

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3837457号
(P3837457)

(45) 発行日 平成18年10月25日(2006.10.25)

(24) 登録日 平成18年8月11日(2006.8.11)

(51) Int. Cl.

C08J 9/00 (2006.01)

F I

C08J 9/00 CEXA

請求項の数 3 (全 23 頁)

(21) 出願番号	特願平9-521271	(73) 特許権者	スリーエム カンパニー
(86) (22) 出願日	平成8年11月6日(1996.11.6)		アメリカ合衆国, ミネソタ 55144-
(65) 公表番号	特表2000-501752 (P2000-501752A)		1000, セント ポール, スリーエム
(43) 公表日	平成12年2月15日(2000.2.15)		センター
(86) 国際出願番号	PCT/US1996/017985	(74) 代理人	弁理士 石田 敬
(87) 国際公開番号	W01997/020885		弁理士 吉田 維夫
(87) 国際公開日	平成9年6月12日(1997.6.12)	(74) 代理人	弁理士 戸田 利雄
審査請求日	平成15年11月6日(2003.11.6)		弁理士 西山 雅也
(31) 優先権主張番号	08/568,808	(74) 代理人	弁理士 樋口 外治
(32) 優先日	平成7年12月7日(1995.12.7)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エチレン-ビニルアルコールコポリマーのマイクロポラス材料およびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(a) エチレン - ビニルアルコールコポリマーを溶解して前記コポリマーの融点で溶液を形成するものの、前記コポリマーの結晶化温度またはそれより低い温度で冷やすと相分離する前記エチレン - ビニルアルコールコポリマーおよび相溶性のあるポリマーまたは化合物を溶融配合する工程と、(b) 前記溶融配合された混合物の成形物品を形成する工程と、(c) 無作為に分散した、不均一な形状のエチレン - ビニルアルコールコポリマーの粒子を多数含み、近接する粒子が少なくとも一方向に前記物品を延伸することによって形成されたフィブリルを含む連続ゾーンを有する、前記成形物品を冷却して、前記相溶性のあるコポリマーまたは化合物を前記エチレン - ビニルアルコールコポリマーから相分離を引き起こす工程とを含む工程により作成されたエチレン - ビニルアルコールコポリマーを含むマイクロポラス成形物品。

【請求項 2】

画像受容器が前記物品の上にコートまたはラミネートされている請求項 1 記載の物品。

【請求項 3】

(a) エチレン - ビニルアルコールコポリマーを溶解して前記コポリマーの融点で溶液を形成するものの、前記コポリマーの結晶化温度またはそれより低い温度で冷やすと相分離する前記エチレン - ビニルアルコールコポリマーおよび相溶性のあるポリマーまたは化合物を含む混合物を形成するために溶融配合する工程と、

(b) 前記溶融配合された混合物の成形物品を形成する工程と、

(c) 前記相溶性のあるコポリマーまたは化合物と前記エチレン・ビニルアルコールコポリマーの間に相分離を引き起こす温度に前記成形物品を冷やして、区別されてはいるものの、複数の連続ゾーンを有する近接するエチレン・ビニルアルコールコポリマー粒子と共に前記相溶性のあるポリマーまたは化合物を含む第2の相中に、エチレン・ビニルアルコールコポリマーの粒子を含む第1の相の凝集体を含む物品を提供する工程と、

(d) i) 水で前記相溶性のあるポリマーまたは化合物を抽出し、前記成形物品を少なくとも一方向に延伸し、濡らして、近接するエチレン・ビニルアルコールコポリマー粒子をさらに互いに分離し、連続ゾーンのエチレン・ビニルアルコールコポリマーを永続的に微細にして間にフィブリルを形成して、乾燥する工程、または

ii) 前記相溶性のあるポリマーまたは化合物を有機溶剤で抽出し、前記相溶性ポリマーまたは化合物を除去する前後に加熱した状態で前記物品を延伸して、さらに、近接するエチレン・ビニルアルコールコポリマー粒子を互いに分離し、連続ゾーンのエチレン・ビニルアルコールコポリマーを永続的に微細にして、その間にフィブリルを形成する工程
とを含むマイクロポラス成形物品を作成する方法。

10

【発明の詳細な説明】

発明の分野

本発明は、マイクロポラス材料に係わり、特に、エチレン・ビニルコポリマーから形成されたマイクロポラス材料およびその製造方法に関する。

発明の背景

マイクロポラスフィルムまたは膜は、液体を通過させる、または、液体を中に流すことのできる構造を持っている。効果的な孔径は、流れる分子の平均自由行路の少なくとも7倍、すなわち、数マイクロメートルから約100オングストロームである。このようなシートは、たとえ元は透明材料から作成されていても、表面および内部構造が可視光を散乱するため、通常、不透明である。

20

マイクロポラス膜またはフィルムは、固体の濾過、コロイド物質の限外濾過、電気化学セル、合成皮革作成およびブラミネートの作成における拡散バリアまたはセパレータのように様々な用途に用いられてきた。もちろん、後者の用途では、合成シューズ、レインコート、アウトターウェア、テントのようなキャンプ用品等を作成するときは、水蒸気は通すが液体の水は通さないことが必要である。さらに、マイクロポラス膜またはフィルムは、抗生物質、ビール、油類、細菌培養基の精密濾過および水、微生物試料、静脈液体、ワクチン等の分析に用いられることが多い。マイクロポラス膜またはフィルムはまた、外科用包帯、バンデージの作成および他の液体または気体を透過する医薬用途にも用いられている。

30

マイクロポラス膜またはフィルムを他の物品にラミネートして、特定の用途を有するラミネートを作成してもよい。ラミネートは、機械強度または特定の美観的特徴を高めるのに用いられることが多い。このようなラミネートにマイクロポラス層と外核層を含ませて、特に衣服に有用な材料を提供することができる。マイクロポラス層を含有するラミネートはまた、画像形成基材としても有用である。

例えば、ポリオレフィン類、ポリエステル類およびポリアミド類のような結晶性熱可塑性ポリマーのマイクロポラス膜またはフィルムは、固・液熱誘導相分離技術を用いて作成されている。この技術においてポリマーは、鉱油またはミネラルスピリッツのような相溶性のある液体と溶解配合され、熱誘導相分離がなされるような状態下で形成・冷却された後、物品を配向、すなわち延伸し、任意で、相溶性のある液体が除去されている。

40

エチレン・ビニルアルコールコポリマー多孔質膜が開示されている。これらの膜は、ジメチルスルホキシド、ジメチルアセトアミド、メチルピロリドン、ピロリドンのような溶剤またはこのような溶剤の組み合わせ中で溶解され、ポリマー溶液を凝固浴へ供給することにより作成されている。この方法により形成された膜および繊維は血液透析のような医薬目的および血漿の取扱いに有用である。エチレン・ビニルアルコールコポリマーを溶解することのできると認識されている他の溶剤としては、一価アルコール類、多価アルコール類、フェノール、メタクレゾール、蟻酸およびこれらの水との混合物が含まれるが、これ

50

らは所望の平衡透過率を備えた血液透析膜を作成する目的には適していない。

エチレン - ビニルアルコールコポリマーマイクロポラス粉末および膜はまた、熱誘導トリガにより相分離を用いる、または不可欠な溶解成分として - カプロラクタムを含有する混合物中でエチレン - ビニルアルコールコポリマー溶液の非溶剤により誘導されるトリガを用いるプロセスにより作成されると説明されている。

