

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4644656号
(P4644656)

(45) 発行日 平成23年3月2日(2011.3.2)

(24) 登録日 平成22年12月10日(2010.12.10)

(51) Int.Cl.	F 1
B 32 B 27/08	(2006.01) B 32 B 27/08
B 32 B 27/00	(2006.01) B 32 B 27/00
B 32 B 27/32	(2006.01) B 32 B 27/32

請求項の数 12 (全 29 頁)

(21) 出願番号	特願2006-500814 (P2006-500814)
(86) (22) 出願日	平成16年1月8日(2004.1.8)
(65) 公表番号	特表2006-517477 (P2006-517477A)
(43) 公表日	平成18年7月27日(2006.7.27)
(86) 国際出願番号	PCT/US2004/000280
(87) 国際公開番号	W02004/063270
(87) 国際公開日	平成16年7月29日(2004.7.29)
審査請求日	平成18年12月28日(2006.12.28)
(31) 優先権主張番号	60/438,750
(32) 優先日	平成15年1月8日(2003.1.8)
(33) 優先権主張国	米国(US)

前置審査

(73) 特許権者	599134676 エクソンモービル・ケミカル・パテンツ・ インク アメリカ合衆国、テキサス州 77520 -5200、ベイタウン、ベイウェイ・ド ライブ 5200
(74) 代理人	100071010 弁理士 山崎 行造
(72) 発明者	スリニヴァス、スリヴァサン アメリカ合衆国、テキサス州 77584 、パーランド、アマサン・ドライブ 32 22

審査官 河原 肇

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】弾性製品及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

以下を含む製品：

- (a) 弾性特性の実質的な損失なく、(b)の高結晶性層の塑性変形点以上の伸長を可能にする程度の十分な弾性を有し、低結晶性ポリマーを含む低結晶性層であり、当該低結晶性ポリマーが、75%より大きい3連子立体規則性を有するものである、低結晶性層
- (b) DSCにより測定して、前記低結晶性ポリマーよりも少なくとも25%高い融点を有する高結晶性ポリマーを含む高結晶性層であって、延伸により塑性変形できる前記高結晶性層。

【請求項 2】

前記低結晶性ポリマーが、エチレン及びC₄ - C₂₀ - オレフィンから選択される1以上のコモノマーとプロピレンのコポリマーであり、前記1以上のコモノマーは低結晶性コポリマー中において、低結晶性ポリマーの全重量に基づいて2重量% ~ 25重量%の量で存在する、特許請求の範囲第1項記載の製品。

【請求項 3】

低結晶性ポリマーが、狭い組成分布、DSCにより測定して25% ~ 110%の融点、DSCにより測定して3J/g ~ 75J/gの融解熱、及び/または2.0 ~ 4.5の分子量分布を有する、特許請求の範囲第1項または第2項に記載の製品。

【請求項 4】

前記高結晶性ポリマーが、エチレンまたはプロピレンまたは12以下の炭素原子を有する

-オレフィンのホモポリマーまたはコポリマーである、特許請求の範囲第1項、第2項及び第3項のいずれかの項に記載の製品。

【請求項5】

以下を含む製品：

(a) シングルサイトメタロセン触媒で製造された低結晶性ポリマーを含む低結晶性層であり、当該低結晶性ポリマーは、その総重量の72重量%から90重量%のプロピレン由来単位、10重量%から28重量%のエチレン由来単位を含み、DSCにより測定して、20から110の融点、125で60以下のムーニー粘度ML(1+4)、DSCで測定して3%から40%のポリプロピレン結晶性、75%より大きい3連子立体規則性、及び1.5から40の分子量分布を有するものである、低結晶性層

10

(b) ポリプロピレンを含む、DSCにより測定して、前記低結晶性ポリマーよりも少なくとも25高い融点、40%より大きく、かつ当該低結晶性ポリマーより高いポリプロピレン結晶性を有する高結晶性ポリマーを含む高結晶性層であって、延伸により塑性変形できる前記高結晶性層。

【請求項6】

前記製品が、70%より大きい曇り値を有する、特許請求の範囲第1項～第5項のいずれかの項に記載の製品。

【請求項7】

前記製品が70%より小さい負荷損失を有する、特許請求の範囲第1項～第6項のいずれかの項に記載の製品。

20

【請求項8】

前記製品が20%より小さい永久歪みを有する、特許請求の範囲第1項～第7項のいずれかの項に記載の製品。

【請求項9】

前記製品が2以上の層を有するフィルムである、特許請求の範囲第1項～第8項のいずれかの項に記載の製品。

【請求項10】

衣類基質に接着した特許請求の範囲第1項～第9項のいずれかの項に記載の製品を含む、衣類部分。

【請求項11】

特許請求の範囲第1項～第9項のいずれかの項に記載した製品の製造方法であって、

- (1) 前記製品を形成する工程、及び
- (2) 前記製品を延伸する工程、

を含む方法。

30

【請求項12】

前記延伸工程が、前記製品を少なくとも1の方向において元の長さまたは幅の少なくとも150%伸長まで延伸することを含む、特許請求の範囲第11項記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【発明の詳細な説明】

【0001】

40

発明の分野

本発明は、不可逆的機械処理により、より弾性が大きくなり得るフィルム、布及び繊維などの製品に関し、及びその製造方法に関する。また、本発明は製品に弾性を付与する方法に関し、及び当該方法に供した製品に関する。

【0002】

背景

公知の共押出し方法は、少なくとも2つの分離ポリマー組成物の溶融及び同時押出し及び直後の混合を含む。押出し物はポリマーが固まるまで冷却でき、機械的にロール上に巻くことができる。冷却ロールに押出し物を巻き付けることにより冷却を速めることができる。押出し物は流れ方向及び/または横方向に制御して配向できる。延伸 (drawi

50

$n g$) は共押出し物の融点以下の温度で行うことができる。このようにして、種々のポリマー組成物の所望の特性を組み合わせながら製品を作ることができる。

【 0 0 0 3 】

共押出しフィルムは通常、ポリマー組成物から作られ、冷却して結晶相を形成することにより機械強度はかなり高いものとなる。また、当該ポリマー組成物は組成物の配向強度を増加させ、結晶領域の配置を優れたものとすることができる。

【 0 0 0 4 】

多数の用途においてフィルム弾性が望まれる。当該用途の例としては、パーソナルケア製品、例えばオムツの背シート、オムツの腰バンド、及びオムツの耳；医療用途、例えばガウン及び袋；及び服飾用途、例えば使い捨て衣類がある。最終構造で使用する場合、弾性製品は所望の特性、例えば服飾と基礎的形状の整合性達成を助けるような特性を提供することができる。オムツの腰バンドにおいて、例えば、高弾性回復により、オムツの使用中、元の形に腰バンドが確実に戻るようになる。

【 0 0 0 5 】

弾性は通常、アモルファス弾性ポリマー組成物を用いることにより得られる。しかしながら、当該ポリマー組成物からフィルム及び纖維などの製品への処理に関して多くの困難及び問題が存在する。例えば、弾性のためライン速度は制限され、特に高ライン速度の処理が制限される。これは受けた張力によりフィルムが伸長し、場合によっては不安定な状態での伸長を生じるからである。さらに、弾性ポリマーは通常高分子量アモルファスポリマーであり、これはフィルム、布及び纖維などの製品にする処理が困難である。さらに、弾性フィルム処理の困難性はロール上のフィルムの粘着性にも起因し、“ブロッキング”、すなわちフィルム同士の貼り付きを生じる。これにより、製品の製造後、その保存が制限される。また、弾性ポリマーは美観にも欠け、例えば、劣った外観及びゴムのような弾性のある感触または手触りを有する。

【 0 0 0 6 】

これらの問題を緩和するためにいくつかの手段が取られてきた。米国特許第 6,649,548 号及びそこに記載の文献は、より良い感触を与えるためにフィルムを用いた不織布の積層体を開示する。米国特許第 4,629,643 号及び 5,814,413 号及び PCT 公報 WO 99/47339 及び WO 01/05574 は、表面積を増加及び感触を向上させるため、フィルム表面をエンボス加工または織込むために用いる種々の機械的及び処理技術を開示する。米国特許第 4,714,735 号及び 4,820,590 号は、エラストマー、エチレン酢酸ビニル (EVA)、及び高温でフィルムを配向することにより調製される処理オイルを含有し、ストレス中、アニーリングして凍結させたフィルムを開示する。当該フィルムは続いて加熱して、収縮し、弾性フィルムを形成する。1 の実施態様において、これらの文献は、粘着性を減少させるために弾性フィルムの両側にエチレンポリマーまたはコポリマーの層を有するフィルムも開示する。ヒートセットフィルムにより、延伸状態で安定化できる。ヒートセット温度より高い熱を用いることにより、当該ヒートセットは取り除かれ、フィルムは元の長さに戻り、かつ弾性は維持される。2 つの加熱工程を含むので、費用が高く、複雑なものとなっている。米国特許第 4,880,682 号はエラストマーコア層及び熱可塑性表面薄層を含む多層フィルムを開示する。使用したエラストマーは、表面薄層として EVA を含む積層構造中、エチレンプロピレン (EP) ゴム、エチレンプロピレンジエンモノマーゴム (EPDM) 及びブチルゴムである。成形後、これらのフィルムは微小波状表面を有するフィルムを生じるように配向され、低光沢フィルムを提供する。少なくとも 1 の接着層を有する微構造弾性積層フィルムが米国特許第 5,354,597 号及び第 5,376,430 号に開示されている。米国特許第 4,476,180 号は、過度に機械特性を低下させないで粘着性を減少するための、ステレン系ブロックコポリマーのブレンドベースのエチレン酢酸ビニルを含むエラストマーについて記載している。

