

(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2015-504450

(P2015-504450A)

(43) 公表日 平成27年2月12日(2015.2.12)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C O 8 K 7/00 (2006.01)	C O 8 K 7/00	4 F O 7 1
C O 8 L 101/00 (2006.01)	C O 8 L 101/00	4 G O 7 6
C O 8 K 3/00 (2006.01)	C O 8 K 3/00	4 J O O 2
C O 8 K 9/04 (2006.01)	C O 8 K 9/04	4 L O 3 5
C O 8 K 3/26 (2006.01)	C O 8 K 3/26	4 L O 4 7
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 29 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2014-537721 (P2014-537721)	(71) 出願人	504240717
(86) (22) 出願日	平成24年10月25日 (2012.10.25)		イメリーズ ミネラルズ リミテッド
(85) 翻訳文提出日	平成26年6月25日 (2014.6.25)		イギリス コーンウォール ピーエル2 5
(86) 国際出願番号	PCT/GB2012/052658		2 エスキュー パー パー ムーア ロ
(87) 国際公開番号	W02013/061068		ード パー ムーア センター
(87) 国際公開日	平成25年5月2日 (2013.5.2)	(74) 代理人	100092093
(31) 優先権主張番号	1118442.1		弁理士 辻居 幸一
(32) 優先日	平成23年10月25日 (2011.10.25)	(74) 代理人	100082005
(33) 優先権主張国	英国 (GB)		弁理士 熊倉 禎男
(31) 優先権主張番号	1203536.6	(74) 代理人	100084663
(32) 優先日	平成24年2月29日 (2012.2.29)		弁理士 箱田 篤
(33) 優先権主張国	英国 (GB)	(74) 代理人	100093300
			弁理士 浅井 賢治
		(74) 代理人	100119013
			弁理士 山崎 一夫
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 粒状フィラー

(57) 【要約】

本発明は、粗粒物質を含まないまたは極めて少量にてこれを持つ粒状フィラー、該フィラーを含む組成物、およびその使用に係る。本発明は、また該粒状フィラーおよび組成物の製法にも係る。

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

約3ppm未満の、約40 μm以上の粒径を持つ粒子を含む、粒状フィラー。

【請求項 2】

前記約40 μm以上の粒径を持つ粒子の量が、約2ppm以下である、請求項1記載の粒状フィラー。

【請求項 3】

前記約40 μm以上の粒径を持つ粒子の量が、約1ppm以下である、請求項1記載の粒状フィラー。

【請求項 4】

前記約40 μm以上の粒径を持つ粒子の量が、約0.5ppm以下である、請求項1記載の粒状フィラー。

【請求項 5】

前記約40 μm以上の粒径を持つ粒子の量が、0 ppmまたは約0 ppmまたは約0.1ppmである、請求項1記載の粒状フィラー。

【請求項 6】

前記粒状フィラーが、約3ppm未満の、約38 μmを超えるまたは約30 μmを超える粒径を持つ粒子を含む、請求項1記載の粒状フィラー。

【請求項 7】

前記粒状フィラーが、約2ppm以下の、約38 μmを超えるまたは約30 μmを超える粒径を持つ粒子を含む、請求項2記載の粒状フィラー。

【請求項 8】

前記粒状フィラーが、約1ppm以下の、約38 μmを超えるまたは約30 μmを超える粒径を持つ粒子を含む、請求項3記載の粒状フィラー。

【請求項 9】

前記粒状フィラーが、約0.5ppm以下の、約38 μmを超えるまたは約30 μmを超える粒径を持つ粒子を含む、請求項4記載の粒状フィラー。

【請求項 10】

前記粒状フィラーが、0 ppmまたは約0 ppmまたは約0.1ppmの、約38 μmを超えるまたは約30 μmを超える粒径を持つ粒子を含む、請求項5記載の粒状フィラー。

【請求項 11】

前記フィラーがアルカリ土類金属炭酸塩(例えば、ドロマイトまたは炭酸カルシウム)、金属硫酸塩(例えば、バライトまたは石膏)、金属ケイ酸塩、金属酸化物(例えば、チタニア、酸化鉄、クロミア、三酸化アンチモンまたはシリカ)、金属水酸化物(例えば、アルミナ三水和物)、カオリン、焼成カオリン、ウォラストナイト、ボーキサイト、タルクもしくはマイカ、またはこれらの混合物を含むか、からなるか、または、から本質的になる、請求項1～10の何れか1項に記載の粒状フィラー。

【請求項 12】

前記フィラーが被覆されているか、あるいは処理されている、請求項11記載の粒状フィラー。

【請求項 13】

前記フィラーが、1種またはそれ以上の脂肪酸またはその塩もしくはそのエステルで被覆されており、該脂肪酸が、例えばステアリン酸、パルミチン酸、ベヘン酸、モンタン酸、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、イソステアリン酸、およびセロチン酸から選択されてもよい、請求項12記載の粒状フィラー。

【請求項 14】

前記粒状フィラーが、炭酸カルシウムまたは被覆炭酸カルシウムである、請求項1～13の何れか1項に記載の粒状フィラー。

【請求項 15】

前記炭酸カルシウムがステアリン酸で被覆されている、請求項14記載の粒状フィラー。

10

20

30

40

50

【請求項 16】

前記フィラーが粉碎炭酸カルシウム(GCC)または被覆GCCである、請求項1～15の何れか1項に記載の粒状フィラー。

【請求項 17】

前記フィラーの d_{50} が、約 $0.5\mu\text{m}$ ～約 $5\mu\text{m}$ なる範囲、例えば約 $1\mu\text{m}$ ～約 $3\mu\text{m}$ なる範囲にある、請求項1～16の何れか1項に記載の粒状フィラー。

【請求項 18】

前記フィラーの d_{50} が、約 $1\mu\text{m}$ または約 $1.5\mu\text{m}$ または約 $2\mu\text{m}$ である、請求項17記載の粒状フィラー。

【請求項 19】

請求項1～18の何れか1項に記載の粒状フィラーを含む組成物。

10

【請求項 20】

前記組成物がポリマー組成物であり、かつ該ポリマー組成物がポリマー樹脂を含む、請求項19記載の組成物。

【請求項 21】

前記ポリマー樹脂が熱可塑性樹脂である、請求項20記載のポリマー組成物。

【請求項 22】

前記熱可塑性樹脂が、ポリオレフィン樹脂、例えばエチレン、プロピレンまたはブテンのモノオレフィンポリマーである、請求項21記載のポリマー組成物。

【請求項 23】

前記樹脂が、ポリエチレン樹脂、例えば低密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン(エチレン- α -オレフィンコポリマー)、中密度ポリエチレンもしくは高密度ポリエチレン；またはポリプロピレン樹脂、例えばポリプロピレンまたはエチレン-ポリプロピレンコポリマー、またはポリブテン樹脂；またはポリペンテン樹脂、例えばポリ(4-メチルペンテン)である、請求項21記載のポリマー組成物。

20

【請求項 24】

前記樹脂がエチレン-酢酸ビニルコポリマーである、請求項21記載のポリマー組成物。

【請求項 25】

前記ポリマー樹脂がホモポリマーまたはコポリマーである、請求項20～24の何れか1項に記載のポリマー組成物。

30

【請求項 26】

前記ポリマー樹脂が、ポリマーの混合物またはブレンドを含む、請求項20～25の何れか1項に記載のポリマー組成物。

【請求項 27】

請求項20～26の何れか1項に記載のポリマー組成物から成形し得る、または該ポリマー組成物から成形された、ポリマーフィルム。

【請求項 28】

前記フィラーが、前記最終的なポリマーフィルムの質量の、約2～55質量%なる濃度、例えば約5～50質量%、例えば約10～25質量%なる範囲の濃度にて存在する、請求項27記載のポリマーフィルム。

40

【請求項 29】

前記フィルムの平均の厚みが、約 $250\mu\text{m}$ 未満、例えば約 $5\mu\text{m}$ ～約 $250\mu\text{m}$ 未満なる範囲、例えば約 $30\mu\text{m}$ である、請求項27または28に記載のポリマーフィルム。

【請求項 30】

前記ポリマーフィルムが通気性フィルムである、請求項27記載のポリマーフィルム。

【請求項 31】

前記フィラーが、前記最終的なポリマーフィルムの質量の、約30質量%～約55質量%なる範囲の濃度、例えば約45質量%～約55質量%なる範囲の濃度にて存在する、請求項30記載の通気性フィルム。

【請求項 32】

50

前記フィルムの平均の厚みが、約5 μm ～約25 μm なる範囲、例えば約8 μm ～約18 μm なる範囲、例えば約10 μm ～約15 μm なる範囲にある、請求項30または31に記載の通気性フィルム。

【請求項 3 3】

前記フィラーがステアリン酸で被覆された炭酸カルシウムである、請求項30～32の何れか1項に記載の通気性フィルム。

【請求項 3 4】

ポリマー樹脂と粒状フィラーとをブレンドすることを含む、請求項20～33の何れか1項に記載のポリマー組成物の製造方法。

【請求項 3 5】

更に、前記ポリマー組成物をポリマーフィルムに成形する工程を含む、請求項34記載の方法。

【請求項 3 6】

ポリマー樹脂と請求項1～18の何れか1項に記載の粒状フィラーとを含むことを特徴とする、спанレイド繊維。

【請求項 3 7】

前記ポリマー樹脂が、ポリオレフィン、例えばポリプロピレンおよびポリエチレンのホモポリマー並びにコポリマー、または1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、および1-ヘキサンとのコポリマー；ポリアミド、例えばナイロン；ポリエステル；上記ポリマーの何れかのコポリマー；およびこれらのブレンドから選択される、請求項36記載のспанレイド繊維。

【請求項 3 8】

前記粒状フィラーが、該フィラーの全質量に対して、約5質量%～約40質量%なる範囲の量、例えば該フィラーの全質量に対して、約10質量%～約25質量%なる範囲の量、例えば該フィラーの全質量に対して、約10質量%～約15質量%なる範囲の量で存在してもよい、請求項36または37記載のспанレイド繊維。

【請求項 3 9】

請求項36～38の何れか1項に記載のспанレイド繊維を含む不織布。

【請求項 4 0】

請求項36～38の何れか1項に記載のспанレイド繊維または請求項39記載の不織布を含む、オムツ、婦人用衛生用品、成人失禁用製品、包装材料、ワイプ、タオル、ダストモップ、工業用衣服、医療用ドレープ、医療用ガウン、フットカバー、滅菌ラップ、テーブルクロス、ペイントブラシ、ナプキン、ゴミ袋、パーソナルケア用品、グラウンドカバー、および濾過媒体のうちの何れか一つ。

【請求項 4 1】

請求項1～18の何れか1項に記載の粒状フィラーを含むステープルファイバー。

【請求項 4 2】

請求項41記載のステープルファイバーを含むカーペット。

【請求項 4 3】

請求項1～18の何れか1項に記載の粒状フィラーを含むカーペット。

【請求項 4 4】

粒状物質から粗粒を除去する方法であって、該粒状物質を乾式分級処理または篩別処理して請求項1～18の何れか1項に記載の粒状フィラーを製造することを含む、前記方法。

【請求項 4 5】

前記分級処理または篩別処理を、遠心回転シフターを使用して実施する、請求項44記載の方法。

【請求項 4 6】

前記篩またはシフターが、正方形の孔を持つメッシュスクリーンを含む、請求項44または45記載の方法。

【請求項 4 7】

10

20

30

40

50

前記篩またはシフターが、ナイロン製または金属製メッシュスクリーンを含む、請求項44～46の何れか1項に記載の方法。

【請求項48】

粒状物質から粗粒を除去する方法であって、該粒状物質をミル分粒処理して請求項1～18の何れか1項に記載の粒状フィラーを製造することを含む、前記方法。

【請求項49】

粒状物質から粗粒を除去する方法であって、該粒状物質を風力分級して請求項1～18の何れか1項に記載の粒状フィラーを製造することを含む、前記方法。

【請求項50】

粒状フィラーの回収率が、約90%を超え、例えば約96%を超え、例えば約99%を超え、および場合によっては100%までである、請求項44～47の何れか1項に記載の方法。

10

【請求項51】

粒状フィラーの回収率が約70%を超え、例えば約80%を超え、例えば約96%を超え、例えば約99%を超え、および場合によっては約100%までである、請求項48記載の方法。

