

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2016-521786

(P2016-521786A)

(43) 公表日 平成28年7月25日 (2016.7.25)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>C O 8 J</b> 9/00 (2006.01)	C O 8 J 9/00 C E R A	4 F O 7 4
<b>C O 8 L</b> 101/00 (2006.01)	C O 8 J 9/00 C E Z	4 J O O 2
<b>C O 8 L</b> 67/00 (2006.01)	C O 8 L 101/00	
<b>C O 8 L</b> 23/00 (2006.01)	C O 8 L 67/00	
	C O 8 L 23/00	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 45 頁)		

(21) 出願番号 特願2016-518610 (P2016-518610)  
 (86) (22) 出願日 平成26年6月6日 (2014.6.6)  
 (85) 翻訳文提出日 平成27年11月30日 (2015.11.30)  
 (86) 国際出願番号 PCT/IB2014/062026  
 (87) 国際公開番号 W02014/199275  
 (87) 国際公開日 平成26年12月18日 (2014.12.18)  
 (31) 優先権主張番号 61/833, 989  
 (32) 優先日 平成25年6月12日 (2013.6.12)  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)  
 (31) 優先権主張番号 61/907, 556  
 (32) 優先日 平成25年11月22日 (2013.11.22)  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 310007106  
 キンバリー クラーク ワールドワイド  
 インコーポレイテッド  
 アメリカ合衆国ウィスコンシン州5495  
 6 ニーナ ウィンチェスターロード 2  
 300  
 (74) 代理人 110001379  
 特許業務法人 大島特許事務所  
 (74) 代理人 100093861  
 弁理士 大賀 真司  
 (74) 代理人 100129218  
 弁理士 百本 宏之

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 細孔開始技術

## (57) 【要約】

熱可塑性組成物を含む高分子材料中で細孔形成を開始するための技術を対象とする。熱可塑性組成物は、マトリクスポリマーを含む連続相内に分散されたマイクロ包含添加剤およびナノ包含添加剤を含む。細孔形成を開始するために、高分子材料は機械的に延伸されて（例えば、曲げ、伸長、ねじりなど）、連続相と包含添加剤の界面にエネルギーを与えるが、これによって包含添加剤が界面から分離されて多孔質ネットワークを生成することができる。また材料は、マトリクスポリマーの熔融温度より下の温度に保たれるという意味で、固体状態で延伸される。

【選択図】 図 6

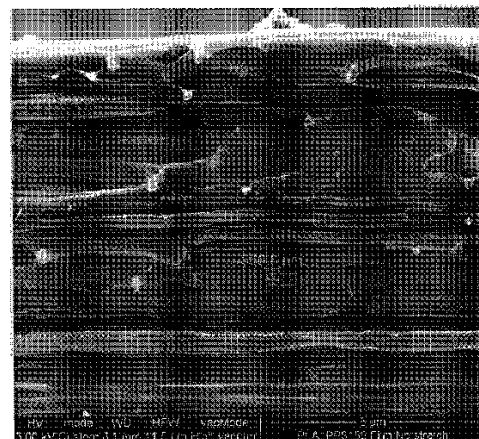


FIG. 6

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

熱可塑性組成物を含む高分子材料中で細孔形成を開始するための方法であって、前記熱可塑性組成物が、マイクロ包含添加剤およびナノ包含添加剤が個別領域の形態で分散されている連続相を含み、前記連続相がマトリクスポリマーを含み、前記方法が固体状態の前記高分子材料を機械的に延伸して多孔質ネットワークを形成する工程を含み、前記多孔質ネットワークが約 800 ナノメートル以下の平均断面寸法を持つ複数のナノ細孔を含む方法。

## 【請求項 2】

前記高分子材料が約 - 50 ~ 約 125 、好ましくは約 - 25 ~ 約 100 、より好ましくは約 - 20 ~ 約 50 の温度で延伸される、請求項 1 に記載の方法。 10

## 【請求項 3】

前記高分子材料が、前記マトリクスポリマーおよび/または前記マイクロ包含添加剤のガラス転移温度より少なくとも約 10 、好ましくは少なくとも約 20 、より好ましくは少なくとも約 30 低い温度で延伸される、請求項 1 または 2 に記載の方法。

## 【請求項 4】

前記マイクロ細孔が約 5 ~ 約 700 ナノメートル、好ましくは約 10 ~ 約 100 ナノメートルの平均断面寸法を持つ、前述の請求項のいずれか一項に記載の方法。

## 【請求項 5】

前記多孔質材料の合計細孔容量が、前記材料の立法センチメートル当たり約 15 % ~ 約 80 %、好ましくは約 20 % ~ 約 70 %、より好ましくは約 30 % ~ 約 60 %である、前述の請求項のいずれか一項に記載の方法。 20

## 【請求項 6】

前記ナノ細孔が、約 15 容量%以上、好ましくは約 20 容量%以上、より好ましくは約 30 容量% ~ 100 容量%、およびさらにより好ましくは約 40 容量% ~ 約 90 容量%を構成する、前述の請求項のいずれか一項に記載の方法。

## 【請求項 7】

前記機械的に延伸された高分子材料が約 1.2 グラム  $\text{g} / \text{cm}^3$  以下、好ましくは約 1.0  $\text{g} / \text{cm}^3$  以下、より好ましくは約 0.2  $\text{g} / \text{cm}^3$  ~ 約 0.8  $\text{g} / \text{cm}^3$ 、さらにより好ましくは約 0.1  $\text{g} / \text{cm}^3$  ~ 約 0.5  $\text{g} / \text{cm}^3$  の密度を持つ、前述の請求項のいずれか一項に記載の方法。 30

## 【請求項 8】

前記材料が、二つのロールの間に定義されたロール間隙に前記材料を通すことによって延伸される、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の方法。

## 【請求項 9】

前記ロールの少なくとも一つが回転可能である、請求項 8 に記載の方法。

## 【請求項 10】

前記ロールの少なくとも一つが、隆起したエンボス加工要素のパターンを含む、請求項 8 または 9 に記載の方法。

## 【請求項 11】

前記ロールの少なくとも一つが複数の溝を含む、請求項 8 または 9 に記載の方法。 40

## 【請求項 12】

前記材料が、前記材料を漸進的に延伸する一式のロールの上を通る、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の方法。

## 【請求項 13】

前記材料が、収束ダイスを通して延伸される、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の方法。

## 【請求項 14】

前記材料が、前記収束ダイスを通して引き抜き成形される、請求項 13 に記載の方法。

## 【請求項 15】

前記材料が流体媒体の使用を通して延伸される、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 16】

前記材料がブレーキ組立品の使用を通して延伸される、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 17】

前記連続相が前記熱可塑性組成物の約 60 重量% ~ 約 99 重量%を構成し、前記マイクロ包含添加剤が前記連続相の重量に基づいて前記組成物の約 1 重量% ~ 約 30 重量%を構成し、前記ナノ包含添加剤が前記連続相の重量に基づいて前記組成物の約 0.05 重量% ~ 約 20 重量%を構成する、前述の請求項のいずれか一項に記載の方法。

10

【請求項 18】

前記マトリクスポリマーがポリエステルまたはポリオレフィンを含む、前述の請求項のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 19】

前記マトリクスポリマーが約 0 以上のガラス転移温度を持つ、前述の請求項のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 20】

前記マイクロ包含添加剤がポリオレフィンを含む、前述の請求項のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 21】

前記ナノ包含添加剤が官能性ポリオレフィンを含む、前述の請求項のいずれか一項に記載の方法。

20

【請求項 22】

前記ナノ包含添加剤がポリエポキシドである、請求項 21 に記載の方法。

【請求項 23】

前記熱可塑性組成物が界面修飾剤をさらに含む、前述の請求項のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 24】

前記高分子材料が気体発泡剤を一般的に含まない、前述の請求項のいずれか一項に記載の方法。

30

【請求項 25】

前記多孔質ネットワークが、約 0.5 ~ 約 30 マイクロメートルの平均断面寸法を持つマイクロ細孔をさらに含む、前述の請求項のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 26】

前記多孔質ネットワークが、前記材料の全体にわたって実質的に均一な形態で分配されている、前述請求項のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 27】

前記ナノ細孔が概して平行なカラムである、前述の請求項のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 28】

前記マイクロスケール領域が約 0.5 マイクロメートル ~ 約 250 マイクロメートルの平均断面寸法を持つ、前述の請求項のいずれか一項に記載の方法。

40

【発明の詳細な説明】

【背景技術】

【0001】

(優先権の主張)

本出願は、米国仮出願番号第 61 / 833, 989 号 (2013 年 6 月 12 日出願)、および第 61 / 907, 556 号 (2013 年 11 月 22 日出願) に対する優先権を主張

50

し、これらは参照によりその全体が本明細書に組み込まれる。

【技術分野】

【0002】

天然資源の使用および最終製品の炭素排出量の低減を改善する低密度高分子材料を製造するためにはかなりの努力が払われてきた。このような低密度材料の製造に対する典型的なアプローチは、バルクを通したガス充填細孔を作る、物理的または化学的発泡剤を使用してポリマーを発泡させることである。化学的発泡剤は、ポリマーのバルクを通した細孔構造を作る気体を放散する化学反応を受ける化合物である。物理的発泡剤は典型的には、ポリマー中に分散され膨張して細孔を作る圧縮ガスである。いずれにしても、細孔形成はポリマーが熔融状態にある時に起こるため、典型的な発泡プロセスは低分子配向を誘発する。これは熔融強度を減少させ、そのため高い変形率の高速生成プロセスでの破断（例：紡糸、フィルム形成、成形）につながる。

10

【0003】

このように、高分子材料の細孔を作るための改善された技術に対するニーズが現在存在する。

【発明の概要】

【0004】

本発明の一つの実施形態によると、熱可塑性組成物を含む多孔質高分子材料中で細孔形成を開始するための方法が開示されている。熱可塑性組成物は、マイクロ包含添加剤およびナノ包含添加剤が個別領域の形態で分散されている連続相を含み、連続相はマトリクスポリマーを含む。方法は、固体状態の高分子材料を機械的に延伸して多孔質ネットワークを形成する工程を含み、ここで多孔質ネットワークは、約800ナノメートル以下の平均断面寸法を持つ複数のナノ細孔を含む。

20

【0005】

本発明のその他の特徴および態様は、以下でより詳細に検討される。

【図面の簡単な説明】

【0006】

当業者を対象とした、本発明の完全かつ実施可能な開示は、その最良の様式を含めて、本明細書の残りの部分でさらに具体的に記載されており、これは以下の添付図を参照する。

30

【0007】

【図1】本発明の一つの実施形態に従って、高分子材料を機械的に延伸するために使用される溝付きロールの斜視図である。

【図2】図1の二つの溝付きロールの間の係合を示す断面図である。

【図3】実施例7の非延伸フィルムのSEM顕微鏡写真である（フィルムは流れ方向配向に対して平行に切断された）。

【図4】実施例7の非延伸フィルムのSEM顕微鏡写真である（フィルムは流れ方向配向に対して平行に切断された）。

【図5】実施例7の延伸フィルムのSEM顕微鏡写真である（フィルムは流れ方向配向に対して平行に切断された）。

40

【図6】実施例7の延伸フィルムのSEM顕微鏡写真である（フィルムは流れ方向配向に対して平行に切断された）。

【図7】実施例8の非延伸フィルムのSEM顕微鏡写真であり、ここでフィルムは流れ方向に対して垂直に切断された。

【図8】実施例8の非延伸フィルムのSEM顕微鏡写真であり、ここでフィルムは流れ方向に対して平行に切断された。

【図9】実施例8の延伸フィルムのSEM顕微鏡写真である（フィルムは流れ方向配向に対して平行に切断された）。

【図10】実施例8の延伸フィルムのSEM顕微鏡写真である（フィルムは流れ方向配向に対して平行に切断された）。

50

【図 1 1】液体窒素中凍結破壊した後の、実施例 9 の繊維（ポリプロピレン、ポリ乳酸およびポリエポキシド）の SEM 顕微鏡写真（1, 000×）である。

【図 1 2】液体窒素中凍結破壊した後の、実施例 9 の繊維（ポリプロピレン、ポリ乳酸およびポリエポキシド）の SEM 顕微鏡写真（5, 000×）である。

【図 1 3】実施例 9 の繊維表面（ポリプロピレン、ポリ乳酸およびポリエポキシド）の SEM 顕微鏡写真（10, 000×）である。

【0008】

本明細書および図面での参照文字の反復使用は、本発明の同一または類似の特徴を示すことを意図している。

【発明を実施するための形態】

【0009】

ここで、本発明のさまざまな実施形態を詳細に参照するが、その一つ以上の例を以下で説明する。各例は、本発明の説明方法として提供されており、本発明を限定するものではない。実際に、本発明の範囲または精神から逸脱することなく、本発明に様々な改造および変形をすることは、当業者にとって明らかであろう。例えば、一つの実施形態の一部として図示または記述された特徴は、別の実施形態で使用して、なおさらなる実施形態を生じうる。従って、本発明が、添付した請求項の範囲およびそれらの均等物の範囲内に収まるような改造や変形を網羅することが意図される。

【0010】

一般的に、本発明は、熱可塑性組成物を含む高分子材料中で細孔形成を開始するための技術を対象とする。熱可塑性組成物は、マトリクスポリマーを含む連続相内に分散されたマイクロ包含添加剤およびナノ包含添加剤を含む。細孔形成を開始するために、高分子材料は機械的に延伸されて（例えば、曲げ、伸長、ねじりなど）、連続相と包含添加剤の界面にエネルギーを与えるが、これによって包含添加剤が界面から分離されて多孔質ネットワークを生成することができる。また材料は、マトリクスポリマーの溶融温度より下の温度（「延伸温度」）に保たれるという意味で、固体状態で延伸される。とりわけ、これは、多孔質ネットワークが不安定になる程度までポリマー鎖が変えられないことを確実にするのに役に立つ。例えば、材料は、約 - 50 ~ 約 125、一部の実施形態では約 - 25 ~ 約 100、および一部の実施形態では約 - 20 ~ 約 50 の温度で延伸される。延伸温度は、最も高いガラス転移温度を持つ成分（例えば、マトリクスポリマー、マイクロ包含添加剤など）のガラス転移温度より低くありうる。例えば、延伸温度は、マトリクスポリマーおよび/またはマイクロ包含添加剤のガラス転移温度より少なくとも約 10、一部の実施形態では約 20、および一部の実施形態では約 30 下でありうる。

【0011】

マイクロ包含添加剤およびナノ包含添加剤は、連続相内にそれぞれ個別のマイクロスケールおよびナノスケール相領域として分散されるように、マトリクスポリマーと少なくとも部分的に適合しないようにも選択されうる。従って、機械的延伸中、組成物が変形および伸長ひずみを受ける時、これらのマイクロスケールおよびナノスケール相領域はユニークな方法で相互作用して細孔のネットワークを作るが、このかなりの部分はナノスケールサイズである。すなわち、材料の不適合性から生じる応力集中の結果として、伸長ひずみは、マイクロスケールの個別相領域の近くに強い局所的せん断ゾーンおよび/または応力強度ゾーン（例えば、垂直応力）を開始することができる。これらのせん断および/または応力強度ゾーンは、マイクロスケール領域に隣接するポリマーマトリクスにいくらかの初期剥離を生じる。しかし、特に、局所的せん断および/または応力強度ゾーンは、マイクロスケールゾーンと重複するナノスケールの個別相領域の近くにも作られうる。このような重複したせん断および/または応力強度ゾーンは、ポリマーマトリクスにさらなる剥離を起こし、それによって、ナノスケール領域および/またはマイクロスケール領域に隣接してかなりの数のナノ細孔を生成する。さらに、細孔は個別領域に隣接して位置するので、ネットワークを安定化しエネルギーを消散させるその能力の増加を助ける内部的構造「ヒンジ」としての役割を果たす橋が、細孔の境界の間に形成されうる。