発明の概要

本発明は、一態様において、間隔を空けて無作為に分散した、不均一な形状のエチレン - ビニルアルコールコポリマーの粒子を多数含む内部構造を有するエチレン - ビニルアルコールコポリマーを含むマイクロポラス成形物品を提供する。近接する粒子は、粒子を結合させる連続ゾーンを有している。好ましくは、粒子は、フィブリルにより結合している。

10

本発明は、他の態様において、

(a) エチレン - ビニルアルコールコポリマーを溶解して前記コポリマーの融点で溶液を形成するものの、前記エチレン - ビニルアルコールコポリマーの結晶化温度またはそれより低い温度で冷やすと相分離するエチレン - ビニルアルコールコポリマーおよび相溶性のあるポリマーまたは化合物を含む混合物を形成するために溶融配合する工程と、

(b) 前記溶融配合された混合物の成形物品を形成する工程と、

(c) 前記相溶性のあるコポリマーまたは化合物と前記エチレン - ビニルアルコールコポリマーの間に相分離を引き起こす温度に前記成形物品を冷やして、区別されてはいるものの、複数の連続ゾーンを有する近接するエチレン - ビニルアルコールコポリマー粒子と共に前記相溶性のあるポリマーまたは化合物を含む第2の相中に、エチレン - ビニルアルコールコポリマーの粒子を含む第1の相の凝集体を含む物品を提供する工程と、

20

(d) 間に相互接続微視孔の網を形成する近接するエチレン - ビニルアルコールコポリマー粒子を有する前記物品を収集する工程(i)、または

水で前記相溶性のあるポリマーまたは化合物を抽出し、前記成形物品を少なくとも一方向に延伸し、濡らして、近接するエチレン - ビニルアルコールコポリマー粒子をさらに互いに分離し、連続ゾーンのエチレン - ビニルアルコールコポリマーを永続的に減衰させて間にフィブリルを形成して、乾燥する工程(ii)、または

前記相溶性のあるポリマーまたは化合物を有機溶剤で抽出する工程(iii)とを含むマイクロポラス成形物品を作成する方法を提供する。

30

相溶性ポリマーまたは化合物を、有機溶剤で抽出して物品から除去するときは、物品を任意で、相溶性ポリマーまたは化合物を除去する前後に、加熱した条件下で延伸して、さらに、近接するエチレン - ビニルアルコールコポリマー粒子を互いに分離し、連続ゾーンのエチレン - ビニルアルコールコポリマーを永続的に減衰して、その間にフィブリルを形成してもよい。好ましくは、相溶性のあるポリマーまたは化合物は多価アルコールである。このようにして形成されたマイクロポラス材料は本来親水性であり、約10から75パーセントの範囲の多孔率を有し、良好な引張特性を有している。

相溶性ポリマーまたは化合物を除去し、延伸する前は、成形された物品は通常、透明または半透明であり、相溶性ポリマーまたは化合物の第2の相中にエチレン - ビニルアルコールコポリマーの第1の相の凝集体を含んでいる。粒子は、相溶性ポリマーまたは化合物が粒子間の空間を占める球晶およびポリマーの球晶の凝集体と説明される。コポリマーの近接する粒子は区別されてはいるものの、複数の連続ゾーンを有している。すなわち、ポリマー粒子は通常、相溶性ポリマーまたは化合物により、完全ではないが、包囲またはコートされている。連続ゾーンにおいて一粒子から次の近接する粒子へとコポリマーの連続体のある近接ポリマー粒子の間に接触領域がある。

40

延伸の際、コポリマー粒子は引き離され、連続ゾーンにおいてコポリマーを永続的に減衰し、それによって、フィブリルを形成し、相互接続微視孔の網が作成される。このような永続的減衰はまた、物品を永続的に半透明または不透明とする。同じく、延伸の際、相溶性ポリマーまたは化合物が除去されていない場合、相溶性ポリマーまたは化合物は、少なくとも部分的に、生成したエチレン - ビニルアルコールコポリマー粒子表面にコートされ

50

たまま、またはそれを包囲している。当然、コーティングの程度は、相溶性ポリマーまたは化合物のコポリマー粒子表面への親和力、相溶性ポリマーまたは化合物が液体か固体か、延伸によりコーティングが移動するか粉碎するか、そして他の関連因子に依存している。粒子は通常、延伸後、少なくとも部分的にコートされている。実質的にすべての粒子がフィブリルによって連結されているように見える。

微視孔の大きさは、延伸の程度、用いる相溶性ポリマーまたは化合物の量、溶融 - 急冷条件、相溶性ポリマーまたは化合物の除去および熱安定化手順を変えることによって、容易に制御される。たいていの部分について、フィブリルは、延伸によって破壊されないように見えるが、延伸力が緩和されても、元の位置まで弾性が回復せず、弾性限界を超えて永続的に延伸されてしまう。ここで用いる「延伸」とは、物品の永久変形または伸びを招くような弾性限界を超えた延伸を意味する。

10

本発明の物品および材料は、延伸すると、互いに間隔を空けて無作為に分散した、不均一な形状の、フィブリルにより連結されたエチレン - ビニルアルコールコポリマーの多数の粒子を特徴とするマイクロポーラス構造を有している。相溶性ポリマーまたは化合物を除去しないと、エチレン - ビニルアルコールコポリマーの粒子はまた、相溶性ポリマーまたは化合物でコートされる。

本発明による好ましい物品は、シートまたはフィルム形状である。ただし、他の物品形状も予測され、成形できる。例えば、物品は、筒またはフィラメントの形状であってもよい。開示された方法に従って作成できる他の形状も本発明の範囲内とされる。

明細書および請求項で用いる特定の用語は、その大部分が良く知られているが、説明が必要なものもある。

20

「溶融温度」という用語は、コポリマーと相溶性ポリマーまたは化合物との配合物中のエチレン - ビニルアルコールコポリマーが溶融する温度のことである。「結晶化温度」という用語は、配合物中のコポリマーが結晶化する温度のことである。「平衡融点」という用語は、公表された文献に載っているような通常受け入れられる純粋なコポリマーの溶融温度のことである。

エチレン - ビニルアルコールコポリマーの溶融および結晶化温度は、相溶性ポリマーまたは化合物の存在下、平衡および動的効果の両方により影響される。液体と結晶コポリマー間の平衡で、熱力学的には、2相のコポリマーの繰り返し単位の化学ポテンシャルが等しいことが必要とされる。この状態が満足される温度は、液相の組成物に依存する平衡溶融温度と呼ばれる。液相に相溶性ポリマーまたは化合物があると、その相のコポリマー繰り返し単位の化学ポテンシャルが下がる。従って、平衡状態を回復するには、溶融温度が低いことが必要とされる。これが、溶融温度低下として知られているものになる。

30

結晶化温度と溶解温度は、平衡のとき等しい。しかしながら、通常よくある非平衡状態で、結晶化温度と溶解温度は、それぞれ冷却速度と加熱速度に依存している。従って、ここで用いる「溶融温度」と「結晶化温度」という用語は、相溶性ポリマーまたは化合物の平衡効果、および加熱または冷却速度の動的効果の平衡効果を含むものとする。

【図面の簡単な説明】

図1は、本発明のマイクロポーラスフィルムを作成するために本発明の方法に用いられる装置を示す図である。

40

図2は、実施例1の膜材料のA側表面の2000Xでの顕微鏡写真である。

図3は、実施例1の膜材料のB側表面の2000Xでの顕微鏡写真である。

図4は、実施例5の膜材料の断面図の2000Xでの顕微鏡写真である。

図5は、鑄造ホイールに対して形成された実施例5の膜材料表面の1000Xでの顕微鏡写真である。

図6は、鑄造ホイールとは離して空気中で形成された実施例5の膜材料表面の1000Xでの顕微鏡写真である。

発明の詳細な説明

本発明に有用なエチレン - ビニルアルコールコポリマーは、エチレン単位含有量が約20から90モルパーセント、より好ましくは約25から50モルパーセントのランダム、ブ