【 0 0 0 7 】

いくつかの実施態様において、本発明は公知の材料に比べて 1 以上の以下の利点を有す

10

20

30

40

50

る弾性材料を提供する：改善された弾性；優れた処理性（例えば、E P、E P D M 及びスチレン系ブロックコポリマーと比較して）；その後の使用または処理前に材料の保存を可能にするような粘着性の減少；及び、不織布の接着や表面の織込みまたはエンボスする機械技術の使用を必要としないような、望ましい外観及び手触り。

【 0 0 0 8 】

発明の概要

1 の実施態様において、本発明は、低結晶性層、及び延伸 (e l o n g a t i o n) の結果、塑性変形 (p l a s t i c d e f o r m a t i o n) ができる高結晶性層を含む製品を含む。低結晶性層は低結晶性ポリマー及び任意で他のポリマーを含む。高結晶性層は、D S C により測定して低結晶性ポリマーの融点よりも少なくとも 2 5 高い融点を有する高結晶性ポリマーを含む。 10

【 0 0 0 9 】

他の実施態様において、本発明は低結晶性層及び塑性変形した高結晶性層を含む製品を含む。低結晶性層は低結晶性ポリマー及び任意で他のポリマーを含む。高結晶性層は、D S C により測定して低結晶性ポリマーの融点よりも少なくとも 2 5 高い融点を有する高結晶性ポリマーを含む。

【 0 0 1 0 】

他の実施態様において、本発明は塑性変形した高結晶性層に接触した低結晶性層を含む製品を含む。低結晶性層は低結晶性ポリマー及び任意で他のポリマーを含む。高結晶性層は、D S C により測定して低結晶性ポリマーの融点よりも少なくとも 2 5 高い融点を有する高結晶性ポリマーを含む。 20

【 0 0 1 1 】

他の実施態様において、本発明は製品の製造方法を含む。当該方法は製品を形成し、ここで当該製品は低結晶性層及び延伸により塑性変形ができる高結晶性層を含む製品を含む。

【 0 0 1 2 】

他の実施態様において、本発明は製品の製造方法を含み、ここで当該方法は、当該製品の高結晶層が塑性変形を受けるように製品を形成及び延伸する工程を含む。

【 0 0 1 3 】

他の実施態様において、本発明は多層製品の製造方法を含み、当該方法は第 1 の製品を形成及び延伸する工程を含み、ここで第 1 の製品は高結晶層に接触した低結晶層を含む。低結晶層は低結晶ポリマーを含む。高結晶層は低結晶ポリマーの融点よりも少なくとも 2 5 高い融点を有する高結晶ポリマーを含む。低結晶ポリマー及び高結晶ポリマーは結晶適合性を有する。第 1 の製品は高結晶ポリマーの融点よりも低い温度で延伸させ、高結晶層が塑性変形を受けるようにする。 30

【 0 0 1 4 】

他の実施態様において、本発明は多層製品の製造方法を含み、当該方法は第 1 の製品を形成及び延伸する工程を含み、ここで第 1 の製品は第 1 の低結晶性層、第 1 の低結晶性層に接触した第 2 の低結晶性層、及び第 2 の低結晶性層に接触した高結晶性層を含む。第 1 の低結晶性層は低結晶性ポリマーを含み、第 2 の低結晶性層は同じまたは異なる低結晶性ポリマーを含む。高結晶性層は低結晶性ポリマーよりも少なくとも 2 5 高い融点を有する高結晶性ポリマーを含む。低結晶ポリマー及び高結晶ポリマーは結晶適合性を有する。第 1 の製品は高結晶ポリマーの融点よりも低い温度で延伸させ、高結晶層が塑性変形を受けるようにする。 40

【 0 0 1 5 】

他の実施態様において、本発明は多層製品の製造方法を含み、当該方法は第 1 の製品を形成及び延伸する工程を含み、ここで第 1 の製品は 2 つの高結晶層間に接触して配置された低結晶性層を含む。低結晶性層は低結晶性ポリマーを含み、各高結晶性層は同じまたは異なる高結晶性ポリマーを含む。低結晶性ポリマー及び高結晶性ポリマーは結晶適合性を有し、高結晶性ポリマーは低結晶性ポリマーよりも少なくとも 2 5 高い融点を有する。 50

第1の製品は高結晶ポリマーの融点よりも低い温度で延伸させ、高結晶層が塑性変形を受けるようにする。

【0016】

他の実施態様において、本発明は多層製品の製造方法を含み、当該方法は第1の製品を形成及び延伸する工程を含み、ここで第1の製品は高結晶性層と共に押出しした低結晶性層を含む。低結晶性層は、エチレン、C4-C20-オレフィン、及びこれらの組み合わせから選択される少なくとも1のコモノマーとプロピレンの低結晶性コポリマーを含み、前記コモノマーは低結晶性コポリマー中において約2重量%～約25重量%の量で存在する。高結晶性層は低結晶性コポリマーの融点よりも少なくとも25高い融点を有するポリプロピレンの高結晶性ホモポリマーまたはコポリマーを含む。低結晶性コポリマー及び高結晶性ホモポリマーまたはコポリマーは立体規則性ポリプロピレン結晶適合性を有する。第1の製品は高結晶性コポリマーの融点よりも低い温度で延伸させ、高結晶層が塑性変形を受けるようにする。

【0017】

他の実施態様において、本発明は多層製品の製造方法を含み、当該方法は第1の製品を形成及び延伸する工程を含み、ここで第1の製品は高結晶性層と共に押出しした低結晶性層を含む。低結晶性層は、エチレン、C4-C20-オレフィン、及びこれらの組み合わせから選択される少なくとも1のコモノマーとプロピレンの低結晶性コポリマーを含み、前記コモノマーは低結晶性コポリマー中において約2重量%～約25重量%の量で存在する。高結晶性層は低結晶性コポリマーの融点よりも少なくとも25高い融点を有するポリエチレンの高結晶性ホモポリマーまたはコポリマーを含む。第1の製品は高結晶性コポリマーの融点よりも低い温度で延伸させ、高結晶層が塑性変形を受けるようにする。

【0018】

他の実施態様において、本発明は塑性変形した高結晶性層に接触した低結晶性層を含む多層製品を含む。低結晶性層は低結晶性ポリマーを含む。高結晶性層は低結晶性ポリマーの融点よりも少なくとも25高い融点を有する高結晶性ポリマーを含む。低結晶ポリマー及び高結晶ポリマーは結晶適合性を有する。

【0019】

発明の詳細な説明

ここで“低結晶性”及び“高結晶性”的語は相対的に用いられ、絶対的な意味として用いるものではない。

【0020】

製品

本発明の1の実施態様は低結晶性層及び高結晶性層を含む製品を含み、ここで高結晶性層は延伸に対して塑性変形できる。ここで“延伸”的語は、高結晶性層の塑性変形を生じるために十分な程度まで製品を一軸または二軸的に延伸することをいう。塑性変形を生じるために十分な程度の延伸は以下の通り当業者により容易に決定できる。塑性変形されたのが製品またはその一部かは下記の通り当業者により容易に決定することができ、表面粗さ及び曇り値の増加も含む。

【0021】

開始製品は高結晶性層の影響により弾性が劣り、ヒステリシス特性を有する。しかしながら、高結晶性層の塑性変形点を越えて製品を延伸することにより、図1に示すように弾性及びヒステリシス特性が改善される。例えば、特定の実施態様において、ヒステリシス負荷損失（ここで伸長サイクルと比較した収縮時の負荷損失の割合として定義する）は延伸前は70%より小さく、100%延伸後のこれに対応する永久伸びは20%より小さい。

【0022】

次元プロファイル（表面粗さ）及び曇り値（ヘイズ）の増加は製品が塑性変形しているかどうかを測定するために当業者が用いることができる。ヘイズは、メルヴィル(Melville)、ニューヨークのBYK Gardener社から市販のHaze Gard Plus透過率計を使用し、光源

10

20

30

40

50

CIE発光体 (Illuminant) Cを用いてASTM D1003に従って測定した。本発明に従う塑性変形製品は70%より大きい、または80%より大きい、または90%より大きいの曇り値を有することができる。塑性変形製品は延伸前の製品に比較して増加した曇り値を有することができる。塑性変形製品は延伸前の製品に比較して増加した曇り値を有する。曇り値の変化(増加)、すなわち 曙り値は、 曙り値(%) = 曙り値_{最_後}(%) - 曙り値_{最_初}(%)、により求められる。ここで、 曙り値_{最_後}及び 曙り値_{最_初}はそれぞれ延伸後及び前の曇り値である。本発明に従う製品は0%より大きい、または10%より大きい、または25%より大きい、または50%より大きい、または70%より大きい 曙り値を有することができる。特に他の実施態様において、下記の実施例フィルム1の 曙り値_{最_初}は7%、塑性変形後のフィルム1の 曙り値_{最_後}は91%であり、 曙り値は84%であった。

【0023】

製品の表面粗さは正確な表面粗さ測定が可能な多数の装置により測定できる。そのような装置の1つは、東京精密株式会社により製造されているSurfcom(登録商標)110-Bである。当該Surfcom(登録商標)装置はサンプル表面を横断するダイヤモンド針を含む。このサンプルの硬度は金属からプラスティック、ゴム化合物まで様々である。当該装置は針が移動した距離にわたって表面の凹凸を記録する。表面粗さは、Ra(μm)(平均線からの押出し物表面プロファイルの逸脱を表す相加平均)、Ry(μm)(平均線から最も高いピークの高さと平均線からもっとも深い谷の深さの合計)、及びRz(μm)(平均線から最も高いピーク5つの平均高さと平均線から最も深い谷5つの平均深さの2つの平均の合計)の3要素の組み合わせを用いて定量する。

【0024】

Ra、Ry及びRz値の組み合わせはフィルムの表面プロファイルの特性を示す。非延伸フィルムと下記の実施例の塑性変形フィルムのこれらの値を比較することにより、粗さは配向プロセスの結果、増加することが結論付けられる。