10

20

30

40

50

## 【0012】

上述の技術を通して、材料の一定単位容量内にマイクロ細孔およびナノ細孔によって占められる平均容量パーセントが、材料の約15%~約80%/cm<sup>3</sup>、一部の実施形態では約20%~約70%、また一部の実施形態では約30%~約60%/立法センチメートルであるように、ユニークな多孔質ネットワークを高分子材料中に形成しうる。このような細孔容量では、材料は、約1.2グラム/立法センチメートル(「g/cm<sup>3</sup>」)以下、一部の実施形態では約1.0g/cm<sup>3</sup>以下、一部の実施形態では約0.2g/cm<sup>3</sup>~約0.8g/cm<sup>3</sup>、および一部の実施形態では約0.1g/cm<sup>3</sup>~約0.5g/cm<sup>3</sup>比較的低い密度を持ちうる。多孔質ネットワークの細孔のかなりの部分は、約800ナノメートル以下、一部の実施形態では約5~700ナノメートル、および一部の実施形態では約10~約500ナノメートルの平均断面寸法を持つものなど、「ナノスケール」サイズ(「ナノ細孔」)でもある。「断面寸法」という用語は、細孔の特性寸法(例えば、幅または直径)を一般的に指し、これはその主軸(例えば、長さ)に実質的に直交し、また延伸中に加えられる応力の方向に一般的には実質的に直交する。例えば、このようなナノ細孔は、高分子材料の合計細孔容量の約15容量%以上、一部の実施形態では約20容量%以上、一部の実施形態では約30容量%~100容量%、一部の実施形態では、約40容量%~約90容量%を構成しうる。

## 【0013】

減少した密度に加えて、ナノ細孔構造は、結果得られる高分子材料にさまざまな機能的利益も提供しうる。例えば、このような構造は、材料を通した流体の流れを制限するのを助け、流体(例えば、液体の水)に対して一般的に不透過性である可能性があり、それによって材料は水の貫通から表面を防護できる。この点で、高分子材料は、A T T C C 1 2 7 - 2 0 0 8に従って決定される時、約50センチメートル(「cm」)以上、一部の実施形態では約100cm以上、一部の実施形態では約150cm以上、および一部の実施形態では約200cm~約1000cmの比較的高い水頭値を持ちうる。その他の有益な特性も達成されうる。例えば、結果得られる高分子材料は、水蒸気に対して一般的に透過性でありうる。材料の水蒸気に対する透過性は、その比較的高い水蒸気透過速度(「W V T R」)によって特徴付けられる場合があるが、これはグラム/平方メートル/24時間(g/m<sup>2</sup>/24時間)の単位で測定された時、材料を通して水蒸気が透過する速度である。例えば、高分子材料は、A S T M E 9 6 / 9 6 M - 1 2、手順BまたはI N D A 試験手順I S T - 7 0 . 4 ( 0 1 )などによって決定される時、約300g/m<sup>2</sup> 24時間以上、一部の実施形態では約500g/m<sup>2</sup> 24時間以上、一部の実施形態では約1,000/m<sup>2</sup> 24時間以上、および一部の実施形態では約3,000~約15,000/m<sup>2</sup> 24時間のW V T Rを示しうる。高分子材料は、約0.40ワット/メートルケルビン(「W/m K」)以下、一部の実施形態では約0.20W/m K以下、一部の実施形態では約0.15W/m K以下、一部の実施形態では約0.01~0.12W/m K、および一部の実施形態では約0.02~約0.10W/m Kなど、比較的低い熱伝導率を示す熱バリアとしての役割も果たすことができる。特に、材料は、比較的低い厚さでこのように低い熱伝導率値を達成でき、物品中でそれが占める空間を減少させることができる。このため、高分子材料は、比較的低い「熱特性」も示しうるが、これは材料の熱伝導率をその厚さで割ったものに等しく、ワット/平方メートルケルビン(「W/m<sup>2</sup> K」)の単位で提供される。例えば、材料は、約1000W/m<sup>2</sup> K以下、一部の実施形態では約10~約800W/m<sup>2</sup> K、一部の実施形態では約20~約500W/m<sup>2</sup> K、および一部の実施形態では約40~200W/m<sup>2</sup> Kの熱特性を示しうる。高分子材料の実際の厚さは、その特定の形状に依存しうるが、典型的には、約5マイクロメートル~約100ミリメートル、一部の実施形態では約10マイクロメートル~約50ミリメートル、一部の実施形態では約200マイクロメートル~約25ミリメートルの範囲である。

## 【0014】

本発明のさまざまな実施形態をこれから詳細に説明する。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 1 5 】

## I . 熱可塑性組成物

## A . マトリクスポリマー

上述のように、熱可塑性組成物は、その中にマイクロ包含添加剤およびナノ包含添加剤が分散されている連続相を含む。連続相は一つ以上のマトリクスポリマーを含み、これは典型的には、熱可塑性組成物の約 6 0 重量 % ~ 約 9 9 重量 %、一部の実施形態では約 7 5 重量 % ~ 約 9 8 重量 %、および一部の実施形態では約 8 0 重量 % ~ 約 9 5 重量 % を占める。連続相を形成するために使用されるマトリクスポリマーの性質は重要ではなく、ポリエステル、ポリオレフィン、合成ポリマー、ポリアミドなど、任意の適切なポリマーが一般的に用いられる。特定の実施形態では、例えば、ポリエステルを組成物中に用いてポリマーマトリクスを形成しうる。脂肪族ポリエステルなど、ポリカプロラクトン、ポリエステルアミド、ポリ乳酸 ( P L A ) およびその共重合体、ポリグリコール酸、炭酸ポリアルキレン ( 例えば、炭酸ポリエチレン )、ポリ 3 ヒドロキシ酪酸 ( P H B )、ポリ 3 ヒドロキシ吉草酸 ( P H V )、ポリ 3 ヒドロキシ酪酸 コ 4 ヒドロキシ酪酸、ポリ 3 ヒドロキシ酪酸 コ 3 ヒドロキシ吉草酸共重合体 ( P H B V )、ポリ 3 ヒドロキシ酪酸 コ 3 ヒドロキシヘキサノ酸、ポリ 3 ヒドロキシ酪酸 コ 3 ヒドロキシオクタン酸、ポリ 3 ヒドロキシ酪酸 コ 3 ヒドロキシデカン酸、ポリ 3 ヒドロキシ酪酸 コ 3 ヒドロキシオクタデカン酸、およびコハク酸ベース脂肪族ポリマー ( 例えば、ポリブチレンサクシネート、ポリ ブチレン サクシネート アジペート、ポリエチレンサクシネートなど )、脂肪族方向族コポリエステル ( 例えば、ポリブチレンアジペートテレフタレート、ポリエチレンアジペートテレフタレート、ポリエチレンアジペートイソフタレート、ポリブチレンアジペートイソフタレートなど )、芳香族ポリエステル ( 例えば、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など ) など、さまざまなポリエステルの任意のものを一般的に用いうる。

10

20

## 【 0 0 1 6 】

特定の場合、熱可塑性組成物は、硬い性質のために比較的高いガラス転移温度を持つ少なくとも一つのポリエステルを含みうる。例えば、ガラス転移温度 ( 「 T<sub>g</sub> 」 ) は、約 0 以上、一部の実施形態では約 5 ~ 約 1 0 0 、一部の実施形態では約 3 0 ~ 約 8 0 、および一部の実施形態では約 5 0 ~ 約 7 5 でありうる。ポリエステルは、約 1 4 0 ~ 約 3 0 0 、一部の実施形態では約 1 5 0 ~ 約 2 5 0 、および一部の実施形態では約 1 6 0 ~ 約 2 2 0 の熔融温度も持ちうる。熔融温度は、A S T M D 3 4 1 7 に従い、示差走査熱量測定 ( 「 D S C 」 ) を使用して決定されうる。ガラス転移温度は、A S T M E 1 6 4 0 0 9 に従って、動的機械分析で決定されうる。

30

## 【 0 0 1 7 】

一つの特に適切な硬質ポリエステルはポリ乳酸であり、これは、左旋性乳酸 ( 「 L 乳酸」 )、右旋性乳酸 ( 「 D 乳酸」 )、メソ乳酸、またはその混合物など、乳酸の任意のアイソマーのモノマー単位から一般的に由来しうる。モノマー単位も、L ラクトド、D ラクトド、メソ-ラクチド、またはその混合物を含む、乳酸の任意のアイソマーの無水物から形成されうる。このような乳酸の環状二量体および / またはラクチドも使用しうる。重縮合または開環重合など、既知の任意の重合方法を、乳酸の重合のために使用しうる。少量の鎖延長剤 ( 例えば、ジイソシアン酸化合物、エポキシ化合物または酸無水物 ) も使用しうる。ポリ乳酸は、L 乳酸から由来するモノマー単位および D 乳酸から由来するモノマー単位を含むものなど、ホモポリマーまたは共重合体でありうる。必須ではないが、L 乳酸から由来するモノマー単位および D 乳酸から由来するモノマー単位のうちの一つの含有率は、約 8 5 モル % 以上、一部の実施形態では、約 9 0 モル % 以上、および一部の実施形態では約 9 5 モル % 以上であることが好ましい。それぞれが L 乳酸から由来するモノマー単位と D 乳酸から由来するモノマー単位の間異なる比率を持つ複数のポリ乳酸を、任意のパーセントで混合しうる。当然、ポリ乳酸は、その他のタイプのポリマー ( 例えば、ポリオレフィン、ポリエステルなど ) と混合することもできる。

40

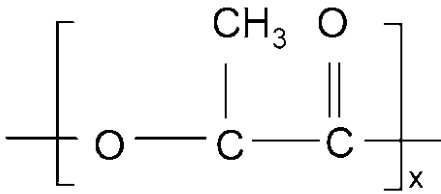
## 【 0 0 1 8 】

50

一つの特実の実施形態では、ポリ乳酸は以下の一般的構造を持つ：

【0019】

【化1】



【0020】

10

本発明に使用されうる適切なポリ乳酸ポリマーの一つの具体例は、BIOMER<sup>TM</sup> L9000という名前でBiomer, Inc. (ドイツ、クレイリング) から市販されている。その他の適切なポリ乳酸ポリマーは、ミネソタ州ミネトンカのNatureworks LLC (NATUREWORKS (登録商標)) または三井化学株式会社 (LACEA<sup>TM</sup>) から市販されている。さらにその他の適切なポリ乳酸が、米国特許第4,797,468号、第5,470,944号、第5,770,682号、第5,821,327号、第5,880,254号、および第6,326,458号に記述されている場合がある。

【0021】

20

ポリ乳酸は、一般的に、約40,000～約180,000グラム/モル、一部の実施形態では約50,000～約16,000グラム/モル、および一部の実施形態では約80,000～約120,000グラム/モルの範囲の数平均分子量(「M<sub>n</sub>」)を持つ。同様に、ポリマーも、一般的に、約80,000～約250,000グラム/モル、一部の実施形態では約100,000～約200,000グラム/モル、および一部の実施形態では約110,000～約160,000グラム/モルの範囲の重量平均分子量(「M<sub>w</sub>」)を持つ。数平均分子量に対する重量平均分子量の比(「M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>」)、すなわち「多分散指数」も比較的低い。例えば、多分散指数は、一般的に約1.0～3.0の範囲で、一部の実施形態では約1.1～約2.0、および一部の実施形態では約1.2～約1.8である。重量および数平均分子量は、当業者に知られている方法で決定されうる。

【0022】

30

ポリ乳酸はまた、190 の温度および1000秒<sup>-1</sup>のせん断速度で測定した時、約50～約600パスカル秒(Pa・s)、一部の実施形態では約100～500Pa・s、および一部の実施形態では約200～400Pa・sの見掛け粘度を持ちうる。ポリ乳酸のメルトフローレート(ドライベース)もまた、2160グラムの負荷および190で測定された場合、約0.1～約40グラム/10分、一部の実施形態では約0.5～約20グラム/10分、および一部の実施形態では約5～約15グラム/10分でありうる。

【0023】

40

一部のタイプの純のポリエステル(例えば、ポリ乳酸)は、開始ポリ乳酸の乾燥重量に基づいて約500～600百万分率(「ppm」)またはそれ以上の水分含量を持つように、周囲環境から水を吸収することができる。水分含量は、下記のように、ASTM D7191 05に従ってなど、当技術分野で知られているさまざまな方法で決定される。溶融処理中の水の存在は、ポリエステルを加水分解的に分解しその分子量を減少させる可能性があるため、混合前にポリエステルを乾燥させることが望ましいことがある。ほとんどの実施形態では、例えば、マイクロ包含添加剤およびナノ包含添加剤を混合する前に、ポリエステルが、約300百万分率(「ppm」)以下、一部の実施形態では約200ppm以下、一部の実施形態では約1～100ppmの水分含量を持つことが望ましい。ポリエステルの乾燥は、例えば、約50～約100、一部の実施形態では約70～約80 の温度で起こりうる。

【0024】

50

## B. マイクロ包含添加剤

本明細書で使用される場合、「マイクロ包含添加剤」という用語は、ポリマーマトリクス内にマイクロスケールサイズの個別領域の形態で分散されることができる任意の材料を一般的に指す。例えば、延伸前に、領域は、約  $0.05 \sim 30 \mu\text{m}$ 、一部の実施形態では約  $0.1 \mu\text{m} \sim 25 \mu\text{m}$ 、一部の実施形態では約  $0.5 \mu\text{m} \sim 20 \mu\text{m}$ 、および一部の実施形態では約  $1 \mu\text{m} \sim 10 \mu\text{m}$  の平均断面寸法を持ちうる。「断面寸法」という用語は、領域の特性寸法（例えば、幅または直径）を一般的に指し、これはその主軸（例えば、長さ）に実質的に直交し、また延伸中に加えられる応力の方向に一般的には実質的に直交する。一般的にはマイクロ包含添加剤から形成されるが、当然のことながら、マイクロスケール領域はマイクロ包含添加剤およびナノ包含添加剤および/または組成物のその他の成分の組み合わせからも形成されうる。

10

### 【0025】

マイクロ包含添加剤の特定の性質は重要でなく、液体、半固体、または固体（例えば、非晶質、結晶または半結晶）を含みうる。特定の実施形態では、マイクロ包含添加剤は高分子の性質であり、比較的高い分子量を持ち、熱可塑性組成物の溶融強度および安定性の改善に役立つ。典型的には、マイクロ包含添加剤ポリマーは、一般的にマトリクスポリマーと不適合でありうる。このように、添加剤は、マトリクスポリエステル連続相内に個別領域として、より良く分散しうる。個別領域は、外部力から生じるエネルギーを吸収することができ、結果として生じる材料の全体的韌性および強度を増加させる。領域は、楕円形、球形、円筒形、プレート状、管状などのさまざまな異なる形状を持ちうる。例えば、一つの実施形態では、領域は実質的に楕円の形状を持つ。個々の領域の物理的寸法は、一般的に、外部応力が加わった時、高分子材料を通した割れ目の伝播を最小化するために十分小さいが、顕微鏡的なプラスチックの変形を開始させ、粒子含有物の所およびその周りのせん断および/または応力強度ゾーンを可能にするために十分大きい。

20

### 【0026】

ポリマーは非混和性でありうるが、それでもなおマイクロ包含添加剤は、マトリクスポリマーと比較的類似した溶解パラメータを持つように選択されうる。これは、個別相と連続相の境界の界面適合性および物理的相互作用を向上させ、従って組成物が碎ける可能性を減少させる。この点で、添加剤に対するマトリクスポリマーの溶解パラメータの比は、典型的に約  $0.5 \sim 1.5$  であり、一部の実施形態では約  $0.8 \sim 1.2$  である。例えば、マイクロ包含添加剤は、約  $15 \sim 30 \text{ MJ}^{1/2} / \text{m}^{3/2}$ 、一部の実施形態では約  $18 \sim 22 \text{ MJ}^{1/2} / \text{m}^{3/2}$  の溶解パラメータを持つことがある一方、ポリ乳酸は、約  $20.5 \text{ MJ}^{1/2} / \text{m}^{3/2}$  の溶解パラメータを持ちうる。「溶解パラメータ」という用語は本書で使用される時、「ヒルデブランド溶解パラメータ」を指すが、これは凝集エネルギー密度の平方根で、以下の等式に従って計算される：

30

### 【0027】

#### 【数1】

$$\delta = \sqrt{((\Delta H_v - RT)/V_m)}$$

40

### 【0028】

ここで、

$H_v$  = 蒸発熱

$R$  = 理想気体定数

$T$  = 温度

$V_m$  = モル体積

### 【0029】

多くのポリマーのヒルデブランド溶解パラメータは、Wyelychのプラスチックの溶解性ハンドブック（2004年）からも利用可能で、これは参照により本書に組み込まれる。