50

ロックまたはグラフトコポリマーである。コポリマーの鹸化度は、コポリマーのビニルアルコール単位に対して、好ましくは少なくとも約 80 モルパーセント、より好ましくは少なくとも約 95 モルパーセントである。鹸化度が不十分であると、ある目的には不十分な湿潤機械特性となってしまう。好ましくは、エチレン - ビニルアルコールコポリマーの数平均分子量は、より良い処理および強度特性を示すことの多い高分子量ポリマーで少なくとも約 2000 g/mol、より好ましくは少なくとも約 20,000 g/mol、最も好ましくは少なくとも約 40,000 g/mol である。

エチレンおよびビニルアルコールモノマーは、メタクリル酸、塩化ビニル、メチルメタクリレート、アクリロニトリルおよびビニルピロリドンといった他の共重合性モノマーと共重合して、約 15 モルパーセント未満の量の共重合性モノマーのターポリマーを形成してもよい。ターポリマー中の共重合性モノマーの結果として官能基が存在するところでは、官能基は架橋の場所を提供する役割を果たす。例えば、紫外線、電子ビームまたはガンマ照射などの照射によりエチレン - ビニルアルコールコポリマーまたはターポリマーが架橋される。ホウ素化合物のような無機架橋剤またはジイソシアネートまたはジアルデヒドのような有機架橋剤での処理による膜の形成前後にエチレン - ビニルアルコールコポリマーを架橋してもよい。このような架橋剤はまた、相分離に悪影響を及ぼさない限りは、溶融配合物に含有させてもよい。有用なエチレン - ビニルアルコールコポリマーにはまた、ビニルアルコール単位の官能性水酸基がホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ブチルアルデヒドまたはベンズアルデヒドのようなアルデヒドと部分的に架橋されているようなものが好ましくは約 30 モルパーセント以下の範囲で含まれる。

エチレン - ビニルアルコールコポリマーと配合して、本発明のマイクロポラス材料を作成するのに適した化合物は、室温で液体または固体であり、コポリマーが溶解してコポリマーの溶融温度で溶液を形成するが、コポリマーの結晶化温度で、またはそれより低い温度で冷却すると相分離を生じる。これらの化合物は、エチレン - ビニルアルコールコポリマーの溶融温度と少なくとも同じ温度の沸点を大気圧で有しているのが好ましい。しかしながら、結晶性ポリマーの溶融温度と少なくとも同じ温度までその化合物の沸点を昇温させるのに超大気圧 (superatmospheric pressure) を用いるところでは、低めの沸点を有する化合物をこの例で用いてもよい。通常、適した化合物の結晶性パラメータと水素結合パラメータは、結晶性ポリマーの両パラメータ値の少ない単位内にある。

本発明において、エチレン - ビニルアルコールコポリマーと配合するのに適した化合物としては、例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、エチレングリコール、トリエチレングリコールおよびグリセリンのような多価アルコール類が挙げられる。多価アルコールは、エチレン - ビニルアルコールコポリマーと十分な相溶性を提供するために、約 600 g/mol より低い数平均分子量を有しているのが好ましい。

コポリマーおよび相溶性ポリマーまたは化合物の特定の組み合わせとしては、2 種類以上のコポリマー、すなわち、2 種類かそれ以上のコポリマーの配合物および / または 2 種類以上の相溶性ポリマーまたは化合物が挙げられる。任意で、所望であれば、コポリマーには、特定の従来の添加材料を中に配合してもよい。この材料の量は、マイクロポラス材料の形成を妨げず、添加剤が不必要に惨出しなように制限しなくてはならない。このような添加剤としては、例えば、帯電防止材料、酸化防止剤、染料、顔料、吸収材料、モレキュラーシーブ、活性炭、グラファイト、可塑剤、エラストマー、紫外線吸収剤等が挙げられる。用いるときは、このような従来の添加剤の量は、一般に、コポリマー成分の重量の約 10 % 未満、好ましくは約 2 重量 % 未満である。

溶融配合物は、好ましくはエチレン - ビニルアルコールコポリマー約 30 から約 80 重量部および相溶性ポリマーまたは化合物約 20 から約 70 重量部、より好ましくはエチレン - ビニルアルコールコポリマー約 40 から約 70 重量部および相溶性ポリマーまたは化合物約 30 から約 60 重量部を含む。エチレン - ビニルアルコールコポリマーおよび相溶性ポリマーまたは化合物は好ましくは溶融配合物の少なくとも溶融温度まで、好ましくは、溶融物の取り扱いを容易にするために、溶融配合物の溶融温度より約 10 から 100 高い温度まで加熱する。

10

20

30

40

50

本発明のマイクロポラス膜は、エチレン・ビニルアルコールコポリマーおよび相溶性ポリマーまたは化合物を含む溶融配合物からシートまたは層のような成形物品を鑄造して作成してもよい。用いる特定のコポリマーに応じて、成形物品は適切な温度、好ましくは純粋なコポリマーの平衡融点より少なくとも約 60 低い温度で急冷浴で冷却し、適切な冷却速度とする。例えば、175 の平衡融点を有するエチレン・ビニルアルコールコポリマー溶融配合物については、約 40 から約 120 以上の冷却速度を用いる。特定のコポリマー／相溶性ポリマーまたは化合物系について最良の相分離を行うための適切な温度範囲を決めるために多少の実験が必要となる場合がある。これは、本開示を理解すれば、当業者であればできることである。

本発明のマイクロポラス材料が得られるかどうかは、冷却速度に依存している。冷却中、溶融配合された混合物中のエチレン・ビニルアルコールコポリマーの結晶化温度に達し、コポリマーの固化と相分離が始まるまで、溶融配合物から熱を除去する。純粋なコポリマーの平衡融点より約 160 を超えて低い冷却温度では、溶融配合物が急冷されすぎて、強くて透明ではあるものの、延伸によって均一なマイクロポラスを得るのが実質的に不可能な単一相形態となってしまう恐れがある。

本発明の好ましい一実施方法を説明するために図 1 の装置を参照する。エチレン・ビニルアルコールコポリマーを、押し出し装置 10 のホッパー 12 に導入する。相溶性ポリマーまたは化合物を、適した供給装置 13 によりホッパー 12 と押し出し機出口 17 の中間にある押し出し機壁のポート 11 を介して押し出し機 10 に供給する。押し出し機は、押し出し機出口 17 に向かって減少する温度にそれぞれ加熱された少なくとも 3 つのゾーン 14、15 および 16 を有しているのが好ましい。約 25 から約 1000 マイクロメートルのスリットギャップを有するスロットダイ 19 を押し出し機の後に位置づける。静的ミキサー 18 のような適した混合装置を、押し出し機出口 17 とスロットダイ 19 の間に用いるのもまた好ましい。押し出し機および静的ミキサー（用いる場合）を通過する際、コポリマーと相溶性ポリマーまたは化合物との混合物を溶融配合物の融点またはそれより少なくとも約 10 高い温度まで、しかしコポリマーの熱劣化温度よりは低い温度に加熱して混合し、エチレン・ビニルアルコールコポリマーの結晶化温度より低い適した温度に維持された急冷ホイール 20 上に層 25 としてスロットダイ 19 を通して押し出される溶融配合物を成形する。そして、相溶性コポリマーまたは化合物の除去が望ましい場合には、冷却されたフィルムを急冷ホイール 20 から、相溶性ポリマーまたは化合物除去浴 21 へ取り出す。この浴には、相溶性ポリマーまたは化合物は溶解できるが、エチレン・ビニルアルコールコポリマーは溶解しない水または他の溶剤が含有されている。水を抽出浴として用いるときはフィルムを、機械方向延伸装置 22 および横方向延伸装置 23 に、そして次に、ロールに巻くためにテイクアップローラー 24 に配置させるのが好ましい。水以外の溶剤を用いて相溶性ポリマーまたは化合物を除去する場合には、フィルムは、延伸の前に乾燥させ、例えば、約 70 から 140 の加熱条件において延伸させてもよい。図 1 の装置により二方向に延伸するのは当然のことながら任意である。

