

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

(43) 国際公開日  
2016年9月15日(15.09.2016)



(10) 国際公開番号  
WO 2016/143833 A1

- (51) 国際特許分類:  
*D04H 3/007* (2012.01)    *A62B 18/02* (2006.01)  
*A41D 13/11* (2006.01)    *B32B 5/26* (2006.01)  
*A61F 13/15* (2006.01)    *D04H 3/16* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/057461
- (22) 国際出願日: 2016年3月9日(09.03.2016)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
 特願 2015-046378 2015年3月9日(09.03.2015) JP
- (71) 出願人: 三井化学株式会社(MITSUI CHEMICALS, INC.) [JP/JP]; 〒1057122 東京都港区東新橋一丁目5番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 島田 幸一(SHIMADA, Koichi); 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 鈴木 健一(SUZUKI, Kenichi); 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP). ▲高▼久 翔一(TAKAKU, Shouichi); 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 中島 淳, 外(NAKAJIMA, Jun et al.); 〒1600022 東京都新宿区新宿4丁目3番17号
- H K 新宿ビル7階 太陽国際特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): 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, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (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), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:  
 — 国際調査報告 (条約第 21 条(3))



WO 2016/143833 A1

(54) Title: NONWOVEN FABRIC LAMINATE, STRETCHABLE NONWOVEN FABRIC LAMINATE, FIBER PRODUCT, ABSORBENT ARTICLE AND HYGIENIC MASK

(54) 発明の名称: 不織布積層体、伸縮性不織布積層体、繊維製品、吸収性物品及び衛生マスク

(57) Abstract: A nonwoven fabric laminate which comprises: an elastic nonwoven fabric containing a specific low crystalline polypropylene; and a filament-mixed spun-bonded nonwoven fabric that is arranged on at least one surface of the elastic nonwoven fabric and contains filaments of a thermoplastic elastomer (A) and filaments of a thermoplastic resin (B) other than the thermoplastic elastomer (A) at a ratio (A):(B) of (10-90% by mass):(90-10% by mass) (provided that (A) + (B) = 100% by mass).

(57) 要約: 特定の低結晶性ポリプロピレンを含む弾性不織布と、前記弾性不織布の少なくとも片面側に配置され、熱可塑性エラストマー (A) の長繊維と、熱可塑性エラストマー (A) 以外の熱可塑性樹脂 (B) の長繊維と、が10質量%~90質量%:90質量%~10質量%の割合((A):(B)、但し(A)+(B)=100質量%とする)で含まれている混織スパンボンド不織布と、を有する不織布積層体。

## 明 細 書

発明の名称：

不織布積層体、伸縮性不織布積層体、繊維製品、吸収性物品及び衛生マスク

### 技術分野

[0001] 本発明は、不織布積層体、伸縮性不織布積層体、繊維製品、吸収性物品及び衛生マスクに関する。

### 背景技術

[0002] 近年、不織布は通気性及び柔軟性に優れることから各種用途に幅広く用いられている。そのため、不織布には、その用途に応じた各種の特性が求められるとともに、その特性の向上が要求されている。

[0003] 例えば、紙おむつ、生理用ナプキン等の衛生材料、湿布材の基布等に用いられる不織布は、耐水性があり、且つ透湿性に優れることが要求される。また、使用される箇所によっては伸縮性及び嵩高性を有することも要求される。

[0004] 不織布に伸縮性を付与する方法の一つとして、スパンボンド不織布の原料として熱可塑性エラストマーを用いる方法（例えば、特表平7-503502号公報参照）、低結晶性ポリプロピレンを用いる方法（例えば、特開2009-62667号公報及び特開2009-79341号公報参照）などが提案されている。

[0005] 特許文献2又は特許文献3では、スパンボンド不織布のべたつき等を改良するために、低結晶性ポリプロピレンに、高結晶性ポリプロピレン又は離型剤を添加することが提案されている。国際公開第2012/070518号には、低結晶性ポリプロピレンを含む不織布と伸張性スパンボンド不織布との積層体が開示されている。

### 発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 特開2009-62667号公報又は特開2009-79341号公報に記載の方法では、低結晶性ポリプロピレンを用いてスパンボンド不織布を製造する際に生じる、エンボス工程をはじめとする装置内の各回転機器その他の不織布と接触する部位への付着を防ぐには、低結晶性ポリプロピレンに高結晶性ポリプロピレン又は離型剤の添加量を増す必要があり、その結果、得られるスパンボンド不織布の残留歪が大きくなり、伸縮性が劣る傾向にある。国際公開第2012/070518号に記載の方法では、低結晶性ポリプロピレンと伸長性スパンボンド不織布とを積層することで伸縮性を保持しているが、更なる伸縮性の向上が強く求められている。

[0007] また、紙おむつ、生理用ナプキン等の衛生材料、湿布材の基布等の用途では、弱い力で装着できるように伸長時応力が小さいことが求められ、且つ着用時にずれないように回復時応力が大きいことが求められている。即ち、上記用途では、伸縮特性（伸長時応力／回復時応力の比）の値を小さくすることのみならず、伸長時応力の絶対値を小さくすること、回復時応力の絶対値を大きくすることが求められている。

[0008] また、紙おむつ、生理用ナプキン等の衛生材料の製造工程において、不織布同士をヒートシールして貼り合わせることがある。製造を高速化する目的で、ヒートシール工程においてシール時間を短縮しようとする、シール強度が低下するという問題が生じる。シール温度を上げると、シール部分が固くなるという問題が生じる。このため柔軟な風合いを維持しながら、出来るだけ低温でヒートシール可能な不織布が強く求められている。

[0009] 本発明は上記課題に鑑み、製造の際の成形性に優れ、べたつきが少なく、伸縮性及び低温ヒートシール性に優れる不織布積層体、並びにこれを用いた伸縮性不織布積層体、繊維製品、吸収性物品及び衛生マスクを提供することを目的とする。

### 課題を解決するための手段

[0010] 上記課題を解決するための手段には、以下の実施態様が含まれる。

<1>下記(a)～(f)を満たす低結晶性ポリプロピレンを含む弾性不織

布と、前記弾性不織布の少なくとも片面側に配置され、熱可塑性エラストマー（A）の長繊維と、熱可塑性エラストマー（A）以外の熱可塑性樹脂（B）の長繊維と、が10質量%～90質量%：90質量%～10質量%の割合（（A）：（B）、但し（A）+（B）=100質量%とする）で含まれている混織スパンボンド不織布と、を有する不織布積層体。

$$(a) [m m m m] = 20 \sim 60 \text{ モル\%}$$

$$(b) [r r r r] / (1 - [m m m m]) \leq 0.1$$

$$(c) [r m r m] > 2.5 \text{ モル\%}$$

$$(d) [m m] \times [r r] / [m r]^2 \leq 2.0$$

$$(e) \text{重量平均分子量 (Mw)} = 10,000 \sim 200,000$$

$$(f) \text{分子量分布 (Mw/Mn)} < 4$$

(a)～(d)中、[m m m m]はメソペンタッド分率であり、[r r r r]はラセミペンタッド分率であり、[r m r m]はラセミメソラセミメソペンタッド分率であり、[m m]、[r r]及び[m r]はそれぞれトリアッド分率である。

[0011] <2>熱可塑性樹脂（B）の長繊維が、スパンボンド不織布にした際の最大点伸度が50%以上である<1>に記載の不織布積層体。

[0012] <3>熱可塑性エラストマー（A）が、熱可塑性ポリウレタン系エラストマーである<1>又は<2>に記載の不織布積層体。

[0013] <4>前記熱可塑性ポリウレタン系エラストマーが、示差走査熱量計（DSC）により測定される凝固開始温度が65℃以上であり、かつ細孔電気抵抗法に基づき100μmのアパーチャーを装着した粒度分布測定装置で測定されるジメチルアセトアミド溶媒不溶分の粒子数が300万個/g以下である<3>に記載の不織布積層体。

[0014] <5>前記熱可塑性ポリウレタン系エラストマーが、下記の関係式（1）を満たす熱可塑性ポリウレタン系エラストマーである<3>又は<4>に記載の不織布積層体。

$$a / (a + b) \leq 0.8 \quad (1)$$

(式中、aは、DSCにより測定される90℃～140℃の範囲に存在する吸熱ピークから求められる融解熱量の総和を表し、bは、DSCにより測定される140℃を超えて220℃以下の範囲にある吸熱ピークから算出される融解熱の総和を表す。)

- [0015] <6>熱可塑性樹脂(B)が、ポリオレフィンである<1>～<5>のいずれか1項に記載の不織布積層体。
- [0016] <7>熱可塑性樹脂(B)が、プロピレン系重合体である<1>～<6>のいずれか1項に記載の不織布積層体。
- [0017] <8>熱可塑性樹脂(B)が、プロピレン系重合体99質量%～80質量%と高密度ポリエチレン1質量%～20質量%とからなる<1>～<7>のいずれか1項に記載の不織布積層体。
- [0018] <9><1>～<8>のいずれか1項に記載の不織布積層体を延伸加工して得られる伸縮性不織布積層体。
- [0019] <10><1>～<8>のいずれか1項に記載の不織布積層体又は<9>に記載の伸縮性不織布積層体を含む繊維製品。
- [0020] <11><1>～<8>のいずれか1項に記載の不織布積層体又は<9>に記載の伸縮性不織布積層体を含む吸収性物品。
- [0021] <12><1>～<8>のいずれか1項に記載の不織布積層体又は<9>に記載の伸縮性不織布積層体を含む衛生マスク。

### 発明の効果

- [0022] 本発明によれば、製造の際の成形性に優れ、べたつきが少なく、伸縮性及び低温ヒートシール性に優れる不織布積層体、並びにこれを用いた伸縮性不織布積層体、繊維製品、吸収性物品及び衛生マスクが提供される。

### 図面の簡単な説明

- [0023] [図1]ギア延伸装置の概略図である。

### 発明を実施するための形態

- [0024] 以下、本発明を実施するための形態について詳細に説明する。但し、本発明は以下の実施形態に限定されるものではない。以下の実施形態において、

その構成要素（要素ステップ等も含む）は、特に明示した場合、原理的に明らかに必須であると考えられる場合等を除き、必須ではない。数値及びその範囲についても同様であり、本発明を制限するものではない。

[0025] 本明細書において「工程」との語は、独立した工程だけではなく、他の工程と明確に区別できない場合であってもその工程の目的が達成されれば、本用語に含まれる。また本明細書において「～」を用いて示された数値範囲は、「～」の前後に記載される数値をそれぞれ最小値及び最大値として含む範囲を示す。また、本明細書において組成物中の各成分の含有量は、組成物中に各成分に該当する物質が複数種存在する場合、特に断らない限り、組成物中に存在する当該複数種の物質の合計量を意味する。

[0026] <不織布積層体>

本発明の不織布積層体は、

下記（a）～（f）を満たす低結晶性ポリプロピレンを（以下、単に「低結晶性ポリプロピレン」ともいう）含む弾性不織布と、前記弾性不織布の少なくとも片面側に配置され、熱可塑性エラストマー（A）の長繊維と、熱可塑性エラストマー（A）以外の熱可塑性樹脂（B）の長繊維と、が10質量%～90質量%：90質量%～10質量%の割合（（A）：（B）、但し（A）+（B）=100質量%とする）で含まれている混織スパンボンド不織布（以下、単に「混織スパンボンド不織布」ともいう）と、を有する不織布積層体である。

