は、弾性物の指定された伸長において生じる初期負荷の喪失パーセントとして表される。応力緩和は、弾性物を直角方向に 1 分あたり 20 インチ (50 . 8 c m) の割合で 150 パーセント (すなわち、材料の初期幅の 150 パーセント) にまで伸長させた後に測定される初期最大負荷と、サンプルを 60 分間その幅で保たれた後で測定される残留負荷との差を、その幅における初期最大幅で除算して計算することによって求められる。試験は、A S T M D 882 に基づく I n s t r o n 5565 型ユニバーサル試験装置試料で行うことができる。

例えば、150 パーセントの伸長 (すなわち、材料の初期幅の 150 パーセント) で 60 分間経った後の応力緩和は、下記の式を用いてパーセントとして表すことができる：

$$\text{応力緩和} = (\text{ピーク負荷}_{150\%} - \text{負荷}_{150\% @ 60 \text{分}}) / (\text{ピーク負荷}_{150\%}) * 100 .$$

本明細書中で使用されている「数平均分子量」は、ゲル浸透クロマトグラフィー技術を用いて測定された。すべての分子量が、分子量を少し増大させる水素化に先立って測定される。

本明細書中で使用されている、ブロックコポリマーのポリスチレン含有量は、ブロックコポリマー内のポリスチレンの % 重量を示す。これは、全ポリスチレンブロックの分子量の和をブロックコポリマーの総分子量で除算することによって計算される。

実施例 1

ポリマー A (ブロックコポリマー) を、標準的な溶液アニオン技術、その後の水素化により作製した。この S E B S ポリマーの各ブロックの分子量は 9 , 2 0 0 - 7 2 , 3 0 0 - 9 , 4 0 0 であった。そのビニル含有量は 3 8 パーセントであり、その総スチレン含有量は 2 0 . 2 パーセントであった。

コンパウンド 1 を、5 7 . 7 9 パーセントのポリマー A を 1 7 . 2 6 パーセントの C h e v r o n E A 3 0 0 0 ポリスチレン (1 . 8 g / 1 0 分のメルトフローおよび約 3 0 0 , 0 0 0 の数平均分子量を有する) および 2 4 . 0 8 パーセントの D R A K E O L 3 4 と予備混合することによって作製した。その後、この予備混合物を B a k e r P e r k i n s 社の M P C / V - 5 0 M K I I I 配合ライン (これは、3 2 mm の共回転二軸側方フィ
10
ーダーおよび 7 5 mm のクロスヘッド押出し機からなる) で 4 2 5 ° F (2 1 8) において押出し成形した。完成したコンパウンド 1 を、その後、1 0 インチ (2 . 5 4 c m) フィルムダイを有する K i l l i o n 社の 3 0 : 1 K L 1 0 0 の 1 インチ (2 . 5 4 m m) 押出し機で、厚さが 0 . 0 0 2 5 インチ ~ 0 . 0 0 3 5 インチ (0 . 0 6 3 5 m m ~ 0 . 0 8 8 9 m m) のフィルムに注型した。ダイ温度は 4 2 0 ° F ~ 4 5 0 ° F (2 1 6 ~ 2 3 2) であった。コンパウンド 1 に基づく注型フィルムサンプルの応力緩和および保持された張力または負荷を上記の手順によって測定した。その結果を下記の表 3 に示す。

実施例 2 ならびに比較用実施例 3 および 4

実施例 2 ならびに比較用実施例 3 および 4 を実施例 1 に記載されているように調製したが、比較用実施例 3 では、スチレン性樹脂の H E R C U L E S P I C C O L A S T I C D 1 2 5 (H E R C U L E S P I C C O L A S T I C は商標である) をポリスチレン E A 3 0 0 の代わりに使用した。ポリマー A およびポリマー B は、本発明の範囲に含まれる S E B S ブロックコポリマーである。ポリマー C およびポリマー D は、フィルムを作製するために使用された市販されている S E B S ブロックコポリマーの比較例である。実施例 1 および 2 ならびに比較用実施例 3 および 4 のために使用されたポリマーおよび配合を表 1 および表 2 に示す。分子量は、ポリマーの種々のブロックの分子量に関して表されている。
20

【表 1】

表 1

ポリマー	MW(x1000)	ビニル含有量(%wt)	PSC(% wt)
A	9.2-72.3-9.4	38	20.2
B	10-76.4-10	38	21.6
C	10-47-10	38	31
D	7-34.5-7	38	30

【表 2】

10

20

30

表2

コンパウンド配合(%)	1	2	比較3	比較4
ポリマー A	57.79			
ポリマー B		57.90		
ポリマー C			24.02	
ポリマー D			36.04	58.3
DRAKEOL34 オイル	24.08	23.45	27.03	29.2
1.8MFI ポリスチレン	17.26	17.78		11.7
スチレン性樹脂			12.01	
抗酸化剤	0.87	0.87	0.9	0.9