配合された溶融物から膜材料を形成する方法にはさらに、押し出された溶融物をパターン化されたチルロール上に鑄造して、パターン化された表面を有する実質的に均一な厚さの膜を提供するために、配合物がチルロールと接触しない領域を提供することが含まれる。パターン化された表面は高い微視多孔率（microporosity）を有する実質的にスキンのない領域と微視多孔率の減少したスキンのある領域を提供する。このような方法は、ここにリファレンスとして組み込まれる米国特許第 5,120,594 号（Mrozinski）に記載されている。この代わりに、溶融配合物を形成するのに用いられる相溶性ポリマーまたは化合物でコートされたホイール上で膜材料を鑄造してもよい。すると、膜材料を、抽出・配向、すなわち、上述したように延伸させることができる。

マイクロポラス物品の多孔率は、延伸により増大させることができ、一般に、長さ（伸び）が約 10% 増大する。延伸して、全領域を約 10% から約 1200% 増大させるのが通常有用である。必要とされる実際の延伸量は、物品の特定の組成物および所望の多孔質度に依存する。延伸は、少なくとも一方向に延伸させることができ、そしてその方向と横

10

20

30

40

50

方向の両方に延伸させてもよい適した装置により行われる。均一で制御された多孔率を得るために延伸は均一でなければならない。

本発明のマイクロポラスシート材料は、延伸されたシートを固定しつつ熱安定させる温度で加熱するような従来から良く知られた技術に従う寸法安定性があるのが好ましい。

本発明のマイクロポラス物品を乾燥させるがアニール、すなわち熱処理をしない場合、フィルムを一定の温度および湿度により平衡に保つ限りは寸法的に安定である。温度および湿度を変える条件下の寸法安定性はアニール温度を高くすることで改善できる。熱または水にさらしたときの防縮または膨張は、マイクロポラス物品を湿度の指示に、または露光後のフィルムの孔から他の化合物を押し込む (forcing) のに有用なものとさせる機能である。印刷用途においては、熱および湿度下でのマイクロポラスフィルムおよび任意の剥離ライナーの不適合な寸法変更が原因のカーリングを避けるのが好ましい。これは実質的に等しい膨張特性を有するように剥離ライナーおよびマイクロポラス膜を選択することで実現できる。

10

本発明のフィルムは通常、後の取扱いに対して十分な引張強度を有している。これは、用いるエチレン - ビニルアルコールコポリマーの引張強度、連続ゾーン、延伸の程度および様々なプロセス条件により異なる。

相溶性ポリマーまたは化合物をマイクロポラスシートから除去してエチレン - ビニルアルコールコポリマー材料のみから形成された独特なマイクロポラスシート材料を提供してもよい。多価アルコールの除去は、抽出、揮発またはその他簡便な方法により行うことができる。好ましい抽出溶媒には、水および、例えば、イソプロピルアルコール、エタノール、メタノール、*n* - ブタノール、ハイドロクロロフルオロカーボン、アセトン、メチルエチルケトンおよび 1, 1, 1 - トリクロロエタンのような有機溶剤が含まれる。相溶性ポリマーまたは化合物を除去したら、所望であれば、生成したマイクロポラスシートを様々な材料で膨潤させて様々な特有の機能のうちいずれか 1 つを提供して、独特の物品を与えてもよい。例えば、膨潤材料は、液体、溶剤溶液、溶剤分散液または固体である。このような材料を、多数の公知の方法のうちいずれか 1 つで膨潤させると、マイクロポラスシートの多孔性構造内にこのような材料が堆積する。膨潤材料の中には単に物理的にマイクロポラスシート内に配置されるものもある。中には、2 種類以上の反応性成分を膨潤材料として用いると、マイクロポラスシート構造内で反応するものもある。本発明に用いられる膨潤材料としては、等屈折性 (isorefractive) 液体、薬剤、香料、帯電防

20

30

止剤、界面活性剤、UV 安定化剤、染料、インク、殺虫剤、ポリマーおよび活性炭カーボンおよび顔料のような固体微粒子材料が例示される。帯電防止剤、酸化防止剤または界面活性剤のような特定の材料は、最初に化合物を除去せずに膨潤する。添加化合物の除去前か除去後のいずれかのマイクロポラスシート材料は、さらに、様々な組成物のうち 1 つを、様々な公知のコーティングまたは堆積技術のうち 1 つにより堆積して変性させてもよい。例えば、マイクロポラスシート材料を、蒸着またはスパッタリング技術により金属でコートしてもよいし、接着剤、水性または溶剤ベースのコーティング組成物または染料溶液でコートしてもよい。コーティングは、ロールコーティング、スプレーコーティング、ディップコーティングまたはその他公知のコーティング技術のような他の従来技術により行ってもよい。マイクロポラス材料のシートは、例えば、従来の

40

湿潤コーティングまたは蒸気コーティング技術により帯電防止材料と共にコートしてもよい。本発明のマイクロポラスシート材料に、他のシート材料のような様々な他の構造体のうち 1 つをラミネートして、本発明のマイクロポラスシート材料を含む複合構造体を提供してもよい。他の構造体には、例えば、ポリマーまたは金属フィルム、織布または織物、不織ウェブ、紙または合成紙が含まれる。ラミネーションは、接着剤接合、熱または超音波溶着のような従来技術、または多孔性を破壊しないまたは何らかの妨害を与えない、または望ましくない多孔または穿孔を作らないような他の技術により行うことができる。本発明のマイクロポラス材料は、そのマイクロポラス構造が有用な様々な状況で用いることができる。例えば、それらはコロイド物質の限外濾過における拡散バリアとして、

50

または電気化学セルのセパレータとして用いることができる。さらに、それらはポリマーまたは金属フィルムのような他の材料にラミネートし、そのラミネートを画像受容基材のような物品を形成するのに用いることができる。ただし、マイクロポラス構造体はそれ自身でも画像受容基材として有用である。本発明のマイクロポラスシートはまた、織布または織物、または不織スクリムのような不織ウェブにラミネートして、例えば、病院、電子クリーンルーム、または苛性化学薬品の流出が問題となるようなその他の領域において、使い捨て保護衣を作成するのに用いることができる。