（a） $[m m m m] = 20 \sim 60$ モル%

（b） $[r r r r] / (1 - [m m m m]) \leq 0.1$

（c） $[r m r m] > 2.5$ モル%

（d） $[m m] \times [r r] / [m r]^2 \leq 2.0$

（e）重量平均分子量（Mw）=10,000～200,000

（f）分子量分布（Mw/Mn）<4

（a）～（d）中、 $[m m m m]$  はメソペンタッド分率であり、 $[r r r r]$  はラセミペンタッド分率であり、 $[r m r m]$  はラセミメソラセミメソペ

ンタッド分率であり、 $[mm]$ 、 $[rr]$ 及び $[mr]$ はそれぞれトリアッド分率である。

[0027] 本発明の不織布積層体は、弾性不織布の少なくとも片面側に混織スパンボンド不織布が配置されているため、エンボス工程等で使用する装置内の各種回転機器等の部材等への不織布積層体の付着が防止でき、成形性に優れる。また、弾性不織布の少なくとも片面側に配置されるスパンボンド不織布が特定の混合繊維からなるため、べたつきが少なく、伸縮性に優れる。更に本発明の不織布積層体は、低温ヒートシール性に優れた特長を有する。

[0028] 本発明の不織布積層体は、不織布製造装置に付随する回転機器に接触する側の面に、少なくとも混織スパンボンド不織布が配置された構造を有することが好ましく、弾性不織布の両面側に混織スパンボンド不織布が配置された構造を有することがより好ましい。

[0029] 本発明の不織布積層体は、通常、目付が $360\text{ g/m}^2$ 以下であり、好ましくは $240\text{ g/m}^2$ 以下であり、より好ましくは $150\text{ g/m}^2$ 以下であり、更に好ましくは $120\text{ g/m}^2\sim 15\text{ g/m}^2$ の範囲内である。目付は、後述する実施例で用いた方法により測定することができる。

[0030] 弾性不織布と混織スパンボンド不織布の構成比は、種々の用途に応じて適宜決めることができる。通常は、弾性不織布：混織スパンボンド不織布（目付比）が、 $10:90\sim 90:10$ の範囲内であり、好ましくは $20:80\sim 80:20$ の範囲内であり、より好ましくは $20:80\sim 50:50$ の範囲内である。弾性不織布（又は混織スパンボンド不織布）が2以上存在するときは、弾性不織布（又は混織スパンボンド不織布）の目付は2以上の合計である。

[0031] 本発明の不織布積層体は、通常、少なくとも一方向の残留歪が25%以下であり、好ましくは22%以下である。少なくとも一方向の残留歪が25%以下であると、伸縮性が良好である。残留歪は、後述する実施例で用いた方法により測定することができる。

[0032] 本発明の不織布積層体は、通常、少なくとも一方向の最大荷重伸度が50

%以上であり、好ましくは100%以上である。最大荷重伸度は、後述する実施例で用いた方法により測定することができる。

[0033] 本発明の不織布積層体は、目付を60gとした場合、50%伸長時応力が1.5N/50mm以下であることが好ましく、1.3N/50mm以下であることがより好ましく、1.2N/50mm以下であることが更に好ましい。また50%回復時応力が0.30N/50mm以上であることが好ましく、0.32N/50mm以上であることがより好ましく、0.35N/50mm以上であることが更に好ましい。なお、50%伸長時応力及び50%回復時応力は、伸縮特性（50%伸長時応力/50%回復時応力）と異なり、不織布積層体の目付に依存して変化し、目付が大きいほど大きくなる傾向にある。

[0034] 本発明の不織布積層体は、伸縮特性（50%伸長時応力/50%回復時応力）が3.0以下であることが好ましく、2.9以下であることがより好ましく、2.8以下であることが更に好ましい。伸縮特性はその値が小さいほど優れていることを意味する。伸縮特性は、後述する実施例で用いた方法により測定することができる。

[0035] 本発明の不織布積層体は、低温ヒートシール性が10N/50mm以上であることが好ましく、12N/50mm以上であることがより好ましく、15N/50mm以上であることが更に好ましい。低温ヒートシール性は、後述する実施例で用いた方法により測定することができる。

[0036] <弾性不織布>

本発明の不織布積層体を構成する弾性不織布は、後述する(a)～(f)を満たす低結晶性ポリプロピレン（以下、単に低結晶性ポリプロピレンともいう）を含む。本発明の目的を効果的に達成する観点からは、弾性不織布中の低結晶性ポリプロピレンの割合は60質量%以上であることが好ましく、70質量%以上であることがより好ましく、80質量%以上であることが更に好ましい。

[0037] 弾性不織布の形態としては、例えば、芯鞘型複合繊維、並列型複合繊維（

サイド・バイ・サイド型複合繊維)などの複合繊維、混合繊維などが挙げられる。弾性不織布は、低結晶性ポリプロピレン以外の樹脂を含んでもよい。弾性不織布を構成する低結晶性ポリプロピレン以外の樹脂としては、特に規定するものではないが、伸縮特性の観点から、熱可塑性エラストマーを用いることが好ましい。熱可塑性エラストマーとしては、種々公知の熱可塑性エラストマーを用いることができ、2種類以上の熱可塑性エラストマーを併用してもよい。熱可塑性エラストマーとしては、例えば、ポリスチレンーポリブタジエンーポリスチレンブロックコポリマー (SBSと称)、ポリスチレンーポリイソプレンーポリスチレンブロックコポリマー (SISと称)、それらの水素添加物であるポリスチレンーポリエチレン・ブチレンーポリスチレンブロックコポリマー (SEBSと称)、及びポリスチレンーポリエチレン・プロピレンーポリスチレンブロックコポリマー (SEPSと称)に代表される、少なくとも1個のスチレン等の芳香族ビニル化合物から構成される重合体ブロックと、少なくとも1個のブタジエンあるいはイソプレン等の共役ジエン化合物から構成される重合体ブロックと、からなるブロック共重合体、あるいはその水素添加物に代表されるスチレン系エラストマー；高結晶性の芳香族ポリエステルと非晶性の脂肪族ポリエーテルとから構成されるブロック共重合体に代表されるポリエステル系エラストマー；結晶性で高融点のポリアミドと非晶性でガラス転移温度 (T<sub>g</sub>) が低いポリエーテルもしくはポリエステルから構成されるブロック共重合体に代表されるポリアミド系エラストマー；ハードセグメントがポリウレタンから構成され、ソフトセグメントがポリカーボネート系ポリオール、エーテル系ポリオール、カプロラクトン系ポリエステルもしくはアジペート系ポリエステル等から構成されるブロック共重合体に代表される熱可塑性ポリウレタン系エラストマー (TPU)；非晶性もしくは低結晶性のエチレン・ $\alpha$ -オレフィンランダム共重合体、プロピレン・ $\alpha$ -オレフィンランダム共重合体、プロピレン・エチレン・ $\alpha$ -オレフィンランダム共重合体等を単独で用いるか、または前記非晶性もしくは低結晶性のランダム共重合体とプロピレン単独重合体とを

混合するか、あるいは前記非晶性もしくは低結晶性のランダム共重合体と、プロピレンと少量の $\alpha$ -オレフィンとの共重合体、高密度ポリエチレン中密度ポリエチレン等の結晶性のポリオレフィンとを混合することで得られるポリオレフィン系エラストマー；ポリ塩化ビニル系エラストマー；フッ素系エラストマーなどが挙げられる。

[0038] 本発明において弾性不織布とは、延伸した後に応力が解放されると弾性により回復する性質を有する不織布をいう。

[0039] 弾性不織布は、種々の公知の方法により製造することができる。具体的には、例えば、スパンボンド法、メルトブロー法、フラッシュ紡糸法等が挙げられる。弾性不織布の中でも、スパンボンド法により得られるスパンボンド不織布またはメルトブロー法により得られるメルトブロー不織布が好ましい。

[0040] 弾性不織布は、通常、目付が $120\text{ g/m}^2$ 以下であり、好ましくは $80\text{ g/m}^2$ 以下であり、より好ましくは $50\text{ g/m}^2$ 以下であり、更に好ましくは $40\text{ g/m}^2\sim 2\text{ g/m}^2$ の範囲にある。

弾性不織布を構成する繊維は、通常、繊維径が $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、好ましくは $40\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、より好ましくは $30\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。

[0041] [低結晶性ポリプロピレン]

低結晶性ポリプロピレンは、下記(a)～(f)の要件を満たす重合体である。

(a) [m m m m] = 20～60モル%：

低結晶性ポリプロピレンのメソペンタッド分率[m m m m]が20モル%以上であると、べたつきの発生が抑制され、60モル%以下であると、結晶化度が高くなりすぎることがないので、弾性回復性が良好となる。このメソペンタッド分率[m m m m]は、好ましくは30～50モル%であり、より好ましくは40～50モル%である。

[0042] メソペンタッド分率[m m m m]、後述するラセミペンタッド分率[r r r r]及びラセミメソラセミメソペンタッド分率[r m r m]は、エイ・ザ

ンベリ (A. Zambelli) 等により「Macromolecules, 6, 925 (1973)」で提案された方法に準拠し、 $^{13}\text{C}$ -NMRスペクトルのメチル基のシグナルにより測定されるポリプロピレン分子鎖中のペンタッド単位でのメソ分率、ラセミ分率、及びラセミメソラセミメソ分率である。メソペンタッド分率 [mmmm] が大きくなると、立体規則性が高くなる。また、後述するトリアッド分率 [mm]、[rr] 及び [mr] も上記方法により算出される。

[0043] なお、 $^{13}\text{C}$ -NMRスペクトルの測定は、エイ・ザンベリ (A. Zambelli) 等により「Macromolecules, 8, 687 (1975)」で提案されたピークの帰属に従い、下記の装置及び条件にて行うことができる。

[0044] 装置：日本電子（株）製 JNM-EX400型  $^{13}\text{C}$ -NMR装置

方法：プロトン完全デカップリング法

濃度：220mg/ml

溶媒：1, 2, 4-トリクロロベンゼンと重ベンゼンの90：10（容量比）混合溶媒

温度：130℃

パルス幅：45°

パルス繰り返し時間：4秒

積算：10000回

[0045] [計算式]

$$M = m / S \times 100$$

$$R = \gamma / S \times 100$$

$$S = P_{\beta\beta} + P_{\alpha\beta} + P_{\alpha\gamma}$$

S：全プロピレン単位の側鎖メチル炭素原子のシグナル強度

$$P_{\beta\beta} : 19.8 \sim 22.5 \text{ ppm}$$

$$P_{\alpha\beta} : 18.0 \sim 17.5 \text{ ppm}$$

$$P_{\alpha\gamma} : 17.5 \sim 17.1 \text{ ppm}$$

$\gamma$  : ラセミペンタッド連鎖 : 20.7 ~ 20.3 ppm

$m$  : メソペンタッド連鎖 : 21.7 ~ 22.5 ppm

[0046] (b)  $[r r r r] / (1 - [m m m m]) \leq 0.1$

$[r r r r] / [1 - m m m m]$  の値は、上記のペンタッド単位の分率から求められ、低結晶性ポリプロピレンの規則性分布の均一さを示す指標である。この値が大きくなると、既存触媒系を用いて製造される従来のポリプロピレンのように高規則性ポリプロピレンとアタクチックポリプロピレンの混合物となり、べたつきの原因となる。