【請求項52】

粒状フィラーの回収率が、約60%を超え、例えば約70%を超え、例えば約80%を超え、例えば約90%を超え、例えば約96%を超え、例えば約99%を超え、および場合によっては約100%までである、請求項49記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

20

【0001】

本発明は、粗粒物質を全く含まず、またはこれを極めて少量にて含む粒状フィラー、該フィラーを含有する組成物およびその使用に関するものである。本発明は、また該粒状フィラーおよび組成物の製造方法にも係る。

【背景技術】

【0002】

加工された無機物質の様々な用途における利用は公知である。例えば、加工された無機物質を、紙製品、コーティング、例えば塗料、およびポリマー組成物等の用途において使用することは公知である。

莫大な量の研究が、特定の粒径分布(psd)を持つ、加工された無機物質の開発に乗り出している。というのは、該粒径分布は、典型的に特定の用途のために該無機物質を配合し得る組成物の特性に、ある種の効果を及ぼす可能性があるからである。粒状物質のpsdを表す場合、これは、しばしば所謂「トップカット(top cut)」に対する言及を含む。このトップカットとは、フィラーサンプル中の粒子の98%(または99%)が、述べられている値よりも小さな径を持つような粒径を意味し得る。例えば、10 μ mまたはそれ未満のトップカットを持つフィラーは、該フィラーサンプル中の粒子の98%が、10 μ mよりも小さな径を持つことを意味するものと理解し得る。このことは、該粒子の約2%が該トップカットよりも大きな粒径を持つであろうことを意味する。該トップカットを測定するために典型的に使用される方法は、通常約100ppmまたはそれ以上に対して高感度である。

30

【発明の概要】

40

【0003】

本発明者等は、驚いたことに、ここにおいて「粗粒物質」(あるいは「硬質物質」と呼ぶことができ、加工された無機物質等のフィラー中に存在する、特定のサイズを超える極めて低いレベルの粒子が、該フィラーを用いることのできるある範囲に及ぶ用途、特にフィラーがポリマー組成物中に配合される用途にとって有害である可能性があることを見出した。例えば、本発明者等は、ポリマー繊維を基本とする用途での使用をもくろむ材料中の、僅かに数ppmの粗粒の存在が、該ポリマー繊維を押出す際の圧力における望ましからぬ上昇を招くことを見出した。本発明は、少なくとも部分的にこの発見に基づくものであり、またそれ故に、本発明者等は、粗粒物質(または硬質物質)を全く含まない、あるいは極めて少量で含む粒状フィラーを提供することが望ましいであろうことを見出した。

50

【 0 0 0 4 】

第一の局面において、本発明は、約3ppm未満の、約40 μ m以上の粒径を持つ粒子を含む粒状フィラーを提供する。

この粒状フィラーは、ある範囲の用途に対して使用するのに適したものであり得る。例えば、本発明のこの第一の局面によるフィラーは、紙製品、コーティング、例えば塗料またはバリアー塗料において、またより特定のにはポリマー組成物、ポリマーフィルム(特に、通気性フィルム)、ポリマー繊維、例えばスパンレイド(spunlaid)繊維および不織製品において使用するのに適したものであり得る。本発明のこの第一の局面によるフィラーは、またステープルファイバーおよびカーペットにおいて使用することも可能である。

従って、更なる一局面において、本発明は、本発明の上記第一の局面に従う粒状粒子を含む組成物、即ち約3ppm未満の、約40 μ m以上の粒径を持つ粒子を含む粒状フィラーを含む組成物を提供する。

この組成物は、ポリマー樹脂を含むことのできるポリマー組成物であり得、また該ポリマー組成物は、ポリマーフィルム(例えば、通気性フィルム)に成形し得るものであり得、あるいは該ポリマーフィルムに成形することができる。あるいはまた、該ポリマー組成物は、ポリマー繊維(例えば、スパンレイド繊維)もしくは不織製品に成形し得るものであり得、あるいは該繊維または製品に成形することができる。

【 0 0 0 5 】

従って、更なる局面において、本発明は、ポリマー樹脂と、約3ppm未満の、約40 μ m以上の粒径を持つ粒子を含む粒状フィラーとを含むポリマー組成物を提供する。

本発明の幾つかの態様は、また約3ppm未満の、約40 μ m以上の粒径を持つ粒子を含むステープルファイバーをも提供する。本発明の幾つかの態様は、また該ステープルファイバーを含むカーペット、即ち約3ppm未満の、約40 μ m以上の粒径を持つ粒子を含むカーペットをも提供する。ここにおいて使用する「ステープルファイバー」とは、特定の長さを持つばらばらの繊維を意味する。例えば、該ステープルファイバーは、約25mm～約150mmなる範囲の長さを持つことができる。その他の例において、該ステープルファイバーは、約35mm～約100mmなる範囲の長さを持つことができる。更に別の例において、該ステープルファイバーは、約50mm～約75mmなる範囲の長さを持つことができる。

【 0 0 0 6 】

本発明の更なる局面においては、本発明による上記組成物、ポリマー組成物、フィルムおよびその他のポリマーを主成分とする製品の製造方法が提供される。また、本発明の幾つかの態様に従うステープルファイバーおよびカーペットの製造方法も提供される。従って、本発明の更なる局面によれば、該ポリマー組成物の製法が提供され、該方法は、ポリマーまたはポリマーのプリカーサと、約3ppm未満の、約40 μ m以上の粒径を持つ粒子を含む粒状フィラーとをブレンドすることを含む。次に、該組成物を成形して、上記ポリマーフィルムまたは不織製品またはポリマー繊維(例えば、スパンレイド繊維)にすることができる。該ポリマーフィルムは通気性フィルムであり得る。また、ステープルファイバーと約3ppm未満の、約40 μ m以上の粒径を持つ粒子を含む粒状フィラーとを混ぜ合わせる工程を含む、ステープルファイバーの製法またはその製造工程をも提供する。次いで、該ステープルファイバーを成形して、カーペットとし、あるいはその一部として使用することができる。

ポリマー成分に対して適用される「プリカーサ」なる用語は、当業者には容易に理解されるであろう。例えば、適当なプリカーサは、1種またはそれ以上の以下に列挙するものを含むことができる：モノマー、架橋剤、架橋剤および促進剤を含む硬化剤系、またはこれらの任意の組合せ。本発明により、該フィラーが該ポリマーのプリカーサと混合される場合、該ポリマー組成物は、引続き該プリカーサ成分を硬化しおよび/または重合することによって成形して、所望のポリマーを製造することができる。

【 0 0 0 7 】

上記ポリマーフィルムは、食品包装製品及び消費者包装製品を包含する包装用製品において使用するのに適したものであり得る。

10

20

30

40

50

上記フィラーは、アルカリ土類金属炭酸塩(例えば、ドロマイト、即ち $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ 、または炭酸カルシウム)、金属硫酸塩(例えば、パライトまたは石膏)、金属ケイ酸塩、金属酸化物(例えば、チタニア、酸化鉄、クロミア、三酸化アンチモンまたはシリカ)、金属水酸化物(例えば、アルミナ三水和物)、カオリン、焼成カオリン、ウォラストナイト、ボーキサイト、タルクまたはマイカ(およびこれらの組合せを含み)を含み、これらからなり、またはこれらから本質的になるものであり得る。任意の上記材料は、被覆(または未被覆)または処理(または未処理)であり得る。特に、該フィラーは被覆炭酸カルシウム、処理された焼成カオリンまたは処理されたタルクを含み、これらからなり、またはこれらから本質的になるものであり得る。以下、本発明は、傾向として、炭酸カルシウムまたは被覆炭酸カルシウムに関連して、また該炭酸カルシウムまたは被覆炭酸カルシウムが加工されおよび/または処理される局面との関連で論じられるかもしれない。本発明が、決してこのような態様に限定されるものと解釈すべきではない。

【0008】

上記フィラーは被覆することができる。例えば、該フィラーは疎水性化表面処理剤で被覆することができる。特に、上記炭酸カルシウムは被覆することができる。例えば、該炭酸カルシウムは、1種またはそれ以上の、少なくとも10個の連鎖炭素原子を持つ脂肪族カルボン酸で被覆することができる。例えば、該炭酸カルシウムは、1種またはそれ以上の脂肪酸(その塩またはエステルを含む)で被覆することができる。該脂肪酸は、ステアリン酸、パルミチン酸、ベヘン酸、モンタン酸、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、イソステアリン酸およびセロチン酸から選択することができる。該被覆炭酸カルシウムは、ステアレート被覆炭酸カルシウムであり得る。該被覆炭酸カルシウムは、ステアレート被覆され、粉砕された天然炭酸カルシウム(GCC)またはステアレートで被覆された、沈降炭酸カルシウム(PCC)であり得る。

上記焼成カオリンは、オルガノシランまたはプロピレングリコールで処理することができる。上記タルクは、オルガノシラン等のシランで処理することができる。

上記粒状フィラーは、約 $0.5\mu\text{m}$ ~約 $5\mu\text{m}$ なる範囲、例えば約 $1\mu\text{m}$ ~約 $3\mu\text{m}$ なる範囲、例えば約 $2\mu\text{m}$ または約 $1.5\mu\text{m}$ または $1\mu\text{m}$ なる平均等価粒子径(d_{50})を持つことができる。

【0009】

本発明者等は、本発明に従う低い粗粒含有率を持つ上記粒状フィラーが、乾式分級(分粒)法、例えば篩別法を利用して製造し得ることを見出した。

従って、更なる一局面によれば、本発明は、粒状物質から粒子を除去する方法であって、該粒状物質を乾式分級処理(例えば、篩別処理)に掛けて、約3ppm未満の、約 $40\mu\text{m}$ 以上の粒径を持つ粒子を含む粒状フィラーを製造することを含む方法を提供する。使用するシフターは、遠心または回転シフターであり得る。該篩またはシフターは、適当なサイズの孔を持つ、メッシュスクリーンを含むことができる。例えば、該メッシュスクリーンサイズは、正方形の孔を持つことができる。該メッシュスクリーンは、 $53\mu\text{m}$ 、 $48\mu\text{m}$ 、 $41\mu\text{m}$ 、 $30\mu\text{m}$ 、 $25\mu\text{m}$ 、 $20\mu\text{m}$ または $15\mu\text{m}$ なる孔径を持つことができる。該メッシュスクリーンは、ナイロンまたはその他の適当な材料、例えばステンレススチールで製造することができる。

本発明者等は、また本発明に従う低い粗粒含有率を持つ粒状フィラーが、ミル分粒(分級)器を用いて製造し得ることをも見出した。

従って、更なる一局面において、本発明は、粒状物質から粒子を除去する方法であって、該粒状物質をミル分級処理して、約3ppm未満の、約 $40\mu\text{m}$ 以上の粒径を持つ粒子を含む粒状フィラーを製造することを含む方法を提供する。

【0010】

本発明者等は、また本発明に従う低い粗粒含有率を持つ粒状フィラーが、風力分粒(分級)器を用いて製造し得ることをも見出した。

従って、更なる一局面において、本発明は、粒状物質から粒子を除去する方法であって、該粒状物質を風力分粒処理して、約3ppm未満の、約 $40\mu\text{m}$ 以上の粒径を持つ粒子を含む粒状フィラーを製造することを含む方法を提供する。

本発明の上記様々な局面および態様に関連して、上記フィラーは、約3ppm未満の、約38 μm を超える、または約30 μm を超える、約25 μm を超えるまたは約20 μm を超える粒径を持つ粒子を含むことができる。これらの粒子、即ち約40 μm 以上の粒径を持つフィラー粒子は、ここでは「粗粒」または「粗粒物質」として、あるいは「硬質粒子」または「硬質物質」として記載することができる。

また、本発明の上記様々な局面および態様に関連して、上記粗粒含有率は、約2ppm以下、約1ppm以下、約0.5ppm以下、約0.2ppm以下の範囲であり得る。該粗粒含有率は、0 ppmまたは約0 ppm～約2ppmなる範囲であり得、あるいは0 ppmまたは約0 ppm～約1ppmなる範囲であり得、あるいは0 ppmまたは約0 ppm～約0.5ppmなる範囲であり得、あるいは0 ppmまたは約0 ppm～約0.2ppmなる範囲であり得る。前記範囲の全てにおいて、該粗粒含有率