本発明のマイクロポラスシート材料はまた、水性画像形成物質と共に用いるための受容媒体として特に有用である。このような受容手段は、ここにリファレンスとして組み込まれる米国特許第5,443,727号(Gagnonら)に記載されている。画像受容媒体として、本発明のマイクロポラスシート材料は、例えば、ポスター、透明紙、書類、標識、ラベルおよびカラープルーフ等選択したフォーマットに関わらず、現在公知の印刷技術に有用である。画像受容媒体として、マイクロポラスシート材料はまた、例えば、フェルトペン、ボールペンまたは万年筆のような手による、または、例えば、ペンプロッタ、インクジェットプリンタおよび物質転写プリンタのような印刷装置での描画にも有用である。さらに、画像受容媒体はまた、例えば、ゼログラフィー、白黒コピーおよびカラーコピーのようなコピープロセス、そして例えば、熱物質転写、熱染料転写、インクジェット印刷、インパクト印刷、電子写真、オフセット印刷およびフレキソ印刷プロセスのような様々な印刷技術にも有用である。

マイクロポラスシート材料はさらに、抗生物質、ビール、油類、細菌培養基のクリーニング、風ふるい試験(air analysis)における試料収集および微生物種の収集のための濾過材として用いてもよい。それらはまた、外科用包帯、バンデージの作成および他の医薬用途において用いられる。当業者であれば、本発明に従って作成されたマイクロポラス材料の他の多くの用途を認識できるであろう。

以下の実施例は、本発明に従って作成されたマイクロポラス材料を示すものである。しかしながら、以下の実施例は例示に過ぎず、本発明に従って作成されるマイクロポラス材料の他の多くの種類を包括するものではない。特に指定しない限り、以下の実施例に規定した部およびパーセントは重量当りである。

実施例において、以下の試験方法を用いて作成した膜材料を評価した。

ガーレー値：この値はASTM試験D-726方法Aに従ってシート材料に50ccの空気を通過させた時間を秒単位で測定したものである。

多孔率：測定された嵩密度とポリマー密度に基づき、以下の式を用いて計算された値。

多孔率 = $1 - (\text{嵩密度} / \text{ポリマー密度}) \times 100$

厚さ：Testing Machine, Inc. (Amityville, ニューヨーク州) より入手可能なTMITMはさみ尺を用いて測定した。

表面エネルギー：水(表面エネルギー = 72 dynes/cm)、水/メタノール溶液(表面エネルギー < 72 dynes/cm)および水/塩化ナトリウム溶液(表面エネルギー > 72 dynes/cm)を用いて試験溶液を調製し、表面エネルギーが、5 dynes/cmの増分で30から55 dynes/cm、1 dynes/cmの増分で55から72 dynes/cmおよび0.5 dynes/cmの増分で72から82 dynes/cmの溶液を得た。試薬等級の材料と、Handbook of Chemistry and Physics、第71版、CRC Press、6~102、103頁の表から挿入した表面エネルギーを用いた。

マイクロポラスシート材料を約22%および相対湿度33%に維持した条件下で、ライトボックスに置いた。各試験溶液の液滴をシート材料に載せて30秒間観察した。表面エネルギーは、シート材料に浸透しない、すなわち、不透明なままのシート材料、または部分的にのみシート材料に浸透した液滴の隣の、シート材料に浸透した、すなわち、シート材料を不透明から透明に変えた溶液の最も高い表面エネルギーと等しい。

泡立ち点：この値は、ASTM試験F-316-80に従ってミクロン単位で測定された最大の効果孔径を表わす。

引張および伸び：以下の条件にて、INSTRONTMモデル1122を用いてASTM試験D-882に従って

10

20

30

40

50

測定された値。

ジョーギャツプ：2.5 cm

ジョー速度：12.5 cm / 分

試料サイズ 2.5 cm 幅

引張および伸びは両方とも破断時に測定した。MDは押し出し方向、TDは押し出し方向の横方向を示している。

湿展性：長さの変化を相対湿度95%の平衡状態で測定した以外は、TAPPI Useful Method 549を用いて測定した。

実施例 1

250 から193 へ減少する温度プロフィールで動作するツインスクリュウ押し機中で、エチレン-ビニルアルコールコポリマー（メルトフローインデックス0.8 g / 10分@190 (ASTM D 1238)；エチレン/ビニルアルコールモル比32：68、Eval Corp.of AmericaよりEVAL F-100BTMとして入手可能）66重量パーセントおよびポリエチレングリコール（ダウケミカル社製PEG 200）34重量パーセントを溶融配合した。溶融配合物を、35.6 cm x 0.05 cmのオリフィスを有するスリップギャップシーティングダイを通して押し出し、ダイヤモンド形のピーク0.02 mm²を有するピラミッド状突部を有するパターン化された鋳造ホイール上で急冷して、71 に維持された約10%の接触領域を作った。生成した0.2 mmの鋳造シート材料を周囲条件にて水浴で洗ってポリエチレングリコールを除去した。過剰の水を絞ってシート材料表面から除去し、その後すぐにシート材料を1ロールタイプ長さ配向機上で1.75：1で機械方向に、そして従来のフィルムテンターにおいて周囲条件にて1.75：1で横方向に延伸した。個別の工程において、シート材料を張力をかけて徐々に加熱して、5つの加熱したロールを越えて35 から110 の増加する温度プロフィールで残留水を除去した。物理特性を表1に示す。

各表面の顕微鏡写真は、鋳造ホイールに接触していない側を図2に、鋳造ホイールに接触している側を図3に示す。シート材料が鋳造ホイールに接触したスキンの形成が図3に見られる。

表 1			
ガーレー値 (秒/50 cc)	14	多孔率(%)	58.5
厚さ(μm)	102	表面エネルギー (dynes/cm)	66
泡立ち点(μm)	0.84		
引張 MD (MPa)	16.6	伸び MD (%)	10
引張 TD (MPa)	12.3	伸び TD (%)	10

実施例 2

エチレン-ビニルアルコールコポリマー67.5重量パーセントおよびポリエチレングリ

コール 3 2 . 5 重量パーセントを用い、鑄造ホイールが、約 4 0 % のランドエリアを提供し、4 9 に維持された各ランドエリアが約 0 . 1 2 mm の表面幅であるダイヤモンドクロスハッチパターンを有し、1 , 1 - ジクロロ - 2 , 2 , 2 - トリフルオロエタンを用いてポリエチレングリコールを抽出した以外は、実施例 1 と同様にしてマイクロポーラス膜シート材料を作成した。延伸プロセスの前にシート材料から 1 , 1 - ジクロロ - 2 , 2 , 2 - トリフルオロエタンを蒸発させた。シート材料を 8 8 で 2 : 1 に長さ配向し、8 8 で 2 : 1 に横配向させた。シート材料の特性を表 2 に示す。

表 2			
ガーレー値 (秒 / 50 cc)	13	多孔率 (%)	60.0
厚さ (μm)	140	表面エネルギー (dynes/cm)	77
泡立ち点 (μm)	1.30		
引張 MD (MPa)	16.1	伸び MD (%)	14
引張 TD (MPa)	16.6	伸び TD (%)	16

実施例 3

エチレン - ビニルアルコールコポリマー 6 3 重量パーセント、ポリエチレングリコール 3 4 重量パーセントおよびエラストマー (ダウケミカル社製 PELLETHANETM 2355) 3 重量パーセントを熔融配合して押し出した以外は、実施例 2 と同様にしてマイクロポーラス膜シート材料を作成した。押出し機温度プロファイルは 1 9 9 から 1 8 8 であり、鑄造ホイール温度は 6 3 に維持し、延伸比は 8 8 で 1 . 7 5 : 1 × 1 . 7 5 : 1 であった。シート材料の特性を表 3 に示す。