【0025】

いくつかの実施態様において、製品は少なくとも1の方向に、元の長さまたは幅の少なくとも150%、または少なくとも200%まで延伸される。通常、製品は低結晶性ポリマーまたは高結晶性ポリマーの融点よりも低い温度で延伸する。

【0026】

特定の実施態様において、製品は延伸前に低結晶性層及び高結晶性層を共押出しすることにより形成する。製品は、従来装置及び方法を用いて、任意で流れ方向(MD)または横断方向(TD)または両方向(二軸)に配向できる。配向は下記に説明する延伸工程前に分離工程で行うことができる。従って、配向製品は中間製品として調製でき、次に分離工程で延伸される。この実施態様において、配向は好ましくは最小限の高結晶性層の塑性変形が起こるようを行う。もしくは、塑性変形に対する配向及び延伸は1の工程で行うことができる。

【0027】

いくつかの実施態様において、低結晶性層は高結晶性層に接触している。ここで“接触”の語は、例えば結晶適合性による十分な界面接着が存在することを意味するものとして定義し、配向及び/または延伸後であっても隣接ポリマー層間に層間剥離がないようにする。いくつかの実施態様において、低結晶性層は従来材料、例えば接着剤などを用いて高結晶性層に接着させる。

【0028】

1の実施態様において、製品は高結晶性層が表面薄層を形成するフィルムである。他の実施態様において、高結晶性層は低結晶性層及び任意の従来のポリマー層など他の表面薄層の中間物である。さらに他の実施態様において、高結晶性層は低結晶性層の両側に存在する。この実施態様において、2つの高結晶性層は組成物が同じまたは異なっていてもよく、厚さが同じまたは異なっていてもよい。他の実施態様において、製品は順に、高結晶性層、低結晶性層、及び別の低結晶性層を含む。この実施態様において、2つの低結晶性層は組成物が同じまたは異なっていてもよく、厚さも同じまたは異なっていてもよい。製

10

20

30

40

50

品は望む限り多くの層を含むことができることは当然である。

【0029】

高結晶性層または単層または多層低結晶性層も表面薄膜を形成でき、溶融により基質上に接着するように適合させることができる。高結晶性及び低結晶性層以外の表面薄膜も基質上への溶融接着に適合させることができる。

【0030】

いずれかの層または両方の層に加える非ポリマー添加剤は例えば、プロセスオイル、流動性向上剤、難燃剤、酸化防止剤、可塑剤、顔料、硫化または硬化剤、硫化または硬化促進剤、硬化抑制剤、加工助剤、燃焼抑制剤、粘着付与樹脂等が挙げられる。これらの化合物は賦形剤及び/または強化材料を含んでもよい。これらはカーボンブラック、粘土、タルク、カルシウム、炭酸塩、雲母、シリカ、ケイ酸塩、これらの組み合わせ等を含む。特性向上のため用いられるその他の添加剤は、プロッキング防止剤及び着色剤を含む。潤滑剤、離型剤、成核剤、強化剤及び賦形剤（顆粒、繊維質または粉末など）も用いることができる。成核剤及び賦形剤は製品の剛性を向上させる傾向がある。ここに記載したリストは、本発明に用いることができる全ての種類の添加剤を含むことを意図するものではない。

【0031】

製品の全体的な厚さは特に限定されるものではないが、通常、20ミル（0.508mm）以下または10ミル（0.254mm）以下である。個々の層の厚さは、ここに説明する所定の重量%により当業者に容易に決定できる。

【0032】

特定の実施態様において、高結晶性層は中または高密度ポリエチレンを含み、低結晶性層はプラスチマーを含む。他の特定の実施態様において、高結晶性層及び低結晶性層は相対的に高及び低結晶性を有するシンジオタクチックコポリマーを含む。さらに他の特定の実施態様において、高結晶性層はアイソタクチックポリプロピレンを含み、低結晶性層は相対的に低レベルのアイソタクチック結晶性を有するポリプロピレンエラストマーを含む。

【0033】

低結晶性層

低結晶性層は示差走査熱量計（DSC）により検出できるレベルの結晶性を有するが、ゴム状弾性を有する。低結晶性層は、弾性特性の実質的な損失なく、高結晶性層の塑性変形点以上の伸長を可能にする程度に十分に弾性である。

【0034】

低結晶性層は、下記に詳細に説明する低結晶性ポリマー、及び任意で少なくとも1の下記に詳細に説明する別のポリマーを含む。

【0035】

低結晶性ポリマー

本発明の低結晶性ポリマーは、立体規則性プロピレン配列により中レベルの結晶性を有する、軟らかい、弾性ポリマーである。低結晶性ポリマーは、（A）部位反転などにより多少、立体規則性が崩壊したプロピレンホモポリマー；（B）プロピレン立体規則性が少なくとも一部のコモノマーで崩壊したランダムプロピレンコポリマー；または（C）（A）及び（B）の組み合わせ、が考えられる。

【0036】

特定の実施態様において、低結晶性ポリマーはエチレン、C₄ - C_{1,2} - オレフィンから選択される1以上のコモノマー及びプロピレンのコポリマー及びこれらの組み合わせである。本実施態様の特定の側面において、低結晶性ポリマーは1以上のコモノマー由来単位を下限が2重量%、5重量%、6重量%、8重量%または10重量%から上限が20重量%、25重量%、または28重量%の範囲の量で含む。また、この実施態様は下限が72重量%、75重量%または80重量%から上限が98重量%、95重量%、94重量%、92重量%または90重量%の範囲の量で存在するプロピレン由来単位を含む。こ

10

20

30

40

50

れらの重量 % はプロピレン由来及びコモノマー由来単位の全重量に基づき、すなわち、100 % になるプロピレン由来単位の重量 % 及びコモノマー由来単位の重量 % の合計に基づく。

【0037】

本発明の実施態様は、DSCで測定して、下限が1.0 J/g、または3.0 J/g、5.0 J/g m、または10.0 J/g、または15.0 J/g、または20.0 J/g から上限が125 J/g、または100 J/g、または75 J/g、または57 J/g、または50 J/g、または47 J/g、または37 J/g、または30 J/g の範囲の融解熱を有する低結晶性ポリマーを含む。ここで用いる“融解熱”は示差走査熱量計 (DSC) を用いて測定し、ASTM E-794-95手順を用いて測定できる。約200 10 ~ 230 で圧縮した約6 mg ~ 約10 mg のポリマーシートは打抜き型を用いて取り外し、室温で48時間アニールする。最後の段階で、サンプルを示差走査熱量計 (パーキンエルマー社 (Perkin Elmer) 7シリーズ 熱分析システム) 内に置き、約-50 ~ -70 に冷却する。サンプルは最終温度約180 ~ 約200 を達成するために約10 / 分で加熱する。熱出力はサンプルの融解ピーク以下の領域として記録し、通常、約30 ~ 約175 で最大ピークであり、約0 ~ 約200 の温度の間で起こる。熱出力はJ/g で融解熱の指標として測定する。融点はサンプルの融解温度の範囲内で最も熱吸収が高い温度として記録する。理論に縛られることは望まないが、本発明の実施態様の低結晶性ポリマーは通常、アイソタクチック結晶化プロピレン配列を有するものと考えられ、上述の融解熱はこれら結晶性断片の融解によるものと考えられる。 20

【0038】

低結晶性ポリマーの結晶性は結晶性パーセントの語でも表せる。最上位のポリプロピレンの熱エネルギーを189 J/g で推定する。すなわち、100 % 結晶性は189 J/g に等しい。従って、前述の融解熱に従い、低結晶性ポリマーは上限が40 %、または30 %、または25 %、または20 % 及び下限が3 %、または5 %、または7 %、または8 % の範囲内のポリプロピレン結晶性を有する。

【0039】

結晶性レベルは融点にも反映される。ここで用いる“融点”の語は、上述の、DSCにより測定して、主要な及び派生的な融解ピークの中で最も高いピークをいう。本発明の実施態様に従うと、低結晶性ポリマーは1の融点を有する。通常、ポリプロピレンコポリマーのサンプルは主要なピークに隣接する派生的な融解ピークを示し、これらは一緒に1の融点とみなす。これらのピークのなかで最も高いものを融点とみなす。低結晶性ポリマーはDSCにより、上限が110 、または105 、または90 、または80 、または70 ；から下限が20 、または25 、または30 、または35 、または40 、または45 の範囲の融点を有することができる。 30

【0040】

低結晶性ポリマーは、10,000 ~ 5,000,000 g/mol、または20,000 ~ 1,000,000 g/mol、または80,000 ~ 500,000 g/mol の重量平均分子量 (Mw) 、及び下限が1.5、または1.8 から上限が40 または20 または10 または5 または3 の範囲の分子量分布Mw/Mn (MWD) (“多分散性指数” ((PDI)) として言及する場合もある) を有することができる。ここで用いるMw 及びMWDは種々の方法により測定でき、Cozewith他の米国特許第4,540,753号及びそこに記載の文献に記載の方法、またはVersatracte他、Macromolecules、v. 21、3360頁(1988)に記載の方法などがあり、これらの記載の内容をここに引用する。 40

【0041】

本発明のいくつかの実施態様において、低結晶性ポリマーのムーニー粘度ML (1+4) は125 で、100 以下、または75 以下、または60 以下、または30 以下である。ここで用いるムーニー粘度は、別に示さない限り、ASTM D1646 に従いML (1+4) として測定できる。 50