10

【0011】

本発明の上記様々な局面および態様に関連して、上記粒状フィラーは、粒状無機物質であり得る。該粒状無機物質は、加工された粒状無機物質であり得る。

存在する粗粒の量を測定するために、上記粒状フィラーを、該フィラーが凝集することのない液体中に懸濁させる。本発明者等は、適当な液体がイソプロピルアルコールであることを見出した。これは、ここではプロパン-2-オールまたは簡単にIPAと呼ぶことができる。次に、この懸濁液は、正方形の孔を備えた適切なサイズを持つメッシュスクリーンを通して供給される。得られるスクリーン残留物を室温にて乾燥させ、また該保持された残留物を取り出し、秤量する。最初のサンプル重量と比較した該残留物の量は、ppm単位での粗粒の量に関する特性決定を可能とする。該分粒された(または篩別された)材料および該スクリーン残留物は、光学顕微鏡を用いて分析することができる。

20

本発明に関連する数多くの利点が存在する。例えば、本発明による上記フィラーの使用は、様々な用途における改善された加工性を与える。例えば、上記粒状フィラーを、押出機または紡糸口金内で加工するポリマー組成物に配合する場合、このような装置のスクリーン部品が、該粒状フィラーにより目詰まりを起こすことは全くまたは殆どない。ポリマーフィルムへの該粒状フィラーの混入は、特に該フィルムの厚みが減じられた(ダウングージ[厚み減少(down gauge)])場合に、加工されたフィルムの単位面積当たりのフィルム欠陥の数における減少を引き起こす。本発明によるフィラーの使用は、改善された機械的性能、例えば衝撃強さおよび/または引裂強さをもたらす。

30

【0012】

(発明の詳細な説明)

粒状フィラー

適当なフィラーは、粒状無機フィラーを含む。例えば、アルカリ土類金属炭酸塩(例えば、ドロマイト、即ち $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ または炭酸カルシウム)、金属硫酸塩(例えば、バライトまたは石膏)、金属ケイ酸塩、金属酸化物(例えば、チタニア、酸化鉄、クロミア、三酸化アンチモンまたはシリカ)、金属水酸化物(例えば、アルミナ三水合物)、カオリン、焼成カオリン、ウォラストナイト、ボーキサイト、タルクまたはマイカ(これらの組合せを含む)等の無機フィラーが挙げられる。上記物質の何れも、被覆(または未被覆)または処理(または未処理)であり得る。特に、該フィラーは、被覆炭酸カルシウム、処理された焼成カオリンまたは処理されたタルクを含み、これからなりまたはこれから本質的になるものであり得る。他の適当なフィラーは、低い水分取込み性を持つものを含むことができる。該フィラーは単一のフィラーであり得、あるいはフィラーのブレンドであってもよい。例えば、該フィラーはここに挙げたフィラーの2種またはそれ以上のブレンドであり得る。

40

前記粒状フィラーは、約0.5 μm ～約5 μm なる範囲、例えば約1 μm ～約3 μm なる範囲、例えば約1 μm または約1.5 μm または約2 μm なる平均粒径(d_{50})を持つことができる。該粒状フィラーは、約8 μm または約8 μm 未満、例えば約4 μm ～約8 μm 、あるいは約4 μm ～約5 μm 、または約5 μm ～約6 μm 、あるいは約6 μm ～約8 μm の d_{50} を持つことができる。該粒状フィラーは、約5 μm またはそれ未満、または約4 μm またはそれ未満なる d_{50} を持つことができる。例えば、該粒状フィラーは、約3 μm ～約5 μm 、または約3 μm ～約4 μm の d_{50} を持つ

50

ことができる。粒径分布の特別な例は、以下の通りである：約4 μm に等しい d_{90} および約8 μm に等しい d_{98} ；約3 μm ～約4 μm に等しい d_{90} および約6 μm ～約8 μm に等しい d_{98} ；約3 μm ～約4 μm に等しい d_{90} および約4 μm ～約5 μm に等しい d_{98} ；約3 μm ～約5 μm に等しい d_{90} および約5 μm ～約8 μm または約5 μm ～約6 μm に等しい d_{98} 。

【 0 0 1 3 】

特に述べない限り、上記粒状フィラーまたは物質に対してここで言及する粒径特性は、米国ジョージア州ノルクロス(Norcross, Georgia, USA)のマイクロメリティックスインスツルメンツ社(Micromeritics Instruments Corporation)によって供給されるような、セディグラフ(Sedigraph) 5100装置(Tel: +17706623620；ウェブサイト(web-site): www.micromeritics.com)(ここでは「マイクロメリティックスセディグラフ(Micromeritics Sedigraph) 5100装置」と呼ぶ)を用いて、水性媒体中で完全に分散された状態にある該粒状フィラーまたは物質の沈降により周知の方法で測定される。このような装置は、当分野において等価球粒子径(e.s.d.)と呼ばれている粒径で表して、与えられたe.s.d.値よりも小さなサイズ(e.s.d.)を持つ粒子の測定値およびその積算質量%のプロットを与える。該平均粒径 d_{50} は、このようにして測定された、該粒子e.s.d.の値であり、該粒子e.s.d.において、 d_{50} 値よりも小さな等価球粒径を持つ粒子が50質量%存在する。上記 d_{90} および d_{98} は、このようにして測定された、該粒子e.s.d.の値であり、該各粒子e.s.d.において、該当する d_{90} および d_{98} 値よりも小さな等価球粒径を持つ粒子が、それぞれ98%および90%存在する。

本発明において使用する粒状炭酸カルシウムは、粉砕により天然起源から得ることができ、あるいは沈降により合成的に製造することができ(PCC)、あるいはこれら二種の組合せ、即ち該天然由来の粉砕材料と合成による沈降材料との混合物であってもよい。該PCCも粉砕することができる。

【 0 0 1 4 】

粉砕炭酸カルシウム(GCC)、即ち粉砕天然炭酸カルシウムは、典型的に白亜、大理石または石灰石を粉砕することにより得られ、これを次に粒径分級段階に掛け、これにより所定の粉末度を持つ製品を得ることができる。この粒状固体材料は、自己粉砕され、即ち該固体材料自体の粒子間磨砕によって粉砕することができ、あるいはまた粉砕すべき該炭酸カルシウム以外の物質の粒子を含む粒状粉砕媒体の存在下で粉砕することができる。

炭酸カルシウムの湿式粉砕は、該炭酸カルシウムの水性懸濁液の生成を含み、次いで該懸濁液は、場合により適当な分散剤の存在下で粉砕することができる。炭酸カルシウムの湿式粉砕に関する更なる情報に関しては、例えばEP-A-614948(その内容全体を、参考としてここに組入れる)を参照することができる。

上記フィラーが天然産の源から得られる場合、幾分かの無機不純物が、その粉砕材料に不可避免的に混入している可能性がある。例えば、天然産の炭酸カルシウムは、他の無機物質と結合した状態で存在する。同様に、幾つかの状況において、他の無機物質の少量の付加物が、含まれている可能性があり、例えば1種またはそれ以上のカオリン、焼成カオリン、ウォラストナイト、ボーキサイト、タルクまたはマイカも存在し得る。しかし、一般的には、本発明において使用されるフィラーは、5質量%未満、好ましくは1質量%未満の他の無機不純物を含むであろう。

【 0 0 1 5 】

PCCは、本発明における粒状炭酸カルシウムの源として使用することができ、また当分野において利用可能な公知法の何れかによって製造することができる。タッピモノグラフシリーズ(TAPPI Monograph Series), No.30, 「紙被覆顔料(Paper Coating Pigments)」, p.p.34-35は、製紙工業において使用するための製品を製造する際に使用するのに適した、沈降炭酸カルシウムを製造するための主な3種の工業的方法を記載しているが、これらの方法は本発明の実施において使用することも可能である。これら3種の方法全てにおいて、石灰石が、先ず焼成されて、生石灰となり、該生石灰は、次に水中で消和されて、水酸化カルシウムまたは石灰乳となる。第一の方法では、該石灰乳は、二酸化炭素ガスにより直接炭酸塩化される。この方法は、副生物が全く生成されず、また炭酸カルシウム生成物の諸特性および純度を調節することが比較的容易であるという利点を有する。上記第二の

方法においては、該石灰乳をソーダ灰と接触させて、二重の分解により炭酸カルシウムの沈殿と水酸化ナトリウムの溶液とを生成する。該水酸化ナトリウムは、この方法が工業的に魅力あるものであるとすれば、該炭酸カルシウムから実質上完全に分離されなければならない。第三の主な工業的方法においては、該石灰乳を先ず塩化アンモニウムと接触させ、塩化カルシウム溶液とアンモニアガスとを生成する。次いで、該塩化カルシウム溶液を、ソーダ灰と接触させて、二重の分解により沈降炭酸カルシウムと塩化ナトリウムの溶液とを生成する。

PCCを製造するための上記方法は、極めて純粋な炭酸カルシウム結晶と水とを与える。該結晶は、使用される特定の反応工程に応じて、多様な異なる形状およびサイズにて製造し得る。PCC結晶の3種の主な形状は、霰石型、菱面体晶系および偏三角面体型であり、その全ては、その混合物を含めて、本発明において使用するのに適したものである。

10

【0016】

前記粉砕工程に引続き、上記粒状フィラーは、約 $0.5\mu\text{m}$ ～約 $5\mu\text{m}$ なる範囲の d_{50} を持つことができる。該フィラーは、その粉砕後に、約 $2\mu\text{m}$ 以下、例えば約 $1.5\mu\text{m}$ 以下、例えば約 $1\mu\text{m}$ 以下の d_{50} を持つことができる。ポリマーフィルムにおいて使用する場合、該粒子の最大の粒径は、典型的に該フィルムの厚みよりも小さい。

場合により、前記粒状フィラーは、被覆することができる。例えば、炭酸カルシウム(GCCまたはPCC)は、疎水性化表面処理剤で被覆することができる。例えば、該炭酸カルシウムは、1種またはそれ以上の少なくとも10個の連鎖炭素原子を持つ脂肪族カルボン酸で被覆することができる。例えば、該炭酸カルシウムは、1種またはそれ以上の脂肪酸またはその塩またはエステルで被覆することができる。該脂肪酸は、ステアリン酸、パルミチン酸、ベヘン酸、モンタン酸、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、イソステアリン酸およびセロチン酸から選択し得る。該被覆炭酸カルシウムは、ステアレート-被覆炭酸カルシウムであり得る。本発明者等は、ステアレート-被覆炭酸カルシウムが、特に有効であり、より一層特定的には、ステアレート-被覆GCCであることを見出した。この被覆のレベルは、該粒状フィラーの乾燥重量を基準として、約0.5質量%～約1.5質量%の範囲、例えば約0.8質量%～約1.3質量%の範囲であり得る。

20

【0017】

他の適当な被覆または処理フィラーは、処理された焼成カオリンおよび処理されたタルクを含む。該焼成カオリンは、例えばシラン(例えば、オルガノシラン)またはプロピレングリコールで処理することができ、一方タルクはシラン(例えば、オルガノシラン)で処理することができる。

30

上記フィラーは組成物に含める前に乾燥することができる。例えば、該フィラーは、ポリマー樹脂と混ぜ合わせる前に、乾燥することができる。典型的に、該フィラーは、約80℃にて公知のオープン内で乾燥することができる。該ポリマーは、約80℃にて真空オープン内で乾燥することができる。該粒状フィラーが、該フィラーの乾燥重量を基準として、約0.5質量%以下、例えばおよび特に有利には約0.1質量%以下の吸着水(水分)含有率を有し、また該含水率を維持する程度にまで、該粒状フィラーを乾燥することができる。これは、未被覆および被覆粒状フィラー両者を含む。低レベルの吸着水が、該フィラーが通気性フィルムを製造するのに使用される場合には、特に有益である。

40

望ましくは、被覆または未被覆何れの場合をも含めて、上記粒状フィラーは、更なる実質的な水分の取込みを起し難いものである。該粒状フィラーは、例えば20℃にて40時間に渡って、80%またはそれ以上の相対湿度を持つ雰囲気暴露された後に、約0.5質量%以下、例えば約0.1質量%以下の水分を含むことができる。

【0018】

上記粒状フィラーは、吸湿性または親水性の化合物を含まない、または実質的に該化合物を含まないものであり得る。例えば、該粒状フィラーを粉砕する際に、該粉砕は、添加された吸湿性または親水性の化合物の存在しない条件下で行うことができ、あるいは湿式粉砕する場合、使用するあらゆる分散剤の量を最小化することができ、および/または該分散剤を、公知の方法で該フィラーから実質的に除去することはできる。例えば、該粒状