50

## 【0030】

マイクロ包含添加剤はまた、個別領域および結果生じる細孔が適切に維持されることを確実にするために一定のメルトフローレート（または粘度）を持ちうる。例えば、添加剤のメルトフローレートが高すぎると、流れて、連続相を通して制御されないで分散する傾向がある。これは、維持が難しく、また時期尚早に碎ける可能性の高い層状のプレート様領域または共連続相構造を生じる。反対に、添加剤のメルトフローレートが低すぎると、凝集して非常に大きな楕円形領域を形成する傾向があり、これは混合中に分散させることが困難である。これは、連続相の全体を通して、添加剤の不均一な分布を生じうる。この点で、本発明者は、マトリクスポリマーのメルトフローレートに対するマイクロ包含添加剤のメルトフローレートの比は、一般的に約0.2～約8、一部の実施形態では約0.5～約6、および一部の実施形態では約1～約5であることを発見した。例えば、マイクロ包含添加剤のメルトフローレートは、2160グラムの負荷および190 で測定された場合、約0.1～約250グラム/10分、一部の実施形態では約0.5～約200グラム/10分、および一部の実施形態では約5～約150グラム/10分でありうる。

10

## 【0031】

上述の特性に加えて、マイクロ包含添加剤の機械的特性も、望ましい多孔質ネットワークを達成するために選択されうる。例えば、マトリクスポリマーおよびマイクロ包含添加剤の混合物に外部力が加えられる時、添加剤とマトリクスポリマーの弾性係数の差から生じる応力集中の結果として、応力集中（例えば、垂直またはせん断応力を含む）およびせん断および/またはプラスチック降伏域が、個別相領域およびその周りで開始されることがありうる。応力集中が大きいほど、領域でのより強い局所的プラスチックの流れを促進し、これによって、応力が伝えられた時、領域が大きく伸長することが可能になる。これらの伸長領域は、組成物が硬質ポリエステル樹脂などである時、マトリクスポリマーよりもよりしなやかで柔軟な挙動を示すことを可能にする。応力集中を高めるために、マイクロ包含添加剤は、マトリクスポリマーと比べて比較的低いヤング弾性係数を持つように選択されうる。例えば、添加剤の弾性係数に対するマトリクスポリマーの弾性係数の比は、一般的に約1～約250、一部の実施形態では約2～約100、および一部の実施形態では約2～約50である。マイクロ包含添加剤の弾性係数は、例えば、約2～約1000メガパスカル（MPa）、一部の実施形態では約5～約500 MPa、および一部の実施形態では約10～約200 MPaの範囲でありうる。それとは反対に、ポリ乳酸の弾性係数は、一般的に約800 MPa～約3000 MPaである。

20

30

## 【0032】

上記で特定された特性を持つ多種多様のマイクロ包含添加剤を使用しうるが、このようなポリマーの特に適切な例には、ポリオレフィン（例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブチレンなど）、スチレン共重合体（例えば、スチレン ブタジエン スチレン、スチレン イソプレン スチレン、スチレン エチレン プロピレン スチレン、スチレン エチレン ブタジエン スチレンなど）、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエステル（例えば、再生ポリエステル、ポリエチレンテレフタレートなど）、ポリ酢酸ビニル（例えば、ポリ（エチレン酢酸ビニル）、ポリ塩化ビニル 酢酸ビニルなど）、ポリビニルアルコール（例えば、ポリビニルアルコール、ポリ（エチレンビニルアルコール）など）、ポリビニル・ブチラール、アクリル樹脂（例えば、ポリアクリレート、ポリメチルアクリレート、ポリメチルメタクリレートなど）、ポリアミド（例えば、ナイロン）、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリスチレン、ポリウレタンなどの合成ポリマーを含みうる。適切なポリオレフィンには、例えば、エチレンポリマー（例えば、低密度ポリエチレン（「LDPE」）、高密度ポリエチレン（「HDPE」）、直鎖低密度ポリエチレン（「LLDPE」} など）、プロピレンホモポリマー（例えば、シンジオタクチック、アタクチック、イソタクチックなど）、プロピレン共重合体などを含みうる。

40

## 【0033】

一つの特実実施形態では、ポリマーは、ホモポリプロピレンまたはプロピレンの共重合体など、プロピレンポリマーである。プロピレンポリマーは、例えば、実質的にイソタク

50

チックポリプロピレン・ホモポリマーまたはその他のモノマーを約 10 重量%以下（すなわち、プロピレンの少なくとも約 90 重量%）を含む共重合体から形成されうる。このようなホモポリマーは、約 160 ～ 約 170 の融点を持ちうる。

#### 【0034】

また別の実施形態では、ポリオレフィン、エチレンまたはプロピレンと別のオレフィン（ $C_3$   $C_{20}$  -オレフィンまたは  $C_3$   $C_{12}$  オレフィンなど）の共重合体でありうる。適切なオレフィンの具体例には、1 ブテン、3-メチル 1 ブテン、3,3 ジメチル 1 ブテン、1 ペンテン、一つ以上のメチル、エチルまたはプロピル置換基を持つ 1 ペンテン、一つ以上のメチル、エチルまたはプロピル置換基を持つ 1 ヘキセン、一つ以上のメチル、エチルまたはプロピル置換基を持つ 1 ヘプテン、一つ以上のメチル、エチルまたはプロピル置換基を持つ 1-オクテン、一つ以上のメチル、エチルまたはプロピル置換基を持つ 1 ノネン、エチル、メチルまたはジメチル置換 1 デセン、1 ドデセン、およびスチレンを含む。特に望ましいオレフィンは、1 ブテン、1 ヘキセンおよび 1 オクテンである。このような表重合体のエチレンまたはプロピレン含量は、約 60 モル%～約 99 モル%、一部の実施形態では約 80 モル%～約 98.5%、および一部の実施形態では約 87 モル%～約 97.5 モル%でありうる。

オレフィン含量は、同様に約 1 モル%～約 40 モル%、一部の実施形態では約 1.5 モル%～約 15 モル%、および一部の実施形態では約 2.5 モル%～約 13 モル%の範囲でありうる。

#### 【0035】

本発明で使用するための模範的オレフィン共重合体には、テキサス州ヒューストンの Exxon Mobil Chemical Company から EXACT<sup>TM</sup> という名称で市販されているエチレンベースの共重合体を含む。その他の適切なエチレン共重合体は、ミシガン州ミッドランドの Dow Chemical Company から ENGAGE<sup>TM</sup>、AFFINITY<sup>TM</sup>、DOWLEX<sup>TM</sup> (LLDPE) および ATTANE<sup>TM</sup> (ULDPE) という名称で市販されている。その他の適切なエチレンポリマーは、Ewenらの米国特許第 4,937,299 号、Tsutsuiらの第 5,218,071 号、Laiらの第 5,272,236 号、および Laiらの第 5,278,272 号に記述されている。適切なプロピレン共重合体も、Exxon Mobil Chemical Co. (テキサス州ヒューストン) の VISTAMAXX<sup>TM</sup>、Atofina Chemicals (ベルギー、フェルイ) の FINA<sup>TM</sup> (例えば、8573)、三井石油化学工業の TAFMER<sup>TM</sup>、および Dow Chemical Co. (ミシガン州ミッドランド) の VERSIFY<sup>TM</sup> という名称で市販されている。適切なポリプロピレンホモポリマーには同様に、Exxon Mobil 3155 ポリプロピレン、Exxon Mobil Achieve 樹脂および Total M3661 PP 樹脂を含みうる。プロピレンポリマーのその他の例は、Dattaらの米国特許第 6,500,563 号、Yangらの第 5,539,056 号、および Resconiらの第 5,596,052 号に記述されている。

#### 【0036】

さまざまな既知の技術のいずれでも、オレフィン共重合体を形成するために一般的に使用されうる。例えば、オレフィンポリマーは、フリーラジカルまたは配位触媒（例えば、チーグラ・ナッタ）を使用して形成されうる。好ましくは、オレフィンポリマーは、メタロセン触媒などの、単一部位配位触媒から形成される。このような触媒系は、モノマーが、分子鎖内に無作為に分布され、異なる分子量分画にわたって均一に分布されたエチレンコポリマーを生成する。メタロセン触媒によるポリオレフィンは、例えば、McAlpinらの米国特許第 5,571,619 号、Davisらの第 5,322,728 号、Obijeskiらの第 5,472,775 号、Laiらの第 5,272,236 号、および Wheatらの第 6,090,325 号に記述されている。メタロセン触媒の例には、ビス(n-ブチルシクロペンタジエニル)チタニウム・ジクロリド、ビス(n-ブチルシクロペンタジエニル)ジルコニウム・ジクロリド、ビス(シクロペンタジエニル)スカ

10

20

30

40

50

ンジウム・クロリド、ビス（インデニル）ジルコニウム・ジクロリド、ビス（メチルシクロペンタジエニル）チタニウム・ジクロリド、ビス（メチルシクロペンタジエニル）ジルコニウム・ジクロリド、コバルトセン、シクロペンタジエニルチタニウム・トリクロリド、フェロセン、ハフノセン・ジクロリド、イソプロピル（シクロペンタジエニル、1フルオレニル）ジルコニウム・ジクロリド、二塩化モリブドセン、ニッケロセン、二塩化ニオブセン、ルテノセン、二塩化チタノセン、ジルコノセンクロリドヒドリド、二塩化ジルコノセンなどを含む。メタロセン触媒を使用して作ったポリマーは、一般的に狭い分子量範囲を持つ。例えば、メタロセン触媒によるポリマーは、4より小さい多分散数（ $M_w / M_n$ ）、制御された短鎖分岐分布、および制御されたイソタクシチシーを持ちうる。

【0037】

10

使用する材料に関わらず、熱可塑性組成物中のマイクロ包含添加剤の相対的パーセントは、組成物の基本特性に大きく影響することなく、望ましい特性を達成するように選択される。例えば、強化添加剤は、マイクロ包含添加剤は一般的に、連続相（マトリクスポリマー）の重量に基づいて、熱可塑性組成物の約1重量%～約30重量%、一部の実施形態では、約2重量%～約25重量%、および一部の実施形態では約5重量%～約20重量%の量で使用される。熱可塑性組成物全体のマイクロ包含添加剤の濃度は、同様に、約0.1重量%～約30重量%、一部の実施形態では約0.5重量%～約25重量%、および一部の実施形態では約1重量%～約20重量%を占めうる。

【0038】

C. ナノ包含添加剤

20

本明細書で使用される場合、「ナノ包含添加剤」という用語は、ポリマーマトリクス内にナノスケールサイズの個別領域の形態で分散されることができる材料を一般的に指す。例えば、延伸前に、領域は、約1～約1000ナノメートル、一部の実施形態では約5～約800ナノメートル、一部の実施形態では約10～約500ナノメートル、および一部の実施形態では約20～約200ナノメートルの平均断面寸法を持ちうる。これも当然のことながら、ナノスケール領域はマイクロ包含添加剤およびナノ包含添加剤および/または組成物のその他の成分の組み合わせからも形成されうる。ナノ包含添加剤は一般的に、連続相（マトリクスポリマー）の重量に基づいて、熱可塑性組成物の約0.05重量%～約20重量%、一部の実施形態では、約0.1重量%～約10重量%、および一部の実施形態では約0.5重量%～約5重量%の量で使用される。熱可塑性組成物全体のナノ包含添加剤の濃度は、同様に、約0.01重量%～約15重量%、一部の実施形態では約0.05重量%～約10重量%、および一部の実施形態では約0.3重量%～約6重量%でありうる。

30

【0039】

望ましい領域が形成できる限り、ナノ包含添加剤の特定の状態または形態は重要でない。例えば、一部の実施形態では、ナノ包含添加剤は、室温（例えば、25℃）で液体または半固体の形態でありうる。このような液体は、マトリクス中に容易に分散されて、準安定分散を形成し、その後クエンチされて、混合物の温度を低下させることによって領域サイズを保存できる。またその他の実施形態では、ナノ包含添加剤は固体の形態であり、これは非晶質、結晶、または半結晶でありうる。例えば、ナノ包含添加剤は高分子の性質であり、比較的高い分子量を持ち、熱可塑性組成物の溶融強度および安定性の改善に役立つ。

40

【0040】

ナノスケール領域中に分散するその能力を強化するために、ナノ包含添加剤は、マトリクスポリマーおよび/またはマイクロ包含添加剤の一部と適合性の極性成分を含みうる。これは、マトリクスポリマーまたはマイクロ包含添加剤が、ポリエステルなどの極性部分を有する時に特に有用でありうる。一例では、このようなナノ包含添加剤は官能性ポリオレフィンである。例えば、極性成分は一つ以上の官能基によって提供され、非極性成分はオレフィンによって提供されうる。ナノ包含添加剤のオレフィン成分は、概して、上述のようなオレフィンモノマーから由来する任意の直鎖または分岐 オレフィンモノマー、

50

オリゴマー、またはポリマー（共重合体を含む）から形成されうる。

【0041】

ナノ包含添加剤の官能基は、分子に極性成分を提供し、マトリクスポリマーと適合しない任意の基、分子セグメントおよび／またはブロックでありうる。ポリオレフィンと適合しない分子セグメントおよび／またはブロックの例には、アクリレート、スチレン、ポリエステル、ポリアミドなどが含まれうる。官能基は、イオン性質を持ち、荷電金属イオンを含みうる。特に適切な官能基は、無水マレイン酸、マレイン酸、フマル酸、マレイミド、マレイン酸ヒドラジド、無水マレイン酸とジアミンの反応生成物、メチルナド酸無水物、ジクロロマレイン酸無水物、マレイン酸アミドなどである。無水マレイン酸修飾ポリオレフィン、本発明の使用に特に適している。このような修飾ポリオレフィンは、ポリマー骨格材料に無水マレイン酸をグラフトすることによって一般的に形成される。このようなマレイン酸化ポリオレフィンは、E. I. du Pont de Nemours and CompanyからFusabond（登録商標）という名前で市販されており、Pシリーズ（化学修飾ポリプロピレン）、Eシリーズ（化学修飾ポリエチレン）、Cシリーズ（化学修飾エチレン酢酸ビニル）、Aシリーズ（化学修飾エチレンアクリレート共重合体またはターポリマー）、またはNシリーズ（化学修飾エチレン-プロピレン、エチレン-プロピレンジエンモノマー（「EPDM」）またはエチレン オクタン）などがある。代替的に、マレイン酸化ポリオレフィンは、Polybond（登録商標）という名称でChemtura Corp.から、Eastman Gシリーズという名称でEastman Chemical Companyからも市販されている。

10

20

【0042】

特定の実施形態では、ナノ包含添加剤も反応性でありうる。このような反応性のナノ包含添加剤の一例は、分子あたり平均して少なくとも二つのオキシレン環を含むポリエポキシドである。理論に制限されるものではないが、このようなポリエポキシド分子は、特定条件下でマトリクスポリマー（例えば、ポリエステル）の反応を誘発し、それによってガラス転移温度を大きく低下させることなく溶融強度を改善することができると考えられる。反応には、鎖延長、側差分岐、グラフト、共重合体形成などが伴いうる。例えば、鎖延長は、さまざまな異なる反応経路を通して起こりうる。例えば、修飾剤は、ポリエステルのカルボニル末端基を通して（エステル化）またはヒドロキシル基を通して（エーテル化）、求核的開環反応を可能にしうる。オキサロリン副反応が同様に起こって、エステルアミド部分を形成しうる。このような反応を通して、マトリクスポリマーの分子量を増加させて、溶融処理中によく見られる分解に対抗しうる。上述のようにマトリクスポリマーの反応を誘発することが望ましい場合があるが、本発明者らは、反応が進みすぎると、ポリマー骨格間の架橋を生じうることを発見した。このような架橋がかなりの程度まで進むと、結果生じるポリマー混合物が脆くなって、望ましい強度および伸長特性を持つ材料へと処理することが困難になりうる。

30

【0043】

この点で、本発明者は、比較的低いエポキシ官能性を持つポリエポキシドが特に効果的であり、これはその「エポキシ当量」によって定量化しうることを発見した。エポキシ当量は、エポキシ基の1分子を含む樹脂の量を反映し、これは、修飾剤の数平均分子量を分子中のエポキシ基の数で割ることによって計算されうる。本発明のポリエポキシドは、一般的に、約7,500～約250,000グラム/モル、一部の実施形態では約15,000～約150,000グラム/モル、および一部の実施形態では約20,000～約100,000グラム/モルの範囲の数平均分子量を持ち、多分散指数は一般的に2.5～7の範囲である。ポリエポキシドは、50個未満、一部の実施形態では5～45個、および一部の実施形態では15～40個のエポキシ基を含みうる。同じく、エポキシ当量は、約15,000/モル未満、一部の実施形態では約200～約10,000グラム/モル、および一部の実施形態では約500～約7,000グラム/モルでありうる。