表 3			
ガーレー (秒/50 cc)	51	多孔率 (%)	44.0
厚さ (μm)	137	表面エネルギー (dynes/cm)	74
泡立ち点 (μm)	0.51		
引張 MD (MPa)	27.0	伸び MD (%)	39
引張 TD (MPa)	27.6	伸び TD (%)	38

表 2 および 3 のデータからわかるように、エラストマーの添加により、ガーレー値は増え、泡立ち点は減少して平均孔径の減少を示しているもののシート材料の引張および伸びが増大した。

実施例 4

エチレン - ビニルアルコールコポリマー 63 重量パーセント、ポリエチレングリコール 28 重量パーセントおよびグリセリン (プロクター・アンド・ギャンブル社製 USP 99.7% 天然) 9 重量パーセントを熔融配合して押し出した以外は、実施例 1 と同様にしてマイクロポラス膜シート材料を作成した。鑄造ホイールを 82 に維持した。シート材料の特性を表 4 に示す。

表 4			
ガーレー値 (秒/50 cc)	52	多孔率 (%)	40.0
厚さ (μm)	109	表面エネルギー (dynes/cm)	69
泡立ち点 (μm)	0.76		
引張 MD (MPa)	61.0	伸び MD (%)	7

実施例 5

エチレン - ビニルアルコールコポリマー 60 重量パーセント、ポリエチレングリコール 20 重量パーセントおよびグリセリン 20 重量パーセントを熔融配合して押し出した以外は、実施例 1 と同様にしてマイクロポラス膜シート材料を作成した。鑄造ホイールを 88 に維持し、延伸比を 2.5×2.5 とし、周囲状態でシート材料から水を蒸発させた。シート材料の特性を表 5 に示す。

表 5			
ガーレー 値 (秒 / 50 cc)	>10,000	多孔率 (%)	39.3
厚さ (μm)	41	表面エネルギー (dynes/cm)	74
泡立ち点 (μ m)	0.01		
引張 MD (MPa)	112.5	伸び MD (%)	30

表 1 および 5 からわかるように、グリセリンを希釈剤としてポリエチレングリコールに添加すると、シート材料の引張力が増大する。引張が増大し、孔径が減少したこのマイクロポラスシート材料は、グリセリン濃度を増やし、延伸比を増大することで得られた。延伸の度合いが高いと、孔が破壊され则认为られている。この実施例では、接触領域にスキンが形成された実施例 1 とは異なり、鑄造ホイールと接触したシート材料にスキンは形成されなかった。しかしながら、鑄造ホイールと接触していない領域にスキンが形成された。これは図 4 から 6 に見られる。

実施例 6

シート材料を $1.75 : 1 \times 1.75 : 1$ の比で延伸し、水を実施例 1 と同様に加熱蒸発させた以外は、実施例 5 の組成物を用いてマイクロポラス膜シート材料を作成した。鑄造ホイールと接触していない領域のホイール急冷側に薄皮のあるシート材料となった。シート材料特性を表 6 に示す、

表 6			
ガーレー値 (秒/50 cc)	758	多孔率 (%)	44.3
厚さ (μm)	81	表面エネルギー (dynes/cm)	70
泡立ち点 (μm)	0.25		
引張 MD (MPa)	72.2	伸び MD (%)	41

この実施例 6 においては、低い延伸比のために、実施例 5 に比べてシート材料のガーレー値が減少し、孔径が増大した。

実施例 7

エチレン - ビニルアルコールコポリマー (EVAL F-100BTM) 60 重量パーセント、ポリエチレングリコール (PEG 200) 30 重量パーセントおよびグリセリン 10 重量パーセントの溶融配合物を用い、ホイール温度を 80 に維持し、希釈剤を抽出しなかった以外は、実施例 1 と同様にしてマイクロポラスシート材料を作成した。シート材料特性を表 7 に記す。

表 7			
ガーレー値 (秒/50 cc)	95	多孔率 (%)	20.4
厚さ (μm)	152	表面エネルギー (dynes/cm)	>82
泡立ち点 (μm)	0.49		
引張 MD (MPa)	8.8	伸び MD (%)	111
引張 TD (MPa)	8.3	伸び TD (%)	97

表 7 からわかるように、シート材料の多孔率は、相溶するポリマー / 化合物配合物がシート材料中に保持されていても得られた。

実施例 8

エチレン - ビニルアルコールコポリマー 40 重量パーセント、ポリエチレングリコール 15 重量パーセントおよびグリセリン 45 重量パーセントを用いた以外は、実施例 7 と同様にして厚さ 0.27 mm のマイクロポラスシート材料を作成した。シート材料を 88 に維持して実施例 1 の通りにパターン化した鋳造ホイール上に鋳造し、水浴中で洗い、希釈剤を除去した。過剰の表面水を除去し、シート材料を、周囲条件で 1.25 : 1 × 1.25 : 1 の比率で延伸した。膜を固定して、110 で熱処理し、残留水を除去した。シート材料特性を表 8 に記す。

表 8			
ガーレー値 (秒/50 cc)	8	多孔率 (%)	57.0
厚さ (μm)	267	表面エネルギー (dynes/cm)	75
泡立ち点 (μm)	1.70		
引張 MD (MPa)	3.4	伸び MD (%)	2

この実施例は、優れた多孔率を有するエチレン - ビニルアルコールコポリマーマイクロポラスシート材料を、40 重量パーセントのエチレン - ビニルアルコールコポリマーを含有する溶融配合物を用いて作成できることを示している。

実施例 9

延伸比を 1.5 : 1 × 1.5 : 1 とした以外は、実施例 8 の手順を用いてエチレン - ビニルアルコールコポリマー 72 重量パーセントおよびポリエチレングリコール 28 重量パーセントの溶融配合物を押し出して、シート厚さ 0.14 mm のマイクロポラスシート材料を作成した。シート材料の特性を表 9 に示す。

10

20

30

表 9			
ガーレー値 (秒/50 cc)	2553	多孔率 (%)	29.0
厚さ (μm)	140	表面エネルギー (dynes/cm)	66
泡立ち点 (μm)	0.11		
引張 MD (MPa)	43.2	伸び MD (%)	59
引張 TD (MPa)	47	伸び MD (%)	29

この実施例は、わずか 28 重量パーセントのポリエチレングリコールを相溶性ポリマーとして用いてマイクロポラスシート材料を作成できることを示している。

実施例 10

エチレン/ビニルアルコール比が 27:73 のエチレン-ビニルアルコールコポリマー (Eval Corp. of America 製 EVALTM L-101) 70 重量パーセントを、ポリエチレングリコール (PEG 200) 30 重量パーセントと共に押し出してマイクロポラス材料のシートを作成した。延伸比を 1.75:1 × 1.75:1 とした以外は、実施例 8 と同様にして配合物を調製した。シート材料の特性を表 10 に示す。

表 10			
ガーレー値 (秒/50 cc)	359	多孔率 (%)	65.0
厚さ (μm)	91	表面エネルギー (dynes/cm)	76
泡立ち点 (μm)	0.22		
引張 MD (MPa)	37.8	伸び MD (%)	6
引張 TD (MPa)	38.2	伸び MD (%)	5

表 10 からわかるように、良好な特性を有するマイクロポラスシート材料はエチレン / ビニルアルコール比が 27 : 73 のエチレン - ビニルアルコールコポリマーを用いて得られる。