【0042】

立体規則性指数は、ここで“m / r”として表し、 ^{13}C 核磁気共鳴(NMR)により測定する。立体規則性指数m / rはH. N. Cheng、Macromolecules、17、1950(1984)の定義に従って計算する。記号“m”または“r”は連続したプロピレン基のペアの立体化学を表現し、“m”はメソをいい、“r”はラセミである。m / r比が1.0とは、通常、シンジオタクチックポリマーを表現し、m / r比が2.0とはアタクチック材料である。アイソタクチック材料は理論上、無限に近い比を有し、多くの副生成物アタクチックポリマーは50より大きい比を生じるのに十分なアイソタクチック含量を有する。本発明で用いる低結晶性エラストマーの立体規則性指数m / rは、下限が4または6から上限が8または10または12の範囲である。本発明の実施態様におけるプロピレン単位の立体規則性を表現するための付隨的手順では3連子(triad)立体規則性を用いる。ポリマーの3連子立体規則性は、3つの隣接プロピレン単位の、頭-尾結合からなる鎖で、m及びr配列の2成分混合として表される配列の、相対立体規則性である。通常は本発明のコポリマーに関してコポリマー中のプロピレン3連子全てに対する特定の立体規則性単位の数の比として表す。

【0043】

プロピレンコポリマーの3連子立体規則性(m m断片)はプロピレンコポリマーの ^{13}C NMRスペクトル及び以下の式から測定できる：

【式1】

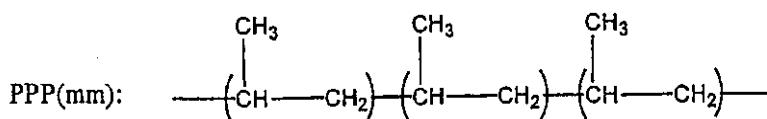
【0044】

$$m m \text{段片} = \frac{\text{PPP}(mm)}{\text{PPP}(mm) + \text{PPP}(mr) + \text{PPP}(rr)}$$

ここで、PPP(m m)、PPP(m r)及びPPP(r r)は頭-尾結合からなる以下の3つプロピレン単位鎖中における2番目の単位のメチル基由来のピーク領域を示す：

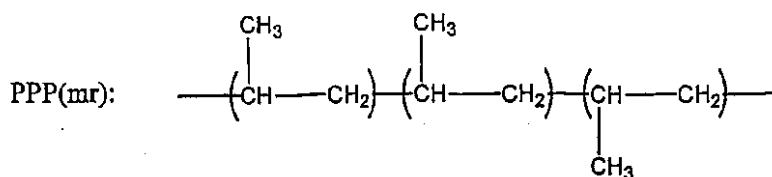
【式2】

【0045】



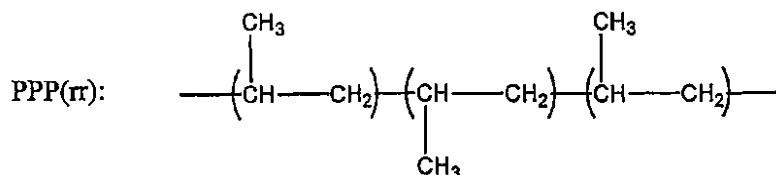
【式3】

【0046】



【式4】

【0047】



プロピレンコポリマーの ^{13}C NMRスペクトルは米国特許第5,504,172号に記載の通り測定する。メチル炭素領域(100万(ppm)分の19-23部)に関するスペクトルは、第1領域(21.2~21.9ppm)、第2領域(20.3~21.5ppm)。

10

20

30

40

50

0 ppm) 及び第3領域(19.5~20.3 ppm)に分割できる。スペクトル中の各ピークはジャーナル・Polymer、第30巻(1980)、1350頁中の記事を参照して割当てた。第1領域において、3つのプロピレン単位鎖における2番目の単位のメチル基はPPP(mm)共鳴により表される。第2領域において、3つのプロピレン単位鎖における2番目の単位のメチル基はPPP(mr)共鳴、及びプロピレン単位及びエチレン単位共鳴(20.7 ppm周辺)に隣接するプロピレン単位のメチル基(PE-メチル基)により表される。第3領域において、3つのプロピレン単位鎖における2番目の単位のメチル基はPPP(rr)共鳴、及びエチレン単位共鳴(19.8 ppm周辺)に隣接するプロピレン単位のメチル基(EPE-メチル基)により表される。

【0048】

10

3連子立体規則性の計算は米国特許第5,504,172号に示す技術において説明されている。プロピレン挿入(2,1及び1,3の両方)エラーに関するピーク領域をピーク領域から第2領域及び第3領域の合計ピーク領域から除去して、頭-尾結合からなる3つのプロピレン単位-鎖(PPP(mr)及びPPP(rr))に基づくピーク領域を得ることができる。従って、PPP(mm)、PPP(mr)及びPPP(rr)のピーク領域を評価でき、ゆえに、頭-尾結合からなるプロピレン単位鎖の3連子立体規則性が測定できる。

【0049】

本発明の実施態様の低結晶性ポリマーは、¹³C NMRにより測定して、75%より大きい、または80%より大きい、または82%より大きい、または85%より大きい、または90%より大きい、3つのプロピレン単位の3連子立体規則性を有する。

20

【0050】

1の実施態様において、本発明の低結晶性ポリマーは狭い組成分布を有するランダム結晶化コポリマーを含む。当該コポリマーは、ポリマー成分がプロピレン、少量のオレフィン系コモノマー、例えばエチレン及び任意でジエンを含むのでランダムと表現され、エチレン残基の数及び分布はモノマー重合のランダム統計と一致する。ステレオブロック構造において、互いに隣接するいずれの種類のブロックモノマー残基の数も、類似組成を用いたランダムコポリマーにおける統計分布から予測されるよりも多い。ステレオブロック構造を有する歴史的な(historical)エチレン-プロピレンコポリマーはポリマー中、モノマー残基のランダム統計的分布よりもむしろ、これらの塊状構造に一致したエチレン残基分布を有する。ポリマーの分子間組成物分布は¹³C NMRにより決定できる。例えば、NMRは近接の第2のモノマー残基に関して第1のモノマー残基を配置できる。さらに、配列分布のランダムさの評価は以下の検討事項により得られる。低結晶性ポリマーは、(1)第1及び第2のモノマー配列の单一統計モードの付加のみが可能なシングルサイトメタロセン触媒を用いて作られ、及び(2)低結晶性ポリマーの実質的に全てのポリマー鎖に单一の重合環境のみを可能とする連続モノマー供給攪拌層重合反応器においてよく混合されるので、第1及び第2のモノマー配列、例えばエチレン及びプロピレン配列の分布はランダムであると考えられる。

30

【0051】

コポリマーの分子間組成分布は溶媒中で熱分別により測定する。一般的な溶媒は飽和炭化水素、例えばヘキサンまたはヘプタンである。この熱分別手順を下記に説明する。通常、約75重量%及び好ましくは85重量%のポリマーをすぐ先行または後続する断片中のポリマーとバランスをとりながら、1または2の隣接、可溶性断片として単離する。これらの各断片は組成(重量%エチレンまたはその他の-オレフィン含量)に20%以下(相対)、及び好ましくは10%(相対)の平均重量%コモノマー、例えばエチレンまたはその他の-オレフィン、ポリプロピレンコポリマー含量の違いを有する。当該コポリマーは、上に説明した分別試験に適合する場合、狭い組成分布を有する。

40

【0052】

1の実施態様において、低結晶性ポリマーはさらに、硫化及びポリマーブレンド組成物のその他の化学修飾を助ける非共役ジエンモノマーを含む。この実施態様の特定の側面に

50

おいて、ジエンの量は10重量%より少なく、または5重量%より少ない。ジエンは任意の非共役ジエンであり、エチレンプロピレンゴム、限定されないがエチリデンノルボルネン、ビニルノルボルネン、またはジシクロペンタジエンなどの硫化に通常用いられる。

【0053】

低結晶性ポリマーは、担体上の不均一重合、例えばスラリー、または気相重合において、または主としてモノマーを含む媒体中、またはモノマー希釈剤として溶媒を含む溶液中の塊状重合における均一条件において、所望のポリマー特性を与える任意の方法により生成できる。工業上使用のため、連続重合プロセスが好ましい。均一ポリマーの重合プロセスは好ましくは一段階、安定状態での重合であり、十分に混合した連続供給重合反応器において行う。当該重合は溶液中で行うことができるが、気相またはスラリー重合などの他の重合手順も、一段階重合及び連続供給反応器の要件を満たし、用いることができる。

10

【0054】

低結晶性ポリマーはWO02/34795に記載の連続溶液重合プロセスにより、任意で単一反応器において作ることができ、及び液相分離によりアルカン溶媒から分離できる。

【0055】

本発明の低結晶性ポリマーは活性化剤及び任意でスカベンジャーを用いてキラルメタロセン触媒の存在下で生成できる。シングルサイト触媒は低結晶性ポリマーの均一性を高めるために用いることができる。限定的な立体規則性のみが必要とされるので、多種多様な形のシングルサイト触媒を用いることができる。使用できるシングルサイト触媒はメタロセンであり、例えば米国特許第5,026,798号に記載のメタロセンであり、單一シクロペンタジエニル環を有し、任意で置換及び/または多環構造の一部を形成し、及びヘテロ原子、通常は窒素原子を有するが、第4族遷移金属、例えばチタニウム、ジルコニウムまたはハフニウムに結合したリン原子またはフェノキシ基も有し得る。さらなる例としては、400万以下のMnを有するエラストマーポリプロピレンの生成に用いられる、B(CF)₃を用いて活性化したMe5CpTiMe3である。Sassmannshausen, Bochmann, Rosch, Lillge, J. Organomet. Chem. (1997)、第548巻、23~28頁を参照されたい。

20

【0056】

30

その他の使用できるシングルサイト触媒は、ハフニウムまたはジルコニウムなどの遷移金属基を有するビスシクロペンタジエニル誘導体であるメタロセンである。当該メタロセンは米国特許第4,522,982号または米国特許第5,747,621号のように非架橋でもよい。当該メタロセンは、非架橋ビス(2-フェニルインデニル)ジルコニウムジクロリドを用いて融点が79以上の中一ポリマーを生成する米国特許第5,969,070号のように、主にプロピレン由来単位を含む低結晶性ポリマーの生成に適合させることができる。シクロペンタジエニル環は上述の米国特許に記載のように、置換でき、及び/または多環系の一部である。