50

フィラーの乾燥重量を基準として、約0.05質量%以下の親水性成分が、該粒状フィラー上に存在し得る。例えば、該粒状フィラーの乾燥重量を基準として、約0.05質量%以下の親水性分散剤等の分散剤が、該粒状フィラー上に存在し得る。このような分散剤の一例は、ナトリウムポリアクリレートである。該水分レベルは、公知の方法、例えばカールフィッシャー(Karl Fischer; KF)の滴定装置を用いて方法により測定することができる。この方法では、サンプル中に存在する水は、加熱により該サンプルから追出され、次いで水とヨウ素との定量的な反応を利用してその量を測定し得る。電量KF滴定法において、該サンプルは、ピリジン-メタノール溶液(主な成分としてヨウ素及び二酸化硫黄を含む)中に添加される。アノードにおいて電解的に生成されるヨウ素が水と反応する。水の量は、該電気分解に対して必要とされる電荷量から直接決定することができる。

10

【0019】

上記粒状フィラー中に存在する粗粒材料の量は、極めて低い値またはゼロまで減じることができる。これは、篩またはシフター、例えば回転シフターと呼ぶこともできる遠心シフターを用いて実現し得る。該篩またはシフターは、微細なメッシュスクリーンを含むことができる。該微細なメッシュスクリーンは、正方形であり得る、等しいサイズおよび等しい間隔で配置された孔を持つことができる。該孔は矩形またはスロット形状であり得る。該メッシュスクリーンは、ナイロンまたは金属ワイヤで作製し得る。該メッシュスクリーンは、微細な織スクリーンまたはレーザーアブレーション処理されたスクリーンであり得る。適当なメッシュスクリーンの使用は、良好な作業速度および処理量を維持しつつ、極めて低レベルにまで低減された粗粒レベルをもたらす。分粒または篩別後に存在する粗粒の量は、0 ppmまたは約0 ppm~約2ppmなる範囲の値であり得、あるいは0 ppmまたは約0 ppm~約1ppmなる範囲の値であり得、あるいは0 ppmまたは約0 ppm~約0.5ppmなる範囲の値であり得、あるいは0 ppmまたは約0 ppm~約0.2ppmなる範囲の値であり得る。前記範囲の全てにおいて、粗粒含有率の下限は、約0.1ppmであり得る。該粗粒は、約40 μm に等しいかまたはそれを超え、または約38 μm を超え、または約30 μm を超え、または約25 μm を超え、または約20 μm を超える粒径を持つことができる。

20

【0020】

本発明は、部分的に、粒状フィラー中の僅かに数ppmの粗粒の存在が、様々な用途において該フィラーを使用する場合に有害である可能性があるという発見に基づいている。ここで、該用途は、後にポリマーフィルム(例えば、通気性フィルム)を製造するために使用し得るポリマー組成物およびスパンレイド繊維などを配合し得る不織製品等を包含する。これらの有害な効果は、該加工自体に関連し、あるいは該最終製品の性能に係るものであり得る。これまで、分粒および篩別技術は、典型的に本発明との関連で考察されるものよりも著しく大きな粒径を持つ、穀粉または小麦等の食材を包含する粗粒物質についてのみ使用されていた。

30

乾式分粒技術、特に遠心シフターを使用することにより、約0.5 μm ~5 μm (例えば、1.5 μm)なる d_{50} を持つ粒状フィラーは、極めて高い回収レベルにて、約1 t/hr(トン/時)で選別することができる。適当な回収レベル[(生成物/供給原料) \times 100]は、例えば約90%を超えまた約96%を超え、または約99%を超える回収レベルまで、また該回収レベルは約100%までであり得る。適当な処理量は、例えば少なくとも約1 t/hrまたは少なくとも2 t/hrである。

40

【0021】

シフターの適当な例は、回転式シフター、例えばケク-ガードナー[Kek-Gardner (ケク-ガードナー社(Kek-Gardner Ltd), スプリングウッドウェイ、マクルスフィールド、チェシルSK10セカンド(Springwood Way, Macclesfield, Cheshire SK10 2ND); www.kekgardner.com)]から入手し得る遠心(回転)シフターを含む。ケク-ガードナーから入手できるシフターの適当な篩別範囲の例は、遠心回転シフターのK範囲である。例えば、K650Cは、ドラム長さ650mmを持つ小型のパイロット装置であり、またK1350は、1350mmなるドラム長さを持つ。該シフターは、適当なメッシュサイズを持つスクリーンを備えていてもよい。該スクリーンは、微細な織スクリーンまたはレーザーアブレーション処理されたスクリーン

50

であり得る。該スクリーンは、ナイロンまたはステンレススチール製であり得る。他の適当な回転(または遠心)シフターは、ケーソン[KASON, 米国NJ州ミルバーン67-71イーストウィロウストリート(67-71 East Willow Street, Millburn, New Jersey, USA)のケーソン社(KASON Corporation); www.kason.com]およびスウェコ(SWECO)(米国KY 41022, フローレンスPOボックス1509(PO Box 1509, Florence, KY 41022, USA)のスウェコ(SWECO); www.sweco.com)]から得ることができる。

【0022】

典型的な遠心シフターにおいて、材料は供給用入口に供給され、供給スクリーによって該円筒状シフターチャンパーに再度向けられる。回転させると、該チャンパー内の螺旋状パドルが、連続的に該材料をメッシュスクリーンに対して前進させ、一方で該粒子上に作用する遠心力は、該スクリーンの開口を通して該粒子を加速する。該スクリーンと接触することのないこれら回転しているパドルも、穏やかな凝集体を分解するのに役立つ。多くの大き過ぎる粒子および塵は、大粒子放出口を介して排出される。典型的には、遠心シフターは、重力供給用途に対して、および空気コンベア系とインラインで篩分けするように設計されている。適当なシフターは、シングルおよびツインモデルを含み、またベルト駆動または直接駆動により利用し得るものを含む。該ユニットは自立式であり得、あるいは新規なまたは既存の加工装置に容易く取付けるのに適したものであり得る。着脱可能な端部ハウジングは、迅速な清浄化およびスクリーンの交換を可能とする。

【0023】

他の態様において、上記粒状フィラー中に存在する粗粒の量は、ミル分粒器、例えば動的ミル分粒器または分粒器を備えたセルミル(cell mill)の使用により極めて低い値またはゼロまで減じることができる。該ミル分粒器は、ブロックローター、ブレードローター、および/またはブレード分粒器を含むことができる。該ミル分粒器を通して処理した後に存在する粗粒の量は、0 ppmまたは約0 ppm~約4ppmなる範囲の値であり得、あるいは0 ppmまたは約0 ppm~約3ppmまたはそれ未満なる値であり得、あるいは0 ppmまたは約0 ppm~約2ppmなる範囲の値であり得、あるいは0 ppmまたは約0 ppm~約1ppmなる範囲の値であり得、あるいは0 ppmまたは約0 ppm~約0.5ppmなる範囲の値であり得る。上記範囲の全てにおいて、粗粒含有率の下限は、約0.1ppmであり得る。該粗粒は、約40 μ mに等しいか、あるいはそれ以上、または約38 μ mよりも大きく、あるいは約30 μ mよりも大きく、あるいは約25 μ mよりも大きく、あるいは約20 μ mよりも大きな粒径を持つことができる。

ミル分粒器を使用することにより、粒状フィラーは、極めて高い回収率レベルで、約30 kg/hr以上またはそれを超え、130kg/hr以上またはそれを超え、180kg/hr以上またはそれを超え、300kg/hr以上またはそれを超え、350kg/hr以上またはそれを超え、または450kg/hr以上またはそれを超え(例えば、少なくとも1,000kg/hr、または少なくとも5,000kg/hrまたは少なくとも6,000kg/hr)にて処理し得る。適当な回収率レベル([生成物/供給原料] $\times 100$)は、例えば約40%またはそれより高く、約70%より高く、約80%より高く、かつ約96%を超える回収率レベルまで、または約99%を超え、また約100%までであり得る。

【0024】

ミル分粒器の適当な例は、動的ミル分粒器および分粒器を備えたセルミルを含む。これらはアトライター(Atritor)[英国ウエストミッドランド州コベントリー(Coventry, West Midlands, England)のアトライターリミテッド(Atritor Limited; www.atritor.com)]から入手でき、その適当な例の一つは、マルチローターセルミルである。

更に別の態様において、上記粒状フィラー中に存在する粗粒物質の量は、風力分粒器を使用することによって、極めて小さな値またはゼロまで減じることができる。風力分粒器は、サイクロンおよび/またはフィルタとの組合せで使用し得る。風力分粒器を通して処理した後に存在する粗粒の量は、0 ppmまたは約0 ppm~約4ppmであり得、あるいは0 ppmまたは約0 ppm~約3ppmまたはそれ未満であり得、あるいは0 ppmまたは約0 ppm~約2ppmであり得、あるいは0 ppmまたは約0 ppm~約1ppmであり得、あるいは0 ppmまたは約0 ppm~約0.5ppmであり得る。上記範囲の全てにおいて、該粗粒含有率の下限は約0.1ppmであり得る。該粗粒は、約40 μ mに等しいかまたはそれを超え、または約38 μ mを超え、または約

30 μm を超え、または約25 μm を超え、または約20 μm を超える粒径を持つことができる。

風力分粒器を使用することによって、粒状フィラーは、極めて高い回収率レベルで、300kg/hrまたはそれを超え、350kg/hrまたはそれを超え、または450kg/hrまたはそれを超える率にて処理することができる。適当な回収率レベル([生成物/供給原料] \times 100)は、例えば約60%を超え、約70%を超え、約80%を超え、約90%を超え、かつ約96%を超える回収率レベルまで、または約99%を超え、また約100%までであり得る。

風力分粒器の適当な例は、コメックス(Comex)から入手することができる[コメックスポルスカ(Comex Polska) Sp. z o. o., ポーランドクラコー(Krakow, Poland)(www.comex-group.com)]。

【0025】

用途

上記粒状フィラーは、紙製品、被覆、例えば塗料またはバリヤ塗料を含む多数の用途において使用し得るが、より詳しくはポリマー組成物、ポリマーフィルム(例えば、通気性ポリマーフィルム)、ポリマー繊維、例えばスパンレイド繊維および不織製品において使用し得る。

ポリマーフィルム

本発明による粒状フィラーは、ポリマー組成物に配合することができ、該ポリマー組成物は成形性であり、またはポリマーフィルムに成形することができる。有利には、該粒状フィラーは通気性ポリマーフィルムを製造するのに使用し得る。

【0026】

上記ポリマーフィルムは、ポリマーと粒状フィラーとを含む。該ポリマーフィルムは、ポリマー樹脂およびフィラーを含むポリマー組成物から製造し得る。該粒状フィラーは無機フィラーであり得る。本発明に従って充填すべき該ポリマーは、ホモポリマーまたはコポリマーであり得る。適当なポリマー樹脂は、例えばエチレン、プロピレン、ブテン等のモノオレフィンポリマーを包含する、ポリオレフィン樹脂等の熱可塑性樹脂、これらの官能化誘導体および物理的なブレンドおよびコポリマーを含む。該ポリオレフィン樹脂の典型的な例はポリエチレン樹脂、例えば低密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン(エチレン- α -オレフィンコポリマー)、中密度ポリエチレンおよび高密度ポリエチレン；ポリプロピレン樹脂、例えばポリプロピレンおよびエチレン-ポリプロピレンコポリマー；ポリ(4-メチルペンテン)；ポリブテン；エチレン-酢酸ビニルコポリマー；およびこれらの混合物を含む。これらポリオレフィン樹脂は、例えばチーグラ触媒を使用して、公知の方法で重合することにより、あるいはメタロセン触媒等のシングルサイト触媒の使用によって得ることができる。

使用に先立って、上記ポリマー樹脂は、所定の乾燥レベルを達成するまで乾燥することができる。

場合により、上記ポリマーフィルムは、更に1種またはそれ以上の添加剤を含むことができる。有用な添加剤の例は、不透明剤(乳白剤)、顔料、着色剤、スリップ剤、酸化防止剤、防曇剤、帯電防止剤、粘着防止剤、防湿添加剤、ガス遮断性添加剤、炭化水素樹脂または炭化水素ワックスを含むがこれらに限定されない。