低結晶性ポリプロピレンにおいて、 $[r r r r] / (1 - [m m m m])$  が0.1以下であると、得られる弾性不織布におけるべたつきが抑制される。このような観点から、 $[r r r r] / (1 - [m m m m])$  は、好ましくは0.05以下であり、より好ましくは0.04以下である。

[0047] (c)  $[r m r m] > 2.5$  モル%

低結晶性ポリプロピレンのラセミメソラセミメソ分率  $[r m r m]$  が2.5モル%を超える値であると、該低結晶性ポリプロピレンのランダム性が増加し、弾性不織布の弾性回復性がさらに向上する。 $[r m r m]$  は、好ましくは2.6モル%以上であり、より好ましくは2.7モル%以上である。その上限は、通常10モル%程度である。

[0048] (d)  $[m m] \times [r r] / [m r]^2 \leq 2.0$

$[m m] \times [r r] / [m r]^2$  は、低結晶性ポリプロピレンのランダム性の指標を示し、この値が2.0以下であると、弾性不織布は十分な弾性回復性が得られ、かつべたつきも抑制される。 $[m m] \times [r r] / [m r]^2$  は、0.25に近いほどランダム性が高くなる。上記十分な弾性回復性を得る観点から、 $[m m] \times [r r] / [m r]^2$  は、好ましくは0.25を超え1.8以下であり、より好ましくは0.5 ~ 1.5である。

[0049] (e) 重量平均分子量 ( $M_w$ ) = 10,000 ~ 200,000

低結晶性ポリプロピレンにおいて重量平均分子量が10,000以上であると、該低結晶性ポリプロピレンの粘度が低すぎず適度のものとなるため、

弾性不織布の製造時の糸切れが抑制される。また、重量平均分子量が200,000以下であると、上記低結晶性ポリプロピレンの粘度が高すぎず、紡糸性が向上する。この重量平均分子量は、好ましくは30,000~150,000であり、より好ましくは50,000~150,000である。この重量平均分子量の測定法については後述する。

[0050] (f) 分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) < 4

低結晶性ポリプロピレンにおいて、分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) が4未満であると、弾性不織布のべたつきの発生が抑制される。この分子量分布は、好ましくは3以下である。

上記重量平均分子量 ( $M_w$ ) は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ (GPC) 法により、下記の装置及び条件で測定したポリスチレン換算の重量平均分子量であり、上記分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) は、同様にして測定した数平均分子量 ( $M_n$ ) 及び上記重量平均分子量 ( $M_w$ ) より算出した値である。

[0051] [GPC測定装置]

カラム : TOSO GMHHR-H (S) HT

検出器 : 液体クロマトグラム用RI検出器 WATERS 150C

[測定条件]

溶媒 : 1, 2, 4-トリクロロベンゼン

測定温度 : 145℃

流速 : 1.0 ml/分

試料濃度 : 2.2 mg/ml

注入量 : 160  $\mu$ l

検量線 : Universal Calibration

解析プログラム : HT-GPC (Ver. 1.0)

[0052] 低結晶性ポリプロピレンは、さらに以下の (g) を満たすことが好ましい。

(g) 示差走査型熱量計 (DSC) を用いて、窒素雰囲気下-10℃で5分

間保持した後 10℃/分で昇温させることにより得られた融解吸熱カーブの最も高温側に観測されるピークのピークトップとして定義される融点 ( $T_m - D$ ) が 0℃～120℃である。

[0053] 低結晶性ポリプロピレンの融点 ( $T_m - D$ ) が 0℃以上であると、弾性不織布のべたつきの発生が抑制され、120℃以下であると、十分な弾性回復性が得られる。このような観点から、融点 ( $T_m - D$ ) は、より好ましくは 0℃～100℃であり、更に好ましくは 30℃～100℃である。

[0054] なお、上記融点 ( $T_m - D$ ) は、示差走査型熱量計 (パーキン・エルマー社製、DSC-7) を用い、試料 10mg を窒素雰囲気下 -10℃で 5 分間保持した後、10℃/分で昇温させることにより得られた融解吸熱カーブの最も高温側に観測されるピークのピークトップとして求めることができる。

[0055] 低結晶性ポリプロピレンは、例えば、WO2003/087172号公報に記載されているような、いわゆるメタロセン触媒と呼ばれる均一系の触媒を用いて合成することができる。

[0056] 低結晶性ポリプロピレンは、本発明の目的を損なわない範囲で、任意成分として、酸化防止剤、耐熱安定剤、耐候安定剤、帯電防止剤、スリップ剤、防曇剤、滑剤、染料、顔料、天然油、合成油、ワックス等の種々公知の添加剤を含んでもよい。

[0057] <混織スパンボンド不織布>

本発明の不織布積層体を構成する混織スパンボンド不織布は、熱可塑性エラストマー (A) の長繊維と (A) 以外の熱可塑性樹脂 (B) の長繊維と、が 10～90質量% : 90～10質量%の割合 ( (A) : (B) 、但し (A) + (B) = 100質量%とする) で含まれている混織スパンボンド不織布である。

[0058] 伸縮性や柔軟性の観点からは、混織スパンボンド不織布中の熱可塑性エラストマー (A) の長繊維の割合は 20質量%以上であることが好ましく、30質量%以上であることがより好ましい。加工性 (耐べたつき性) の観点からは、混織スパンボンド不織布中の熱可塑性エラストマー (A) の長繊維の

割合は70質量%以下であることが好ましく、60質量%以下であることがより好ましい。

[0059] 混織スパンボンド不織布を形成する熱可塑性エラストマー（A）の長繊維及び熱可塑性樹脂（B）の長繊維の繊維径（平均値）は、それぞれ通常は50 $\mu$ m以下であり、好ましくは40 $\mu$ m以下であり、より好ましくは30 $\mu$ m以下である。熱可塑性エラストマー（A）の長繊維と熱可塑性樹脂（B）の長繊維の繊維径は、同じであっても異なってもよい。

[0060] 混織スパンボンド不織布は、おむつ等の衛生材料用途においては柔軟性及び通気性の観点から積層体合計で通常、目付が120g/m<sup>2</sup>以下であり、好ましくは80g/m<sup>2</sup>以下であり、より好ましくは50g/m<sup>2</sup>以下であり、更に好ましくは40g/m<sup>2</sup>～15g/m<sup>2</sup>の範囲にある。

[0061] [熱可塑性エラストマー（A）]

熱可塑性エラストマー（A）としては、種々公知の熱可塑性エラストマーを用いることができ、1種を単独で用いても、2種以上の熱可塑性エラストマーを併用してもよい。

[0062] 熱可塑性エラストマー（A）としては、スチレン系エラストマー、ポリエステル系エラストマー、ポリアミド系エラストマー、熱可塑性ポリウレタン系エラストマー、ポリオレフィン系エラストマー、塩化ビニル系エラストマー、フッ素系エラストマー等が挙げられる。

[0063] スチレン系エラストマーは、ポリスチレンーポリブタジエンーポリスチレンブロックコポリマー（SBS）、ポリスチレンーポリイソプレンーポリスチレンブロックコポリマー（SIS）、それらの水素添加物であるポリスチレンーポリエチレン・ブチレンーポリスチレンブロックコポリマー（SEBS）、及びポリスチレンーポリエチレン・プロピレンーポリスチレンブロックコポリマー（SEPS）に代表されるエラストマーであり、少なくとも1個のスチレン等の芳香族ビニル化合物から構成される重合体ブロックと、少なくとも1個のブタジエン、イソプレン等の共役ジエン化合物から構成される重合体ブロックと、からなるブロック共重合体又はその水素添加物である

。スチレン系エラストマーは、例えば、K R A T O Nポリマー（商品名、シェルケミカル（株）製）、S E P T O N（商品名、クラレ（株）製）、T U F T E C（商品名、旭化成工業（株）製）、レオストマー（商品名、リケンテクノス（株）製）等の商品名で販売されている。

[0064] ポリエステル系エラストマーは、高結晶性の芳香族ポリエステルと、非晶性の脂肪族ポリエーテルと、から構成されるブロック共重合体に代表されるエラストマーである。ポリエステル系エラストマーは、例えば、H Y T R E L（商品名、E. I. デュポン（株）製）、ペルプレン（商品名、東洋紡（株）製）などの商品名で販売されている。

[0065] ポリアミド系エラストマーは、結晶性で高融点のポリアミドと、非晶性でガラス転移温度（ $T_g$ ）が低いポリエーテル又はポリエステルと、から構成されるブロック共重合体に代表されるエラストマーである。ポリアミド系エラストマーは、例えば、P E B A X（商品名、アトフィナ・ジャパン（株））等の商品名で販売されている。

[0066] 熱可塑性ポリウレタン系エラストマーは、ハードセグメントがポリウレタンから構成され、ソフトセグメントがポリカーボネート系ポリオール、エーテル系ポリオール、カプロラクトン系ポリエステル、アジペート系ポリエステル等から構成されるブロック共重合体に代表されるエラストマーである。

[0067] ポリオレフィン系エラストマーは、非晶性若しくは低結晶性のエチレン・ $\alpha$ -オレフィンランダム共重合体、プロピレン・ $\alpha$ -オレフィンランダム共重合体、プロピレン・エチレン・ $\alpha$ -オレフィンランダム共重合体等の単体からなるエラストマー、又は、前記非晶性若しくは低結晶性のランダム共重合体とプロピレン単独重合体、プロピレンと少量の $\alpha$ -オレフィンとの共重合体、高密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン等の結晶性のポリオレフィンとの混合物であるエラストマーである。ポリオレフィン系エラストマーは、例えば、T A F M E R（商品名、三井化学（株）製）、エチレン-オクテン共重合体であるE n g a g e（商品名、D u P o n t D o w E l a s t o m e r s社製）、結晶性オレフィン共重合体を含むC A T A L L O Y（

商品名、モンテル（株）製）、V i s t a m a x x（商品名、エクソンモービルケミカル社製）等の商品名で販売されている。

[0068] 塩化ビニル系エラストマーは、例えば、レオニール（商品名、リケンテクノス（株）製）、ポスマール（商品名、信越ポリマー（株）製）等の商品名で販売されている。

[0069] これらの熱可塑性エラストマーの中でも、熱可塑性ポリウレタン系エラストマー及びポリオレフィン系エラストマーが好ましく、伸縮性及び加工性の点からは、熱可塑性ポリウレタン系エラストマーがより好ましい。