【0057】

40

その他の使用できるメタロセンは、2つのシクロペンタジエニルが、2つの残存原子価を埋めるような基を選択した架橋、通常は单原子架橋、例えばシリコンまたは炭素原子により結合したメタロセンを含む。当該メタロセンは、ビス(インデニル)ビス(ジメチルシリル)ジルコニウムジクロリド及びMAOを開示する米国特許第6,048,950号；ジメチルシリル架橋ビスインデニルハフニウムジメチルと非配位性アニオン活性化剤を開示するWO98/27154；2つのシクロペンタジエニル間に非対称の元素を有し、弾性を有するポリマーを与える架橋ビスシクロペンタジエニル触媒を開示するEP1070087号；及び米国特許第6,448,358号及び第6,265,212号に記載されているメタロセンである。

【0058】

シングルサイト触媒の活性化方法は様々である。メチルアルモキサンなどのアルモキサ

50

ンが使用できる。高分子量は、EP 277004号、EP 426637号及びその他多くの公開特許技術に十分に説明されているいずれかの方法により得た非または弱配位性アニオン活性化剤（NCA）を用いて得ることができる。活性化は通常、メチル基などのアニオン基の抽出を伴い、メタロセンカチオンを形成すると考えられているが、いくつかの文献によれば、両性イオンが生成し得る。NCA前駆体はホウ酸塩またはアルミニン酸塩のイオン対でもよく、ここで前駆体力カチオンは活性化により、何らかのかたちで削除される（例えば、テトラキスベンタフルオロフェニルホウ素のトリチルまたはアンモニウム誘導体、EP 277004を参照）。NCA前駆体はボランなどの中性化合物でもよく、メタロセンから抽出されたアニオン基の抽出及び組込みによりカチオンに形成される（EP 426638を参照）。

10

【0059】

特定の実施態様において、低結晶性ポリマーは、WO 00/69963、WO 00/01766、WO 99/07788、WO 02/083753に“第2ポリマー成分（SPC）”として詳細に記載され、及びWO 00/01745に“プロピレンオレフィンコポリマー”としてさらに詳細に記載されている。これら全ての文献はここに引用する。

【0060】

記載する特定の実施態様は特定のエチレン組成を有するコポリマーを含む。ポリマーのエチレン組成は以下の通り測定できる。薄い均一フィルムを温度約150以上で圧縮し、次にパーキンエルマー社（Perkin Elmer）PE 1760赤外分光計上に取り付ける。600 cm⁻¹ ~ 4000 cm⁻¹のサンプルの全スペクトルを記録し、エチレンのモノマー重量%を以下の式により計算できる：エチレン重量% = 82.585 - 111.987X + 30.045X²、ここで、Xは1155 cm⁻¹のピーク高さ及び722 cm⁻¹または732 cm⁻¹のいずれか高い方とのピーク高さの比である。ポリマー中のその他のモノマー濃度もこの方法を用いて測定できる。

20

【0061】

個々の分子量範囲のコモノマー含量はフーリエ変換赤外分光計（FTIR）により、GPCにより回収したサンプルとともに測定できる。1のそのような方法は、Wheeler and Willis、Applied Spectroscopy、（1993）、第47巻、1128 - 1130頁に記載されている。異なるが類似の方法はこの目的に同等に機能し、当業者に公知である。

30

【0062】

本ポリマーのコモノマー含量及び配列分布は¹³C核磁気共鳴（¹³C NMR）により測定でき、当該方法は当業者に公知である。

【0063】

いくつかの実施態様において、低結晶性ポリマーは製品中、製品の全重量に基づいて、下限が5重量%、または10重量%、または20重量%、または30重量%、または60重量%、または70重量%、または75重量%から上限が98重量%、または90重量%、または85重量%、または80重量%の量で存在する。製品の残りは、高結晶性ポリマー、任意の他のポリマー及び上述の種々の添加剤を含む。

40

【0064】

他のポリマー

いくつかの実施態様において、低結晶性層は任意で1以上の他のポリマーを含む。任意の他のポリマーは高結晶性層の高結晶性ポリマーと同じまたは異なっていてもよい。特定の実施態様において、他のポリマーは低結晶性ポリマーと高結晶性ポリマーの結晶度の間の結晶度を有する。

【0065】

特定の実施態様において、低結晶性層は上述の低結晶性ポリマーを含む連続相及び相対的に結晶度がより高い他のポリマーを含む分散相を含有するブレンドである。少量の他のポリマーが連続相に存在していてもよい。この実施態様の特定の側面において、分散相は直径が50 μmより小さい個々のドメインを含む。いくつかの実施態様において、分散相

50

のこれら個々のドメインは、架橋しなくても処理中、維持できる。

【0066】

1の実施態様において、他のポリマーはエチレン、C₄ - C₂₀ - オレフィンまたはこれらの組み合わせのプロピレンコポリマーであり、他のポリマーに存在するエチレン及び/またはC₄ - C₂₀ - オレフィンの量は低結晶性ポリマーに存在するエチレン及び/またはC₄ - C₂₀ - オレフィンの量より少ない。特定の実施態様において、低結晶性ポリマー及び他のポリマーは同じ立体規則性のポリプロピレン配列を有する。非限定的な例として、低結晶性ポリマー及び他のポリマーはアイソタクチックポリプロピレン断片を含み、50%より多くの隣接ポリプロピレン断片がアイソタクチックである。

【0067】

1の実施態様において、低結晶性層は、ブレンドの全重量に基づいて、約2重量%～約95重量%の他のポリマー及び約5重量%～約98重量%の低結晶性ポリマーを含むブレンドであり、他のポリマーは低結晶性ポリマーよりも結晶度が高い。この実施態様の特定の側面において、他のポリマーはブレンドの全重量に基づいて、下限が2重量%または5重量%から上限が30重量%または20重量%または15重量%の量でブレンド中に存在する。この実施態様の他の特定の側面において、他のポリマーはアイソタクチックポリプロピレンであり、約110以上の中点を有し、及び低結晶性ポリマーはプロピレンと少なくとも1のエチレンまたは炭素原子6未満の - オレフィンを共重合することにより、キラルメタロセン触媒系を用いて生成したランダムコポリマーである。また、この実施態様において、低結晶性ポリマーは、アイソタクチックポリプロピレン配列由来の約2%～約50%の結晶性を有し、プロピレン含量が約75重量%～90重量%、及び融点が25～105である。

【0068】

低結晶性層ブレンドは通常市販されている反応器生成物とは区別できるものであり、高い頻度でアイソタクチックポリプロピレン及びプロピレンとエチレンのコポリマーのブレンドからなり、大きな分散または連続相を含まない単一相のみを有する。また、本発明のブレンドは、第2のポリマーと混合した場合に異相形態を有するキラルメタロセン触媒により生成したインパクトコポリマー、熱可塑性オレフィン、及び熱可塑性エラストマーからも区別できるものである。通常、これらの材料において、より結晶性の高いポリマーは連続相の一部にはなるが、分散相の一部にはならない。本発明のブレンドは、前もって形成またはin situ形成した適合剤(compatibilizer)を低結晶性連続相と高結晶性分散相間の形態を達成かつ保持するために加える必要がないという点で、その他の多相ブレンド組成物からも区別できるものである。

【0069】

高結晶性層

高結晶性層は、延伸時に生成及び塑性変形が可能な十分な結晶性レベルを有する。高結晶性層は、顕微鏡で検出できるように流れ方向のみまたは流れ及び横断方向の両方向に配向できる。配向はそのまま高結晶性層の脆性(frangibility)の原因となり得る。

【0070】

高結晶性層は高結晶性ポリマーを含む。本発明の高結晶性ポリマーはポリマー成分として定義され、ブレンドを含み、エチレンまたはプロピレンまたは12以下の炭素原子を有する - オレフィンのホモポリマーまたはコポリマー及び少量のオレフィン系モノマーを有し、当該オレフィン系モノマーは挿入重合が可能な、直鎖、分岐鎖または環含有C3～C30オレフィンを含み、またはこれらの組み合わせを含む。1の実施態様において、コポリマー中の - オレフィンの量は、高結晶性ポリマーの全重量に基づいて上限が9重量%、または8重量%、または6重量%及び下限が2重量%の範囲である。

【0071】

少量のオレフィン系モノマーの例は、限定されないが、C₂～C₂₀直鎖または分岐鎖 - オレフィン、例えば、エチレン、プロピレン、1 - ブテン、1 - ヘキセン、1 - オク

10

20

30

40

50

テン、4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、及び3,5,5-トリメチル-1-ヘキセン、及び30以下の炭素原子を含む環含有オレフィン系モノマー、例えばシクロペンテン、ビニルシクロヘキサン、ビニルシクロヘキセン、ノルボルネン及びメチルノルボルネンが挙げられる。

【0072】

適当な芳香族基含有モノマーは30炭素原子以下を含み、少なくとも1の芳香族構造、例えば、フェニル、インデニル、フロオレニル、またはナフチル基を含むことができる。芳香族基含有モノマーはさらに、少なくとも1の重合可能二重結合を含み、従って重合後、芳香族構造はポリマー骨格からペンドントする。芳香族基含有モノマーの重合可能オレフィン系部分は直鎖、分岐鎖、環含有またはこれらの構造の混合物である。重合可能オレフィン系部分が環状構造を含む場合、環状構造及び芳香族構造は0、1または2の炭素を共有できる。また、重合可能オレフィン系部分及び/または芳香族基の1から全部の水素原子は1~4炭素原子を含む直鎖または分岐鎖アルキル基で置換できる。芳香族モノマーの例としては、限定されないが、スチレン、-メチルスチレン、ビニルトルエン、ビニルナフタレン、アリルベンゼン及びインデンが挙げられ、特にスチレン及びアリルベンゼンである。