【0027】

表面処理されていても表面処理されていなくてもよい、上記粒状フィラーは、ポリマー組成物に配合することができ、また典型的に最終的なポリマーフィルムの重量を基準として、約2~55質量%、例えば約5~50質量%、例えば約10~25質量%なる範囲の濃度にて存在する。通気性フィルムにおいて使用するために、表面処理されていてもまた表面処理されていなくてもよい該粒状フィラーを、ポリマー組成物に配合することができ、また典型的に最終的なポリマーフィルムの重量を基準として、約30質量%~55質量%、例えば約45質量%~55質量%の濃度にて存在する。該ポリマー組成物は少なくとも1種のポリマー樹脂を含む。この樹脂なる用語は、ポリマーフィルム等の物品に付形する前に、固体または液体の何れかの状態にあるポリマー材料を意味する。該ポリマー樹脂およびフィラー材料は、混合前に夫々独立に乾燥することができる。

10

20

30

40

50

上記ポリマー樹脂は、上記ポリマーフィルムの作製前に、溶融(あるいはまた軟化)することができ、また該ポリマーは、通常、任意の更なる化学的な変換処理に掛けられることはない。該ポリマーフィルムの作製後、該ポリマー樹脂は冷却され、かつ硬化される。

【0028】

上記ポリマー組成物は、当分野において周知の方法によって製造することができ、一般に該方法においては、粒状フィラーおよびポリマー樹脂が、適当な比率にて一緒に混合されて、ブレンドとされる(所謂「配合」)。該ポリマー樹脂は、液体状態にあってもよく、これはその中への該フィラー粒子の分散を可能とする。該ポリマー樹脂が周囲温度にて固体である場合、該ポリマー樹脂は、該配合を達成し得る前に、溶融する必要があるかもしれない。幾つかの態様において、該粒状フィラーは該ポリマー樹脂の粒子と乾式混合することができ、従って上記メルトを得た後に、該メルトからフィルムを製造する場合には、該樹脂への該粒子の分散は、例えば押出機自体の中で実現される。

10

本発明の種々の態様において、上記ポリマー樹脂および上記粒状フィラー、並びに必要な場合における任意のその他の随意的添加剤は、それ自体公知の方法で、適当な配合機/ミキサの使用によって、適当なマスターバッチとすることができ、また例えば裁断または切断してペレットとすることのできるストランドを生成する、一軸スクルー押出機または二軸スクルー押出機の使用によって、ペレット化することができる。該配合機は、該フィラーおよび該ポリマー樹脂と一緒に導入するための単一の入口を持つことができる。あるいはまた、該フィラーおよび該ポリマー樹脂に対して夫々別々の入口を設けることも可能である。適当な配合機は、例えばコペリオン(Coperion)(前ウエルナー & フライドラー(Werner & Pfleiderer)社)から市販品として入手し得る。

20

【0029】

本発明によるポリマー組成物は、任意の適当な方法で、ポリマーフィルムを作製すべく処理でき、または該フィルムに配合すべく処理、加工することができる。ポリマーフィルムの製法は当業者には周知であり、該ポリマーフィルムは、従来の方法で製造することができる。公知の方法は流込み成形法、押出法および吹込成形法を含む。例えば、押出吹込フィルムラインを利用することができる。従って、ポリマーの組合せを使用するこれらの例に対しては、同時押出技術を使用することができる。同時押出法は当業者には周知である。典型的に、2またはそれ以上の溶融ポリマー樹脂の流れを合流結合させて、これら樹脂が相互に結合するが、混合されないように、単一の押出物の流れとする。一般的に、別々の押出機が、各流れに対して必要とされ、また所定の用途にとって適切な方法で、該押出物が一緒に流動し得るように、これらの押出機は結合される。層状フィルムを製造するためには、数基の押出機を組み合わせで使用して、該樹脂流各々を結合して層状フィルムまたはサンドイッチ材料とする複合ダイに、一緒に供給することができる。

30

本発明に従って作製されるフィルムは、その最終用途に適したサイズおよび厚みを持つものであり得る。例えば、該フィルムの平均の厚みは、約250 μm 未満、例えば約5 μm ~約250 μm 未満、例えば約30 μm であり得る。通気性フィルムに対して、該フィルムの厚みは、約5 μm ~約25 μm 、例えば約8 μm ~約18 μm 、例えば約10 μm ~約15 μm であり得る。薄い通気性フィルムを提供し得るこの能力は、本発明の特別な利点の一つを表す。

【0030】

40

通気性フィルムにおける上記フィラーの使用は、WO 99/61521およびUS6569527 B1において記載されている。これら文献の内容全体を、参考としてここに組入れるものとする。

上記通気性フィルムの製造においては、上記樹脂(例えば、熱可塑性ポリオレフィン樹脂)および上記フィラーのブレンドまたはマスターバッチを、先ず該フィルムの製造段階に先立って、混合および配合することにより製造することができる。該配合によりブレンドすべき上記成分の混合物は、該樹脂および該粒状フィラー以外に、熱可塑性フィルムで使用されるその他の公知の随意的成分、例えば1種またはそれ以上の結合剤、可塑剤、潤滑剤、酸化防止剤、UV吸収剤、染料、着色剤を含むことができる。結合剤または粘着付与剤は、使用する場合には、該フィルムと、その製造後における他の構成員、例えば不織繊維層、または1種またはそれ以上の非多孔質層との結合を容易にする可能性がある。

50

上記樹脂、上記フィラーおよび必要な場合における他の随意の添加剤は、適当な配合機/ミキサ、例えばヘンシェルミキサ、スーパーミキサ、タンブラー型のミキサ等の使用により混合し、また混練することができ、更に例えば裁断または切断してペレットとすることができるストランドを生成する、一軸スクリュウ押出機または二軸スクリュウ押出機の使用によって、ペレット化することができる。例えばペレット形状にある上記マスターバッチまたはブレンドは、公知の成形およびフィルム製造装置の使用によって溶融し、かつフィルムに成形しあるいは付形することができる。

【0031】

上記フィルムはインフレートフィルム、キャストフィルムまたは押出フィルムであり得る。最初に製造されるフィルムは、一般的に極めて厚くかつ極めて騒々しい雑音を発するものである。というのは、揺り動かされた場合に、ガサガサといった音を出す傾向にあり、また該フィルムは、その水蒸気透過率により測定されるような通気度において、依然として十分ではない可能性があるからである。結果として、該フィルムは、例えば該熱可塑性ポリマーの融点よりも約5 またはそれ以上低い温度まで加熱し、次いで該フィルムの元の長さの少なくとも約1.2倍、例えば少なくとも約2.5倍に延伸して、該フィルムを薄くし、かつ多孔質とすることが可能である。

上記薄化工程の追加の特徴は、該フィルムの不透明度における変化である。成形された際に、該フィルムは比較的透明であるが、延伸後に該フィルムは不透明になる。更に、該フィルムは該延伸工程中に配向されるが、該フィルムは同様により柔軟になりまた該フィルムは、延伸前ほどのガサガサ度を持たない。これらファクタ全てを考慮し、また例えば少なくとも100g/m²/24hrなる水蒸気透過率を持たせたいとの要望を考慮すると、該フィルムは、例えばパーソナルケア用吸収物品用途に対して、約35g/m²未満の単位面積当たりの質量、および幾つかの他の用途に対して、約18g/m²未満の単位面積当たりの質量を持つような程度にまで薄化することができる。

【0032】

上記成形およびフィルム形成装置は、例えばT-ダイ等を備えた押出機または円形ダイを備えたインフレート成形装置を含むことができる。このフィルム製造方法は、前記マスターバッチ製造後のある時点において、可能な場合には異なる製造プラントにて実施することができる。幾つかの場合において、該マスターバッチは、例えばペレット化により中間的な製品を製造することなしに、直接該フィルムに成形することができる。

上記フィルムは、室温乃至上記樹脂の軟化点なる範囲の温度にて、ロール掛け法またはテンター法等の公知の方法で、少なくとも一軸方向に延伸して、該樹脂および該粒状フィラー相互を界面にて分離させることができ、それによって多孔質フィルムを製造することができる。この延伸は、一段階で、または数段階で行うことができる。延伸倍率は、高延伸率におけるフィルムの破損並びに得られるフィルムの通気性および水蒸気透過性を決定づけ、またその結果過度に高い延伸倍率および過度に低い延伸倍率は、回避することが望ましい。該延伸倍率は、好ましくは、少なくとも一軸方向において、約1.2~5倍なる範囲、例えば約1.2~4倍なる範囲にある。二軸延伸を行う場合、例えば第一の方向における延伸を縦方向またはこれに直交する方向に適用し、また次に第二の方向における延伸を、該第一の延伸方向に対して直交する方向に適用する。あるいはまた、該二軸配向は、縦方向とこれに直交する方向両者において同時に行うことも可能である。

【0033】

上記延伸処理後、必要ならば、得られる気孔の形状を安定化するために、加熱硬化処理を施すことができる。この加熱硬化処理は、例えば上記樹脂の軟化点乃至該樹脂の融点未満の温度なる範囲の温度にて、約0.1~約100秒間行われる加熱硬化処理であり得る。上記厚みは、好ましくは裂けまたは破損を起さず、また適当な柔軟性および良好な触感(風合い)を持つようなフィルムを与える値とすべきである。

本発明の目的にとって、フィルムは、US-A-5695868(その内容全体を、参考としてここに組入れるものとする)において記載されているテスト法を利用して計算された値として少なくとも100g/m²/24hrなる水蒸気透過率を持つ場合には通気性である。該通気性フィル

ムは、ASTM E96/E96M-05に従って計算された値として少なくとも3000g/m²/24hrなる水蒸気透過率を持つことができる。一般に、一旦該フィルムを製造した後は、該フィルムは約100g/m²未満の単位面積当たりの質量を持ち、また延伸および薄化後には、その単位面積当たりの質量は、約35g/m²未満およびより望ましくは約18g/m²未満であろう。該多孔質フィルムは、柔軟性を要求する様々な用途、例えば使捨てオムツの裏地シートとして使用するのに適したものであり得る。

【0034】

本発明に従って製造された上記多孔質または通気性フィルムは、適当な通気性、水蒸気透過性および風合い並びに優れた機械的諸特性および長期接着特性を持つことができる。従って、該通気性フィルムは、使捨てオムツ、体液吸収パッドおよびベッドシート；医療用材料、例えば外科的術衣および熱間圧縮用の基礎材料；ジャンパー、防水服等の被服材料；壁紙および屋根用防水性材料およびハウスラップ等の建築材料；乾燥剤、除湿剤、脱酸剤、殺虫剤、使捨てボディーウォーマー(body warmer)を包装するための包装材；様々な物品及び食品の鮮度を維持するための包装材；電池のセパレーター等といった、様々な製品において適当に使用し得る。該対意気性フィルムは、使捨てオムツおよび体液吸収、正パッド等の製品において使用する材料として特に望ましい。該通気性フィルムは、このような製品において、1種またはそれ以上の他の層、例えば不織繊維層と共に、接着剤または結合剤によって複合体または積層体とすることができる。

【0035】

ポリマー繊維

本発明による粒状フィラーは、スパンレイド繊維および不織製品等のポリマー繊維内に配合することができる。本発明による粒状フィラーは、またモノフィラメント繊維に配合することもできる。

スパンレイド繊維は、一般に連続法により製造され、該連続法において、該繊維は紡糸されかつ不織リウエブ内に分散される。スパンレイド法の2つの例は、スパンボンド法またはメルトブロー法である。特にスパンボンド繊維は、ポリマー樹脂を、例えば少なくともその軟化温度にまで加熱することによって、該樹脂を繊維形状に紡ぎ、次いで該樹脂を紡糸口金を通して押出して、繊維を生成し、また該繊維を繊維引抜装置に移して、スパンレイドウエブとして集めることにより製造し得る。メルトブロー繊維は、樹脂を押出し、また該樹脂の流れを加熱空気により繊維細化して、微細な径を持つ繊維を生成し、また該繊維を集めて、スパンレイドウエブを生成することにより製造し得る。

スパンレイド繊維は、オムツ、女性用衛生製品、成人失禁用製品、包装材料、ワイプ(wipe)、タオル、ダストモップ、工業用衣服、医療用ドレープ、医療用ガウン、フットカバー、滅菌ラップ、テーブルクロス、ペイントブラシ、ナプキン、ゴミ袋、様々なパーソナルケア物品、グラウンドカバー、および濾過媒体を製造するのに使用し得る。