[0070]（熱可塑性ポリウレタン系エラストマー）

熱可塑性ポリウレタン系エラストマーの中でも、凝固開始温度が65℃以上、好ましくは75℃以上、最も好ましくは85℃以上の熱可塑性ポリウレタン系エラストマーが好ましい。また、凝固開始温度は195℃以下であることが好ましい。ここで、凝固開始温度は、示差走査熱量計（DSC）を用いて測定される値であり、熱可塑性ポリウレタン系エラストマーを10℃/分で230℃まで昇温し、230℃で5分間保持した後、10℃/分で降温させる際に生じる熱可塑性ポリウレタン系エラストマーの凝固に由来する発熱ピークの開始温度である。凝固開始温度が65℃以上であると、混織スパンボンド不織布を得る際に繊維同士の融着、糸切れ、樹脂塊などの成形不良を抑制することができるとともに、熱エンボス加工の際に成形された混織スパンボンド不織布がエンボスローラーに巻きつくことを防止できる。また、得られる混織スパンボンド不織布のベタツキが少なく、衣料、衛生材料、スポーツ材料等の肌と接触する材料として好適に用いられる。一方、凝固開始温度を195℃以下にすることにより、成形加工性を向上させることができる。なお、成形された繊維の凝固開始温度はこれに用いた熱可塑性ポリウレタン系エラストマーの凝固開始温度よりも高くなる傾向にある。

[0071] 熱可塑性ポリウレタン系エラストマーの凝固開始温度を65℃以上に調整するためには、熱可塑性ポリウレタン系エラストマーの原料として使用するポリオール、イソシアネート化合物及び鎖延長剤として、それぞれ最適な化

学構造を有するものを選択するとともに、ハードセグメントの量を調整する必要がある。ここで、ハードセグメント量とは、熱可塑性ポリウレタン系エラストマーの製造に使用したイソシアネート化合物と鎖延長剤との合計質量を、ポリオール、イソシアネート化合物及び鎖延長剤の総量で除算して100を掛けた質量パーセント（質量％）値である。ハードセグメント量は、好ましくは20質量％～60質量％であり、より好ましくは22質量％～50質量％であり、更に好ましくは25質量％～48質量％である。

[0072] 熱可塑性ポリウレタン系エラストマーは、好ましくは極性溶媒不溶分の粒子数が熱可塑性ポリウレタン系エラストマー1gに対して300万個（300万個/g）以下であり、より好ましくは250万個/g以下であり、更に好ましくは200万個/g以下である。ここで、熱可塑性ポリウレタン系エラストマー中の極性溶媒不溶分とは、主に、熱可塑性ポリウレタン系エラストマーの製造中に発生するフィッシュアイやゲルなどの塊状物である。極性溶媒不溶分の発生する原因としては、熱可塑性ポリウレタン系エラストマーのハードセグメント凝集物に由来する成分、ハードセグメント及び/又はソフトセグメントがアロファネート結合、ビュレット結合等により架橋された成分、熱可塑性ポリウレタン系エラストマーを構成する原料、原料間の化学反応により生じる成分等が挙げられる。

[0073] 極性溶媒不溶分の粒子数は、熱可塑性ポリウレタン系エラストマーをジメチルアセトアミド溶媒（以下、「DMAC」と略す。）に溶解させた際の不溶分を、細孔電気抵抗法を利用した粒度分布測定装置に100 $\mu$ mのアーチャーを装着して測定した値である。100 $\mu$ mのアーチャーを装着すると、未架橋ポリスチレン換算で2 $\mu$ m～60 $\mu$ mの粒子の数を測定することができる。

[0074] 極性溶媒不溶分の粒子数を300万個/g以下にすることにより、熱可塑性ポリウレタン系エラストマーの凝固開始温度範囲内において、繊維径の分布の増大、紡糸時の糸切れ等の問題の発生をより抑えることができる。極性溶媒不溶分の少ない熱可塑性ポリウレタン系エラストマーは、ポリオール、

イソシアネート化合物及び鎖延長剤の重合反応を行なった後、ろ過することにより得ることができる。

[0075] 大型スパンボンド成形機械での不織布の成形におけるストランド中への気泡の混入及び糸切れの発生を抑制する観点からは、熱可塑性ポリウレタン系エラストマーの水分値は350ppm以下であることが好ましく、300ppm以下であることがより好ましく、150ppm以下であることが更に好ましい。

[0076] 伸縮性の観点からは、熱可塑性ポリウレタン系エラストマーが、示差走査熱量計(DSC)により測定される、ピーク温度が90℃~140℃の範囲にある吸熱ピークから求められる融解熱量の総和(a)と、ピーク温度が140℃を超えて220℃以下の範囲にある吸熱ピークから求められる融解熱量の総和(b)とが、下記式(1)の関係を満たすことが好ましく、下記式(11)の関係を満たすことがより好ましく、下記式(111)の関係を満たすことが更に好ましい。

$$a / (a + b) \leq 0.8 \quad (1)$$

$$a / (a + b) \leq 0.7 \quad (11)$$

$$a / (a + b) \leq 0.55 \quad (111)$$

[0077] ここで、「 $a / (a + b)$ 」は熱可塑性ポリウレタン系エラストマーのハードドメインの融解熱量比(単位:%)を意味する。熱可塑性ポリウレタン系エラストマーのハードドメインの融解熱量比が80%以下になると、繊維、特に混織スパンボンド不織布における繊維及び不織布の強度及び伸縮性が向上する。本発明では、熱可塑性ポリウレタン系エラストマーのハードドメインの融解熱量比の下限値は0.1%程度であることが好ましい。

[0078] 熱可塑性ポリウレタン系エラストマーは、温度200℃、せん断速度100sec<sup>-1</sup>の条件における熔融粘度が100Pa·s~3000Pa·sであることが好ましく、200Pa·s~2000Pa·sであることがより好ましく、1000Pa·s~1500Pa·sであることが更に好ましい。ここで、熔融粘度は、キャピログラフ(東洋精機(株)製、ノズル長30

mm、直径1mmのものを使用)で測定した値である。

[0079] このような特性を有する熱可塑性ポリウレタン系エラストマーは、例えば、特開2004-244791号公報に記載された製造方法により得ることができる。

[0080] 熱可塑性ポリウレタン系エラストマーを用いて成形された混織スパンボンド不織布は、触感に優れるため、衛生材料等の肌に接触する用途に好適に用いることができる。また、不純物などを濾過するために押出機内部に設置されたフィルターが目詰まりしにくく、機器の調整、整備頻度が低くなるため、工業的にも好ましい。

[0081] (ポリオレフィン系エラストマー)

ポリオレフィン系エラストマーの中でも、非晶性又は低結晶性のポリオレフィン系エラストマーが好ましく、非晶性又は低結晶性のエチレンとプロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-デセン等の炭素数が3~20の1種以上の $\alpha$ -オレフィンとの共重合体であるエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体、及び非晶性又は低結晶性のプロピレンとエチレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-デセン等の炭素数が2~20(但し炭素数3を除く)の1種以上の $\alpha$ -オレフィンとの共重合体であるプロピレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体がより好ましい。非晶性又は低結晶性のポリオレフィン系エラストマーとは、例えば、X線回折により測定される結晶化度が20%以下(0%を含む)であるポリオレフィン系エラストマーである。

[0082] 非晶性又は低結晶性のエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体として具体的には、エチレン・プロピレンランダム共重合体、エチレン・1-ブテンランダム共重合体等を例示することができる。また、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体のメルトフローレート(MFR)は紡糸性を有する限り特に限定されないが、通常、MFR(ASTM D1238 190℃、2160g荷重)が通常、MFR(ASTM D1238 230℃、2160g荷重)が1g

／10分～1000g／10分、好ましくは5g／10分～500g／10分、更に好ましくは10g／10分～100g／10分の範囲にある。

[0083] 非晶性又は低結晶性のプロピレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体として具体的には、プロピレン・エチレンランダム共重合体、プロピレン・エチレン・1-ブテンランダム共重合体及びプロピレン・1-ブテンランダム共重合体を例示することができる。また、プロピレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体のMFRは紡糸性を有する限り特に限定されないが、通常、MFR（ASTM D 1238 230℃、2160g荷重）が1g／10分～1000g／10分、好ましくは5g／10分～500g／10分、更に好ましくは10g／10分～100g／10分の範囲にある。

[0084] ポリオレフィン系エラストマーは、非晶性又は低結晶性の重合体の単体でもよく、非晶性又は低結晶性の重合体に対し、プロピレン単独重合体又はプロピレンと少量の $\alpha$ -オレフィンとの共重合体、高密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン等の結晶性のポリオレフィンを1質量%～40質量%程度混合した組成物であってもよい。

[0085] ポリオレフィン系エラストマーとして特に好ましい組成は、アイソタクティックポリプロピレン（i）：1質量%～40質量%と、プロピレン・エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体（ii）（プロピレンが45モル%～89モル%と、エチレンが10モル%～25モル%と炭素数4～20の $\alpha$ -オレフィンとの共重合体、ただし、炭素数4～20の $\alpha$ -オレフィンの共重合量は30モル%を超えることはない）：60質量%～99質量%と、を含有するポリプロピレン樹脂組成物からなるエラストマー組成物である。

[0086] [熱可塑性樹脂（B）]

熱可塑性樹脂（B）としては、熱可塑性エラストマー（A）以外の種々公知の熱可塑性樹脂を用いることができ、1種を単独で用いても、2種以上の熱可塑性樹脂を併用してもよい。

[0087] 熱可塑性樹脂（B）は、熱可塑性エラストマー（A）と異なる樹脂状の重合体であって、通常、融点（ $T_m$ ）が100℃以上の結晶性の重合体、又は

、ガラス転移温度が100℃以上の非晶性の重合体である。熱可塑性樹脂（B）としては、結晶性の熱可塑性樹脂が好ましい。

[0088] 熱可塑性樹脂（B）の中でも、公知の製造方法により得られるスパンボンド不織布とした場合に、最大点伸度が50%以上、好ましくは70%以上、より好ましくは100%以上であり、かつ弾性回復が殆どない性質を有する熱可塑性樹脂（伸長性熱可塑性樹脂）が好ましい。このような熱可塑性樹脂（B）の長繊維を熱可塑性エラストマー（A）の長繊維と混織して得られる混織スパンボンド不織布を用いて製造した不織布積層体は、延伸加工により嵩高感が発現し、触感が良くなるとともに、不織布積層体に伸び止り機能を付与することができる。なお、熱可塑性樹脂（B）からなるスパンボンド不織布の最大点伸度の上限は必ずしも限定されないが、通常は300%以下である。

[0089] 熱可塑性樹脂（B）としては、具体的には、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン等の $\alpha$ -オレフィンの単独又は共重合体である高圧法低密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン（所謂LLDPE）、高密度ポリエチレン（所謂HDPE）、ポリプロピレン（プロピレン単重合体）、ポリプロピレンランダム共重合体、ポリ1-ブテン、ポリ4-メチル-1-ペンテン、エチレン・プロピレンランダム共重合体、エチレン・1-ブテンランダム共重合体、プロピレン・1-ブテンランダム共重合体等のポリオレフィン、ポリエステル（ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等）、ポリアミド（ナイロン-6、ナイロン-66、ポリメタキシレンアジパミド等）、ポリ塩化ビニル、ポリイミド、エチレン・酢酸ビニル共重合体、エチレン・酢酸ビニル・ビニルアルコール共重合体、エチレン・（メタ）アクリル酸共重合体、エチレン-アクリル酸エステル-酸化炭素共重合体、ポリアクリロニトリル、ポリカーボネート、ポリスチレン、アイオノマー、これらの熱可塑性樹脂の混合物等を例示することができる。これらのうちでは、ポリオレフィン、ポリエチレンテレフタレート及びポリアミ