40

【0044】

ポリエポキシドは、末端エポキシ基、骨格オキシレン単位、および／または張り出した

50

エポキシ基を含む、直鎖または分岐の、ホモポリマーまたは共重合体（例えば、ランダム、グラフト、ブロックなど）でありうる。このようなポリエポキシドを形成するために使用されるモノマーは異なりうる。一つの特の実施形態では、例えば、ポリエポキシドは、少なくとも一つのエポキシ官能性（メタ）アクリルモノマー成分を含む。本書で使用时、「（メタ）アクリル」という用語は、アクリルおよびメタクリルモノマー、並びにアクリレートおよびメタクリレートモノマーなど、その塩またはエステルを含む。例えば、適切なエポキシ官能性（メタ）アクリルモノマーには、アクリル酸グリシジルおよびメタクリル酸グリシジルなどの、1, 2 エポキシ基を含むものが含まれるがこれに限定されない。その他の適切なエポキシ官能性モノマーには、アリルグリシジルエーテル、エタクリル酸グリシジル、およびイタコン酸グリシジルが含まれる。

10

#### 【0045】

ポリエポキシドは、鎖延長をもたらすだけでなく、望ましい混合形態を達成するのに役立つように、上述のように比較的高い分子量を一般的に持つ。こうして、ポリマーの結果生じるメルトフローレートは、2160グラムの負荷および190 で測定された場合、約10～約200グラム/10分、一部の実施形態では約40～約150グラム/10分、および一部の実施形態では約60～約120グラム/10分でありうる。

#### 【0046】

必要に応じて、望ましい分子量を達成するのを助けるためにポリエポキシド中に追加的モノマーも使用しうる。このようなモノマーは異なることがあり、例えば、エステルモノマー、（メタ）アクリルモノマー、オレフィンモノマー、アミドモノマーなどを含みうる。一つの特の実施形態では、例えば、ポリエポキシドは、2～20個の炭素原子、好ましくは2～8個の炭素原子を持つものなどの、少なくとも一つの直鎖または分岐 オレフィンモノマーを含む。具体例には、エチレン、プロピレン、1 ブテン、3 メチル 1 ブテン、3, 3 ジメチル 1 ブテン、1 ペンテン、一つ以上のメチル、エチルまたはプロピル置換基を持つ1 ペンテン、一つ以上のメチル、エチルまたはプロピル置換基を持つ1 ヘキセン、一つ以上のメチル、エチルまたはプロピル置換基を持つ1 ヘプテン、一つ以上のメチル、エチルまたはプロピル置換基を持つ1 オクテン、一つ以上のメチル、エチルまたはプロピル置換基を持つ1 ノネン、エチル、メチルまたはジメチル置換 1 デセン、1 ドデセン、およびスチレンを含む。特に望ましい -オレフィンモノマーは、エチレンおよびプロピレンである。

20

30

#### 【0047】

別の適切なモノマーには、エポキシ官能性でない（メタ）アクリルモノマーを含みうる。このような、（メタ）アクリルモノマーの例には、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸 n プロピル、アクリル酸 i プロピル、アクリル酸 n ブチル、アクリル酸 s ブチル、アクリル酸 i ブチル、アクリル酸 t ブチル、アクリル酸 n アミル、アクリル酸 i アミル、アクリル酸イソボルニル、アクリル酸 n ヘキシル、アクリル酸 2 エチルブチル、アクリル酸 2 エチルヘキシル、アクリル酸 n オクチル、アクリル酸 n デシル、アクリル酸メチルシクロヘキシル、アクリル酸シクロペンチル、アクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸 2 ヒドロキシエチル、メタクリル酸 n プロピル、メタクリル酸 n ブチル、メタクリル酸 i プロピル、メタクリル酸 i ブチル、メタクリル酸 n アミル、メタクリル酸 n ヘキシル、メタクリル酸 i アミル、メタクリル酸 s ブチル、メタクリル酸 t ブチル、メタクリル酸 2 エチルブチル、メタクリル酸メチルシクロヘキシル、メタクリル酸シナミル、メタクリル酸クロチル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸シクロペンチル、メタクリル酸 2 エトキシエチル、メタクリル酸イソボルニルなど、並びにその組み合わせを含みうる。

40

#### 【0048】

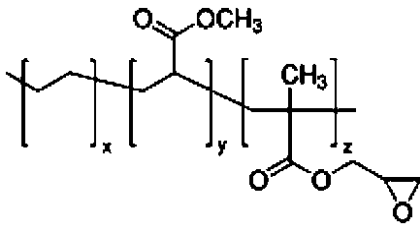
本発明の特に望ましい一つの実施形態では、ポリエポキシドは、エポキシ官能性の（メタ）アクリル単量体成分、 オレフィン単量体成分、および非エポキシ官能性の（メタ）アクリル単量体成分である。例えば、ポリエポキシドは、ポリ（エチレン コ メチル

50

アクリレート コ グリシジルメタクリレート)であることがあり、これは以下の構造を持つ：

【 0 0 4 9 】

【 化 2 】



10

【 0 0 5 0 】

ここで、x、y、およびzは1以上である。

【 0 0 5 1 】

さまざまな既知の技術を使用して、エポキシ官能性モノマーをポリマーにしよう。例えば、極性官能基を含むモノマーは、ポリマー骨格にグラフトされてグラフト共重合体を形成しよう。このようなグラフト技術は、当技術分野でよく知られており、例えば、米国特許第5,179,164号に記述されている。その他の実施形態では、エポキシ官能基を含むモノマーは、高圧反応、チーグラー・ナッタ触媒反応系、単一部位触媒（例えば、メタロセン）反応系などの、既知のフリーラジカル重合技術を使用して、モノマーと共重合されてブロックまたはランダム共重合体を形成しよう。

20

【 0 0 5 2 】

単量体成分の相対的部分は、エポキシ反応性とメルトフローレートの間のバランスを達成するように選択されう。より具体的には、高いエポキシモノマー含量は、マトリクスポリマーとの良好な反応性をもたらしようが、含量が高すぎると、ポリエポキシドがポリマー混合物の溶融強度に悪影響を与えるほど、メルトフローレートを減少させう。従って、ほとんどの実施形態では、エポキシ官能性（メタ）アクリルモノマーは、共重合体の約1重量%～約25重量%、一部の実施形態では約2重量%～約20重量%、および一部の実施形態では約4重量%～約15重量%を占める。同様に オレフィンモノマーは、共重合体の約55重量%～約95重量%、一部の実施形態では約60重量%～約90重量%、および一部の実施形態では約65重量%～約85重量%を占めう。使用される場合、その他の単量体成分（例えば、非エポキシ官能性（メタ）アクリルモノマー）は、共重合体の約5重量%～約35重量%、一部の実施形態では約8重量%～約30重量%、および一部の実施形態では約10重量%～約25重量%を占めう。本発明で使用されう、適切なポリエポキシドの一つの具体例は、LOTADER（登録商標）AX8950またはAX8900という名前でAerkemaから市販されている。例えば、LOTADER（登録商標）AX8950は、70～100g/10分のメルトフローレートを持ち、7重量%～11重量%のメタクリル酸グリシジル含量、13重量%～17重量%の酢酸メチルモノマー含量、および72重量%～80重量%のエチレンモノマー含量を持つ。別の適切なポリエポキシドは、ELVALOY（登録商標）PTWという名称でDuPontから市販されており、これはエチレン、ブチルアクリレート、およびグリシジルメタクリレートのターポリマーであり、12g/10分のメルトフローレートを持つ。

30

40

【 0 0 5 3 】

ポリエポキシドを形成するために使用するモノマーのタイプおよび相対的含量を制御することに加えて、望ましい利益を達成するために全体的重量パーセントも制御されう。例えば、修飾レベルが低すぎると、溶融強度および機械的特性の望ましい増加が達成されないことがある。しかし本発明者は、修飾レベルが高すぎると、エポキシ官能基による強い分子間相互作用（例えば、架橋）および物理的ネットワーク形成のために、プロセスが制限されうことも発見した。従って、ポリエポキシドは、一般的に、組成物に使用されるマトリクスポリマーの重量に基づいて、約0.05重量%～約10重量%、一部の実施形態では、約0.1重量%～約8重量%、一部の実施形態では約0.5重量%～約5重量

50

%、および一部の実施形態では約 1 重量%～約 3 重量%の量で使用される。またポリエポキシドは、組成物の総重量に基づいて、約 0.05 重量%～約 10 重量%、一部の実施形態では約 0.05 重量%～約 8 重量%、一部の実施形態では約 0.1 重量%～約 5 重量%、および一部の実施形態では約 0.5 重量%～約 3 重量%を占めうる。

#### 【0054】

オキサゾリン官能性化ポリマー、シアニド官能性化ポリマーなど、その他の反応性のナノ包含添加剤も本発明で使用する。使用された場合、このような反応性のナノ包含添加剤は、ポリエポキシドに対して上述の濃度内で使用されうる。一つの特実実施形態では、オキサゾリン環を含むモノマーでグラフトされたポリオレフィンである、オキサゾリングラフト化ポリオレフィンが使用されうる。オキサゾリンには、2-ビニル-2-オキサゾリン（例えば、2-イソプロペニル-2-オキサゾリン）、2-脂肪アルキル-2-オキサゾリン（例えば、オレイン酸、リノレン酸、パルミトオレイン酸、ガドレイン酸、エルカ酸および/またはアラキドン酸のエタノールアミドから取得可能）およびその組み合わせなど、2-オキサゾリンを含みうる。別の実施形態では、オキサゾリンは、例えば、マレイン酸リシノールオキサゾリン、ウンデシル-2-オキサゾリン、ソヤ-2-オキサゾリン、リシヌス-2-オキサゾリンおよびその組み合わせから選択されうる。また別の実施形態では、オキサゾリンは、2-イソプロペニル-2-オキサゾリン、2-イソプロペニル-4,4-ジメチル-2-オキサゾリンおよびその組み合わせから選択される。

#### 【0055】

カーボンブラック、カーボンナノチューブ、カーボンナノ繊維、ナノクレイ、金属ナノ粒子、ナノシリカ、ナノアルミナなどの、ナノフィラーも使用する。ナノクレイは特に適している。「ナノクレイ」という用語は、クレイ材料（天然鉱物、有機修飾された鉱物、または合成名材料）のナノ粒子を一般的に指し、これは典型的には板状構造を持つ。ナノクレイの例には、例えば、モンモリロナイト（2:1 層状スメクタイト粘土構造）、ベントナイト（モンモリロナイトで主に形成されたフィロケイ酸アルミニウム）、カオリナイト（1:1 板状構造および  $Al_2Si_2O_5(OH)_4$  の経験式を持つ）アルミノケイ酸塩、ハロイサイト（1:1 管状構造および  $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ ）を持つアルミノケイ酸塩などが含まれる。適切なナノクレイの一例は Cloisite（登録商標）で、これは、モンモリロナイトナノクレイであり、Southern Clay Products, Inc. から市販されている。合成ナノクレイのその他の例には、混合金属水酸化ナノクレイ、層状二重水酸化ナノクレイ（例えば、セピオサイト）、ラボナイト、ヘクトライト、サポナイト、インドナイトなどが含まれるがこれらに限定されない。

#### 【0056】

望ましい場合、ナノクレイは、マトリクスポリマー（例えば、ポリエステル）との適合性の改善を助ける表面処理剤を含みうる。表面処理剤は有機または無機でありうる。一つの実施形態では、有機カチオンとクレイの反応によって得られる有機表面処理剤が用いられる。適切な有機カチオンには、例えば、ジメチルビス[水素化獣脂]塩化アンモニウム（2M2HT）、メチルベンジルビス[水素化獣脂]塩化アンモニウム（MB2HT）、メチルトリス[水素化獣脂アルキル]クロリド（M3HT）など、クレイとカチオンを交換することのできる有機第四級アンモニウム化合物を含みうる。市販されている有機ナノクレイの例には、例えば、ジメチルベンジル水素化獣脂アンモニウム塩で修飾されたモンモリロナイトクレイである Dellite（登録商標）43B（イタリア、リボルノの Laviosa Chimica）が含まれる。その他の例には、Cloisite（登録商標）25A および Cloisite（登録商標）30B（Southern Clay Products）および Nanofil 919（Svd Chemie）が含まれる。望ましい場合、ナノフィラーを担体樹脂と混合して、添加剤と組成物のその他のポリマーとの適合性を向上させるマスターバッチを形成できる。特に適切な担体樹脂には、上記にさらに記述されるように、例えば、ポリエステル（例えば、ポリ乳酸、ポリエチレンテレフタル酸など）、ポリオレフィン（例えば、エチレンポリマー、プロピレンポリマーなど）などが含まれる。

10

20

30

40

50

## 【0057】

本発明の特定の実施形態では、複数のナノ包含添加剤を組み合わせ使用しうる。例えば、第一のナノ包含添加剤は、約50～約500ナノメートル、一部の実施形態では約60～約400ナノメートル、および一部の実施形態では約80～約300ナノメートルの平均断面寸法を持つ領域の形態で分散されうる。第二のナノ包含添加剤（例えば、ナノファイラー）は、約1～約50ナノメートル、一部の実施形態では約2～約45ナノメートル、および一部の実施形態では約5～約40ナノメートルの平均断面寸法を持つものなど、第一のナノ包含添加剤より小さい領域の形態でも分散されうる。用いられる時、第一および/または第二のナノ包含添加剤は一般的に、連続相（マトリクスポリマー）の重量に基づいて、熱可塑性組成物の約0.05重量%～約20重量%、一部の実施形態では、約0.1重量%～約10重量%、および一部の実施形態では約0.5重量%～約5重量%の量を占める。熱可塑性組成物全体における第一および/または第二のナノ包含添加剤の濃度は、同様に、約0.01重量%～約15重量%、一部の実施形態では約0.05重量%～約10重量%、および一部の実施形態では約0.1重量%～約8重量%でありうる。

## 【0058】

## D. その他の成分

さまざまな異なる理由で、組成物には多種多様な原料を使用しうる。例えば、一つの実施形態では、熱可塑性組成物に相間修飾剤を使用して、マイクロ包含添加剤とマトリクスポリマーの間の摩擦および結合性の程度を減らすのを助け、そのために剥離の程度および均一性を向上させうる。このように、細孔は、組成物全体に渡って実質的に均一な様式で分配されうる。修飾剤は、比較的低い粘度を持ち、熱可塑性組成物により容易に組み込むことができ、ポリマー表面に簡単に移動できるよう、室温（例えば、25℃）で液体または半固体の形態でありうる。この点で、相間修飾剤の動粘性率は、40℃で測定された時、一般的に約0.7～約200センチストーク（「cS」）、一部の実施形態では、約1～100cS、および一部の実施形態では約1.5～約80cSである。さらに、相間修飾剤は、マイクロ包含添加剤に対する親和性を持ち、例えばマトリクスポリマーと添加剤との間の界面張力の変化を生じるように、一般的に疎水性でもある。マトリクスポリマーとマイクロ包含添加剤との間の界面での物理的力を減らすことによって、修飾剤の低粘度、疎水性の性質が剥離の促進を助けることができると考えられる。本書で使用されるとき、「疎水性」という用語は、一般的に、空気中の水の接触角が約40°以上、一部の場合は約60°以上の材料を指す。対照的に、「親水性」という用語は、一般的に、空気中の水の接触角が約40°未満の材料を指す。接触角の測定のための一つの適切な試験はASTM D5725-99（2008年）である。

## 【0059】

適切な疎水性、低粘度の相間修飾剤には、例えば、シリコン、シリコン-ポリエステル共重合体、脂肪族ポリエステル、芳香族ポリエステル、アルキレングリコール（例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリブチレングリコールなど）、アルカンジオール（例えば、1,3-プロパンジオール、2,2-ジメチル-1,3-プロパンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、2,2,4-トリメチル-1,6-ヘキサンジオール、1,3-シクロヘキサジメタノール、1,4-シクロヘキサジメタノール、2,2,4,4-テトラメチル-1,3-シクロブタンジオールなど）、アミンオキシド（例えば、オクチルジメチルアミン・オキシド）、脂肪酸エステルなどを含みうる。一つの特に適切な界面修飾剤はポリエーテルポリオールであり、BASF Corp. から PLURIO L（登録商標）という商標名で市販されているものなどがある。別の適切な修飾剤は、部分的に再生可能なエステルであり、Hallstar から HALL GREEN（登録商標）IM という名称で市販されているものなどがある。