100 ° F (37 . 8) における応力緩和試験の結果を下記の表3に示す。本発明の範囲に含まれるコンパウンド (コンパウンド1および2) の保持された張力または負荷は125 psi (8 . 6 bar) よりも大きく、本発明の範囲に含まれない配合物 (比較用コンパウンド3および4) よりも大きいことを認めることができる。コンパウンド2の応力緩和がそれ以外の配合物よりもかなり小さいこともまた認めることができる。

【表3】

表3

サンプル	150%伸長における初期負荷、psi(bar)	60分後の150%伸長における保持負荷、psi(bar)	60分後の150%伸長における応力緩和(直角方向)
1	179.67(12.4)	132.3(9.1)	26.38%
2	196.36(13.5)	152.7(10.5)	22.22%
C3	144.71(10.0)	104.9(7.2)	27.5%
C4	150.71(10.4)	116.0(8.0)	23.04%

実施例7ならびに比較用実施例5、6、8および9

この実験では、ポリマーBの割合が異なる他のコンパウンド配合物に対する別シリーズの試験を行った。表4に示されるコンパウンドを実施例1に記載される手順によって調製した。

【表4】

表4

コンパウンド配合(%)	C5	C6	C7	C8	C9
ポリマー B	48.65	51.85	54.55	60.44	63.29
鉱油	25.71	24.93	24.90	20.13	15.25
1.8MFI ポリスチレン	24.92	22.44	19.73	18.51	20.00
抗酸化剤	0.72	0.78	0.82	0.92	0.96

表4のコンパウンドをフィルムに注型して、応力緩和および保持された張力または負荷を上記の手順によって100 ° F (37 . 8) で測定した。ポリマーBの割合が60パーセントよりも大きい場合 (比較用コンパウンド8および9)、コンパウンドをフィルムに加工することができず、そしてポリマーBの割合が52パーセントよりも小さい場合 (比較用コンパウンド5および6)、応力緩和が27パーセントよりも大きいことを表5において認めることができる。(本発明の範囲に含まれる)コンパウンド7に対する保持された張力または負荷は125 psi (8 . 6 bar) よりも著しく大きく、応力緩和は27パーセントよりも著しく小さい。

【表 5】

表5

サンプル	150%伸長における初期負荷、psi(bar)	60分後の150%伸長における保持負荷、psi(bar)	60分後の150%伸長における応力緩和(直角方向)
C5	240.55(16.6)	162.9(11.2)	32.27%
C6	241.27(16.6)	167.7(11.6)	30.48%
7	176.31(12.2)	136.2(9.4)	22.73%
C8	フィルムへの注型不能		
C9	フィルムへの注型不能		

10

比較用実施例 10 ~ 13

この実験では、一連のコンパウンドを、ポリマー B を使用して作製した。ポリマー B の割合は一定であったが、ポリスチレンおよびオイルの割合を変化させた。表 6 のコンパウンドを上記の手順によって調製した。

【表 6】

表6

配合(%)	C10	C11	C12	C13
ポリマー B	57.90	57.90	57.90	57.90
鉱油	18.45	13.45	28.45	33.45
1.8MFI ポリスチレン	22.78	27.78	12.78	7.78
抗酸化剤	0.87	0.87	0.87	0.87

20

表 6 のコンパウンドをフィルムに注型して、応力緩和および保持された張力または負荷を上記の手順によって 100 ° F (37 . 8) で測定した。オイルの割合が 19 パーセントよりも小さく、ポリスチレンの割合が 22 パーセントよりも大きい場合 (C 10)、応力緩和は、保持された張力または負荷が 125 p s i (8 . 6 b a r) よりも著しく大きい場合でさえ、27 パーセントよりも大きいことを表 7 において認めることができる。オイルの割合が 28 パーセントよりも大きく、ポリスチレンの割合が 13 パーセントよりも小さい場合 (C 12 および C 13)、応力緩和は 27 パーセントよりも著しく小さく、そして保持された負荷は、比較用実施例 3 および 4 と同じであるか、またはそれよりも小さい。オイルの含有量が 14 パーセントよりも小さく、ポリスチレンの割合が 27 パーセントよりも大きい場合 (C 11)、コンパウンドをフィルムに加工することができない。

30

【表 7】

表7

サンプル	150%伸長における初期負荷、psi(bar)	60分後の150%伸長における保持負荷、psi(bar)	60分後の150%伸長における応力緩和(直角方向)
C10	265.07(18.4)	187.3(12.9)	29.34%
C11	フィルムへの注型不能		
C12	135.7(9.4)	107.3(7.4)	20.91%
C13	95.41(6.6)	79.6(5.5)	16.55%

40

フロントページの続き

(74)代理人 100117053

弁理士 相馬 貴昌

(72)発明者 アイデン, キース・エドワード

アメリカ合衆国、テキサス・77007、ヒューストン、ピツケンズ・ストリート・6506

審査官 和田 勇生

(56)参考文献 特開平10-053686(JP, A)

特開平08-269296(JP, A)

特開昭63-056551(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08L 53/02

C08L 25/06

C08L 91/00