実施例 11

エチレン / ビニルアルコール比が 48 : 52 のエチレン - ビニルアルコールコポリマー (Eval Corp.of America製 EVALTMG-156) 65 重量パーセントおよびポリエチレングリコール (PEG 200) 35 重量パーセントを押し出してマイクロポラス材料のシートを作成した。相溶性のあるポリマーをエチルアルコールを用いて除去し、シート材料を、1.25 : 1 × 1.25 × 1 の比で 93 で延伸した以外は、実施例 8 と同様にして配合物を調製した。フィルム特性を表 11 に記す。

表 11			
ガーレー値 (秒 / 50 cc)	>10,000	多孔率 (%)	18.4
厚さ (μm)	262	表面エネルギー (dynes/cm)	65
泡立ち点 (μm)	0.08		
引張 MD (MPa)	15.6	伸び MD (%)	<1
引張 TD (MPa)	9.7	伸び TD (%)	<1

この実施例は、ビニルアルコール含有量の低いエチレン - ビニルアルコールコポリマーを用いてマイクロポラスシート材料を作成できることを示している。

実施例 12

エチレン / ビニルアルコール比が 44 : 56 のエチレン - ビニルアルコールコポリマー (Eval Corp.of America製 EVALTME151A) 67 重量パーセントおよびポリエチレングリコール (PEG 200) 33 重量パーセントを用い、ツインスクリュウ押出し機の溶融プロフィールを 210 から 187 に減少させ、シート材料を、54 に維持したポリエチレングリコール含有の浴中で急冷した以外は、実施例 1 と同様にして、マイクロポラス膜のシートを作成した。配向中、93 に維持したテンターオープン中で 95 に維持した長さ配向機ロールを用いて、シート材料を 1.75 : 1 × 1.75 : 1 の比で二軸配向した。シート材料は洗わなかった。特性を表 12 に記す。

表 12			
ガーレー値 (秒/50 cc)	24	多孔率 (%)	41.9
厚さ (μm)	104	表面エネルギー (dynes/cm)	>82
泡立ち点 (μm)	0.77		
引張 MD (MPa)	9.2	伸び MD (%)	26
引張 TD (MPa)	5.5	伸び TD (%)	51

実施例 13

シート材料を 88 に維持した平滑な鋳造ホイールで急冷し、1.75 : 1 × 1.75 : 1 の比で配向した以外は、実施例 8 と同様にして、エチレン - ビニルアルコールコポリマー (EVALTMF100B) 60 重量パーセントとトリエチレングリコール 40 重量パーセントの配合物を用いてエチレン - ビニルアルコールコポリマーのマイクロポラスシートを作成した。特性を表 13 に示す。

表 13			
ガーレー値 (秒/50 cc)	540	多孔率 (%)	52.2
厚さ (μm)	66	表面エネルギー (dynes/cm)	72
泡立ち点 (μm)	0.56		
引張 MD (MPa)	50.8	伸び MD (%)	63
引張 TD (MPa)	61.6	伸び TD (%)	63

実施例 14

ホイールを 79 に維持し、延伸比を 1.75 : 1 × 1.75 : 1 とした以外は、実施例

8と同様にして、EVALTML1014 4重量パーセントおよびEVALTMG156ポリエチレン-ビニルアルコールコポリマー 11重量パーセントおよびポリエチレングリコール(PEG-200) 45重量パーセントの熔融配合物を押し出してマイクロポラスフィルムのシートを作成した。特性を表14に記す。

表 14			
ガーレー値 (秒/50 cc)	1110	多孔率(%)	57.8
厚さ(μm)	147	表面エネルギー (dynes/cm)	55
泡立ち点(μm)	0.50		
引張 MD (MPa)	5.9	伸び MD (%)	3
引張 TD (MPa)	17.0	伸び TD (%)	5

この実施例14は、マイクロポラスシート材料を作成する際に2種類のポリエチレン-ビニルアルコールコポリマーの配合物を用いることを示している。

実施例15A、15Bおよび15C

実施例15A、15Bおよび15Cにおいて、ポリエチレングリコール(PEG 200)をトリエチレングリコールに換え、シート材料を2:1×2:1の延伸比で配向した以外は、実施例13と同様にして、マイクロポラスシート材料を作成した。実施例15Aの casting 温度は88℃に維持し、実施例15Bにおいては71℃、実施例15Cにおいては54℃とした。特性を表15に記す。

表15			
	実施例15A	実施例15B	実施例15C
ガーレー値(秒/50 cc)	22	>10,000	>10,000
厚さ(μm)	86	84	85
泡立ち点(μm)	0.60	0.38	0.49
多孔率(%)	66.9	57.0	62.0
表面エネルギー(dyn/cm)	69	69	68
引張強度MD (MPa)	13.5	24.9	19.2
伸びMD (%)	9	12	10
引張強度TD (MPa)	8.8	22.0	15.4
伸びTD (%)	4	8	6

実施例 15 B および 15 C の鑄造ホイールの温度をそれぞれ 71 と 54 としたために、ホイールと接触するシート材料側にスキンが形成した。しかしながら、鑄造ホイールを 88 とした実施例 15 A においては、スキンは形成されなかった。これは、ポリマーの結晶化速度のマイクロポラスシート材料の多孔特性への影響を示している。

実施例 16 A、16 B、16 C および 16 D

エチレン - ビニルアルコールコポリマー (EVAL F100B) 55 重量パーセントおよび相分離希釈剤としてグリセリンとポリエチレングリコール (PEG-200) の混合物 45 重量パーセントの溶融配合物を押し出してマイクロポラスシート材料を作成した。シート材料を、破壊前、最大まで配向し、鑄造ホイールを 79 に維持した以外は、実施例 8 の通りにシート材料を作成した。実施例 16 A、16 B、16 C および 16 D のグリセリンとポリエチレングリコールの比はそれぞれ 100 : 1、75 : 25、50 : 50 および 25 : 75 とし、一方、延伸比はそれぞれ 1.5 : 1 × 1.5 : 1、2.5 : 1 × 2.5 : 1、1.4 : 1 × 1.4 : 1 および 1.2 : 1 × 1.2 : 1 とした。特性を表 16 に示す。

表16				
	実施例 16A	実施例 16B	実施例16C	実施例16D
ガーレー値(秒/50 cc)	39	116	48	>10,000
厚さ(μm)	142	48	140	165
泡立ち点(μm)	0.16	0.71	0.25	0.14
多孔率(%)	23.0	62.8	25.0	12.0
引張強度MD (MPa)	7.7	34.3	6.0	5.6
伸びMD (%)	126	18	88	115

これらの実施例は、マイクロポラスシート材料が 2.5 : 1 × 2.5 : 1 の比で延伸できる、グリセリン : ポリエチレングリコールの比が約 75 : 25 でこれらの配合物でのシート材料の最大の引張強度が生じたことを示している。

実施例 17 A、17 B および 17 C

鑄造ホイールを 88 に維持し、実施例 17 A、17 B および 17 C のシート材料をそれぞれ 116、135 および 149 の温度で乾燥させた以外は、実施例 4 と同様にして、エチレン - ビニルアルコールコポリマーマイクロポラスシート材料を作成した。特性を表 17 に示す。

表17			
	実施例17A	実施例17B	実施例17C
ガーレー値(秒/50 cc)	285	249	191
厚さ(μm)	71	76	74
泡立ち点(μm)	0.45	0.39	0.30
多孔率(%)	43.3	41.3	40.6
表面エネルギー(dynes/cm)	74	73	70
引張強度MD (MPa)	40.5	44.1	41.8
伸びMD (%)	114	111	113
引張強度TD (MPa)	42.6	42.5	40.4
伸びTD (%)	106	112	115