## 【0060】

用いられる時、相間修飾剤は、連続相（マトリクスポリマー）の重量に基づいて、熱可塑性組成物の約 0.1 重量%～約 20 重量%、一部の実施形態では、約 0.5 重量%～約 15 重量%、および一部の実施形態では約 1 重量%～約 10 重量%の量を占めうる。熱可塑性組成物全体の相間修飾剤の濃度も、同様に、約 0.05 重量%～約 20 重量%、一部の実施形態では約 0.1 重量%～約 15 重量%、および一部の実施形態では約 0.5 重量%～約 10 重量%を占めうる。

#### 【0061】

上述の量で使用された時、相間修飾剤は、熱可塑性組成物の全体的溶解特性を妨げることなく、ポリマーの界面に容易に移動し、剥離を促進することを可能にする特徴を持つ。例えば、相間修飾剤は、ガラス転移温度を低下させることによる、ポリマーに対する可塑化効果は一般的に持たない。これとは対照的に、本発明者らは、熱可塑性組成物のガラス転移温度は、初めのマトリクスポリマーと実質的に同じでありうることを発見した。この点で、マトリクスポリマーのガラス転移温度に対する組成物のガラス転移温度の比は、一般的に約 0.7～1.3、一部の実施形態では約 0.8～約 1.2、および一部の実施形態では約 0.9～約 1.1 である。熱可塑性組成物は、例えば、約 35～約 80、一部の実施形態では約 40～約 80、および一部の実施形態では約 50～約 65 のガラス転移温度を持ちうる。熱可塑性組成物のメルトフローレートも、再生可能ポリエステル、メルトフローレートと同様でありうる。例えば、組成物のメルトフローレート（ドライベース）もまた、2160 グラムの負荷および 190 で測定された場合、約 0.1～約 70 グラム/10 分、一部の実施形態では約 0.5～約 50 グラム/10 分、および一部の実施形態では約 5～約 25 グラム/10 分でありうる。

#### 【0062】

界面接着を改善し、領域とマトリクスの間の界面張力を減らして、それによって混合中のより小さな領域の形成を可能にする相溶化剤も用いうる。適切な相溶化剤の例には、例えば、エポキシまたは無水マレイン酸化学部分で官能基化された共重合体が含まれる。無水マレイン酸相溶化剤の例は、ポリプロピレン-グラフト化-無水マレイン酸で、これは O r e v a c<sup>TM</sup> 18750 および O r e v a c C A 100 の商標で A r k e m a から市販されている。用いられる時、相溶化剤は、連続相マトリクスの重量に基づいて、熱可塑性組成物の約 0.05 重量%～約 10 重量%、一部の実施形態では、約 0.1 重量%～約 8 重量%、および一部の実施形態では約 0.5 重量%～約 5 重量%の量を占めうる。

#### 【0063】

熱可塑性組成物に使用されうるその他の適切な材料には、触媒、抗酸化剤、安定剤、界面活性剤、ワックス、固体溶剤、充填剤、核形成剤（例えば、炭酸カルシウムなど）、微粒子、ならびに熱可塑性組成物の処理可能性および機械特性を高めるために追加されるその他の材料が含まれうる。いずれにしても、本発明の一つの有益な側面は、発泡剤（例えば、クロロフルオロカーボン、ヒドロクロロフルオロカーボン、炭化水素、二酸化炭素、超臨界二酸化炭素、窒素など）および可塑剤（例えば、固体または半固体のポリエチレングリコール）など、さまざまな従来の添加剤を必要とすることなく、良好な特性が提供されうることである。実際、熱可塑性組成物は、一般的に発泡剤および/または可塑剤を含まない場合がある。例えば、発泡剤および/または可塑剤は、熱可塑性組成物の約 1 重量%以下、一部の実施形態では約 0.5 重量%以下、および一部の実施形態では約 0.001 重量%～約 0.2 重量%の量で存在しうる。さらに、以下で詳述されるその応力白化特性のために、結果として生じる組成物は、二酸化チタンなどの従来の色素を必要とすることなく、不透明色（例えば、白色）を達成しうる。特定の実施形態では、例えば、色素は、熱可塑性組成物の約 1 重量%以下、一部の実施形態では約 0.5 重量%以下、および一部の実施形態では約 0.001 重量%～約 0.2 重量%の量で存在しうる。

#### 【0064】

##### I I . 混合

組成物中に細孔を開始する前に、典型的には、さまざまな既知の技術のいずれかを使用して、成分と一緒に混合する。一つの実施形態では、例えば、成分は別々に、または組み

10

20

30

40

50

合わせて供給されうる。例えば、成分は、まず乾燥混合されて基本的に均一な乾燥混合物を形成し、同様に、分散的に材料を混合する溶融処理装置に同時または順番に供給される。バッチおよび/または連続溶融処理技術を用いる。例えば、ミキサー/混練機、パンバリーミキサー、ファレル連続ミキサー、単軸スクリュウ押出機、二軸スクリュウ押出機、ロールミルなどを使用して、材料を混合し溶融処理しうる。特に適切な溶融処理装置は、共回転、二軸スクリュウ押出機（例えば、Werner & Pfleiderer Corporation of Ramsey（ニュージャージー州）から入手可能なZSK-30押出機またはThermo Electron Corp.（イギリス）から入手可能なThermo Prism<sup>TM</sup> USALAB16押出機）でありうる。このような押出機は、供給ポートおよび換気ポートを含み、強力な分配・分散混合をもたらす。例えば、成分は二軸スクリュウ押出機の同じまたは異なる供給ポートに供給され溶融混合されて、実質的に均一な溶融混合物を形成しうる。必要に応じて、その他の添加剤も、ポリマー溶解物に注入および/または押出機の長さに沿った異なる点で押出機に別々に供給されうる。

10

20

30

40

50

#### 【0065】

選択される特定の処理技術に関わらず、結果得られる溶融混合された組成物は一般的に、上述のようなマイクロ包含添加剤のマイクロスケール領域およびナノ包含添加剤のナノスケール領域を含む。せん断/圧力および熱の程度は、十分な分散を確実にするが、望ましい特性を達成できないほど領域のサイズを不利に減少させないように制御されうる。例えば、混合は一般的に、約180 ~ 約300、一部の実施形態では約185 ~ 約250、および一部の実施形態では約190 ~ 約240の温度で起こる。同様に、溶融処理中の見かけのせん断速度は、約10秒<sup>-1</sup> ~ 約3000秒<sup>-1</sup>、一部の実施形態では約50秒<sup>-1</sup> ~ 約2000秒<sup>-1</sup>、および一部の実施形態では約100秒<sup>-1</sup> ~ 約1200秒<sup>-1</sup>の範囲でありうる。見かけのせん断速度は、 $4Q/R^3$ と等しい場合があり、ここでQはポリマー溶解物の体積流量（「m<sup>3</sup>/秒」であり、Rは溶融ポリマーの流れが通るキャピラリー（例えば、押出機金型）の半径{「m」}）である。もちろん、押出し量に反比例する溶融処理中の滞留時間など、その他の変数も、均一の望ましい程度を達成するために制御されうる。

#### 【0066】

望ましいせん断条件（例えば、速度、滞留時間、せん断速度、溶融処理温度など）を達成するために、押出機スクリュウ速度を、特定の範囲に選択しうる。一般的に、システムへの追加的な機械エネルギーの投入のために、スクリュウ速度の増加と共に、製品温度の上昇が見られる。例えば、スクリュウ速度は、約50 ~ 約600回転/分（「rpm」）、一部の実施形態では約70 ~ 500rpm、および一部の実施形態では約100 ~ 約300rpmの範囲であることがありうる。これは、結果として生じる領域のサイズに悪影響を与えることなく、マイクロ包含添加剤を分散するために十分高い温度をもたらす。溶融せん断速度、および同様に添加剤が分散される程度も、押出機の混合セクション内の一つ以上の分配および/または分散混合成分の使用を通して増加させうる。単軸スクリュウ押出機のための適切な分配ミキサーには、例えば、Saxon、Dulmage、Cavity、Transferミキサーなどが含まれうる。同様に、適切な分散ミキサーには、Blisterリング、Leroy/Maddock、CRDミキサーなどが含まれうる。当技術分野でよく知られているように、Buss Kneader押出機、Cavity Transferミキサー、およびVortex Intermeshing Pin（VIP）ミキサーで使用されるものなど、混合は、ポリマー溶解物の折り畳みおよび再配列を生成するバレルのピンの使用によって、さらに改善されうる。

#### 【0067】

##### III. 細孔の開始

一旦混合されると、組成物の機械的延伸によって多孔質ネットワーク構造が導入される。延伸は、縦方向（例えば、流れ方向）、横方向（例えば、幅方向）など、およびその組み合わせなど、任意の方向で起こりうる。望ましい延伸を行うために、熱可塑性組成物を

、前駆形状に形成してから延伸し、その後望ましい材料（例えば、フィルム、繊維など）へと変換しうる。一つの実施形態では、前駆形状は、約 1 ~ 5 0 0 0 マイクロメートル、一部の実施形態では約 2 ~ 4 0 0 0 マイクロメートル、一部の実施形態では約 5 ~ 2 5 0 0 マイクロメートル、および一部の実施形態では約 1 0 ~ 5 0 0 マイクロメートルの厚さを持つフィルムでありうる。前駆形状の形成に代わるものとして、熱可塑性組成物は、それが高分子材料の望ましい形態に成形される際に、その場で延伸されうる。一つの実施形態では、例えば、熱可塑性組成物は、それがフィルムまたは繊維に成形される際に、延伸されうる。

#### 【0068】

いずれにしても、さまざまな機械的延伸技術を用いる。一つの適切な機械延伸技術は、例えば、ニップロールプロセスで、このプロセスでは材料が、少なくとも一つが回転可能な二つのロールの間に定義された間隙の間を通過する。一つの実施形態では、ロールの少なくとも一つは、材料の局所的変形を作ることができる、隆起した型押し要素のパターンを含む。同様にもう一方のロールは、パターンがあるかまたは滑らかでありうる（例えば、アンビルロール）。変形エリアが、キャビテーション降伏応力より高いレベルの応力を受けると、これらのエリアは初期細孔を形成しうる。さらなる延伸応力を受ける時、細孔エリアは、残りの材料が空洞を作る前にサイズが大きくなる。全体的なエンボス加工パターンは、望ましい細孔形成を達成するために選択的に制御されうる。一つの実施形態では、例えば、要素の一つ以上の縦軸（要素の中心線に沿った最長寸法）が、弾性フィルムの流れ方向（「MD」）に対してゆがんでいるエンボス加工パターンが選択される。例えば、エンボス加工要素の一つ以上が、高分子材料の流れ方向に対して、約 3 0 ° ~ 約 1 5 0 °、一部の実施形態では約 4 5 ° ~ 約 1 3 5 °、および一部の実施形態では約 6 0 ° ~ 約 1 2 0 ° に配向されうる。こうすると、エンボス加工要素は、材料が移動する方向に実質的に垂直な方向の材料に対して、比較的大きな表面を提示するようになる。これは、せん断応力が加えられる面積を増加させ、それによって細孔形成を促進する。エンボス加工要素のパターンは、高分子材料が約 5 0 % 未満（従来の光学顕微鏡法で決定される）、および一部の実施形態では約 3 0 % 未満の合計エンボス加工面積を持つように一般的に選択される。

#### 【0069】

別の適切なニップロールプロセスは、高分子材料がそれを通して流れることのできる溝付きロールの使用を伴う。図 1 ~ 2 を参照すると、例えば、溝付きロール延伸プロセスの一つの実施形態が示されており、ここでは高分子材料 4 0（図 2）がアンビルロール 8 4 と係合する衛星ロール 8 2 を使用して機械的に延伸されうる。具体的には、高分子材料 4 0 が幅方向に機械的に（漸進的に）延伸されるように、高分子材料 4 0 は、各衛星ロール 8 2 とアンビルロール 8 4 の間に形成されたロール間隙を通過する。衛星ロール 8 2 およびアンビルロール 8 4 は、幅方向に溝付きロールにわたって位置付けられた複数の溝 8 5 を定義する複数の隆起 8 3 を含む。溝 8 5 は一般的に、材料の伸長方向と垂直に配向される。すなわち、溝 8 5 は、高分子材料 4 0 を幅方向に伸長するために、流れ方向に配向される。同様に溝 8 5 は、高分子材料 4 0 を流れ方向に伸長するために、幅方向に配向されうる。衛星ロール 8 2 の隆起 8 3 は、アンビルロール 8 4 の溝 8 5 と互いに噛み合い、衛星ロール 8 2 の溝 8 5 はアンビルロール 8 4 の隆起 8 3 と噛み合う。

#### 【0070】

溝 8 5 および隆起 8 3 の寸法およびパラメータは、ロール 8 2 および 8 4 によって提供される細孔開始の程度にかなりの影響を与えうる。例えば、ロール上に含まれる溝 8 5 の数は一般的に、約 3 ~ 1 5 本 / インチ、一部の実施形態では約 5 ~ 1 2 本 / インチ、および一部の実施形態では約 5 ~ 1 0 本 / インチの範囲でありうる。溝 8 5 は特定の深さ「D」を持つ場合もあり、これは一般的に約 0 . 2 5 ~ 約 1 . 0 センチメートル、および一部の実施形態では約 0 . 4 ~ 0 . 6 センチメートルの範囲である。さらに、溝 8 5 の間のピークからピークまでの距離「P」は一般的に、約 0 . 1 ~ 約 0 . 9 センチメートル、および一部の実施形態では、約 0 . 2 ~ 約 0 . 5 センチメートルである。また、溝 8 5 と隆起

8 3 の間の溝ロール係合距離「E」は、最大約 0.8 センチメートル、および一部の実施形態では約 0.15 ~ 約 0.4 センチメートルでありうる。

【0071】

ロール間隙の使用の他に、ロール自体の回転速度も、望ましい大きさの機械応力の提供を助けるために使用されうる。一つの実施形態では、例えば、材料は材料の流れを徐々に引く、一連のロールの上を通過する。このような延伸を達成するための一つの適切な方法は、流れ方向オリエンター（「MDO」）の使用によるものである。MDO ユニットは典型的に、高分子材料を流れ方向に徐々に引くことができる複数のロール（例えば、5 ~ 8）を持つ。材料は、単一または複数の個別の引き動作のいずれかで引かれうる。MDO 装置のロールの一部は漸進的に高い速度で動作していない場合があることに注意すべきである。上述の方法で材料を引くために、MDO のロールが加熱されないことが一般的には望ましい。いずれにしても、望ましい場合、組成物の温度が上述の範囲より下に留まる限り、延伸プロセスを促進するようなわずかな程度まで一つ以上のロールを加熱しうる。

【0072】

もちろん、当然のことながら、高分子材料を機械的に延伸するために回転可能ロールは必要ではない。例えば、材料を機械的に延伸するためにダイス延伸を使用しうる。典型的なダイス延伸プロセスでは、材料は最初に前駆形状（例えば、輪郭）に押し出され、冷却される。前駆体は次に、固体状態で収束ダイスを通して機械的に延伸される。一つの特に適切なダイス延伸プロセスは延伸成形で、この間、材料はダイスを通して延伸されるかまたは引かれて、ダイスの形状によって決定される工学的輪郭または形状を形成する。ダイス延伸以外に、スタンピング、シート延伸など、その他の機械的延伸技術も用いられうる。一つの実施形態では、例えば、テンターフレーム延伸、ブレーキ延伸など、シート延伸を使用しうる。一つの特実実施形態では、例えば、高分子材料は、機械的、電気的、油圧または空気圧ブレーキ組立品を使用して、シートの形状に機械的に延伸されうる。ブレーキ組立品は、材料が最初に配置される表面、締め付けバー、および材料に曲げを作るために持ち上げられる曲げ部材を含みうる。より具体的には、ブレーキ組立品は、高分子材料を受け入れるためにそれぞれが反対の締め付け表面を提示する、概して C 型の複数の部材を含みうる。さらに、締め付け表面の間に配置された材料を曲げる曲げ部材を回転可能なように支持するために、ソケット継手を使用しうる。ソケット継手は、互いにスライド係合しているか、または互いにピン蝶番継手によって結合されたオス部分およびメス部分を一般的に含む。このようなブレーキ組立品は当技術分野で知られており、例えば、Breakaj による米国特許第 4,282,735 号、Break による第 4,557,132 号、および Chubb による第 6,389,864 号にさらに詳細に記述されている。