ドが好ましい。

[0090] これら熱可塑性樹脂（B）の中でも、成形時の紡糸安定性や不織布の延伸加工性の観点から、ポリオレフィンがより好ましく、高圧法低密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン（所謂LLDPE）、高密度ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリプロピレンランダム共重合体等のプロピレン系重合体が更に好ましい。

[0091] プロピレン系重合体としては、融点（ $T_m$ ）が $155^{\circ}\text{C}$ 以上、好ましくは $157^{\circ}\text{C}$ ～ $165^{\circ}\text{C}$ の範囲にあるプロピレンの単独重合体、又はプロピレンと極少量のエチレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、4-メチル-1-ペンテン等の炭素数2以上（但し炭素数3を除く）、好ましくは炭素数2～8（但し炭素数3を除く）である1種又は2種以上の $\alpha$ -オレフィンとの共重合体が好ましい。

[0092] プロピレン系重合体は、溶融紡糸し得る限り、そのメルトフローレート（MFR：ASTMD-1238、 $230^{\circ}\text{C}$ 、荷重2160g）は特に限定されないが、通常は $1\text{g}/10\text{分}$ ～ $1000\text{g}/10\text{分}$ 、好ましくは $5\text{g}/10\text{分}$ ～ $500\text{g}/10\text{分}$ 、より好ましくは $10\text{g}/10\text{分}$ ～ $100\text{g}/10\text{分}$ の範囲にある。また、プロピレン系重合体の重量平均分子量（ $M_w$ ）と数平均分子量（ $M_n$ ）の比 $M_w/M_n$ は、通常は1.5～5.0である。紡糸性が良好で、かつ繊維強度に優れる繊維が得られる点で、 $M_w/M_n$ は1.5～3.0の範囲であることが好ましい。 $M_w$ 及び $M_n$ は、GPC（ゲルパーミアーションクロマトグラフィー）によって、公知の方法で測定することができる。

[0093] 得られる不織布積層体の延伸加工適性をさらに向上する観点からは、熱可塑性樹脂（B）がプロピレン系重合体にHDPEを添加したオレフィン系重合体組成物であることが好ましい。この場合、プロピレン系重合体とHDPEの合計100質量%に対し、HDPEの比率が1質量%～20質量%であることが好ましく、2質量%～15質量%であることがより好ましく、4質量%～10質量%であることが更に好ましい。

[0094] プロピレン系重合体に添加されるHDPEの種類は特に制限されないが、通常は密度が $0.94\text{ g/cm}^3\sim 0.97\text{ g/cm}^3$ 、好ましくは $0.95\text{ g/cm}^3\sim 0.97\text{ g/cm}^3$ 、より好ましくは $0.96\text{ g/cm}^3\sim 0.97\text{ g/cm}^3$ の範囲にある。また、紡糸性を有する限り特に限定されないが、伸長性を発現させる観点で、HDPEのメルトフローレート（MFR：ASTM D-1238、 $190^\circ\text{C}$ 、荷重 $2160\text{ g}$ ）は、通常は $0.1\text{ g/10分}\sim 100\text{ g/10分}$ 、好ましくは $0.5\text{ g/10分}\sim 50\text{ g/10分}$ 、より好ましくは $1\text{ g/10分}\sim 30\text{ g/10分}$ の範囲にある。なお、本発明において、良好な紡糸性とは、紡糸ノズルからの吐き出し時及び延伸中に糸切れを生じず、フィラメントの融着が生じないことをいう。

[0095]（添加剤）

必要に応じ、弾性不織布及び混織спанボンダ不織布には耐熱安定剤、耐候安定剤等の各種安定剤、帯電防止剤、スリップ剤、防曇剤、滑剤、染料、顔料、天然油、合成油、ワックスなどを添加することができる。

[0096]（他の層）

本発明の不織布積層体は、用途に応じて弾性不織布及び混織спанボンダ不織布以外の他の層を1又は2以上有していてもよい。

[0097] 他の層として具体的には、編布、織布、弾性不織布及び混織спанボンダ不織布以外の不織布、フィルム等が挙げられる。本発明の不織布積層体に他の層をさらに積層する（貼り合せる）方法は特に制限されず、熱エンボス加工、超音波融着等の熱融着法、ニードルパンチ、ウォータージェット等の機械的交絡法、ホットメルト接着剤、ウレタン系接着剤等の接着剤を用いる方法、押しラミネート等の種々の方法を採用得る。

[0098] 本発明の不織布積層体が弾性不織布及び混織спанボンダ不織布以外の不織布を有する場合の不織布としては、спанボンダ不織布、メルトブローン不織布、湿式不織布、乾式不織布、乾式パルプ不織布、フラッシュ紡糸不織布、開織不織布等の、種々公知の不織布が挙げられる。これらの不織布は伸縮性不織布であっても、非伸縮性不織布であってもよい。ここで非伸縮性不

織布とは、MD（不織布の流れ方向、縦方向）又はCD（不織布の流れ方向に直角の方向、横方向）に伸長後、回復時応力を発生させないものをいう。

[0099] 本発明の不織布積層体がフィルムを有する場合のフィルムとしては、本発明の不織布積層体の特徴である通気性及び親水性を保持する観点から、通気性（透湿性）フィルムが好ましい。通気性フィルムとしては、透湿性を有するポリウレタン系エラストマー、ポリエステル系エラストマー、ポリアミド系エラストマー等の熱可塑性エラストマーからなるフィルム、無機微粒子又は有機微粒子を含む熱可塑性樹脂からなるフィルムを延伸して多孔化してなる多孔フィルム等の、種々の公知の通気性フィルムが挙げられる。多孔フィルムに用いる熱可塑性樹脂としては、高圧法低密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン（所謂LLDPE）、高密度ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリプロピレンランダム共重合体、これらの組み合わせ等のポリオレフィンが好ましい。但し、不織布積層体の通気性及び親水性を保持する必要がない場合には、ポリエチレン、ポリプロピレン、これらの組み合わせ等の熱可塑性樹脂のフィルムを用いてもよい。

[0100] （不織布積層体の製造方法）

本発明の不織布積層体は、弾性不織布の原料となる低結晶性ポリプロピレン、混織スパンボンド不織布の原料となる熱可塑性エラストマー（A）及び熱可塑性樹脂（B）、並びに必要に応じて用いられる添加剤を用いて、公知の不織布の製造方法により製造し得る。

[0101] 不織布積層体の製造方法の一例として、少なくとも二列の紡糸装置を備えた不織布製造装置を用いる方法について以下に説明する。

まず、一列目の紡糸装置に備えられた押出機で熱可塑性エラストマー（A）及び熱可塑性樹脂（B）を熔融し、多数の紡糸孔（ノズル）を備えた口金（ダイ）、必要に応じて芯鞘構造を有する紡糸孔に導入し、吐出する。その後、熔融紡糸された熱可塑性エラストマー（A）からなる長繊維と熱可塑性樹脂（B）からなる長繊維を冷却室に導入し、冷却風により冷却した後、延伸エアにより長繊維を延伸（牽引）し、混織スパンボンド不織布を移動捕集

面上に堆積させる。

他方、二列目の紡糸装置に備えられた押出機で低結晶性ポリプロピレンを溶融し、多数の紡糸孔（ノズル）を備えた口金（ダイ）を有する紡糸孔に導入し、低結晶性ポリプロピレンを吐出する。その後、溶融紡糸された低結晶性ポリプロピレンからなる長繊維を冷却室に導入し、冷却風により冷却した後、延伸エアにより長繊維を延伸（牽引）し、混織スパンボンド不織布上に堆積させて、弾性不織布を形成する。

必要に応じて、三列目の紡糸装置を用いて、混織スパンボンド不織布を弾性不織布上に堆積させてもよい。

[0102] 弾性不織布及び混織スパンボンド不織布の原料となる重合体の溶融温度は、それぞれの重合体の軟化温度あるいは融解温度以上、且つ熱分解温度未満であれば特に限定されない。口金の温度は、用いる重合体の種類にもよるが、例えば、熱可塑性エラストマー（A）として熱可塑性ポリウレタン系エラストマー又はオレフィン系共重合体エラストマーを、熱可塑性樹脂（B）としてプロピレン系重合体又はプロピレン系重合体とHDPEとのオレフィン系重合体組成物を用いる場合は、通常は180℃～240℃、好ましくは190～230℃、より好ましくは200～225℃の温度に設定し得る。

[0103] 冷却風の温度は重合体が固化する温度であれば特に限定はされないが、通常5℃～50℃、好ましくは10℃～40℃、より好ましくは15℃～30℃の範囲にある。延伸エアの風速は、通常100m/分～10,000m/分、好ましくは500m/分～10,000m/分の範囲にある。

[0104] 本発明の不織布積層体は、弾性不織布の少なくとも一部と、混織スパンボンド不織布の少なくとも一部とが熱融着した構造を有することが好ましい。この際、弾性不織布の少なくとも一部と混織スパンボンド不織布の少なくとも一部とを熱融着する前に、ニップロールを用いて、押し固めておいてもよい。

[0105] 熱融着の方法は特に制限されず、種々の公知の方法から選択できる。例えば、超音波等の手段を用いる方法、エンボスロールを用いる熱エンボス加工

、ホットエアースルーを用いる方法等がプレボンディングとして例示できる。中でも、延伸する際に長繊維が効率よく延伸される観点からは熱エンボス加工が好ましく、その温度範囲は、 $60^{\circ}\text{C}$ ～ $115^{\circ}\text{C}$ であることが好ましい。

[0106] 熱エンボス加工により積層体の一部を熱融着する場合は、通常、エンボス面積率が $5\%$ ～ $30\%$ 、好ましくは $5\%$ ～ $20\%$ 、非エンボス単位面積が $0.5\text{mm}^2$ 以上、好ましくは $4\text{mm}^2$ ～ $40\text{mm}^2$ の範囲にある。非エンボス単位面積とは、四方をエンボス部で囲まれた最小単位の非エンボス部において、エンボスに内接する四角形の最大面積である。刻印の形状としては、円、楕円、長円、正方、菱、長方、四角、これらの形状を基本とする連続した形状等が挙げられる。

[0107] <伸縮性不織布積層体>

本発明の伸縮性不織布積層体は、前記不織布積層体を延伸することによって得られる、伸縮性を有する不織布積層体である。

[0108] 本発明の伸縮性不織布積層体は、前記不織布積層体を、延伸加工することによって、得ることができる。延伸加工の方法は特に制限されず、従来より公知の方法を適用できる。延伸加工の方法は、部分的に延伸する方法であっても、全体的に延伸する方法であってもよい。また、一軸延伸する方法であっても、二軸延伸する方法であってもよい。機械の流れ方向（MD）に延伸する方法としては、たとえば、2つ以上のニップロールに部分的に融着した混合繊維を通過させる方法が挙げられる。このとき、ニップロールの回転速度を、機械の流れ方向の順に速くすることによって部分的に融着した不織布積層体を延伸できる。また、図1に示すギア延伸装置を用いてギア延伸加工することもできる。