【0036】

ここに記載するスパンレイド繊維は、少なくとも1種のポリマー樹脂を含む。該少なくとも1種のポリマー樹脂は、任意の特定の不織製品または用途に対して望ましい諸特性を与える、従来のポリマー樹脂から選択することができる。該少なくとも1種のポリマー樹脂は、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、および1-ヘキサンとのコポリマーを包含する、ポリプロピレンおよびポリエチレンホモポリマーおよびコポリマー等のポリオレフィン；ナイロン等のポリアミド；ポリエステル；上記ポリマーの何れかのコポリマー；およびこれらのブレンドを含むが、これらに限定されない熱可塑性ポリマーから選択することができる。

上記少なくとも1種のポリマー樹脂として適当な市販製品の例は、以下に列挙するものを含むが、これらに限定されない：エクソン(Exxon) 3155、即ちエクソンモービル社(Exxon Mobil Corporation)から入手し得る約30g/10分なる溶融流量を持つポリプロピレンホモポリマー；PF305、即ちモンテル(Montell) USAから入手し得る約38g/10分なる溶融流量を持つポリプロピレンホモポリマー；ESD47、即ちユニオンカーバイド(Union Carbide)社から入手し得る約38g/10分なる溶融流量を持つポリプロピレンホモポリマー；6D43、即ち

ユニオンカーバイド(Union Carbide)社から入手し得る約35g/10分なる溶融流量を持つポリプロピレン-ポリエチレンコポリマー；PPH 9099、即ちトータルペトロケミカルズ(Total Petrochemicals)社から入手し得る約25g/10分なる溶融流量を持つポリプロピレンホモポリマー；PPH 10099、即ちトータルペトロケミカルズ(Total Petrochemicals)社から入手し得る約35g/10分なる溶融流量を持つポリプロピレンホモポリマー；モブレン(Moplen) HP 561R、即ちリオンデルバイセル(Lyondell Basell)社から入手し得る約25g/10分なる溶融流量を持つポリプロピレンホモポリマー。

【0037】

本発明の粒状フィラーは、上記繊維の全質量に対して、約40質量%未満の量で存在し得る。該粒状フィラーは、該繊維の全質量に対して、約25質量%未満の量で存在し得る。該粒状フィラーは、該繊維の全質量に対して、約15質量%未満の量で存在し得る。該粒状フィラーは、該繊維の全質量に対して、約10質量%未満の量で存在し得る。該粒状フィラーは、該繊維の全質量に対して、約5質量%～約40質量%なる範囲の量で存在し得る。該粒状フィラーは、該繊維の全質量に対して、約10質量%～約25質量%なる範囲の量で存在し得る。該粒状フィラーは、該繊維の全質量に対して、約10質量%～約15質量%なる範囲の量で存在し得る。

上記少なくとも1種のポリマー樹脂は、本発明の繊維内に、該繊維の全質量に対して、約60質量%以上の量にて配合することができる。該少なくとも1種のポリマー樹脂は、約60質量%～約90質量%なる範囲の量で、該繊維内に存在し得る。該少なくとも1種のポリマー樹脂は、約75質量%～約90質量%なる範囲の量で、該繊維内に存在し得る。該少なくとも1種のポリマーは、約80質量%～約90質量%なる範囲の量で、該繊維内に存在し得る。該少なくとも1種のポリマーは、約75質量%以上の量で、該繊維内に存在し得る。

【0038】

本発明による上記ポリマー繊維は粒状フィラーをも含む。例えば、該粒状フィラーは、ポリマー組成物および/または繊維における使用と関連して、本明細書において列挙したフィラーの何れかであり得、とりわけ該粒状フィラーは、被覆炭酸カルシウムまたは未被覆炭酸カルシウムであり得る。より一層詳しくは、該フィラーはステアレート-被覆GCCまたはPCCであり得る。

上記フィラーの粒径は、ここに記載されるポリマー繊維に対して効果的に配合することのできるフィラーの最大量並びに得られる製品の審美的諸特性および強度に影響を与える可能性がある。該フィラーの粒径分布は、個々の繊維を著しく脆弱化せず、および/または該繊維の表面を研磨性としないうに十分に小さいが、審美的に満足な表面テクスチャーを生成するのに十分に大きいものであり得る。

上記ポリマー樹脂およびフィラーに加えて、上記スパンレイド繊維は、更に少なくとも1種の添加剤を含むことができる。該少なくとも1種の添加剤は、追加の無機フィラー、例えばタルク、石膏、珪藻土、カオリン、アタパルジャイト、ベントナイト、モンモリロナイト、およびその他の天然または合成クレーから選択することができる。該少なくとも1種の添加剤は無機化合物、例えばシリカ、アルミナ、酸化マグネシウム、酸化亜鉛、酸化カルシウム、および硫酸バリウムから選択することができる。該少なくとも1種の添加剤は、蛍光増白剤、熱安定剤、酸化防止剤、帯電防止剤、粘着防止剤、色素、顔料、例えば二酸化チタン、光沢-改良剤、界面活性剤、天然オイル、および合成オイルからなる群の1種から選択し得る。

【0039】

上記スパンレイド繊維は、少なくとも1種のポリマー樹脂を含む繊維からなる不織リウエブの製造をもたらす任意の適当な1または複数の工程に従って製造することができる。2つの例示的なスパンレイド法は、スパンボンド法またはメルトブロー法である。スパンレイド法は、少なくとも1種のポリマー樹脂を、少なくともその軟化点まで、あるいは該ポリマー樹脂を押出すのに適した任意の温度まで加熱することから開始することができる。該ポリマー樹脂は、約180～約260なる範囲の温度まで加熱することができる。該ポリマー樹脂は、約220～約250に加熱することができる。

スパンボンド法で作製される繊維は、一般的なスパンボンド法、フラッシュ紡糸法、ニードルパンチ法、およびウォーターパンチ(water-punching)法を含むが、これらに限定されない公知の任意の技術によって製造し得る。例示的スパンボンド法は、今日のスパンボンド技術2-90年代における操業(Spunbond Technology Today 2 - Onstream in the 90's)(Miller Freeman (1992))、Dorschner等に付与された米国特許第3,692,618号、Matuski等に付与された米国特許第3,802,817号、およびAppel等に付与された米国特許第4,340,563号に記載されている。これら文献各々の内容全体を、参考としてここに組入れる。

メルトブロー法で作製される繊維は、公知技術の何れかにより製造し得る。例えば、メルトブロー法で作製される繊維は、上記少なくとも1種のポリマー樹脂を押出し、また該樹脂の流れを、加熱空気により繊維化して、微細な径を持つ繊維を生成することにより製造でき、更に該繊維を集めてスパンレイドウェブを形成することができる。メルトブロー法の一例は、Buntinに付与された米国特許第3,849,241号において一般的に説明されている。この米国特許の内容全体を、参考としてここに組入れるものとする。

【0040】

上記フィラーは、従来法を用いて上記ポリマー樹脂に配合することができる。例えば、該フィラーは、押出に先立つ任意の段階中に、例えば上記加熱段階中にまたはその前に、該ポリマー樹脂に添加することができる。もう一つの態様において、少なくとも1種のポリマー樹脂とフィラーとの「マスターバッチ」を予め混合し、場合により成形して顆粒またはペレットとし、また該繊維の押出に先立って、少なくとも1種の追加の未使用ポリマー樹脂と混合することも可能である。該追加の未使用ポリマー樹脂は、該マスターバッチを製造するのに使用した該ポリマー樹脂と同一でも異なってもよい。幾つかの態様において、該マスターバッチは、該粒状フィラーを、最終製品において望ましい濃度よりも高い濃度、例えば約20～約75質量%なる範囲の濃度で含み、また最終的なスパンレイド繊維製品における繊維の所定濃度を得るのに適した量にて、該ポリマー樹脂と混合することができる。例えば、約50質量%の被覆炭酸カルシウムを含むマスターバッチを、等量の上記未使用のポリマー樹脂と混合して、約25質量%の被覆炭酸カルシウムを含む最終製品を製造することができる。該マスターバッチは、適当な装置を使用して混合し、かつペレット化することができる。例えば、ZSK 30ツイン押出機(Twin Extruder)を用いて、上記被覆炭酸カルシウムおよびポリマー樹脂のマスターバッチを混合し、また押出すことができ、更にカンバーランド(Cumberland)ペレタイザーを使用して、場合により該マスターバッチをペレットに成形することができる。

【0041】

一旦上記粒状フィラーまたはマスターバッチを上記ポリマー樹脂と混合した後は、該混合物を少なくとも一つの紡糸口金を通して連続的に押出して、長いフィラメントを製造することができる。その押出速度は、所定の用途に従って変えることができる。一態様において、該押出速度は、約0.3g/分～約2.5g/分なる範囲にある。もう一つの態様において、該押出速度は、約0.4g/分～約0.8g/分なる範囲にある。

上記押出の温度も所望の用途に応じて変えることができる。例えば、該押出温度は、約180～約260℃なる範囲の値であり得る。該押出温度は、約220～約250℃なる範囲の値であり得る。該押出装置は、当分野において従来から使用されているものから選択することができる。例えばライフェンハウザー(Reifenhauser)社により製造されている、ライコフィル(Reicofil) 4装置である。該ライコフィル4の紡糸口金は、例えば径約0.6mmを持つ孔を、長さ1m当たり6,800個含んでいる。

押出後、上記フィラメントを繊維化することができる。例えば、スパンボンド法で作製した繊維は、高速延伸により繊維化することができる。ここで、該フィラメントは、高速ガス流、例えば空気を用いて延伸し、かつ冷却される。該ガス流は、これら繊維に対して延伸力を発生し、該延伸力は、所定レベルまで、該繊維を垂直落下ゾーンへと引くことができる。メルトブロー法により作成された繊維を、例えば加熱空気の収束性の流れによって繊維化して、微細な径を持つ繊維を生成することができる。

【0042】

10

20

30

40

50

繊維化後、上記繊維を有孔表面、例えば移動するスクリーンまたはワイヤに誘導することができる。次いで、該繊維を幾分かの繊維が交叉方向に置かれている表面上にランダムに堆積させて、緩く結合したウェブまたはシートを作製することができる。幾つかの態様において、該ウェブは、減圧による拘束力によって該有孔表面上に保持される。この時点において、該ウェブは、その坪量によって特徴付けられ、該坪量は、 g/m^2 (gsm) で表された、該ウェブの特定の面積の質量である。該ウェブの坪量は、約10～約55gsmなる範囲の値であり得る。該ウェブの坪量は、約12～約30gsmなる範囲の値であり得る。

一旦ウェブを作製した後は、公知の方法、例えば溶融および/または絡み合わせ(交絡)法、例えば熱ポイントボンド(thermal point bonding)法、超音波結合法、水流交絡(hydro-entanglement)、およびスルーエアーボンディング法に従って結合することができる。熱ポイントボンド法は、通常使用されている方法であり、また一般的に繊維ウェブを少なくとも一つの加熱したカレンダーロールに通して、シートを形成する工程を含む。幾つかの態様において、熱ポイントボンド法は、2つのカレンダーロールの使用を含み、ここでその一つのロールは型押されており、また他方のロールは平滑である。結果的に得られるウェブは、該ロール上の型押し点に相当する、熱的に型押された点を持つことができる。

【0043】

結合後、上記得られるシートは、場合により様々な後処理工程、例えば方向性配向(direction orientation)、クレープ処理、水流交絡、および/または型押工程に掛けることができる。該随意の後処理に付されたシートは、次に様々な不織製品を製造するのに使用し得る。不織製品を製造する方法は、当分野においては、例えば不織布ハンドブック(The Nonwovens Handbook)、不織布工業協会(The Association of the Nonwoven Industry)(1988)およびポリマー科学および工学辞典(Encyclopedia of Polymer Science and Engineering), 第10巻, ジョン Wiley & サンズ(John Wiley and Sons)社刊(1987)において一般的に説明されている。

スパンレイド繊維は、約 $0.5\mu\text{m}$ ～約 $35\mu\text{m}$ またはそれ以上なる範囲の平均径を持つことができる。スパンボンド繊維は、約 $5\mu\text{m}$ ～約 $35\mu\text{m}$ なる範囲の径を持つことができる。該スパンボンド繊維は、約 $15\mu\text{m}$ なる径を持つことができる。該スパンボンド繊維は、約 $16\mu\text{m}$ なる径を持つことができる。メルトブローン繊維は約 $0.5\mu\text{m}$ ～約 $30\mu\text{m}$ なる範囲の径を持つことができる。メルトブローン繊維は、約 $2\mu\text{m}$ ～約 $7\mu\text{m}$ なる径を持つことができる。メルトブローン繊維は、同一または同様な組成のスパンボンド繊維よりも小さな径を持つことができる。該スパンボンド繊維またはメルトブローン繊維は、そのサイズにおいて、約0.1デニール～約120デニールなる範囲であり得る。これら繊維は、そのサイズにおいて約1デニール～約100デニールなる範囲であり得る。これら繊維は、そのサイズにおいて約1デニール～約5デニールなる範囲であり得る。これら繊維は、そのサイズにおいて約100デニールであり得る。