【0073】

高分子材料を機械的に延伸するためのまた別の技術には、望ましい程度のエネルギーおよび応力を材料に与えるための流体媒体（例えば、ガス）の使用を伴う。このようなプロセスの一つは、例えば吸引で、これには、材料を延伸するための吹き付け空気の使用を一般的に伴う。例えば、米国特許第 3,802,817 号および第 3,423,255 号に示されるタイプの線形繊維延伸アスピレータなどの、延伸アスピレータを使用しうる。繊維延伸アスピレータは一般的に細長い垂直経路を含み、これを通して繊維は、経路の側部から入り、経路を通して下向きに流れる吸引空気によって引き出される。ヒーターまたはブローアが吸引空気を供給する場合があるが、これは繊維を延伸するかまたは減衰させる。

【0074】

用いられる特定の技術に関わらず、高分子材料は一般的に、約 1.1 ~ 約 3.5、一部の実施形態では約 1.2 ~ 約 3.0、および一部の実施形態では約 1.3 ~ 約 2.5 の延伸比に（例えば、流れ方向に）延伸される「延伸比」は、延伸材料の長さを延伸前のその長さで割ることによって決定されうる。延伸率も、望ましい特性の達成を助けるために、例えば約 5% ~ 1500% / 変形分、一部の実施形態では約 20% ~ 約 1000% / 変形分、および一部の実施形態では約 25% ~ 約 850% / 変形分の範囲内で、変化しうる。

## 【 0 0 7 5 】

上述の方法での機械的延伸は、約 8 0 0 ナノメートル以下、一部の実施形態では、約 5 ~ 約 2 5 0 ナノメートル、および一部の実施形態では約 1 0 ~ 約 1 0 0 ナノメートルの平均断面寸法など、「ナノスケール」寸法を持つ細孔（「ナノ細孔」）の形成をもたらしうる。約 0 . 5 ~ 約 3 0 マイクロメートル、一部の実施形態では約 1 ~ 約 2 0 マイクロメートル、および一部の実施形態では約 2 ~ 約 1 5 マイクロメートルの平均断面寸法を持つマイクロスケール領域の所および / またはその周りに複数のマイクロ細孔も、延伸中に形成されうる。マイクロ細孔および / またはナノ細孔は、球状、細長い形など、任意の規則的または不規則な形状を持ちうる。特定の場合、アスペクト比（断面寸法に対する軸寸法の比）が約 1 ~ 約 3 0、一部の実施形態では約 1 . 1 ~ 約 1 5、および一部の実施形態では約 1 . 2 ~ 約 5 であるように、マイクロ細孔および / またはナノ細孔の軸方向寸法は断面寸法よりも大きい場合がある。「軸方向寸法」とは、主軸（例えば、長さ）の方向の寸法であり、これは一般的には延伸の方向である。

## 【 0 0 7 6 】

本発明者は、細孔（例えば、マイクロ細孔、ナノ細孔、または両方）は材料全体に渡って実質的に均一な様式で分配されうることも発見した。例えば、細孔は、応力が加えられる方向に対して、概して垂直方向に方向付けられたカラム中に分配されうる。これらのカラムは、材料の幅を横切って互いに概して平行でありうる。理論に束縛されることを意図するものではないが、このような均一に分配された多孔質ネットワークは、高い熱抵抗性および良好な機械特性（例えば、荷重下のエネルギー散逸および衝撃強度）をもたらすことができると考えられている。これは、発泡剤の使用を伴い、制御されていない孔分布および機械的特性の低下を生じる傾向のある、細孔形成の従来技術とは全く対照的である。特に、上述のプロセスによる多孔質ネットワークの形成は、必ずしも材料の断面サイズ（例えば、幅）の実質的な変化をもたらすわけではない。すなわち、材料は実質的に首がなく、これによって、材料がより大きな程度の強度特性を保持することが可能となりうる。

## 【 0 0 7 7 】

多孔質ネットワークの形成に加えて、機械的延伸は、マイクロスケール領域の軸方向寸法も大幅に増加させて、一般的に直線的で細長い形状を持つようにしうる。例えば、細長いマイクロスケール領域は、延伸前の領域の軸方向寸法よりも約 1 0 % 以上、一部の実施形態では約 2 0 % ~ 約 5 0 0 %、および一部の実施形態では約 5 0 % ~ 約 2 5 0 % 大きな平均軸方向寸法を持ちうる。延伸後の軸方向寸法は、例えば、約 0 . 5 ~ 約 2 5 0 マイクロメートル、一部の実施形態では約 1 ~ 約 1 0 0 マイクロメートル、一部の実施形態では約 2 ~ 約 5 0 マイクロメートル、および一部の実施形態では約 5 ~ 約 2 5 マイクロメートルの範囲でありうる。マイクロスケール領域は、比較的薄く、そのため小さな断面寸法も持ちうる。例えば、断面寸法は、約 0 . 0 5 ~ 約 5 0 マイクロメートル、一部の実施形態では約 0 . 2 ~ 約 1 0 マイクロメートル、および一部の実施形態では 0 . 5 ~ 約 5 マイクロメートルの長さでありうる。これは、約 2 ~ 約 1 5 0、一部の実施形態では約 3 ~ 約 1 0 0、および一部の実施形態では約 4 ~ 約 5 0 のマイクロスケール領域のアスペクト比（断面寸法に対する軸方向寸法の比）をもたらしうる。

## 【 0 0 7 8 】

多孔質で細長い領域構造の結果、本発明者らは、縦軸方向に延伸された時、結果として生じる高分子材料は体積が均一に拡大しうることを発見したが、これは以下の方程式に従って決定される「ポアソン比」が低いことにより反映される：

## 【 0 0 7 9 】

【数 2】

$$\text{ポアソン比} = - E_{\text{横}} / E_{\text{縦}}$$

## 【 0 0 8 0 】

10

20

30

40

50

ここで $E_{横}$ は、材料の横変形であり、 $E_{縦}$ は材料の立て変形である。より具体的には、材料のポアソン比は、約0または負でもありうる。例えば、ポアソン比は、約0.1以下、一部の実施形態では約0.08以下、および一部の実施形態では約-0.1~約0.04でありうる。ポアソン比が0の場合、材料が縦方向に拡大した時の横方向の収縮はない。ポアソン比が負の場合、材料の横または横方向寸法も、材料が縦方向に延伸されるときに拡大する。このため負のポアソン比を持つ材料は、縦方向に延伸される時、幅の増加を示し、これは横方向のエネルギー吸収の増加を生じうる。

#### 【0081】

必要に応じて、本発明の高分子材料は、延伸される前および/または後に、一つ以上の追加的処理ステップを受ける場合がある。このようなプロセスの例には、例えば、溝付きロール延伸、エンボス加工、コーティングなどが含まれる。特定の実施形態では、高分子材料は望ましい形状を保持するのを確実にするために、焼きなましされる場合もある。焼きなましは、約40°~約120°、一部の実施形態では約50°~約100°、および一部の実施形態では約70°~約90°など、高分子マトリクスのガラス転移温度以上で一般的に起こる。高分子材料は、その特性を改善するために、さまざまな既知の技術のいずれかを使用して表面処理もされうる。例えば、高エネルギービーム（例えば、プラズマ、X線、電子ビームなど）を使用して、任意の表面薄層を除去または低減したり、表面極性、多孔性、地形を変化させ、表面層を砕けやすくするなどしうる。望ましい場合、このような表面処理は、熱可塑性組成物の延伸の前に使用されうる。

10

#### 【0082】

20

#### IV. 物品

本発明の高分子材料は、フィルム、繊維状材料、成形品、輪郭など、およびその複合体および積層板など、特定の用途に応じてさまざまに異なる形態を一般的に持ちうる。一つの実施形態では、例えば、高分子材料はフィルムまたはフィルムの層の形態である。多層フィルムは、2~15層、および一部の実施形態では3~12層を含みうる。このような多層フィルムは、少なくとも一つのベース層および少なくとも一つの追加層（例えば、皮膚層）を通常含むが、望ましい任意の数の層を含みうる。例えば、多層フィルムは、ベース層および一つ以上の皮膚層から形成される場合があり、ここでベース層および/または皮膚層は本発明の高分子材料から形成される。しかし当然のことながら、ポリオレフィンポリマーなど、その他のポリマー材料もベース層および/または皮膚層に用いられうる。

30

#### 【0083】

フィルムの厚さは、柔軟性を増すために比較的小さい場合がある。例えば、フィルムは、約1~約200マイクロメートル、一部の実施形態では約2~約150マイクロメートル、一部の実施形態では約5~約100マイクロメートル、および一部の実施形態では約10~約60マイクロメートルの厚さを持ちうる。このように小さな厚さを持つにも関わらず、それでもフィルムは使用中に良好な機械特性を保持しうる。例えば、フィルムは比較的延性でありうる。フィルムの延性を示す一つのパラメータは、ASTM標準D638-10に従って23で得られるものなど、応力・ひずみ曲線で示される、破断点でのフィルムの伸び率である。例えば、フィルムの破断点での流れ方向（「MD」）の伸び率は約10%以上、一部の実施形態では50%以上、一部の実施形態では約80%以上、および一部の実施形態では約100%~約600%でありうる。同様に、フィルムの破断点での幅方向（「CD」）の伸び率は、約15%以上、一部の実施形態では約40%以上、一部の実施形態では約70%以上、および一部の実施形態では約100%~約400%でありうる。延性を示す別のパラメータは、フィルムの引張係数であり、これは引張ひずみに対する引張応力の比率と等しく、応力・ひずみ曲線の傾きから決定される。例えば、フィルムは一般的に、約2500メガパスカル（「MPa」）以下、一部の実施形態では約2200MPa以下、一部の実施形態では約50MPa~約2000MPa、および一部の実施形態では約100MPa~約1000MPaのMDおよび/またはCD引張係数を示す。引張係数は、ASTM D638-10に従って23で決定されうる。

40

#### 【0084】

50

フィルムは延性であるが、それでも比較的強力でありうる。フィルムの相対的強度を示す一つのパラメータは最大引張強度であり、これは、ASTM標準D 638 - 10に従って得られたものなど、応力・ひずみ曲線で得られるピーク応力に等しい。例えば、フィルムは、約5～約65 MPa、一部の実施形態では約10 MPa～約60 MPa、および一部の実施形態では約20 MPa～約55 MPaのMDおよび/またはCDピーク応力を示しうる。フィルムは、約5～約60 MPa、一部の実施形態では約10 MPa～約50 MPa、および一部の実施形態では約20 MPa～約45 MPaのMDおよび/またはCD破断応力を示しうる。ピーク応力および破断応力は、ASTM D 638 - 10に従って23で決定されうる。

#### 【0085】

フィルムに加えて、高分子材料も繊維状材料または層または繊維状材料の成分の形態である場合があり、これは個々の短繊維またはフィラメント（連続繊維）、およびこのような繊維から形成される系、織物などを含むことができる。系には、例えば、一緒にねじられた複数の短繊維（「スパン系」）、ねじらずに一緒に配置されたフィラメント（「ゼロツイスト系」）、ある程度のねじりを加えて一緒に配置されたフィラメント、ねじりありまたはなしの単一フィラメント（「モノフィラメント」）などが含まれうる。系は嵩高加工されることもされないこともある。同様に適切な織物には、例えば、織物、編物、不織布（例えば、スパンボンドウェブ、メルトブローウェブ、ボンデッドカーデッドウェブ、湿式ウェブ、コフォームウェブ、油圧もつれウェブなど）などが含まれうる。

#### 【0086】

熱可塑性組成物から形成された繊維は、一般的に、単一成分および多成分（例えば、シース・コア構成、横並び構成、分割されたパイの構成、海中の島の構成など）を含む、任意の望ましい構成を持ちうる。一部の実施形態では、繊維は、強度およびその他の機械的特性を高めるために、成分（例えば、2成分）または構成成分（例えば、2構成成分）として一つ以上の追加的ポリマーを含みうる。例えば、熱可塑性組成物は、シース/コア複合繊維のシース成分を形成する一方、追加的ポリマーはコア成分を形成するか、またはその反対でありうる。追加的ポリマーは、ポリエステル（例えば、ポリ乳酸、ポリエチレンテレフタル酸、ポリブチレンテレフタル酸など）、ポリオレフィン（例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブチレンなど）、ポリテトラフルオロエチレン、ポリ酢酸ビニル、ポリ塩化ビニル 酢酸、ポリビニルブチラル、アクリル樹脂（例えば、ポリアクリル酸塩、ポリアクリル酸メチル、ポリメタクリル酸メチルなど）、ポリアミド（例えば、ナイロン）、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリスチレン、ポリビニルアルコール、およびポリウレタンなどでありうる。

#### 【0087】

使用される時、繊維は、応力の適用時に、折れずに変形できる。このため、繊維がかなりの伸長を示した後でも、繊維は耐荷重部材として引き続き機能しうる。この点で、本発明の繊維は、「最大伸長特性」すなわち、最大負荷での繊維の伸長パーセントの改善を示すことができる。例えば、本発明の繊維は、ASTM D 638 - 10に従って23で測定された時、約50%以上、一部の実施形態では約100%以上、一部の実施形態では約200%～約1500%、および一部の実施形態では約400%～約800%の最大伸長を呈しうる。このような伸長は、例えば、約0.1～約50マイクロメートル、一部の実施形態では約1～約40マイクロメートル、一部の実施形態では約2～約25マイクロメートル、および一部の実施形態では約5～約15マイクロメートルの範囲のものなど、幅広い平均直径を持つ繊維に対して達成しうる。

#### 【0088】

歪み下で延長できる能力を持つ一方、本発明の繊維は比較的強度のあるまま保つことができる。例えば、繊維は、ASTM D 638 - 10に従って23で測定された時、約25～約500メガパスカル（「MPa」）、一部の実施形態では約50～300 MPa、および一部の実施形態では約60～200 MPaの最大引張応力を呈しうる。本発明の繊維の相対的強度の指標となる別のパラメータは「靱性」であり、これは単位線密度あた

10

20

30

40

50

りの力で表した繊維の引張強度を示す。例えば、本発明の繊維は、約 0.75 ~ 約 6.0 グラム・力 (「 $g_f$ 」) / デニール、一部の実施形態では約 1.0 ~ 約 4.5  $g_f$  / デニール、および一部の実施形態では約 1.5 ~ 約 4.0  $g_f$  / デニールの韌性を持ちうる。繊維のデニールは、望まれる用途によって変化しうる。一般的に、繊維は、約 6 未満、一部の実施形態では約 3 未満、および一部の実施形態では約 0.5 ~ 約 3 のフィラメントあたりのデニールを持つように形成される (すなわち、線密度の単位は、繊維の 9000 メートルあたりのグラム質量に等しい)。

#### 【0089】

そのユニークで有益な特性のために、本発明の結果得られる高分子材料は、吸収性物品、包装フィルム、バリアフィルム、医療製品 (例えば、ガウン、外科用ドレープ、フェイスマスク、ヘッドカバー、手術帽、靴カバー、滅菌ラップ、保温毛布、加熱パッドなど) など、さまざまに異なるタイプの物品での使用に非常に適している。例えば、高分子材料は、水またはその他の流体を吸収できる「吸収性物品」に組み込まれうる。一部の吸収物品の例には、おむつ、トレーニングパンツ、吸収性下着、失禁物品、女性用衛生用品 (例えば、生理用ナプキン)、水着、おしり拭き、ミットワイブなどのパーソナルケア吸収物品、衣類、穿孔材料、アンダーパッド、ベッドパッド、包帯、吸収性ドレープ、および医療用ワイブなどの医療用吸収性物品、食品サービスタオル、衣料物品、パウチなどを含むがこれに限定されない。このような物品の形成に適した材料およびプロセスは、当業者にはよく知られている。例えば吸収性物品は、一般的に、実質的に液体透過性の層 (例えば、外側カバー)、液体透過性層 (例えば、体側のライナー、サージ層など)、および吸収性コアを含む。一つの実施形態では、例えば、高分子材料は繊維状材料 (例えば、不織布ウェブ) の形態の場合があり、吸収性物品の外側カバーを形成するために使用されうる。必要に応じて、不織布ウェブは、蒸気透過性または蒸気不透過性の液体不透過性フィルムへと積層されうる。同様に高分子材料は、蒸気透過性または蒸気不透過性のいずれかである外側カバーの液体不透過性フィルムなど、吸収性物品に使用されるフィルムの形態でありうる。