[0109] 延伸倍率は、好ましくは $50\%$ 以上、より好ましくは $100\%$ 以上、更に好ましくは $200\%$ 以上であり、且つ、好ましくは $1000\%$ 以下、より好ましくは $400\%$ 以下である。

[0110] 一軸延伸の場合には機械の流れ方向（MD）の延伸倍率、又はこれに垂直

な方向（CD）のいずれかが上記延伸倍率を満たすことが好ましい。二軸延伸の場合には機械の流れ方向（MD）とこれに垂直な方向（CD）のうち、少なくとも一方が上記延伸倍率を満たすことが好ましい。

[0111] このような延伸倍率で延伸加工することにより、弾性不織布と混織スパンボンド不織布を形成する（長）繊維は何れも延伸されるが、混織スパンボンド不織布層を形成する長繊維は、塑性変形して、上記延伸倍率に応じて伸長される（長くなる）。

[0112] したがって、不織布積層体を延伸した後、応力が解放されると、弾性不織布を形成する（長）繊維は弾性回復し、混織スパンボンド不織布を形成する長繊維は、弾性回復せずに褶曲し、不織布積層体に嵩高感が発現する。しかも、混織スパンボンド不織布を形成する長繊維は細くなるので柔軟性及び触感が良くなるとともに、伸び止り機能を付与することができる。

[0113] <繊維製品>

本発明の繊維製品は、本発明の不織布積層体又は伸縮性不織布積層体を含む。繊維製品は特に制限されず、使い捨ておむつ、生理用品等の吸収性物品、衛生マスク等の衛生物品、包帯等の医療物品、衣料素材、包装材などが挙げられる。本発明の繊維製品は、本発明の不織布積層体又は伸縮性不織布積層体を伸縮部材として含むことが好ましい。

## 実施例

[0114] 以下、実施例に基づいて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。実施例及び比較例における物性値等は、以下の方法により測定した。

[0115] (1) 目付 [g/m<sup>2</sup>]

不織布単体又は不織布積層体から200mm（流れ方向：MD）×50mm（横方向：CD）の試験片を6点採取した。なお、採取場所はMD、CDともに任意の3箇所とした（計6箇所）。次いで、採取した各試験片について、上皿電子天秤（研精工業社製）を用いて、それぞれ質量（g）を測定した。各試験片の質量の平均値を求めた。求めた平均値から1m<sup>2</sup>当たりの質量

(g) に換算し、小数点第 2 位を四捨五入して各サンプルの目付 [g/m<sup>2</sup>] とした。

[0116] (2) 成形性

エンボス工程にてエンボスロールを 5 分間走行させ、不織布単体又は不織布積層体がエンボスロールを通過する際に生じる付着状態を確認した。

○：目視にて付着が全く確認されない状態。

△：目視にて付着が殆ど確認されない状態。

×：目視にて付着が確認される状態、またはエンボスロールに巻付く状態

[0117] (3) 最大荷重伸度 [%]

不織布単体又は不織布積層体から 50 mm (MD) × 200 mm (CD) の試験片 5 枚を採取した。この試験片について、定速伸長型引張試験機を用いて、チャック間 100 mm、引張速度 100 mm/分の条件で引張試験を行い、試験片に掛かる荷重が最大になった時点における試験片の伸び率を測定した。5 枚の試験片の平均値を求め、最大荷重伸度とした。

[0118] (4) 残留歪 [%]

不織布単体又は不織布積層体から、250 mm (MD) × 50 mm (CD) の試験片 5 枚を切り取った。この試験片を、チャック間 30 mm、引張速度 30 mm/分、延伸倍率 100% の条件で延伸した。その後、直ちに同じ速度で原長まで回復させ、伸縮性不織布を得た。その際、引張荷重が 0 gf になった時点で、歪を測定した。5 枚の不織布についての平均値を残留歪 (単位：%) として評価した。

[0119] (5) 50%伸長時応力、50%回復時応力、伸縮特性

万能引張試験機 (インテスコ社製、IM-201 型) を用い、不織布単体又は不織布積層体から、25 mm (MD) × 200 mm (CD) の試験片を 5 枚採取した。次いで、採取した各試験片をサンプル幅 25 mm、チャック間距離 100 mm、引張速度 300 mm/分の条件で試験片を 100% 伸長後、直ちに同じ速度で原長まで回復させた。この操作をもう 1 サイクル実施

して、2サイクル目の伸長時に延伸倍率が50%となったときの応力を50%伸長時応力とし、2サイクル目の回復時に延伸倍率が50%となったときの応力を50%回復時応力とした。次いで、伸縮特性の尺度として〔50%伸長時応力÷50%回復時応力〕の値を測定し、5枚の試験片の平均値を伸縮特性として評価した。なお〔50%伸長時応力÷50%回復時応力〕の値が小さいほど伸縮特性が優れていることを意味する。

[0120] (6) ベタツキ

不織布単体又は不織布積層体を評価者10人が手で触り、そのベタツキを下記基準で評価した。

◎：10人のうち10人がベタツキ無く、手触りが良いと感じた場合。

○：10人のうち9～7人がベタツキ無く、手触りが良いと感じた場合。

△：10人のうち6～3人がベタツキ無く、手触りが良いと感じた場合。

×：10人のうち2～0人がベタツキ無く、手触りが良いと感じた場合。

[0121] (7) 低温ヒートシール性

不織布積層体と、市販の紙おむつから剥した不織布を各1枚ずつ重ね合わせ、ヒートシーラーを用いて、温度90℃、圧力0.3Mpa、時間1秒の条件でヒートシールしたサンプルを作製した。作製したサンプルから250mm(MD)×50mm(CD)の試験片3枚を採取した。次いで、試験片の一部(MD方向の端から20mm)の両面にガムテープを貼付した。その後、ガムテープを試験片の両方向に手で引っ張ることにより、不織布積層体の層間を100mm剥離させた。その後、剥離した各層を定速伸長型引張試験機にセットし、チャック間100mm、引張速度100mm/分の条件で引張試験を行い、試験片に掛かる荷重が最大になった時点における試験片の応力を測定した。3枚の試験片の平均値を、低温ヒートシール性として評価した。試験片が基材破壊を起こす程度に強固に固定されている場合は「材破」とした。

[0122] [実施例1]

<熱可塑性ポリウレタンエラストマー(TPU)の調製>

数平均分子量が1932のポリエステルポリオール：71.7質量部、1,4-ブタンジオール（以下、「BD」と略す。）：4.8質量部、ペンタエリスリトールテトラキス〔3-（3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕（以下、「酸化防止剤-1」と略す。）：0.3質量部、ポリカルボンジイミド：0.3質量部を混合し、MDI：22.9質量部を加えて、十分に高速攪拌混合した。その後、160℃で1時間反応させた。この反応物を粉碎した後、当該粉碎物：100質量部に対して、エチレンビスステアリン酸アミド：0.8質量部、トリエチレングリコール-ビス-〔3-（3,5-ジ-*t*-ブチル-4-*v*ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕（以下、「酸化防止剤-2」と略す。）：0.5質量部、エチレンビスオレイン酸アミド（以下、「EOA」と略す。）：0.8質量部を混合した。その後、押出機（設定温度：210℃）で溶融混練して造粒し、熱可塑性ポリウレタンエラストマー〔TPU（A-1）〕を得た。

得られたTPU（A-1）の物性は、硬度：81、溶融粘度：1.1、流動開始温度155℃であった。

[0123] <混織スパンボンド不織布用の熱可塑性樹脂組成物の調製>

MFR（ASTM D1238に準拠し、温度230℃、荷重2.16kgで測定）60g/10分、密度0.91g/cm<sup>3</sup>、融点160℃のプロピレンホモポリマー（以下、「PP-1」と略す）92質量部と、MFR（ASTMD1238に準拠して、温度190℃、荷重2.16kgで測定）5g/10分、密度0.97g/cm<sup>3</sup>、融点134℃の高密度ポリエチレン（以下、「HDPE」と略す）8質量部とを混合し、熱可塑性樹脂組成物（B-1）を調製した。

[0124] <弾性不織布用の低結晶性ポリプロピレンの調製>

攪拌機付き、内容積0.2m<sup>3</sup>のステンレス製反応器に、*n*-ヘプタンを20L/hで、トリイソブチルアルミニウムを15mmol/hで、さらに、ジメチルアニリニウムテトラキスペンタフルオロフェニルボレートと（1,2'-ジメチルシリレン）（2,1'-ジメチルシリレン）-ビス（3-*o*-

リメチルシリルメチルインデニル) ジルコニウムジクロライドとトリイソブチルアルミニウムとプロピレンを事前に接触させて得られた触媒成分をジルコニウムあたり  $6 \mu\text{mol/h}$  で連続供給した。

[0125] 重合温度  $70^\circ\text{C}$  で気相部水素濃度を  $8 \text{ mol}\%$ 、反応器内の全圧を  $0.7 \text{ MPa}\cdot\text{G}$  に保つようにして、プロピレンと水素を連続供給した。

得られた重合溶液に、SUMILIZER GP (住友化学社製) を  $1000 \text{ ppm}$  になるように添加し、溶媒を除去することにより、低結晶性プロピレン重合体を得た。

[0126] 得られた低結晶性プロピレン重合体の重量平均分子量 ( $M_w$ ) は  $1.2 \times 10^4$ 、 $M_w/M_n = 2$  であった。また、NMR測定から求めた  $[\text{mmmm}]$  が  $46 \text{ mol}\%$ 、 $[\text{rrrr}] / (1 - [\text{mmmm}])$  が  $0.038$ 、 $[\text{rmmr}]$  が  $2.7 \text{ mol}\%$ 、 $[\text{mm}] \times [\text{rr}] / [\text{mr}]^2$  が  $1.5$  であった。

[0127] <不織布積層体の製造>

上記で調製したTPU (A-1) と熱可塑性樹脂組成物 (B-1) とを、それぞれ独立に  $75 \text{ mm}\phi$  の押出機及び  $50 \text{ mm}\phi$  の押出機を用いて熔融した。その後、紡糸口金を有するスパンボンド不織布成形機 (捕集面上の機械の流れ方向に垂直な方向の長さ:  $800 \text{ mm}$ ) を用いて、樹脂温度とダイ温度がともに  $205^\circ\text{C}$ 、冷却風温度  $20^\circ\text{C}$ 、延伸エア-風速  $3200 \text{ m/分}$  の条件でスパンボンド法により熔融紡糸し、TPU (A-1) からなる長繊維Aと、熱可塑性樹脂組成物 (B-1) からなる長繊維Bと、を含む混合長繊維からなるウェブを捕集面上に堆積させた。