以下、本発明を、例示のみの目的でかつ本発明を限定することなしに、以下の図面および実施例を参照しつつ説明する。

【図面の簡単な説明】

【0044】

【図1a】図1aは、実施例1に従う、夫々 $100\mu\text{m}$ スクリーンおよび $48\mu\text{m}$ スクリーンによる%回収率対遠心シフターで分級された材料に関する供給量(kg/hr)のグラフを示す。

【図1b】図1bは、実施例1に従う、夫々 $100\mu\text{m}$ スクリーンおよび $48\mu\text{m}$ スクリーンによる%回収率対遠心シフターで分級された材料に関する供給量(kg/hr)のグラフを示す。

【図2】図2は、実施例2に従う、スクリーニング処理されていないおよび乾式スクリーニング処理されている炭酸カルシウムを含有する70質量%充填マスターバッチに関する、ウェイ(Wayne)圧力上昇テストに関連する圧力対時間のグラフである。

【図3】図3は、実施例2に従う、スクリーニング処理されていないおよび乾式スクリーニング処理されている炭酸カルシウムを含有する70質量%充填マスターバッチの圧力上昇対 CaCO_3 供給原料中の粗粒の量に関するデータを示す図である。

【実施例】

【 0 0 4 5 】

テスト法およびサンプル

炭酸カルシウムAは、約 $1.5\mu\text{m}$ なる d_{50} を持つ、ステアリン酸で被覆された粉碎天然炭酸カルシウム(欧州における鉱床を起源とする)である。炭酸カルシウムBは、約 $1\mu\text{m}$ なる d_{50} を持つ、ステアリン酸で被覆された粉碎天然炭酸カルシウムである。炭酸カルシウムCは、約 $1.5\mu\text{m}$ なる d_{50} を持つ、ステアリン酸で被覆された粉碎天然炭酸カルシウム(米国の鉱床を起源とする)である。炭酸カルシウムDは、約 $1.5\mu\text{m}$ なる d_{50} を持つ、粉碎天然炭酸カルシウムである。カオリンAは、約 $1.5\mu\text{m}$ なる d_{50} を持つ、含水チャイナクレーであり、また焼成クレーAは、約 $2\mu\text{m}$ なる d_{50} を持つ、焼成カオリンである。

特に述べない限り、上記粒状無機物質は、表示されたサイズの正方形の孔を持つナイロンスクリーンを備えた、ケク-ガードナー(Kek-Gardner) K650C遠心シフターで篩分けされた。

上記篩分けされた材料およびその残留物を、分析のために集めた。粗粒の量は、該篩分けされた材料をイソプロピルアルコール(IPA)に分散させ、かつ該無機物質分散体を、ロンバードロードロンドン(Lombard Road, London) SW19 3TZのエンデコッツ社(Endecotts Ltd.)から得た正方形の孔を持つ $38\mu\text{m}$ メッシュのスクリーンを通してスクリーニングすることによって検査した。該篩分けされた材料およびあらゆる残留物を、光学顕微鏡を用いて分析し、また幾つかの場合においては、明確化のために赤外(Infra-Red)およびEDXを用いて分析した。

【 0 0 4 6 】

実施例1

ある範囲の粒状材料を、ある範囲に渡る($100\mu\text{m}$ 、 $53\mu\text{m}$ 、 $48\mu\text{m}$ 、 $41\mu\text{m}$ 、 $30\mu\text{m}$)スクリーンメッシュサイズを用いて、ケク-ガードナーからのK650C遠心回転シフターを通して供給した。処理量は、スクリーニングされた材料の量から計算し、また時間の経過に応じて捕集し、一方で生成物および不合格品の量を計測することにより、回収率を計算した。該篩分けした材料および該残留物を分析のために集め、その結果を以下の表1に示した。

篩分けされていないサンプル(炭酸カルシウムAまたは炭酸カルシウムBまたは炭酸カルシウムC)に関連して、粗い残留物の量は、3ppmまたは3ppmを超え、また主としてマグネタイト(磁鉄鉱)および硬質カルサイト(方解石)粒子の混合物を含んでいた。該篩分けされた製品に関連して、数個の粒子(1ppm未満に等価)のみが、スクリーニング後に見つかったに過ぎなかった。

これらの結果は、 $53\mu\text{m}$ のスクリーンにより篩分けされた炭酸カルシウムAが、(IPAへの分散後に) 0.6ppm の $38\mu\text{m}$ を超える粒子を含んでおり、該粒子が主としてマグネタイトおよびカルサイトであることを示した。

$30\mu\text{m}$ のスクリーンで篩分けされた炭酸カルシウムAは、 0.2ppm 未満の $38\mu\text{m}$ を超える粒子を含んでおり、このことは、500gのサンプル中に僅かに4個の大きな粒子が見いだされたことを意味する。不合格品の分析は、より一層高濃度(200ppm~5.8質量%)での大きな粒子の存在を示したが、これは結果として上記回転シフターが、粗粒の除去において効果的であったことを裏付けている。 $30\mu\text{m}$ のスクリーンで篩分けされた炭酸カルシウムBも、 $38\mu\text{m}$ を超える粒子を 0.2ppm 未満の量で含んでいた。

【 0 0 4 7 】

回収率に関連して得られた幾つかの結果を、図1aおよび1bに示したが、これらの図は、夫々実施例1に関連して遠心シフターで篩分けされた材料に関する、 $100\mu\text{m}$ スクリーンおよび $48\mu\text{m}$ スクリーンを介する%回収率対供給量(kg/hr)のグラフである。

これらの結果は、大量の粒状物質が、高い割合で篩分けでき、また得られる粒状フィラーが、極少量の、ここにおいて規定した如き粗い物質を含むことを示した。特に、これらの結果は、上記装置が、 $38\mu\text{m}$ を超える粒子の含有率がゼロ近傍である、極めて混り気のないGCCを製造する上で極めて良好な結果を与えることを示した。

実施例1a

炭酸カルシウムAを、450kg/hrなる供給量にて、アトライター(Attritor) DCM300ミル分

10

20

30

40

50

粒器を通して供給したが、その回収率は98%であった。38 μm を超える、捕集された粗粒の数は3.3ppmであり、これは該供給材料内の粗粒の量と同様であった。

実施例1b

炭酸カルシウムAを、約1,000kg/hr～約1,300kg/hrなる範囲の供給量にて、アトライター(Attritor) CM500ミル分粒器を通して供給した。適当なミルの速度およびミルの駆動周波数は、夫々4367rpmおよび53Hzであった。適当な空気流量は、約3,200 am^3/hr であり、また適当な入口および出口温度は、夫々約54～59(出口)および24～30(入口)であった。38 μm を超える、捕集された粗粒の数は約0ppm～4ppmなる範囲にあり、2.9ppmを含んでいた。回収率は76.7%であった。

【0048】

10

実施例1c

炭酸カルシウムAを、コメックス(Comex) UCX-200風力分粒器を通して供給した。約64%～92%なる範囲の回収率が実現され、集められた粗粒の数は、一般的に許容し得るものであった。適当なローターの速度は、約4,000rpm～約5,000rpmなる範囲の値であった。適当な全空気流量は、約620 am^3/hr ～約695 am^3/hr であった。

実施例1d

炭酸カルシウムAを、デルタサイザー(Deltasizer) DS2風力分粒器(メトソ(Metso))を通して供給した。粗粒の数は、該供給材料よりも著しく少なく、即ち0.6ppm～1.2ppmなる範囲内(該供給材料は約6ppmの粗粒を含有する)であった。その回収率は、77.5%～87.5%なる範囲内にあった。適当なローターの速度は、約4,000rpm～約5,200rpmなる範囲の値であった。適当な全空気流量は、約1,100 am^3/hr ～約1,400 am^3/hr であった。

20

【0049】

表 1

フィルター	スクリーン (μm)	供給材料 ($\text{kg}\cdot\text{hr}^{-1}$)	製品 ($\text{kg}\cdot\text{hr}^{-1}$)	不合格 ($\text{kg}\cdot\text{hr}^{-1}$)	回収率 (%)	IPA スクリーニング	
						篩別製品 粒子>38 μm (ppm)	不合格品 粒子>38 μm (質量%)
炭酸カルシウムA	篩別せず	—	—	—	—	3	
炭酸カルシウムA	53	404	402	2.4	99.4		
		867	864	2.6	99.7		
		1048	1044	4.3	99.6	0.6	0.39
		1783	1776	6.6	99.6		
炭酸カルシウムA	48	273	273	0.3	99.9	<0.5	
		432	432	0.5	99.9		
		867	864	3.2	99.6		
		1788	1782	5.7	99.7		
炭酸カルシウムA	41	268	267	1.2	99.6		
		501	498	2.7	99.5		
		892	888	3.6	99.6		
		1524	1518	6.1	99.6		
炭酸カルシウムA	30	195	189	5.9	97.0		
		400	390	10.0	97.5		
		800	796	3.4	99.6	<0.1	0.21
		839	822	16.9	98.0	<0.2	0.04
		1492	1488	4.2	99.7		0.16
炭酸カルシウムA	15	261	258	3	98.8	<1	
		318	303	15	95.1	<1	
		380	330	50	86.8		0.004
炭酸カルシウムB	篩別せず					4.5	
炭酸カルシウムB	30	552	550	1.3	99.8	<0.2	0.40

10

20

30

炭酸カルシウムB	15	238	238	0.5	99.8	<1	0.006
炭酸カルシウムC	篩別せず					0.5	
炭酸カルシウムC	30	569	550	18.6	96.7	<0.2	0.11
炭酸カルシウムD	100	396	396	0.2	100.0		
		1105	1104	0.9	99.9		
		1594	1593	0.8	100.0		
		2324	2322	1.9	99.9		

10

フィラー	スクリーン (μm)	供給材料 ($\text{kg}\cdot\text{hr}^{-1}$)	製品 ($\text{kg}\cdot\text{hr}^{-1}$)	不合格 ($\text{kg}\cdot\text{hr}^{-1}$)	回収率 (%)	IPAスクリーニング	
						篩別製品 粒子>38 μm (ppm)	不合格 粒子>38 μm (質量%)
炭酸カルシウムD	48	534	482	52	90		
		1248	876	372	70		
		2088	900	1188	43		
		3042	1350	1692	44		
カオリンA	100	105.8	105.6	0.19	99.8		
		1326.6	1260	66.6	95		
		2106	1908	198	91		
		2142	1935	207	90		
カオリンA	48	154	33.6	120	22		
		1074	150	924	14		
		2844	144	2700	5		
焼成クレールA	100	391	391	0.05	100.0		
		2235	2232	3.2	99.9		
		2431	2421	9.9	99.6		
		3374	3366	7.5	99.8		
焼成クレールA	48	324	233	91	72		
		1512	396	1116	26		
		3258	558	2700	17		

20

30

【0050】

実施例2

あるテストを行って、70質量%の粒状フィラーを含有する配合物に、押出機を介して掛かる圧力を測定した。このウェイン(Wayne)圧力テストは、70質量%の炭酸カルシウムを充填した配合物1kgを、粗い支持スクリーン(60メッシュまたは250 μm)に取付けられた所定粒径(400メッシュ、37 μm に相当)を持つ微細フィルタスクリーンを通して押出すことになっている。該テストは、ウエルナー & ファイドラー(Werner & Pfeiderer) ZSK40二軸スクリュウ押出機を用いて製造したマスターバッチについて行った。該ウェイン押出機は、先ず未充填の樹脂(理想的には該マスターバッチに対して使用された樹脂と類似のメルトフロー特性を持つ)を用いて運転される。次いで、該マスターバッチを配合し、該スクリーン背後の圧力増加を監視する。次に、このラインを未充填の樹脂でフラッシュし、また最終的な圧力を初期の圧力と比較し、その差を、「圧力上昇」と呼ぶ。