【0073】

1の実施態様において、高結晶性ポリマーはアイソタクチックプロピレン配列またはこれらの混合物を含むポリプロピレンのホモポリマーまたはコポリマーである。使用するポリプロピレンの形態は多種多様である。プロピレン成分はここに記載するホモポリプロピレン、及び/またはランダム、及び/またはブロックコポリマーの組み合わせである。特定の実施態様において、高結晶性ポリマーはエチレン及びC₄~C₁₂-オレフィンから選択される1以上のコモノマー及びプロピレンのコポリマーである。この実施態様の特定の側面において、当該コモノマーは、コポリマーの全重量に基づいて、コポリマー中、9重量%以下、または2重量%~8重量%、または2重量%~6重量%で存在する。

【0074】

他の実施態様において、高結晶性ポリマーはエチレン及びC₃~C₂₀-オレフィンから選択される1以上のコモノマーのホモポリマーまたはコポリマーである。この実施態様の特定の側面において、当該コモノマーはコポリマーの全重量に基づいて、コポリマー中、2重量%~25重量%存在する。

【0075】

本発明の実施態様において、高結晶性ポリマーは重量平均分子量(M_w)が10,000~5,000,000g/mol、または20,000~1,000,000g/mol、または80,000~500,000g/molであり、分子量分布M_w/M_n(“多分散性指数”(PDI)として言及する場合もある)は下限が1.5または1.8から上限が40または20または10または5または3の範囲である。

【0076】

1の実施態様において、高結晶性ポリマーはメタロセン触媒を用いて生成し、狭い分子量分布を示し、すなわち、重量平均分子量と数平均分子量の比は4以下、最も一般的には1.7~4.0、好ましくは1.8~2.8の範囲である。

【0077】

本発明の高結晶性ポリマーは任意で長分岐鎖を含むことができる。これらは任意で1以上の、ジエンを用いて生成できる。もしくは、高結晶性ポリマーは少なくとも1のジエンを少量含み、及び好ましくは少なくとも1のジエンは硫化及びその他の化学修飾を助ける非共役ジエンである。ジエンの量は好ましくは約10重量%以下、より好ましくは約5重量%以下である。好ましいジエンは、エチレンプロピレンゴムの硫化に用いられるジエンであり、限定されないが、DuPont Chemicalsから市販のエチリデンノルボルネン、ビニルノルボルネン、ジシクロペンタジエン及び1,4-ヘキサジエンなどである。

【0078】

10

20

30

40

50

本発明の実施態様は、融解熱が D S C により測定して、下限が 60 J / g 、または 80 J / g である高結晶性ポリマーを含む。1 の実施態様において、高結晶性ポリマーは低結晶性ポリマーよりも高い融解熱を有する。

【 0079 】

本発明の実施態様は融点の下限が 100 、または 110 、または 115 、または 120 、または 130 である高結晶性ポリマーを含む。

【 0080 】

1 の実施態様において、高結晶性ポリマーは低結晶性ポリマーよりも高い結晶性を有する。結晶度はポリマー成分の融点または融解熱に基づいて測定できる。1 の実施態様において、低結晶性ポリマーは高結晶性ポリマーよりも低い融点を有し、及び他のポリマーは使用する場合、低結晶性ポリマーと高結晶性ポリマーの間の融点を有する。他の実施態様において、低結晶性ポリマーは高結晶性ポリマーよりも低い融解熱を有し、及び他のポリマーは使用する場合、低結晶性ポリマーと高結晶性ポリマーの中間の融解熱を有する。

【 0081 】

結晶適合性 (C o m p a t i b l e C r y s t a l l i n i t y)

いくつかの実施態様において、低結晶性ポリマー及び高結晶性ポリマーは結晶適合性を有する。結晶適合性は、同じ結晶タイプを有する高結晶性及び低結晶性層のポリマーを用いることにより得られ、すなわち、同じ結晶化配列、例えばエチレン配列またはプロピレン配列、または同じ立体規則性配列、すなわちアイソタクチックまたはシンジオタクチックに基づく。例えば、結晶適合性は十分な長さのメチレン配列を含む 2 つの層を提供することにより達成でき、エチレン由来単位の結合により達成される。結晶適合性は立体規則性 - オレフィン配列を含むポリマーを用いることによっても達成できる。これは例えば、両方の層をシンジオタクチック配列またはアイソタクチック配列とすることによっても達成できる。

【 0082 】

1 の実施態様において、高結晶性ポリマー及び低結晶性ポリマーの両方は、他にブレンドされたものを含み、実質的にアイソタクチックなポリプロピレン配列を含む。他の実施態様において、高結晶性ポリマー及び低結晶性ポリマーの両方は、他にブレンドされたものを含み、実質的にシンジオタクチックなポリプロピレン配列を含む。

【 0083 】

ここで用いるアイソタクチックは、骨格構造の一部ではない原子の基を含む 50 % 以上の隣接モノマーが、後ろが全て同一平面上にある場合、骨格鎖中、全て原子より上または下に位置している、ポリマー配列として定義される。ここで用いるシンジオタクチックは骨格構造の一部ではない原子の基を含む 50 % 以上の隣接モノマーが、後ろが全て同一平面上にある場合、骨格鎖中、ある程度左右対称に原子より上及び下に位置するポリマー配列として定義される。

【 0084 】

製品用途

本発明の製品は種々の用途に用いることができる。1 の実施態様において、製品は少なくとも 2 つの層を有するフィルムであり、オムツの背シート及び失禁用衣類などの類似の吸収衣類に用いることができる。

【 0085 】

実施例

実施例を以下のブレンド成分を用いて行った。コモノマーとしてエチレンを含む低結晶性ポリプロピレンコポリマーを表 1 に示す。これらのコポリマーは、アイソタクチックラン (r u n) を生成するために統計的にエチレンコモノマーの混合及びプロピレン付加に有利であることが知られるキラルメタロセン触媒を用いて生成した。当該コポリマーは、アイソタクチックポリプロピレン 5 連子から生じる結晶性を有する熱可塑性エラストマーである。このコポリマーは WO 00 / 69963 及び WO 00 / 01766 の “ S e c o n d P o l y m e r C o m p o n e n t (S P C) ” の記載に従って生成した。

10

20

30

40

50

【0086】

使用する高結晶性ポリマー（H C P）は、エクソンモービルケミカル社（ヒューストン、テキサス州）から市販のポリプロピレンホモポリマー及びポリエチレンコポリマーである。

【0087】

ここで用いる、メルトフロー速度（M F R）及びメルトイインデックス（M I）はそれぞれ 230 及び 190 で A S T M 法 D - 1238 により測定した。ムーニー粘度を A S T M D 1646 に従って測定した。

【0088】

低結晶性ポリマー及び高結晶性ポリマー及びその他の成分のブレンドは成分の緊密な混合を確実にする任意の手順により調製できる。例えば、当該成分はカーバー（C a r v e r）プレス上で成分を厚さ約 0.5 mm (20 ミル) まで、温度約 180 で一緒に溶融圧縮し、得られた厚板をロールし、両端で折り、及び圧縮、ロール及び折りたたみ操作を約 10 回繰り返すことにより混合できる。内部ミキサーは特に溶液または溶融ブレンドに有用である。ブラベンダー・プラスチグラフ中、温度約 180 ~ 240、約 1 ~ 20 分間でのブレンドは十分であった。成分混合に用いることができるさらに他の方法は、バンバリー内部ミキサー内でポリマーを、全成分の還流温度以上、例えば 180 で約 5 分間ブレンドすることを含む。ポリマー成分の完全な混合は低結晶性ポリマー及び高結晶性ポリマーの分散形態の均一性により示される。連続的な混合も用いることができる。これらの方法は公知であり、シングル及びツイン・スクリュー混合押出し機、低粘度の溶融ポリマー流混合のための静止混合機、衝撃（i m p i n g e m e n t）混合機、及び低結晶性ポリマー及び高結晶性ポリマーを緊密に接触して分散するために設計されたその他の機械及び方法を含む。当業者は成分の緊密な混合の必要性と経済的なプロセスの要求との均衡が取れた、ポリマーをブレンドするための適当な手順を決定することができる。

10

【0089】

ブレンド成分は所定の用途に望ましい形態に基づいて選択する。高結晶性ポリマーはブレンドから形成されるフィルム中において低結晶性ポリマーと共に連続的でもよいが、連続低結晶性ポリマー相中の分散高結晶性ポリマー相が好ましい。当業者は連続低結晶性ポリマー・マトリックス中に分散高結晶性ポリマー形態を作るための 2 成分の体積分率を成分の粘度比に基づいて選択できる（S . W u , P o l y m e r E n g i n e e r i n g a n d S c i e n c e , 第 27 卷、335 頁、1987 を参照）。

20

【0090】

低結晶性ポリマーは、2 ポリマー成分の全重量に基づいて、約 10 ~ 90 重量% の高結晶性ポリマー、または 15 ~ 80 重量%、または 20 ~ 70 重量% の高結晶性ポリマーとブレンドできる。

30

【0091】

ブレンドは、低結晶性ポリマー、高結晶性ポリマー、任意量のプロセスオイル及び他の成分を含む全成分を、2.5" デイビススタンダード（D a v i s S t a n d a r d）シングルスクリュー押出し機（L / D は 24）中、成分の緊密な混合を与える条件下（表 3 の一般的な条件を参照）で混合することにより作った。当該ブレンドを用いて、K i l l i o n ミニキャストフィルムライン上、A B A 構造成分を用いて、共押出しキャストフィルムを作った（表 4 の一般的な条件を参照）。