これらの実施例は、用いる混合比でのガーレー値および泡立ち点に対する乾燥温度の影響を特に示している。各フィルムの湿展性を95%の相対湿度に達する平衡長さで測定した。湿展性は、実施例17A、17Bおよび17Cについてそれぞれ-3.6%、0.1%および1.1%であった。

実施例18

この実施例は、霧状ミストの水を延伸後長さ方向に、そして延伸前幅方向にシート材料に付けて、テンターで延伸中水の可塑効果を維持した以外は、実施例17Cと同様にして作成した。特性を表18に記す。

表 18			
ガーレー値 (秒/50 cc)	154	多孔率(%)	41.8
厚さ(μm)	74	表面エネルギー (dynes/cm)	72
泡立ち点(μm)	0.36		
引張 MD (MPa)	40.6	伸び MD (%)	94
引張 TD (MPa)	39.1	伸び TD (%)	101

表17および18からわかるように、水スプレーを行うことで、実施例17Cに比べて実施例18のガーレー値は大幅に減少した。

実施例19

シート材料を47に維持した水浴で急冷し、延伸しなかった以外は、実施例15と同様にして、250 μmのシート材料を作成した。シート材料の両表面のスキンのため、シート材料は多孔性ではなかった。他のスキンのあるシート材料とは異なり、スキンは容易に剥がれ、多孔性膜が露出した。剥がれたシート材料を、1.75:1の長さに手で延伸した後のガーレー値は180秒/50 ccであった。

実施例20

ポリエチレン-ビニルアルコールコポリマー/ポリエチレングリコール/グリセリンの配合比を50/12.5/37.5とし、延伸比を1.75:1×1.75:1とした以外は、実施例8と同様にして、マイクロポラスシート材料を作成した。シート材料試料の濾過特性を試験し、8秒間、400 mmHgの真空で100 mLの蒸留水を9.6 cm²の膜領域を通過させた。特性を表20に示す。

表 20			
ガーレー値 (秒/50 cc)	3	多孔率(%)	71.2
厚さ(μm)	89	表面エネルギー (dynes/cm)	73
泡立ち点(μm)	1.40		
引張 MD (MPa)	7.9	伸び MD (%)	6

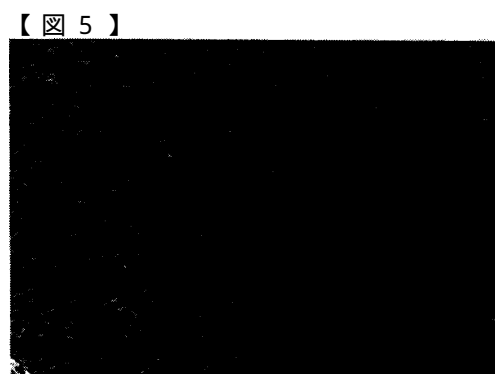
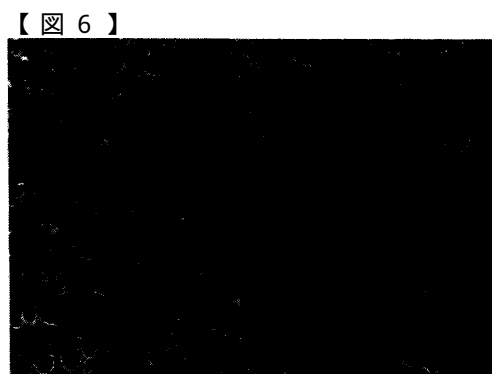
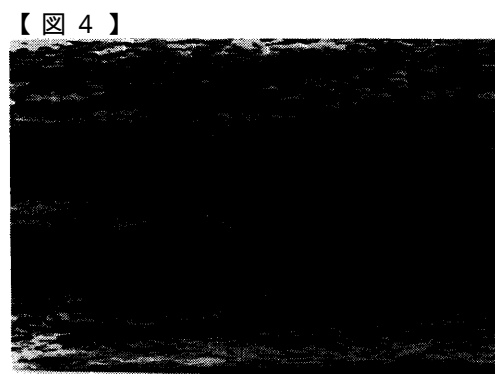
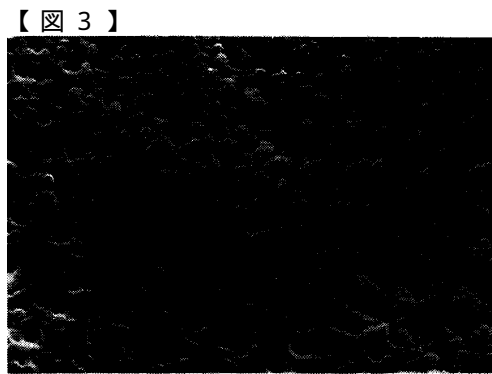
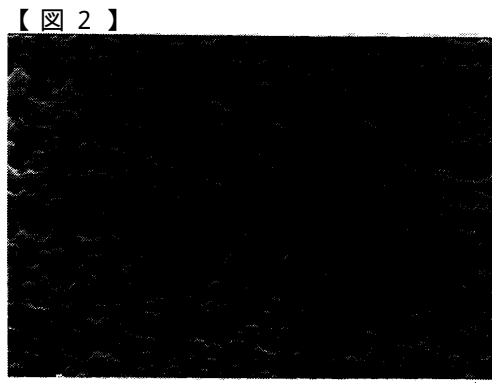
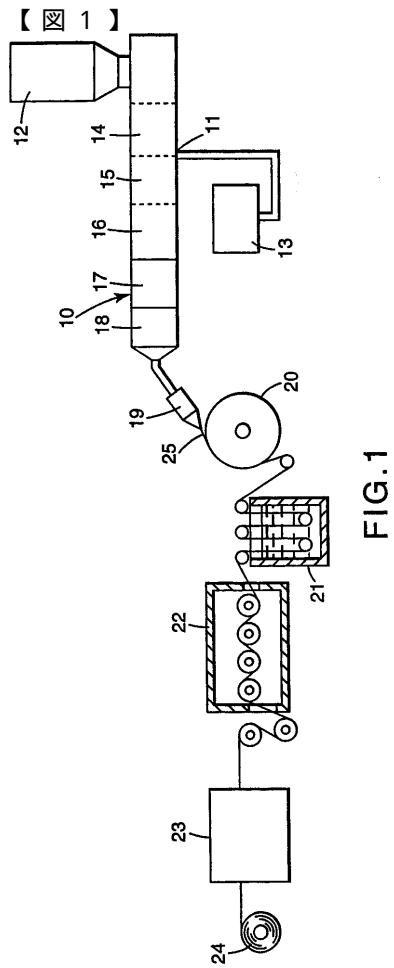
10

実施例 2 1

実施例 7 と同様に作成したシート材料を、メチルエチルケトンで 20 分間洗ってポリエチレングリコールを抽出した。シート材料を固定しながら空気乾燥した。ガーレー値は 48 秒/50 cc であり、実施例 7 より大幅に少なかった。

20

本発明を、その技術思想または本質的な特性から逸脱することなく、他の特定の形態で実施してもよい。説明した実施例はすべての面において説明のためのみであり、限定されるものではないと理解される。請求項の意味および等価物の範囲内の変更はすべて請求項の範囲内に包含される。



フロントページの続き

(72)発明者 ウォーラー, クリントン ピー・ジュニア
アメリカ合衆国, ミネソタ 5 5 1 3 3 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボック
ス 3 3 4 2 7

審査官 内田 靖恵

(56)参考文献 特開平02 - 144132 (JP, A)
特開昭59 - 080446 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08J 9/00, 9/26 - 9/28