40

50

図2は、何れも同一の条件の下で加工された、70質量%のマスタバッチを含有する(i)スクリーニング処理されていないおよび(ii) 30 μmにて乾式スクリーニング処理された炭酸カルシウムAを押出した際に見られる圧力の例である。該スクリーニングされた炭酸カルシウムは、スクリーニングされていない炭酸カルシウムよりも低い圧を与える。図3は、様々な炭酸カルシウムに関する、スクリーニング前およびその後(表1)の圧力上昇を比較した図であり、粗粒の量における減少に伴って、圧力上昇が低下することを示している。

【0051】

実施例3

異なる配合条件下で押出された、70質量%の粒状フィラーを含有するマスタバッチの圧力上昇を検討した。以下の表2は、異なる配合条件下で製造した、70質量%のフィラー充填マスタバッチの圧力上昇に関するデータを与えるものである。これらのデータは、本発明の幾つかの態様に従う粒状炭酸カルシウム(「30 μmにてスクリーニングされた」)が、該無機物質を十分に分散させた場合には、与えられた一群の配合条件下でより低い圧力上昇(p上昇)を与えることを示している。凝集物の量を減じる、特定の加工条件(配合条件No.3)下においては、本発明の幾つかの態様に従って処理された炭酸カルシウムを使用すると、極めて低い圧力上昇が、極めて微細なスクリーン(25 μmまたは37 μm)を通すことにより得ることができる。

【0052】

表 2

無機物質	配合条件	25μmスクリーンを介する圧力上昇 MPa(bar)/kg	37μmスクリーンを介する圧力上昇 MPa(bar)/kg	37μmスクリーン上の残留物の特性
炭酸カルシウムA	1	12.3(123)	2.8(28)	凝集物&硬質粒子
30μmにてスクリーニングされた炭酸カルシウムA	1	>19.0(190)	16.2(162)	主に凝集物
炭酸カルシウムA	3	>19.0(190)		
30μmにてスクリーニングされた炭酸カルシウムA	3	2.3(23)		
炭酸カルシウムB	1	>19.0(190)	10.4(104)	硬質粒子&凝集物
30μmにてスクリーニングされた炭酸カルシウムB	1	13.1(131)	4.0(40)	硬質粒子&凝集物
炭酸カルシウムB	3	6.2(62)		
30μmにてスクリーニングされた炭酸カルシウムB	3	2.5(25)	0(0)	
炭酸カルシウムA*	3	2.5(25)		

*：実施例1dに従って風力分級された。

【0053】

実施例4

ライコフィル(REICOFIL™) 4M衛生スパンボンドラインについて、10質量%～15質量%の粒状フィラーを含む配合物の作業性に関する検討を行った。スパンボンド加工に関連して、炭酸カルシウムは、樹脂濃厚化物(またはマスタバッチ)として、典型的にはポリプロピレン中70質量%の炭酸カルシウム配合量にて添加する。この樹脂濃厚物は、ポリプロピレン樹脂ベイセルモブレン(BaseII Moplen) HP561R中に希釈して、繊維中の低CaCO₃配合量を実現する。該ライコフィル(REICOFIL™)ラインは、未充填ポリプロピレン樹脂に対して300kg/hrにて、また10質量%充填ポリプロピレンに対して205kg/hrおよび15質量%充

填ポリプロピレンに対して197kg/hrにて作業した。全炭酸カルシウム濃厚物は、10質量%および15質量%にて良好な紡糸性を与えることが示されたが、融解圧力における大きな違いが、該押出機において使用された400# (37 μ m)スクリーンにより観測された。未充填のポリプロピレンに対して、該融解圧力は、該作業の開始時点において、典型的に約8.8MPa (88 bar)であった。20.5kg/t(10質量%なる配合量に対して)にて炭酸カルシウムを添加した後、該押出機におけるスクリーンは交換され、融解圧力が監視された。該配合物の幾つかに対して、該融解圧力が上昇することが示され、また作業時間は、11.0MPa(110 bar)に達する時間であると考えられた。

【0054】

以下の表3は、ライコフィル(REICOFILTM) 4M衛生ラインにおける、炭酸カルシウム含有マスターバッチの作業性に関連するデータを与える。これらの結果は、本発明の態様に従う炭酸カルシウムに係る作業性のデータが、圧力増大の兆候もなしに、2時間未満から、3時間を超える値にまで、大幅に増大したことを示している。表3における「30 μ mにてスクリーニング」および「15 μ mにてスクリーニング」なる見出しを持つ項目は、本発明の態様に従う炭酸カルシウムに関連する。該スクリーン上に集められた残留物の量は、また高温キシレン中に各スクリーンの部分を浸漬し、その溶解部分(樹脂および十分に分散された炭酸カルシウムを含む)を除去し、かつ洗浄して、不溶性残留物を捕集した後にも測定した。該残留物を計量し、押出された炭酸カルシウムの量について規格化し、かつ光学顕微鏡で検査して、その構成(詳しくは凝集物対大粒子の含有率)を決定した。大きな圧力の上昇は、該スクリーン上に多数の残留物が存在することと関連していた。

【0055】

表 3

	マスターバ ッチ配合条 件	ライコフィル スクリーン残 留物/ppm	ライコフィ ル作業時間 /分	ライコフィルスクリーン上の 残留物の性質
炭酸カルシウムA	2	8	23	主に硬質粒子
炭酸カルシウムC	2	12	19	主に硬質粒子
炭酸カルシウムB	2	6	77	硬質粒子&凝集物
炭酸カルシウムB	1	5	117	硬質粒子&凝集物
30 μ mにてスクリーニング した炭酸カルシウムA	2	—	120	
炭酸カルシウムA	2	3	125	主に凝集物、幾分かの硬質粒子
炭酸カルシウムA	3	—	>150	—
30 μ mにてスクリーニング した炭酸カルシウムA	3	—	>>90	—
30 μ mにてスクリーニング した炭酸カルシウムA	3	—	>>180	—
15 μ mにてスクリーニング した炭酸カルシウムA	3	—	>>60	—
炭酸カルシウムA*	3		>>120	

*：実施例1dに従って風力分級された。

【図 1 a】

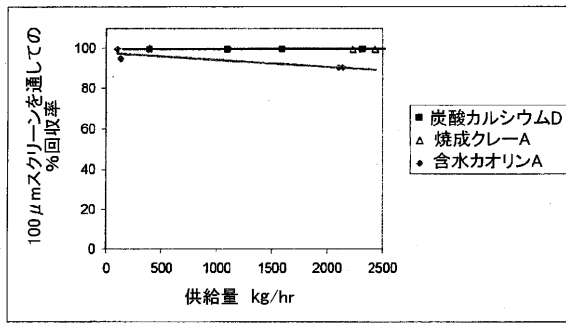


Figure 1a

【図 1 b】

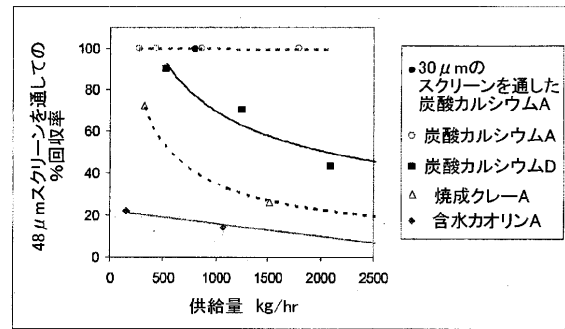


Figure 1b

【図 2】

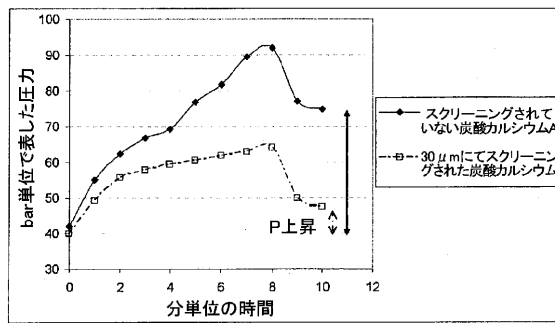


Figure 2

【図 3】

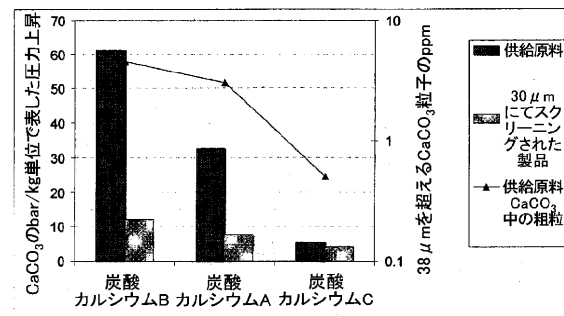


Figure 3

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/GB2012/052658

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C09C1/02 C09C1/24 C09C1/30 C09C1/34 C09C1/36
 C09C1/40 C09C1/42 C09C3/04 C09C3/06 C08K3/22
 A61L15/18

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)

C09C A61L

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	US 2007/251412 A1 (HAYASHI KAZUYUKI [JP] ET AL) 1 November 2007 (2007-11-01) paragraphs [0044] - [0167] examples 1-18 -----	1-52
X	EP 0 439 373 A1 (PFIZER [US]; LEHMAN RICHARD L [US]) 31 July 1991 (1991-07-31) page 2, line 21 - page 3 -----	1-52

☐ 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

5 March 2013

Date of mailing of the international search report

11/03/2013

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

Marino, Emanuela

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/GB2012/052658

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
US 2007251412	A1	01-11-2007	CN 1488683 A	14-04-2004
			EP 1394222 A1	03-03-2004
			JP 4178375 B2	12-11-2008
			JP 2004091599 A	25-03-2004
			KR 20040023515 A	18-03-2004
			US 2004081820 A1	29-04-2004
			US 2007251412 A1	01-11-2007

EP 0439373	A1	31-07-1991	AU 664593 B2	23-11-1995
			AU 3391293 A	13-05-1993
			AU 7006991 A	08-08-1991
			CA 2035325 A1	27-07-1991
			EP 0439373 A1	31-07-1991
			IE 910284 A1	31-07-1991
			PT 96587 A	15-10-1991

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
C 0 8 L 23/02 (2006.01)		C 0 8 L 23/02		
C 0 8 L 23/04 (2006.01)		C 0 8 L 23/04		
C 0 8 L 23/10 (2006.01)		C 0 8 L 23/10		
C 0 8 L 23/18 (2006.01)		C 0 8 L 23/18		
C 0 8 L 23/16 (2006.01)		C 0 8 L 23/16		
C 0 8 L 23/08 (2006.01)		C 0 8 L 23/08		
C 0 8 J 5/18 (2006.01)		C 0 8 J 5/18	C E S	
D 0 1 F 6/46 (2006.01)		D 0 1 F 6/46	A	
D 0 4 H 3/14 (2012.01)		D 0 4 H 3/14		
C 0 1 F 11/18 (2006.01)		C 0 1 F 11/18	J	

(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,RS,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,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,IS,JP,KE,KG,KM,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,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC

(74)代理人 100123777

弁理士 市川 さつき

(74)代理人 100162422

弁理士 志村 将

(72)発明者 モーズリー ディヴィッド ジョン

イギリス ピーエル 2 5 4 ディーエル コーンウォール セント オーステル トレゴニスジ
ロード 8 7

(72)発明者 トラスコット マイケル ジョージ

イギリス ピーエル 2 4 2 エルイー コーンウォール パー セント ブレイジー ダブルトゥ
リーズ 4

(72)発明者 ウェブ アレン ジョージ

イギリス ピーエル 2 4 2 ピーユー コーンウォール パー タイウオードレス サウスパーク
ロード 1 1

(72)発明者 レグリクス アナベル ユゲット ルネ

イギリス ピーエル 2 6 7 キューエル コーンウォール セント オーステル リトル トレビ
スコー トレッジアー

F ターム(参考) 4F071 AA20 AB21 AD06 AE17 AF08 AH04 BA01 BB02 BB06 BC01

4G076 AA16 BA46 BF06 CA26 DA02

4J002 AA011 BB021 BB061 BB121 BB151 BB171 DE096 DE116 DE126 DE136

DE146 DE236 DG056 DJ006 DJ016 DJ036 DJ046 DJ056 FA006 FB086

FB096 FB236 GC00 GF00 GG02 GQ00 GR00

4L035 AA05 BB31 FF04 FF05 JJ07 JJ08 JJ15 KK01 KK08 MA01

MA05

4L047 AA14 AA21 AA23 AA29 AB03 BA09 CC01 CC03 CC12 CC16