[0128] 具体的には、紡糸口金としてTPU (A-1) の吐出孔と熱可塑性樹脂組成物 (B-1) の吐出孔とが交互に配列されたノズルパターンを使用し、TPU (A-1) (長繊維A) のノズル径が  $0.75 \text{ mm}\phi$  であり、熱可塑性樹脂組成物 (B-1) (長繊維B) のノズル径が  $0.6 \text{ mm}\phi$  であり、ノズルのピッチが縦方向  $8 \text{ mm}$ 、横方向  $11 \text{ mm}$  であり、ノズル数の比は長繊維A用ノズル:長繊維B用ノズル =  $1 : 1.45$  とした。長繊維Aの単孔吐出量は  $0.78 \text{ g}/(\text{分}\cdot\text{孔})$ 、長繊維Bの単孔吐出量は  $0.59 \text{ g}/(\text{分}\cdot\text{孔})$  とした。

孔)とし、混合長繊維からなるспанボンド不織布を捕集面上に第1層目として堆積させた。

[0129] 次いで、混織спанボンド不織布の上に、弾性不織布を第2層目として堆積させた。具体的には、上記方法で製造した低結晶性ポリプロピレンを、スクリー径75mmφの単軸押出機を用いて熔融した。その後、紡糸口金(ダイ、孔数808ホール)を有するспанボンド不織布成形機(捕集面上の機械の流れ方向に垂直な方向の長さ:800mm)を用いて、樹脂温度とダイ温度がともに215℃、冷却風温度20℃、延伸エア―風速3750m/分の条件でспанボンド法により熔融紡糸し、第2層目として堆積させた。

[0130] 次いで、弾性不織布の上に、第3層目として、第1層目と同様の混織спанボンド不織布を第1層目と同様の方法により堆積させ、3層構造の堆積物を作製した。この堆積物をエンボスロールで加熱加圧処理(エンボス面積率18%、エンボス温度70℃)して、総目付量が60.0g/m<sup>2</sup>であり、第1層目及び第3層目の目付量がそれぞれ20.0g/m<sup>2</sup>であり、第2層目の目付量が20.0g/m<sup>2</sup>である不織布積層体を作製した。

[0131] 上記のようにして得た不織布積層体は、エンボス工程における金属ロール表面への付着は殆どなく、成形性は良好であった。得られた不織布積層体の各物性を測定した結果を表1に示す。

[0132] [実施例2]

実施例1と同様にして、TPU(A-1)からなる長繊維Aと熱可塑性樹脂組成物(B-1)からなる長繊維Bとを含む混合長繊維からなるウェブを捕集面上に第1層目として堆積させた。

[0133] 次いで、第2層目として、実施例1と同様にして調製したTPU(A-1)と低結晶性ポリプロピレンとを、それぞれ独立に75mmφの押出機及び50mmφの押出機を用いて熔融した。その後、紡糸口金を有するспанボンド不織布成形機(捕集面上の機械の流れ方向に垂直な方向の長さ:800mm)を用いて、樹脂温度とダイ温度がともに205℃、冷却風温度20℃、延伸エア―風速3200m/分の条件でспанボンド法により熔融紡糸し

、質量比で、TPU (A-1) からなる長繊維40%と、低結晶性ポリプロピレンからなる長繊維60%と、を含む混合長繊維からなるウェブ（弾性不織布）を、第1層目の混合長繊維からなるウェブ上に堆積させた。

[0134] 第2層目の弾性不織布は、具体的には、紡糸口金としてTPU (A-1) の吐出孔と低結晶性ポリプロピレンの吐出孔とが交互に配列されたノズルパターンを使用し、TPU (A-1) のノズル径が0.75mmφであり、低結晶性ポリプロピレンのノズル径が0.6mmφであり、ノズルのピッチが縦方向8mm、横方向11mmであり、ノズル数の比はTPU (A-1) からなる長繊維用ノズル：低結晶性ポリプロピレン繊維用ノズル=1：1.45とし、TPU (A-1) からなる長繊維の単孔吐出量は0.60g/(分・孔)、低結晶性ポリプロピレンからなる長繊維の単孔吐出量は0.60g/(分・孔)として、第1層目の混合長繊維からなるウェブ上に堆積させた。

[0135] 次に、第3層目として、第1層目と同様のTPU (A-1) からなる長繊維Aと熱可塑性樹脂組成物(B-1) からなる長繊維Bとを含む混合長繊維からなるウェブを、第1層目と同様の方法により第2層目の弾性不織布の上に堆積させ、3層構造の堆積物とした。この堆積物をエンボスロールで加熱加圧処理（エンボス面積率18%、エンボス温度90℃）して、総目付量が60.0g/m<sup>2</sup>であり、第1層目及び第3層目の目付量がそれぞれ20.0g/m<sup>2</sup>であり、第2層目の目付量が20.0g/m<sup>2</sup>である不織布積層体を作製した。

[0136] 上記のようにして得た不織布積層体は、エンボス工程における金属ロール表面への付着は殆どなく、成形性は良好であった。得られた不織布積層体の各物性を測定した結果を表1に示す。

[0137] [比較例1]

実施例1の方法で製造したTPU (A-1) を、スクリー径75mmφの単軸押出機を用いて熔融した。その後、紡糸口金を有するスパンボンド不織布成形機（捕集面上の機械の流れ方向に垂直な方向の長さ：800mm）

を用いて、樹脂温度とダイ温度がともに205℃、冷却風温度20℃、延伸エアークラウド3200m/分の条件でスパンボンド法により熔融紡糸し、TPU(A-1)からなる長繊維Aを捕集面上に堆積させた。この堆積物をエンボスロールで加熱加圧処理(エンボス面積率18%、エンボス温度107℃)したところ、堆積物がエンボスロールに付着してしまい、所望のTPU単体不織布を作製することができなかった。

[0138] [比較例2]

実施例1で製造した低結晶性ポリプロピレンを、スクリーン径75mmφの単軸押出機を用いて熔融した。その後、紡糸口金(ダイ、孔数808ホール)を有するスパンボンド不織布成形機(捕集面上の機械の流れ方向に垂直な方向の長さ:800mm)を用いて、樹脂温度とダイ温度がともに215℃、冷却風温度20℃、延伸エアークラウド3750m/分の条件でスパンボンド法により熔融紡糸し、低結晶性ポリプロピレン単体不織布を捕集面上に堆積させた。この堆積物をエンボスロールで加熱加圧処理(エンボス面積率18%、エンボス温度70℃)したところ、堆積物がエンボスロールに付着してしまい、所望の低結晶性ポリプロピレン単体不織布を作製することができなかった。

[0139] [比較例3]

MFR(ASTM D1238に準拠して、温度230℃、荷重2.16kgで測定)8.5g/10分、密度0.91g/cm<sup>3</sup>、融点160℃のプロピレン単独重合体(以下「重合体I A」)を50mmφの押出機を用いて熔融し、それとは独立してMFR(ASTM D1238に準拠して、温度230℃、荷重2.16kgで測定)60g/10分、密度0.91g/cm<sup>3</sup>、融点160℃のプロピレン単独重合体(以下「重合体II」)を75mmφの押出機を用いて熔融した。その後、「重合体I」が芯、「重合体II」が鞘となるような同芯の芯鞘複合繊維の成形が可能な紡糸口金(ダイ、孔数2887ホール)を有するスパンボンド不織布成形機(捕集面上の機械の流れ方向に垂直な方向の長さ:800mm)を用いて、樹脂温度とダイ温度がと

もに250℃、冷却風温度20℃、延伸エア—風速3750m/分の条件でスパンボンド法により複合熔融紡糸を行い、芯部と鞘部の質量比が10/90の同芯の芯鞘型複合繊維からなるスパンボンド不織布（芯鞘スパンボンド不織布）を捕集面上に堆積させた。この堆積物をエンボスロールで加熱加圧処理（エンボス面積率18%、エンボス温度107℃）して、総目付量が60.0g/m<sup>2</sup>である芯鞘スパンボンド不織布単体を作製した。

[0140] 上記のようにして得た芯鞘スパンボンド不織布は、エンボス工程における金属ロール表面への付着は殆どなく、成形性は良好であった。得られた芯鞘スパンボンド不織布の各物性を測定した結果を表1に示す。

[0141] [比較例4]

実施例1で調製したTPU（A-1）と熱可塑性樹脂組成物（B-1）とを、それぞれ独立に75mmφの押出機及び50mmφの押出機を用いて熔融した。その後、紡糸口金を有するスパンボンド不織布成形機（捕集面上の機械の流れ方向に垂直な方向の長さ：800mm）を用いて、樹脂温度とダイ温度がとも205℃、冷却風温度20℃、延伸エア—風速3200m/分の条件でスパンボンド法により熔融紡糸し、TPU（A-1）からなる長繊維Aと熱可塑性樹脂組成物（B-1）からなる長繊維Bとを含む混合長繊維からなるウェブを捕集面上に堆積させた。

[0142] 具体的には、紡糸口金としてTPU（A-1）の吐出孔と熱可塑性樹脂組成物（B-1）の吐出孔が交互に配列されたノズルパターンを使用し、TPU（A-1）（長繊維A）のノズル径が0.75mmφであり、熱可塑性樹脂組成物（B-1）（長繊維B）のノズル径が0.6mmφであり、ノズルのピッチが縦方向8mm、横方向11mmであり、ノズル数の比は長繊維A用ノズル：長繊維B用ノズル=1：1.45とした。長繊維Aの単孔吐出量は0.78g/(分・孔)、長繊維Bの単孔吐出量は0.59g/(分・孔)とし、混合長繊維からなる堆積物を捕集面上に堆積させた。この堆積物をエンボスロールで加熱加圧処理（エンボス面積率18%、エンボス温度107℃）して、総目付量が60.0g/m<sup>2</sup>である混織スパンボンド不織布を作

製した。

[0143] 上記のようにして得た混織спанボンド不織布は、エンボス工程における金属ロール表面への付着は殆どなく、成形性は良好であった。得られた混織спанボンド不織布の各物性を測定した結果を表1に示す。

[0144] [比較例5]

目付が20.0 g/m<sup>2</sup>となるようにした以外は比較例3と同様にして、芯鞘спанボンド不織布を捕集面上に第1層目として堆積させた。

[0145] 次いで、実施例1の方法で製造した低結晶性ポリプロピレンを、スクリー径75 mmφの単軸押出機を用いて熔融した後、紡糸口金（ダイ、孔数808ホール）を有するспанボンド不織布成形機（捕集面上の機械の流れ方向に垂直な方向の長さ：800 mm）を用いて、樹脂温度とダイ温度がともに215℃、冷却風温度20℃、延伸エア―風速3750 m/分の条件でспанボンド法により熔融紡糸し、第1層目の芯鞘спанボンド不織布の上に目付20.0 g/m<sup>2</sup>の弾性不織布を堆積させた。

[0146] 次いで、第3層目として、第1層目と同様の芯鞘спанボンド不織布を第1層目と同様の方法により第2層目の弾性不織布の上に堆積させ、3層構造の堆積物とした。この堆積物をエンボスロールで加熱加圧処理（エンボス面積率18%、エンボス温度70℃）して、総目付量が60.0 g/m<sup>2</sup>であり、第1層目及び第3層目である芯鞘спанボンド不織布の目付量がそれぞれ20.0 g/m<sup>2</sup>であり、第2層目である弾性不織布の目付量が20.0 g/m<sup>2</sup>である不織布積層体を作製した。

[0147] 上記のようにして得た不織布積層体は、エンボス工程における金属ロール表面への付着は殆どなく、成形性は良好であった。得られた不織布積層体の各物性を測定した結果を表1に示す。