40

【0092】

当該フィルムをさらに加工操作する前に、少なくとも 14 日間、室温でアニールさせた。

【0093】

必要な形状の試験品をフィルムから取り、M T S システムから市販の T e s t W o r k s ソフトウェアを装備した I n s t r o n 4502 上で評価し、機械的変形データを生成した。I n s t r o n 試験機及び関連装置はインストロン社（I n s t r o n C o r p o r a t i o n、C a n t o n、マサチューセッツ州）から市販されている。全てのデ

50

ータは試験サンプルの横断面の収縮に関して非補正の応力値を用いて工学的応力及び歪みを記録する。

【 0 0 9 4 】

ここで用いる永久歪みは以下の手順に従って測定できる。サンプルの変形可能領域 (1 " 広幅片) を元の長さの 100 %まで、変形速度 20 in / 分で前もって伸長 (p r e s t r e t c h e d) させた。それからサンプルを同じ速度で緩めた。応力変化がこれ以上観測されない歪みを永久歪みとする。永久歪みを測定する他の方法は、変形したサンプル長さ (D₂) の測定である。変形前の試験品の変形領域の長さを D₀ として測定する。サンプルの永久歪みは以下の式により測定する :

$$\text{永久歪み} = 100 \times (D_2 - D_0) / D_0$$

10

負荷損失は多層サンプルについて測定し、 I n s t r o n 上で 100 %伸長まで伸長させ、それから自然に縮ませた。 (50 %歪みでの) 負荷上の応力及び (50 %歪みでの) 非負荷サイクル上の応力を記録した。損失負荷は以下の通り定義する :

$$\text{損失負荷} = 100 \times (\text{応力}_{\text{負荷}} - \text{応力}_{\text{非負荷}}) / \text{応力}_{\text{非負荷}}$$

【 表 1 】

表 1 使用した低結晶性ポリマー (L C P)

ポリマー	ML(1+4)@125°C	MFR	Wt%C ₂
LCP 1	22		17.0
LCP 2		3	16.2

20

【 表 2 】

表 2 使用した高結晶性ポリマー (H C P)

ポリマー	サンプル	MFR	MI
HCP 1	PP 4292	1.5	
HCP 2	PD 4403	7	
HCP 3	PP 3155	36	
HCP 4	PD 4612E2	2.8	
HCP 5	EXCEED 1018CA		1.0
HCP 6	EXCEED 1012CA		1.0

30

【表3】

表3 ブレンドを作るためのデイビス スタンダード押出し機の条件

押出し機領域	温度 (°F)
領域 1	320
領域 2	330
領域 3	340
領域 4	350
領域 5	350
アダプター	370
スクリーン交換器	380
アダプター	400
金型	420

10

【表4】

20

表4 Killion ミニキャストフィルムラインの条件

温度プロファイル	フィルム 1			フィルム 2		
	A	B	C	A	B	C
	LCP1:HCP1 (95:5)	LCP1:HCP1 (95:5)	HCP2	LCP1:HCP1 (90:10)	LCP1:HCP1 (90:10)	HCP2
温度プロファイル (°F)						
領域 1	290	292	385	287	288	386
領域 2	344	346	404	347	344	404
領域 3	382	381	419	388	380	419
アダプター 1	419	420	452	420	419	449
アダプター 2	420	421	—	420	421	—
金型	450	—	450	450	—	450
溶解温度 (°F)	394	385	465	399	380	463
押出し機						
RPM	112	50	15	114	50	15
圧力(psi)	2760	1010	500	2770	1170	510
ドライブ(amps)	8	2.5	2.5	7	2	2.5
ライン速度(fpm)	6.8			6.8		
冷却ロール温度 (°F)	97			97		
計測器(ミル)	10			10		
選別プラグ-C-B-A-B-C						

30

40

【0095】

本発明を、それに限定されるものではないが、さらに以下の特定の実施例により説明する。

【0096】

50

実施例 1 - 8

キャストフィルムを表4のフィルム1に従って作った。小片の形態が1"幅のフィルム試験品をInstron試験機で流れ方向(MD)に沿って異なる範囲に配向した。使用した計測器長さは1"であり、使用したクロスヘッド速度は20"/分である。配向の最後に、クロスヘッドを同じ速度で戻した。試験品を回収し、厚さ及び幅を再測定して、それから計測器長さ1"でInstronのグリップ中に再装填した。次に試験品をクロスヘッド速度20"/分で100%の工学歪みまで延伸し、同じ速度で間隔1"で元のグリップに戻した。永久歪み及び負荷損失は前述の通り測定した。

【表5】

表5 製品の負荷損失及び永久歪み

実施例	配向 (%)	負荷損失 (%)	永久歪み (%)
1	50	85.9	17.8
2	100	81.7	14.0
3	200	57.7	7.9
4	300	49.4	7.8
5	500	43.8	7.3
6	800	39.0	4.6
7	1000	38.6	4.5
8	1200	39.2	4.5

10

20

【0097】

実施例 9 - 16

キャストフィルムを表4のフィルム2に従って作った。小片の形態が1"幅のフィルム試験品をInstron試験機で流れ方向(MD)に沿って異なる範囲に配向した。使用した計測器長さは1"であり、使用したクロスヘッド速度は20"/分である。配向の最後に、クロスヘッドを同じ速度で戻した。試験品を回収し、厚さ及び幅を再測定して、それから計測器長さ1"でInstronのグリップ中に再装填した。次に試験品をクロスヘッド速度20"/分で100%の工学歪みまで延伸し、同じ速度で間隔1"で元のグリップに戻した。永久歪み及び負荷損失は前述の通り測定した。

【表6】

表6 製品の負荷損失及び永久歪み

実施例	配向 (%)	負荷損失 (%)	永久歪み (%)
9	50	81.0	14.1
10	100	72.5	10.5
11	200	57.2	11.1
12	300	49.8	7.8
13	500	44.6	7.8
14	800	42.9	7.9
15	1000	46.0	7.3
16	1200	46.1	7.8

30

40

50

【0098】

実施例17-18

キャストフィルムを表4のフィルム1及びフィルム2に従って作った。面積約5cm×5cmのサンプルを伸長前に元のフィルムから切り取った。試験品をT M L o n g B i a x i a lストレッ칭・マシンで伸ばした。延伸面積及び条件を表7に示す。延伸後、A S T M D - 1 7 0 8により特定した面積のドッグボーン形状の試験品をフィルムサンプルから打ち抜いた。これらの試験品をクロスヘッド速度20"/分で100%の工学歪みまで延伸し、同じ速度で間隔をあけながら元のグリップに戻した。永久歪み及び負荷損失は前述の通り測定した。

【表7】

10

表7 製品の延伸条件、負荷損失、永久歪み及び曇り値

実施例	17	18
サンプル	フィルム1	フィルム2
グリップ圧力(psi)	400	400
伸長速度(in./秒)	2	1
温度(F)	65	65
MD及びTDの伸長(%)	400	400
負荷損失(%)	56.8	50.3
永久歪み(%)	12.4	7.7
曇り値(%)	100	100

20

【表8】

30

表8 製品の粗さ測定

実施例	サンプル	R _a (μm)	R _y (μm)	R _z (μm)
17	フィルム1	1.6	9.3	4.9
18	フィルム2	2.4	14.5	7.9

【0099】

フィルムの曇り値及び表面粗さも測定した。これらを表7及び8に示す。

【0100】

実施例19-26

40

表4に示す類似の手順を用いて表9のフィルム1~8に従いキャストフィルムを作った。小片の形態が1"幅のフィルム試験品をI n s t r o n試験機で流れ方向(MD)に沿って400%延伸に配向した。使用した計測器長さは1"であり、使用したクロスヘッド速度は20"/分である。配向の最後に、クロスヘッドを同じ速度で戻した。試験品を回収し、厚さ及び幅を再測定して、それから計測器長さ1"でI n s t r o nのグリップ中に再装填した。次に試験品をクロスヘッド速度20"/分で100%の工学歪みまで延伸し、同じ速度で間隔1"で元のグリップに戻した。永久歪み及び負荷損失は前述の通り測定した。伸長前と後にフィルムの曇り値測定を行い、表11にデータを示した。

【表9】

表9 Killion ニニキヤストフィルムラインで作ったフィルム

	フィルム 1	フィルム 2	フィルム 3	フィルム 4	フィルム 5	フィルム 6	フィルム 7	フィルム 8
押出し機 A	LCP 2:HCP1	LCP 2:HCP1	LCP 2:HCP1	LCP 2:HCP3				
	95:5	90:10	85:15	95:5	90:10	85:15	80:20	75:25
押出し機 B	LCP 2:HCP1	LCP 2:HCP1	LCP 2:HCP1	LCP 2:HCP3				
	95:5	90:10	85:15	95:5	90:10	85:15	80:20	75:25
押出し機 C	HCP 4							
	6	6	6	6	6	6	6	6
計測器(ミル)								

【表10】

表10 製品の負荷損失及び永久歪み

実施例	サンプル	配向 (%)	負荷損失 (%)	永久歪み (%)
19	フィルム1	400	57.4	14.0
20	フィルム2	400	66.2	10.7
21	フィルム3	400	91.1	23.9
22	フィルム4	400	54.8	11.2
23	フィルム5	400	68.4	12.3
24	フィルム6	400	84.5	21.9
25	フィルム7	400	91.3	22.7
26	フィルム8	400	95.6	23.8

10

【表11】

表11 製品の収縮率測定

実施例	サンプル	伸長前の収縮率 (%)	伸長後の収縮率 (%)
19	フィルム1	7	91
20	フィルム2	16	93
21	フィルム3	11	90
22	フィルム4	7	95
23	フィルム5	9	95
24	フィルム6	21	93
25	フィルム7	20	93
26	フィルム8	14	95