#### 【0090】

高分子材料は、その他さまざまなタイプの物品にも使用されうる。例えば非限定的例には、冷却ユニット (例えば、冷蔵庫、冷凍庫、自動販売機など) の断熱材料、自動車部品 (例えば、前後の座席、ヘッドレスト、アームレスト、ドアパネル、後部棚 / パッケージトレイ、ハンドルおよび内部トリム、ダッシュボードなど)、建物パネルおよびセクション (例えば、屋根、壁穴、床下など)、衣料品 (例えば、コート、シャツ、パンツ、手袋、エプロン、カバーオール、靴、ブーツ、帽子、靴下ライナーなど)、家具および寝具 (例えば、寝袋、掛布団など)、流体保管 / 移送システム (例えば、液体 / ガス炭化水素、液体窒素、酸素、水素、または原油用パイプまたはタンカー)、極端な環境 (例えば、地下水または空間)、食品および飲料製品 (例えば、カップ、カップホルダー、皿など)、容器およびビンなどが含まれる。高分子材料は、「衣類」にも使用される場合があり、これは一般的に、身体の一部にフィットするように成形されている任意の物品を含むことが意図される。このような物品の例には、衣服 (例えば、シャツ、パンツ、ジーンズ、スラックス、スカート、コート、アクティブウェア、アスレチック、エアロビクスおよび運動衣類、水着、サイクリングジャージまたはショーツ、水着、レース用衣服、ウェットスーツ、ボディースーツなど)、履物 (例えば、靴、靴下、ブーツなど)、保護衣服 (例えば、消防士のコート)、衣服付属品 (例えば、ベルト、ブラストラップ、サイドパネル、手袋、靴下、レギンス、整形外科用装具など)、肌着 (例えば、下着、Tシャツなど)、圧迫衣類、ドレープ衣類 (例えば、キルト腰巻、トーガ、ボンチョ、マント、ショールなど) などが含まれるがこれらに限定されない。

#### 【0091】

高分子材料は、任意の特定用途内の幅広いさまざまな物品で使用されうる。例えば、自動車用途を考慮した時、高分子材料を繊維状物品中に、または固体成形品として用いられうる。例として、高分子材料の繊維は、車両の快適性および / または美観を向上させるこ

とのできる物品（例えば、サンバイザーのカバーおよび／またはパッド、スピーカーのハウジングおよびカバー、座席カバー、シールスリップ剤、および座席カバーの裏張り、カーペットおよびカーペットの裏張りを含むカーペットの強化、車マットおよび車マットの裏張り、シートベルトおよびシートベルトアンカーのカバー、トランクのフロアカバーおよびライナー、後部棚パネル、ヘッドライナーの表張りおよび裏張り、内装の裏張り、一般装飾布など）、一般的な温度および／または雑音遮断を提供できる材料（例えば、コラムパッド、ドアトリムパッド、ボンネットライナー、防音および断熱材料、マフラーラップ、車体部品、窓、サルーンルーフ、およびサンルーフ、タイヤ強化など）、およびろ過／エンジン材料（例えば、燃料フィルター、オイルフィルター、バッテリーセパレータ、客室エアフィルター、変速機用トンネル、燃料タンクなど）に、一般的に有益に使用されうる。 10

#### 【0092】

高分子材料を含む固体成形品は、自動車の安全部品を強化するために使用されうる。例えば、高分子材料は、車両の後部、前部および／または側部の衝撃吸収帯などの受動的安全部品の、自動車の安全セル内に、エアバッグまたはハンドルの部品（例えば、折り畳み式ハンドルコラム）として、貨物バリアとして、または歩行者安全システムの部品として（例えば、バンパー、ボンネット、窓枠などの部品として）包含されうる。

#### 【0093】

低密度の高分子材料は、自動車用途で重量節約利益を提供できる。例えば、高分子材料は、ボンネット、バンパーおよび／またはバンパーサポート、トランクの蓋および／または部品、および車両のシャシを含むがこれらに限定されない自動車の構造の部品となりうる。 20

#### 【0094】

高分子材料のこのような広範囲にわたる用途は、幅広い分野に適用でき、自動車産業に限定されることを決して意図していない。例えば、高分子材料は、輸送産業の、航空・宇宙用途（例えば、飛行機、ヘリコプター、宇宙輸送、軍事航空宇宙装置など）、海洋用途（ボート、船、レクリエーションルピークル）、列車などを含むがこれらに限定されない任意の適切な用途に使用されうる。高分子材料は、例えば、繊維状物品または固体成形品、審美的用途、温度および／または騒音遮断のため、ろ過および／またはエンジン部品、安全部品など、任意の望ましい形態で輸送用途に使用されうる。 30

#### 【0095】

本発明は、以下の例を参照してより良く理解されうる。

#### 【0096】

試験方法

伝導特性：

熱伝導性（ $W/mK$ ）および熱抵抗（ $m^2K/W$ ）は、ASTME-1530-11（「保護熱流量技術による材料の熱貫流に対する抵抗」）に従い、Anter With ermモデル2022試験機を使用して決定された。目標試験温度は25、適用負荷は0.17MPaであった。試験前に、サンプルは温度23（ $\pm 2$ ）、相対湿度50%（ $\pm 10\%$ ）で40+時間にわたり調整された。熱特性（ $W/m^2K$ ）も、1を熱抵抗で割ることで計算された。 40

#### 【0097】

メルトフローレート：

メルトフローレート（「MFR」）は、一般的に190、210または230で、2160グラム/10分の負荷をかけた時、押出レオメーター口（直径0.0825インチ）を通して押出されるポリマーの重量（グラム）である。別段の指示がない限り、メルトフローレートは、Tinius Olsen Extrusion PlastometerでASTM試験方法D1239に従って測定される。

#### 【0098】

熱特性：

ガラス転移温度 ( $T_g$ ) は、ASTM E 1640 - 09 に従って、動的機械分析 (DMA) で決定されうる。TA Instruments 社の TA Q800 機器を使用しうる。実験は、張力/張力形状で、-120 ~ 150 の温度掃引モード、3 / 分の加熱率で実行されうる。歪振動振幅周波数は、試験中、一定 (2 Hz) に保ちうる。3 つの独立サンプルを試験して、平均ガラス転移温度を得るが、これは  $\tan \delta$  曲線の最大値によって定義され、ここでは、貯蔵弾性率に対する損失弾性率の比 ( $\tan \delta = E'' / E'$ ) として定義される。

#### 【0099】

溶融温度は、示差走査熱量測定 (DSC) によって決定されうる。示差走査熱量測定計は、DSC Q100 示差走査熱量計とすることができ、これには液体窒素冷却付属品および UNIVERSAL ANALYSIS 2000 (バージョン 4.6.6) 分析ソフトウェアプログラムを取り付けることができ、これらは両方とも TA Instruments Inc. (デラウェア州ニューキャッスル) から入手可能である。サンプルを直接取り扱うことを避けるために、ピンセットまたはその他のツールを使用しうる。サンプルはアルミニウム皿に入れて、化学てんびんで 0.01 ミリグラムの精度まで秤量する。材料サンプルの皿の上にふたを圧着させうる。一般的に、樹脂ペレットは秤量皿に直接置いてよい。

#### 【0100】

示差走査熱量計は、示差走査熱量計の操作マニュアルに記述されるように、インジウム金属標準を使用して較正することができ、基準線補正を実施しうる。材料サンプルは、試験のために示差走査熱量計の試験チャンバーに配置することができ、空の皿を対照として使用しうる。すべての試験は、試験チャンバーへの 55 立方センチメートル/分の窒素 (産業グレード) パージで実行しうる。樹脂ペレットサンプルについては、加熱および冷却プログラムは 2 サイクル試験であり、-30 へのチャンバーの平衡化で始まり、次に 10 / 分の加熱速度での温度 200 への第一の加熱期間、続いて 200 で 3 分間のサンプルの平衡化、その後 10 / 分の冷却速度での温度 -30 への第一の冷却期間、次に -30 への 3 分間のサンプルの平衡化、そして温度 200 への 10 / 分の加熱速度での第二の加熱期間が続く。繊維サンプルについては、加熱および冷却プログラムは 1 サイクル試験であり、-25 へのチャンバーの平衡化で始まり、次に 10 / 分の加熱速度での温度 200 への加熱期間、続いて 200 で 3 分間のサンプルの平衡化、その後 10 / 分の冷却速度での温度 -30 への冷却期間が続く。すべての試験は、試験チャンバーへの 55 立方センチメートル/分の窒素 (産業グレード) パージで実行しうる。

#### 【0101】

結果は、変曲点のガラス転移温度 ( $T_g$ )、吸熱ピークと発熱ピーク、および DSC プロットのピーク下面積を特定・定量する UNIVERSAL ANALYSIS 2000 分析ソフトウェアプログラムを使用して評価しうる。ガラス転移温度は、傾きの明らかな変化が起こるプロットライン上の領域として特定でき、溶融温度は、自動変曲点計算を使用して決定しうる。

#### 【0102】

フィルム引張特性：

フィルムは、引張特性 (ピーク応力、係数、破壊歪み、および破断時の容積あたりのエネルギー) に対して MTS Synergie 200 引張フレームで試験しうる。試験は ASTM D638 - 10 (約 23 ) に従って実施されうる。フィルムサンプルは、試験前に、中央の幅が 3.0 mm の犬用の骨の形にカットされうる。犬用の骨の形のフィルムサンプルは、MTS Synergie 200 装置のグリップを使用して、18.0 mm のゲージ長さで定位置に保持されうる。フィルムサンプルは、破断が起こるまで 5.0 インチ/分のクロスヘッド速度で伸張されうる。各フィルムに対して 5 つのサンプルを、流れ方向 (MD) および幅方向 (CD) の両方で試験しうる。コンピュータプログラム (例えば、TestWorks 4) を使用して、試験中のデータを収集し、応力対ひずみ曲線を生成し、それから係数、ピーク応力、伸長、および破断までのエネルギーを含

10

20

30

40

50

む多くの特性を決定しうる。

#### 【0103】

繊維引張特性：

繊維引張特性は、ASTM D 638 - 10に従って23 で測定されうる。例えば、個別の繊維標本は、初めに38ミリメートルの長さまで短くされ（例えば、はさみで切る）、黒いベルベット布の上に別々に配置されうる。10～15の標本がこのようにして集められる。繊維標本は次に、51ミリメートル×51ミリメートルの外側寸法および25ミリメートル×25ミリメートルの内側寸法を持つ長方形の紙フレーム上に実質的に真っ直ぐな状態で取り付けられうる。各繊維標本の端部は、接着テープでフレームの側部に繊維端部を固定することにより、操作可能なようにフレームに取り付けられうる。各繊維標本は、適正に校正され倍率40Xに設定されうる従来の実験室顕微鏡を使用して、その外部の比較的短い繊維断面寸法を測定しうる。この繊維断面寸法は、個々の繊維標本の直径として記録されうる。フレームは、繊維標本への過剰な損傷を避ける方法で、サンプル繊維標本の端部を、一定割合延長タイプ引張試験機の上部および下部グリップに取り付けるのに役立つ。

#### 【0104】

一定割合延長タイプの引張試験機および適切なロードセルを試験に使用しうる。ロードセルは、フルスケール負荷の10～90%内に試験値が来るように選択されうる（例えば、10N）。引張試験機（すなわち、MTS SYNERGY 200）およびロードセルは、MTS Systems Corporation（ミシガン州エデンプレーリー）から入手されうる。次に、フレーム組立品中の繊維標本は、繊維の端部が引張試験機のグリップによって操作可能なように保持されるように、引張試験機のグリップの間に取り付けられる。その後、引張試験機が繊維にのみ試験力を加えるように、繊維の長さに平行に延長する紙フレームの側部は、切断されるかまたは分離されうる。繊維は、12インチ/分の引き上げ速度とグリップ速度で引き上げ試験を行いうる。結果として生じるデータは、以下の試験設定で、MTS Corporation製のTESTWORKS 4ソフトウェアプログラムを使用して分析しうる：

#### 【0105】

[表]

計算入力データ		試験入力データ	
破断マークの低下	50%	破断感度	90%
破断マーカの伸長	0.1インチ	破断閾値	10 g <sub>f</sub>
公称ゲージ長さ	1インチ	データ取得 速度	10 Hz
負荷前の緩み	1 lb <sub>f</sub>	デニール長さ	9000 m
傾斜セグメントの長さ	20%	密度	1.25 g / cm <sup>3</sup>
歩留まりオフセット	0.20%	初期速度	12インチ / 分
歩留まりセグメント長さ	2%	二次速度	2インチ / 分

#### 【0106】

引張強度値は、グラム・力 / デニールで表される。最大伸長（破壊歪み%）および最大応力も測定されうる。

#### 【0107】

伸縮率、密度、および細孔容量パーセント：

伸縮率、密度、および細孔容量パーセントを決定するために、延伸の前に、標本の幅（ $W_i$ ）および厚さ（ $T_i$ ）が最初に測定されうる。延伸前の長さ（ $L_i$ ）も、標本の表面上の二つのマークの間の距離を測定することによって決定された。その後、標本を延伸して空隙化を開始しうる。次に、Digimatic Caliper（Mitutoyo Corporation）を使用して、標本の幅（ $W_f$ ）、厚さ（ $T_f$ ）、および長さ

( $L_f$ ) が直近の 0.01 mm まで測定された。延伸の前の体積 ( $V_i$ ) は、 $W_i \times T_i \times L_i = V_i$  で計算されうる。延伸後の体積 ( $V_f$ ) も、 $W_f \times T_f \times L_f = V_f$  で計算されうる。伸縮率 ( ) は、 $= V_f / V_i$  で計算される場合がある。密度 ( $P_f$ ) は、 $P_f = P_i /$  で計算されたが、ここで、 $P_i$  は前駆材料の密度である。細孔容量パーセント ( $\% V_v$ ) は、 $\% V_v = (1 - 1 / ) \times 100$  で計算されうる。

#### 【0108】

水分含量：

水分含量は、Arizona Instruments Computrac Vapor Pro 水分分析器 (モデル番号 3100) を使用して、ASTM D 7191-05 に実質的に従って決定することができ、これは参照によりすべての目的に対してその全体が本明細書に組み込まれる。試験温度 (§ X 2.1.2) は 130、サンプルサイズ (§ X 2.1.1) は 2 ~ 4 グラム、およびバイアルバージ時間 (§ X 2.1.4) は 30 秒としうる。さらに、終了基準 (§ X 2.1.3) は、「予測」モードとして定義でき、これはプログラムされた内蔵基準 (これは数学的に終了点水分含量を計算する) が満足された時に試験が終了することを意味する。

#### 【実施例 1】

#### 【0109】

高分子材料中で細孔形成を開始する能力が実証された。初めに、85.3 重量%のポリ乳酸 (PLA 6201D、Natureworks (登録商標))、9.5 重量%のマイクロ包含添加剤、1.4 重量%のナノ包含添加剤、および 3.8 重量%の界面修飾剤の混合物が実証された。マイクロ包含添加剤は Vistamaxx<sup>TM</sup> 2120 (ExxonMobil) で、これは、メルトフローレート 29 g / 10 分 (190、2160 g) および密度 0.866 g / cm<sup>3</sup> のポリオレフィン共重合体 / エラストマーであった。ナノ包含添加剤は、5 ~ 6 g / 10 分 (190 / 2160 g) のメルトフローレート、7 ~ 11 重量%のメタクリル酸グリシジル含量、13 ~ 17 重量%のアクリル酸メチル含量、および 72 ~ 80 重量%のエチレン含量を持つ、ポリ (エチレン コ アクリル酸メチル コ メタクリル酸グリシジル) (Lotader (登録商標) AX8900、Arkema) であった。内部界面修飾剤は、ポリアルキレングリコール機能流体である BASF 社の PLIRIOL (登録商標) WI 285 潤滑剤であった。ポリマーは混合のために、Werner and Pfleiderer Corporation (ニュージャージー州、ラムジー) 製の共回転、2 軸スクリー押出機 (ZSK-30、直径 30 mm、長さ 1328 ミリメートル) に供給された。押出機は 14 個のゾーンを持ち、これらは供給ホッパーから金型へと 1 から 14 まで連続的に番号付けされている。第一のバレルゾーン番号 1 が、重量測定供給器を通して 15 ポンド / 時間の合計押出量で樹脂を受け取った。PLURIOL (登録商標) WI 285 は、注入ポンプでバレルゾーン番号 2 に加えられた。樹脂を押出すために使用された金型は、4 ミリメートル離れた 3 つの金型開口部 (直径 6 ミリメートル) を有していた。形成されると、押出された樹脂は、ファン冷却コンベヤー上で冷却され、Conair ベレタイザーでペレットに成形された。押出機スクリー速度は 200 回転 / 分 (「rpm」) であった。次にペレットは、212 に加熱された単軸スクリー押出機に供給され、ここで熔融混合物は 4.5 インチ幅のスリットを通して排出され、0.54 ~ 0.58 mm の範囲のフィルム厚さに延伸された。