[0148] 実施例1では、比較例5との比較からわかるように、50%伸長時応力は変わらず50%回復時応力のみが大きくなった結果、伸縮特性（50%伸長時応力/50%回復時応力）が小さくなり、伸縮性が改善された。

[0149]

[表1]

形態	項目	実施例1		実施例2		比較例1		比較例2		比較例3		比較例4		比較例5	
		積層	単繊維	積層	単繊維	単体	芯鞘繊維	単体	混合繊維	芯鞘繊維	単体	混合繊維	芯鞘繊維		
スパンボンド 不織布(a)	繊維形状	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	樹脂	熱可塑性 エラストマー(A) hPP-1 /HDPE	熱可塑性 エラストマー(A) TPU	熱可塑性 エラストマー(A) TPU	熱可塑性 エラストマー(A) hPP-1 /HDPE	熱可塑性 エラストマー(A) TPU	熱可塑性 エラストマー(A) TPU	熱可塑性 エラストマー(A) TPU	熱可塑性 エラストマー(A) TPU	熱可塑性 エラストマー(A) hPP-1 /HDPE	熱可塑性 エラストマー(A) hPP-1 /HDPE	熱可塑性 エラストマー(A) TPU	熱可塑性 エラストマー(A) hPP-1 /HDPE	熱可塑性 エラストマー(A) hPP-1 /HDPE	熱可塑性 エラストマー(A) hPP-1 /HDPE
弾性不織布 (b)	比率	47	53	47	53	100	-	-	-	-	100	47	53	-	100
	目付 [g/m <sup>2</sup> ]	20.0	20.0	20.0	20.0	60.0	-	-	-	60.0	60.0	60.0	60.0	20.0	20.0
不織布 積層体 (a/b/a)	断糸性	非常に良好	非常に良好	非常に良好	非常に良好	非常に良好	-	-	-	非常に良好	非常に良好	非常に良好	非常に良好	非常に良好	非常に良好
	繊維形状	単繊維	混合繊維	混合繊維	混合繊維	単繊維	単繊維	単繊維	単繊維	単繊維	単繊維	単繊維	単繊維	単繊維	単繊維
	樹脂	低結晶性PP	低結晶性PP	低結晶性PP	低結晶性PP	低結晶性PP	低結晶性PP	低結晶性PP	低結晶性PP	低結晶性PP	低結晶性PP	低結晶性PP	低結晶性PP	低結晶性PP	低結晶性PP
	比率	100	60	40	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	目付 [g/m <sup>2</sup> ]	20.0	20.0	20.0	20.0	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0	20.0	20.0
	断糸性	非常に良好	非常に良好	非常に良好	非常に良好	非常に良好	非常に良好	非常に良好	非常に良好	非常に良好	非常に良好	非常に良好	非常に良好	非常に良好	非常に良好
	総目付量 [g/m <sup>2</sup> ]	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0
	成形性	○	○	○	○	x	x	x	x	○	○	○	○	○	○
	最大荷重伸度 [%]	211	245	245	245	評価不可	評価不可	評価不可	評価不可	201	293	293	293	205	205
	残留歪 [%]	17.4	16.3	16.3	16.3	評価不可	評価不可	評価不可	評価不可	64.8	22.3	22.3	22.3	21.7	21.7
	50%伸長時応力 [N/50mm]	1.0	0.8	0.8	0.8	評価不可	評価不可	評価不可	評価不可	0.0	0.55	0.55	0.55	1.0	1.0
	50%回復時応力 [N/50mm]	0.40	0.30	0.30	0.30	評価不可	評価不可	評価不可	評価不可	0.0	0.17	0.17	0.17	0.25	0.25
	伸縮特性 [-]	2.5	2.7	2.7	2.7	評価不可	評価不可	評価不可	評価不可	-	3.2	3.2	3.2	4.0	4.0
	ベタツキ [-]	○	○	○	○	評価不可	評価不可	評価不可	評価不可	○	○	○	○	○	○
	低温ヒートシート性 [N/50mm]	>18.5 (材破)	12.4	12.4	12.4	評価不可	評価不可	評価不可	評価不可	<0.1	1.6	1.6	1.6	9.1	9.1

[0150] 日本国特許出願第2015-046378号の開示はその全体が参照により本明細書に取り込まれる。本明細書に記載された全ての文献、特許出願、及び技術規格は、個々の文献、特許出願、及び技術規格が参照により取り込まれることが具体的かつ個々に記された場合と同程度に、本明細書に参照により取り込まれる。

## 請求の範囲

[請求項1] 下記 (a) ~ (f) を満たす低結晶性ポリプロピレンを含む弾性不織布と、前記弾性不織布の少なくとも片面側に配置され、熱可塑性エラストマー (A) の長繊維と、熱可塑性エラストマー (A) 以外の熱可塑性樹脂 (B) の長繊維と、が10質量%~90質量% : 90質量%~10質量%の割合 ( (A) : (B) 、但し (A) + (B) = 100質量%とする) で含まれている混織спанボンド不織布と、を有する不織布積層体。

(a)  $[m m m m] = 20 \sim 60$  モル%

(b)  $[r r r r] / (1 - [m m m m]) \leq 0.1$

(c)  $[r m r m] > 2.5$  モル%

(d)  $[m m] \times [r r] / [m r]^2 \leq 2.0$

(e) 重量平均分子量 (Mw) = 10,000~200,000

(f) 分子量分布 (Mw/Mn) < 4

(a) ~ (d) 中、 $[m m m m]$  はメソペンタッド分率であり、 $[r r r r]$  はラセミペンタッド分率であり、 $[r m r m]$  はラセミメソラセミメソペンタッド分率であり、 $[m m]$ 、 $[r r]$  及び  $[m r]$  はそれぞれトリアッド分率である。

[請求項2] 熱可塑性樹脂 (B) の長繊維が、спанボンド不織布にした際の最大点伸度が50%以上である請求項1に記載の不織布積層体。

[請求項3] 熱可塑性エラストマー (A) が、熱可塑性ポリウレタン系エラストマーである請求項1又は請求項2に記載の不織布積層体。

[請求項4] 前記熱可塑性ポリウレタン系エラストマーが、示差走査熱量計 (DSC) により測定される凝固開始温度が65℃以上であり、かつ細孔電気抵抗法に基づき100 $\mu$ mのアパーチャーを装着した粒度分布測定装置で測定されるジメチルアセトアミド溶媒不溶分の粒子数が300万個/g以下である請求項3に記載の不織布積層体。

[請求項5] 前記熱可塑性ポリウレタン系エラストマーが、下記の関係式 (1)

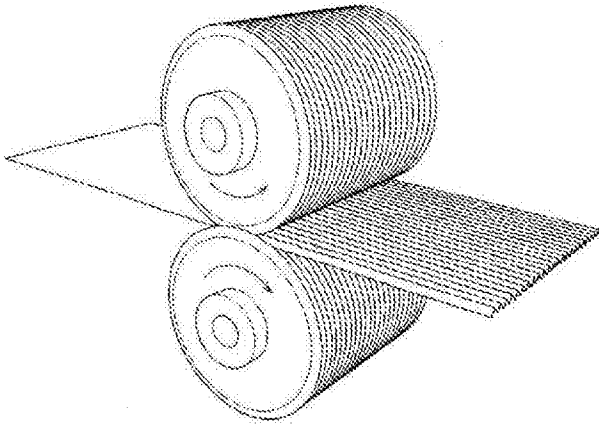
を満たす熱可塑性ポリウレタン系エラストマーである請求項3又は請求項4に記載の不織布積層体。

$$a / (a + b) \leq 0.8 \quad (1)$$

(式中、aは、DSCにより測定される90℃～140℃の範囲に存在する吸熱ピークから求められる融解熱量の総和を表し、bは、DSCにより測定される140℃を超えて220℃以下の範囲にある吸熱ピークから算出される融解熱の総和を表す。)

- [請求項6] 熱可塑性樹脂(B)が、ポリオレフィンである請求項1～請求項5のいずれか1項に記載の不織布積層体。
- [請求項7] 熱可塑性樹脂(B)が、プロピレン系重合体である請求項1～請求項6のいずれか1項に記載の不織布積層体。
- [請求項8] 熱可塑性樹脂(B)が、プロピレン系重合体99～80質量%と高密度ポリエチレン1～20質量%とからなる請求項1～請求項7のいずれか1項に記載の不織布積層体。
- [請求項9] 請求項1～請求項8のいずれか1項に記載の不織布積層体を延伸加工して得られる伸縮性不織布積層体。
- [請求項10] 請求項1～請求項8のいずれか1項に記載の不織布積層体又は請求項9に記載の伸縮性不織布積層体を含む繊維製品。
- [請求項11] 請求項1～請求項8のいずれか1項に記載の不織布積層体又は請求項9に記載の伸縮性不織布積層体を含む吸収性物品。
- [請求項12] 請求項1～請求項8のいずれか1項に記載の不織布積層体又は請求項9に記載の伸縮性不織布積層体を含む衛生マスク。

[図1]





## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/057461

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2007/138733 A1 (Mitsui Chemicals, Inc.), 06 December 2007 (06.12.2007), claims; paragraphs [0027] to [0044]; examples & EP 2022879 A1 claims; paragraphs [0027] to [0044]; examples & JP 4472753 B & CN 101432478 A & KR 10-2008-0022207 A	1-12
Y	JP 2008-213284 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 18 September 2008 (18.09.2008), claims; paragraphs [0010] to [0030]; examples (Family: none)	1-12
Y	JP 2005-089870 A (Chisso Corp.), 07 April 2005 (07.04.2005), claims; examples & US 2004/0067710 A1 claims; examples	1-12

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. D04H3/007(2012.01)i, A41D13/11(2006.01)i, A61F13/15(2006.01)i, A62B18/02(2006.01)i, B32B5/26(2006.01)i, D04H3/16(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. D04H1/00-18/04, B32B5/26, A61F13/15-13/84

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	WO 2012/070518 A1 (三井化学株式会社) 2012.05.31, 請求の範囲、[0008]、[0012] ~ [0031]、実施例 & US 2013/0239283 A1, Clamis, [0010], [0014]-[0062], Examples & JP 5670475 B & EP 2644763 A1 & CN 103221600 A & KR 10-2013-0081705 A & TW 201226190 A	1-12

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー	の日の後に公表された文献
「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)	「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日 11.05.2016	国際調査報告の発送日 24.05.2016
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 阿川 寛樹 電話番号 03-3581-1101 内線 3474

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	WO 2007/138733 A1 (三井化学株式会社) 2007. 12. 06, 請求の範囲、[0027] ~ [0044]、実施例 & EP 2022879 A1, Clamims, [0027]-[0044], Examples & JP 4472753 B & CN 101432478 A & KR 10-2008-0022207 A	1-12
Y	JP 2008-213284 A (三井化学株式会社) 2008. 09. 18, 特許請求の範囲、[0010] ~ [0030]、実施例 (ファミリーなし)	1-12
Y	JP 2005-089870 A (チッソ株式会社) 2005. 04. 07, 特許請求の範囲、実施例 & US 2004/0067710 A1, Claims, Examples	1-12