20

30

【0101】

実施例27-33

表4に示す類似の手順を用いて表9のフィルム1~8に従いキャストフィルムを作った。小片の形態が1"幅のフィルム試験品をInstron試験機で横断方向(TD)に沿って400%延伸に配向した。使用した計測器長さは1"であり、使用したクロスヘッド速度は20"/分である。配向の最後に、クロスヘッドを同じ速度で戻した。試験品を回収し、厚さ及び幅を再測定して、それから計測器長さ1"でInstronのグリップ中に再装填した。次に試験品をクロスヘッド速度20"/分で100%の工学歪みまで延伸し、同じ速度で間隔1"で元のグリップに戻した。永久歪み及び負荷損失は前述の通り測定した。フィルムの表面粗さを測定し、表13にデータを示した。

40

【表12】

表12 製品の負荷損失及び永久歪み

実施例	サンプル	配向 (%)	負荷損失 (%)	永久歪み (%)
27	フィルム1	400	57.9	8.0
28	フィルム2	400	58.9	9.4
29	フィルム3	400	77.3	17.3
30	フィルム5	400	65.3	11.2
31	フィルム6	400	77.7	15.9
32	フィルム7	400	86.4	17.5
33	フィルム8	400	92.6	26.0

10

【表13】

表13 製品の粗さ測定

20

実施例	サンプル	R _a (μm)	R _y (μm)	R _z (μm)
27	フィルム1	0.6	3.5	2.1
28	フィルム2	0.8	4.4	2.9
29	フィルム3	1.3	7.7	5.3

【0102】

実施例34-41

表4に示す類似の手順を用いて表14のフィルム1~8に従いキャストフィルムを作った。小片の形態が1"幅のフィルム試験品をInstron試験機で流れ方向(MD)に沿って400%延伸に配向した。使用した計測器長さは1"であり、使用したクロスヘッド速度は20"/分である。配向の最後に、クロスヘッドを同じ速度で戻した。試験品を回収し、厚さ及び幅を再測定して、それから計測器長さ1"でInstronのグリップ中に再装填した。次に試験品をクロスヘッド速度20"/分で100%の工学歪みまで延伸し、同じ速度で間隔1"で元のグリップに戻した。永久歪み及び負荷損失は前述の通り測定した。伸長前と後にいくつかのフィルムの曇り値及び表面粗さ測定を行い、表16及び17にデータを示した。

30

【表 1 4】

押出し機 A		フィルム 1	フィルム 2	フィルム 3	フィルム 4	フィルム 5	フィルム 6	フィルム 7	フィルム 8
押出し機 B		LCP 2:HCP1	LCP 2:HCP1	LCP 2:HCP3	LCP 2:HCP3	LCP 2:HCP1	LCP 2:HCP1	LCP 2:HCP3	LCP 2:HCP3
押出し機 C		90:10	95:5	90:10	95:5	90:10	95:5	90:10	90:10
計測器(ミル)	6	6	6	6	6	6	6	6	6

【表 1 5 】

表 1 5 製品の負荷損失及び永久歪み

実施例	サンプル	配向 (%)	負荷損失 (%)	永久歪み (%)
34	フィルム 1	400	41.9	7.5
35	フィルム 2	400	56.1	9.5
36	フィルム 3	400	39.4	4.5
37	フィルム 5	400	39.9	4.2
38	フィルム 6	400	65.9	10.9
39	フィルム 7	400	37.6	4.4
40	フィルム 8	400	57.9	7.6

10

【表 1 6 】

表 1 6 製品の曇り値測定

実施例	サンプル	伸長前の曇り値 (%)	伸長後の曇り値 (%)
34	フィルム 1	4	98
35	フィルム 2	6	98
36	フィルム 3	2	97
37	フィルム 5	3	96
38	フィルム 6	5	97
39	フィルム 7	2	96
40	フィルム 8	6	97

20

【表 1 7 】

表 1 7 製品の粗さ測定

実施例	サンプル	R _a (μm)	R _y (μm)	R _z (μm)
34	フィルム 1	0.7	3.3	1.6
35	フィルム 2	0.8	4.2	2.0
36	フィルム 3	0.7	3.3	1.6
37	フィルム 5	0.6	3.1	1.5
38	フィルム 6	0.7	3.5	1.5
39	フィルム 7	0.7	3.2	1.4
40	フィルム 8	1.3	6.9	3.2
41	フィルム 8 伸長前	0.4	1.6	0.7

40

50

【0103】

実施例42-48

表4に示す類似の手順を用いて表14のフィルム1~8に従いキャストフィルムを作った。小片の形態が1"幅のフィルム試験品をInstron試験機で横断方向(TD)に沿って400%延伸に配向した。使用した計測器長さは1"であり、使用したクロスヘッド速度は20"/分である。配向の最後に、クロスヘッドと同じ速度で戻した。試験品を回収し、厚さ及び幅を再測定して、それから計測器長さ1"でInstronのグリップ中に再装填した。次に試験品をクロスヘッド速度20"/分で100%の工学歪みまで延伸し、同じ速度で間隔1"で元のグリップに戻した。永久歪み及び負荷損失は前述の通り測定した。フィルムの表面粗さを測定し、表18にデータを示した。

10

【表18】

表18 製品の負荷損失及び永久歪み

実施例	サンプル	配向 (%)	負荷損失 (%)	永久歪み (%)
42	フィルム1	400	34.7	4.2
43	フィルム2	400	43.1	4.0
44	フィルム4	400	50.5	4.5
45	フィルム5	400	32.9	0.9
46	フィルム6	400	53.8	7.3
47	フィルム7	400	37.3	4.2
48	フィルム8	400	52.7	6.1

20

【表19】

表19 製品の粗さ測定

実施例	サンプル	R _a (μm)	R _y (μm)	R _z (μm)
42	フィルム1	0.5	2.6	1.2
43	フィルム2	0.5	2.6	1.5
44	フィルム4	0.5	2.3	1.2
45	フィルム5	0.4	2.0	0.9
46	フィルム6	0.4	2.2	0.9
47	フィルム7	0.4	2.0	1.0
48	フィルム8	0.5	2.6	1.2

30

【0104】

全ての特許、試験手順及びここに引用するその他の文献及び優先権書類は、本発明と矛盾しない開示の範囲において、当該引用が許容される全ての管轄において、ここにその全体を引用する。

40

【0105】

本発明は説明的実施態様を詳細に記載したが、種々のその他の変更が本発明の概念及び範囲を逸脱することなく当業者によって実施でき、明らかであることが理解される。従つて、請求の範囲はここに開示した実施例及び記載に限定されるものではなく、むしろ本発明に備わる特許性新規性の全ての特徴を含むものとして解釈され、当業者により本発明に付随するものと均等に扱われる全ての特徴を含む。

50

【0106】

複数の数値の下限及び上限を記載する場合、いずれの下限からいずれの上限の範囲も考慮するものとする。

【図面の簡単な説明】

【0107】

【図1】本発明の1の実施態様の非伸長(unstretched)及び延伸(elongated)フィルムの応力-歪みプロットである。

【図2】本発明の1の実施態様の非伸長及び延伸フィルムの負荷損失及び永久歪みのグラフである。

【図3A】図3A1の実施態様に従う延伸前(図3A)及び延伸後(図3B及び3C)のフィルムを示す写真である。 10

【図3B】図3Bは1の実施態様に従う延伸前(図3A)及び延伸後(図3B及び3C)のフィルムを示す写真である。

【図3C】図3Cは1の実施態様に従う延伸前(図3A)及び延伸後(図3B及び3C)のフィルムを示す写真である。

【図1】

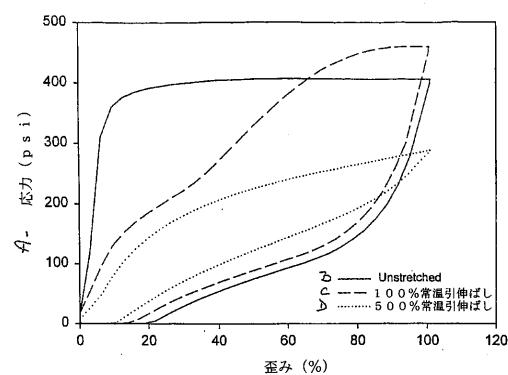


図1

【図2】

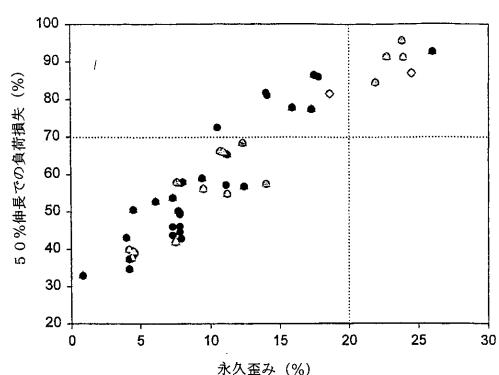


図2

【図3A】

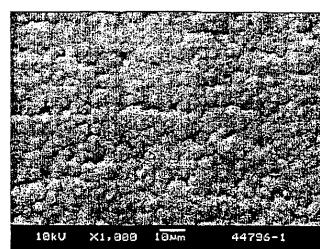


図3A

【図3B】

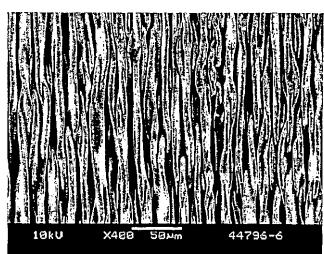


図3B

【図3C】

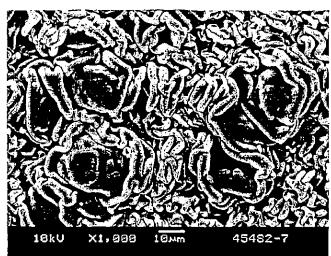


図3C

フロントページの続き

(56)参考文献 特開平08-238729 (JP, A)
特開平11-151782 (JP, A)
国際公開第01/098372 (WO, A1)
特表2001-512384 (JP, A)
特表平08-510291 (JP, A)
特表2004-501243 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B32B 1/00- 43/00