#### 【実施例 2】

#### 【0110】

実施例 1 で製造されたシートは 6 インチの長さに切断され、50 mm / 分の MTS 820 引張モードの液圧引張フレームを使用して 100 % 伸長まで延伸された。

#### 【実施例 3】

#### 【0111】

実施例 1 で製造されたシートは 6 インチの長さに切断され、50 mm / 分の MTS 820 引張モードの液圧引張フレームを使用して 150 % 伸長まで延伸された。

## 【実施例 4】

## 【0112】

実施例 1 で製造されたシートは 6 インチの長さに切断され、50 mm / 分の M T S 820 引張モードの液圧引張フレームを使用して 200 % 伸長まで延伸された。

## 【0113】

その後、実施例 1 ~ 4 の熱特性が決定された。結果が以下の表に記載されている。

## 【0114】

## [ 表 ]

実施例	サンプルの厚さ (mm)	上面温度 (°C)	下面温度 (°C)	ヒートシンク温度 (°C)	平均サンプル温度 (°C)	熱抵抗 (m <sup>2</sup> K/W)	熱特性 (W/m <sup>2</sup> K)	熱伝導率 (W/mK)
1	0.58	40.5	30.0	11.3	35.3	0.0032	312.5	0.180
2	0.54	40.5	26.4	10.3	33.5	0.0054	185.2	0.100
3	0.57	40.5	26.1	10.3	33.3	0.0057	175.4	0.100
4	0.56	40.5	25.1	10.0	32.8	0.0064	156.3	0.087

10

## 【実施例 5】

## 【0115】

実施例 1 に記述されたようにペレットが形成されて、25 : 1 の L / D 比で R h e o m i x 252 単軸スクリー押出機に供給され、212 の温度まで加熱されたが、ここで熔融混合物は H a a k e 6 インチ幅の s キャストフィルムダイスを通して排出されて、H a a k e 巻き取りロールによって 39.4 μm ~ 50.8 μm の範囲のフィルム厚さに延伸された。フィルムは、ゲージ長さ 75 mm の握りの M T S S y n e r g i e 200 引張フレームを使用して、50 mm / 分の引張速度で 160 % の縦変形まで (67 % / 分の変形率)、流れ方向に延伸された。

20

## 【実施例 6】

## 【0116】

フィルムが、50 mm のゲージ長さの握り、50 mm / 分の引張速度 (100 % / 分の変形率) で、100 % の変形まで幅方向にも伸長されたこと以外、フィルムは実施例 5 に記述されたように形成された。

## 【0117】

実施例 5 ~ 6 のフィルムのさまざまな特性が、上述のように試験された。結果が以下の表 1 ~ 2 に記載されている。

30

## 【0118】

## 【表 1】

## フィルム特性

実施例	平均厚さ (μm)	伸縮率 (φ)	空隙容量パーセント (%V <sub>v</sub> )	密度 (g/cm <sup>3</sup> )
5	41.4	1.82	45	0.65
6	34.0	2.13	53	0.56

40

## 【0119】

## 【表 2】

## 引張特性

実施例		平均厚さ (μm)	平均係数 (MPa)	平均降伏応力 (MPa)	平均破断応力 (MPa)	平均破壊歪み (%)	破壊時の平均エネルギー / 容量 (J/cm <sup>3</sup> )
5	MD	44.5	466	41.4	36.9	54.6	16.8
	CD	40.4	501	15.9	15.9	62.6	9.4
6	MD	37.3	265	26.7	26.3	85.5	15.8
	CD	34.3	386	25.1	25.2	45.8	9.3

50

## 【実施例 7】

## 【0120】

ペレットは実施例 1 に記述されたように形成され、その後 212 に加熱された単軸スクリー押出機に供給され、ここで溶融混合物は 4.5 インチ幅のスリットを通して排出され、 $36\mu\text{m} \sim 54\mu\text{m}$  の範囲のフィルム厚さに延伸された。キャビテーションおよび空隙形成を開始するために、フィルムは流れ方向に約 100% 伸張された。フィルムの形態は、伸張の前後に走査電子顕微鏡法 (SEM) で分析された。結果が図 3 ~ 6 に示されている。図 3 ~ 4 に示されるように、マイクロ包含添加剤は、約 2 ~ 約 30 マイクロメートルの軸方向サイズ (流れ方向) および約 1 ~ 3 マイクロメートルの横寸法 (幅方向) を持つ領域に初めに分散されたのに対して、ナノ包含添加剤は、約 100 ~ 約 300 ナノメートルの軸方向サイズを持つ半球または回転楕円状の領域として最初に分散された。図 5 ~ 6 は伸張後のフィルムを示す。示されるように、細孔はマイクロ包含添加剤およびナノ包含添加剤の周りに形成された。マイクロ包含添加剤の周りに形成されたマイクロ細孔は、軸方向に約 2 ~ 約 20 マイクロメートルの範囲の広いサイズ分布の細長いまたはスリット様の形状を一般的に有していた。ナノ包含添加剤に関連するナノ細孔は一般的に、約 50 ~ 約 500 ナノメートルのサイズであった。

10

## 【実施例 8】

## 【0121】

実施例 7 の複合ペレットは、別のナノ包含添加剤と乾燥混合されたが、これは 22 重量 % のスチレン共重合体修飾ナノクレイおよび 78 重量 % のポリプロピレン (Exxon Mobil 3155) を含むハロイサイトクレイマスターバッチ (Macro Comp MNH-731-36、Macro M) であった。混合比率はペレット 90 重量 % およびクレイマスターバッチ 10 重量 % で、これは 2.2 % の合計クレイ含量をもたらした。次に乾燥混合物は、212 に加熱された単軸スクリー押出機に供給され、ここで溶融混合物は 4.5 インチ幅のスリットを通して排出され、 $51 \sim 58\mu\text{m}$  の範囲のフィルム厚さに延伸された。キャビテーションおよび空隙形成を開始するために、フィルムは流れ方向に約 100% 伸張された。

20

## 【0122】

フィルムの形態は、伸張の前後に走査電子顕微鏡法 (SEM) で分析された。結果が図 7 ~ 10 に示されている。図 7 ~ 8 に示されるように、(明るい領域として見える) ナノクレイ粒子の一部は非常に小さな領域 (すなわち、約 50 ~ 約 300 ナノメートルの範囲の軸方向寸法) の形態で分散された。マスターバッチ自体も、マイクロスケールサイズ (約 1 ~ 約 5 マイクロメートルの軸方向寸法) 領域を形成した。また、マイクロ包含添加剤 (Vistamax<sup>TM</sup>) は細長い領域を形成した一方、ナノ包含添加剤 (非常に小さな暗い点として見える Lotader (登録商標) および明るいプレートとして見えるナノクレイマスターバッチ) は回転楕円状の領域を形成した。伸張されたフィルムが図 9 ~ 10 に示されている。示されるように、空隙構造がさらに開いており、細孔径の幅広さを示している。マイクロ包含物 (Vistamax<sup>TM</sup>) によって形成される非常に細長いマイクロ細孔に加えて、ナノクレイマスターバッチ包含物は、約 10 ミクロン以下の軸方向サイズおよび約 2 ミクロンの横サイズを持つより開いた回転楕円状マイクロ細孔を形成した。球状ナノ細孔も、ナノ包含添加剤 (Lotader (登録商標) およびナノクレイ粒子) によって形成される。

30

40

## 【0123】

実施例 1 および 2 のフィルムのさまざまな引張特性 (流れ方向) も試験された。結果が以下の表 3 に示されている。

## 【0124】

【表 3】

実施例	平均 厚さ ( $\mu\text{m}$ )	平均 係数 (MPa)	平均 降伏応力 (MPa)	平均 破断応力 (MPa)	平均 破壊歪み (%)	容量あたりの平均 エネルギー ( $\text{J}/\text{cm}^3$ )
1	49	2066	48.1	35	236	73
2	56	1945	41.3	36	299	85

## 【0125】

示されるように、ナノクレイ充填剤の追加は、破断応力のわずかな増加および破断点での伸長の大幅な増加をもたらした。

## 【実施例 9】

## 【0126】

高分子材料中で細孔形成を開始する能力が実証された。最初に、91.8重量%のイソタクチックプロピレンホモポリマー(M3661、210で14g/10のメルトフローレート、および150の溶融温度、Total Petrochemicals)、7.4重量%のポリ乳酸(PLA 6252、210で70~85g/10分のメルトフローレート、Natureworks(登録商標))、および0.7重量%のポリエポキシドから前駆混合物が形成された。ポリエポキシドは、6g/10分(190/2160g)のメルトフローレート、8重量%のメタクリル酸グリシジル含量、24重量%のアクリル酸メチル含量、および68重量%のエチレン含量を持つ、ポリ(エチレン コ  
アクリル酸メチル コ-メタクリル酸グリシジル)(LOTADER(登録商標) AX  
8900、Arkema)であった。成分は、共回転2軸スクリー押出機(直径30mmおよびL/D=44のWerner and Pfleiderer ZSK-30)で混ぜ合わされた。押出機は7つの加熱ゾーンを持っていた。押出機の温度は180~220の範囲であった。ポリマーはホッパーの所で押出機に重力測定法で15ポンド/時間で供給され、液体は蠕動ポンプを使用してたるの中に注入された。押出機は200回転/分(「RPM」)で作動させた。たるの最後のセクション(前)で、直径6mmの3穴ダイスを使用して押出物を形成した。押出物はコンベヤーベルトで空冷され、Conair Pelletizerを使用してペレット化された。

## 【0127】

次に、0.75インチ単軸スクリー押出機および直径0.6mmの16穴紡糸口金を備えたDavis標準紡糸ラインを使用して、前駆混合物から繊維が製造された。繊維は異なるドロウダウン比で収集された。巻き取り速度は1~1000m/分の範囲であった。押出機の温度は175~220の範囲であった。繊維は引張試験機で25、300mm/分で400%伸長まで引き延ばされた。材料形態を分析するために、繊維を液体窒素中凍結破断し、高真空の走査型電子顕微鏡Jeol 6490LVで分析した。結果が図11~13に示されている。示されるように、伸張方向に細長い回転楕円細孔が形成される。ナノ細孔(~50ナノメートルの幅、~500ナノメートルの長さ)およびマイクロ細孔(~0.5マイクロメートルの幅、~4マイクロメートルの長さ)の両方が形成された。

## 【実施例 10】

## 【0128】

ペレットが実施例1に記述されたように形成され、その後、240で単軸スクリー押出機に充填供給され、溶融されて、直径0.6mmの紡糸口金を通して0.40グラム/穴/分の速度で溶融ポンプを通された。繊維を自由落下(けん引力は重力のみ)で回収し、50ミリメートル/分の引き上げ速度で機械的特性を試験した。次に、繊維は、50mm/分の速度のMTS Synergie Tensileフレーム中、23で低温延伸された。繊維は50%、100%、150%、200%および250%の所定の歪みまで延伸された。延伸の後、下の表に示されるように、伸縮率、空隙容量および密度がさまざまな歪み率に対して計算された。

## 【 0 1 2 9 】

[ 表 ]

初期長さ (mm)	初期直径 (m m)	初期体積 (m m <sup>3</sup> )	歪み%	伸長後の 長さ (m m)	伸長後の直径 (mm)	伸長後の体積 (m m <sup>3</sup> )
50	0. 1784	1. 2498	50. 0	75	0. 1811	1. 9319
50	0. 2047	1. 6455	100. 0	100	0. 2051	3. 3039
50	0. 1691	1. 1229	150. 0	125	0. 165	2. 6728
50	0. 242	2. 2998	200. 0	150	0. 1448	2. 4701
50	0. 1795	1. 2653	250. 0	175	0. 1062	1. 5502

10

## 【 0 1 3 0 】

[ 表 ]

歪み%	ポアソン係数	伸縮率	空隙容量 (%)	初期密度 (g / c c)	空隙密度 (g / c c)	所見
50	-0. 030	1. 55	35. 3	1. 2	0. 78	ネッキングなし
100	-0. 002	2. 01	50. 2	1. 2	0. 60	ネッキングなし
125	0. 016	2. 38	58. 0	1. 2	0. 50	ネッキングなし
150	0. 201	1. 07	6. 9	1. 2	1. 12	ネッキング
175	0. 163	1. 23	18. 4	1. 2	0. 98	完全にネック化

20

## 【 実施例 1 1 】

## 【 0 1 3 1 】

繊維は、回収ロール速度100メートル/分で回収されてドロダウン比が77となったことを除いて、実施例10に記述されたように形成された。その後、繊維は50ミリメートル/分の引き上げ速度で機械的特性を試験した。次に、繊維は、50mm/分の速度のMTS Synergie Tensileフレーム中、23 で低温延伸された。繊維は50%、100%、150%、200%および250%の所定の歪みまで延伸された。延伸の後、下の表に示されるように、伸縮率、空隙容量および密度がさまざまな歪み率に対して計算された。

30

## 【 0 1 3 2 】

[ 表 ]

初期長さ (mm)	初期直径 (mm)	初期体積 (mm <sup>3</sup> )	歪み%	伸長後の長さ (mm)	伸長後の直径 (mm)	伸長後の体積 (m m <sup>3</sup> )
50	0. 057	0. 1276	50. 0	75	0. 0575	0. 1948
50	0. 0601	0. 1418	100. 0	100	0. 0609	0. 2913
50	0. 067	0. 1763	150. 0	125	0. 0653	0. 4186
50	0. 0601	0. 1418	200. 0	150	0. 058	0. 3963
50	0. 0601	0. 1418	200. 0	150	0. 0363	0. 1552
50	0. 059	0. 1367	250. 0	175	0. 0385	0. 2037

40

## 【 0 1 3 3 】

50

[ 表 ]

歪み%	ポアソン係数	伸縮率	空隙容量 (%)	初期密度 (g/c c)	空隙密度 (g/c c)	所見
50	-0.018	1.53	34.5	1.2	0.79	1個の小さなネック 長さ1m m以下
100	-0.013	2.05	51.3	1.2	0.58	2個のネック 長さ約5mm
150	0.017	2.37	57.9	1.2	0.51	目に見えるネッキングなしー繊維は均一に見える
200	0.017	2.79	64.2	1.2	0.43	平均直径はネック領域および非ネック領域から取得された
200	0.198	1.09	8.6	1.2	1.10	直径はネック領域からのみ取得された
250	0.139	1.49	32.9	1.2	0.81	完全にネック化

10

## 【実施例12】

## 【0134】

繊維は、混合物が83.7重量%のポリ乳酸(PLA 6201D、Natureworks(登録商標))、9.3重量%のVistamaxx<sup>TM</sup> 2120、1.4重量%のLotader(登録商標) AX8900、3.7重量%のPLIRIOL(登録商標) WI 285、および1.9%の親水性界面活性剤(Masil SF-19)から成っていたことを除いて、実施例10に記述されたように形成された。PLURIO L(登録商標) WI285およびMasil SF-19は、2:1(WI-285:SF-19)の割合で事前混合され、注入ポンプでパレルゾーン番号2に加えられた。繊維は、240、0.40ghmで、自由落下で回収された。

20

## 【実施例13】

## 【0135】

繊維は、回収ロール速度100メートル/分で回収されてドロダウン比が77となったことを除いて、実施例12に記述されたように形成された。その後、繊維は50ミリメートル/分の引き上げ速度で機械的特性を試験した。次に、繊維は、50mm/分の速度のMTS Synergie Tensileフレーム中、23で低温延伸された。繊維は100%の所定の歪みまで延伸された。延伸の後、下の表に示されるように、伸縮率、空隙容量および密度が計算された。

30

## 【0136】

[ 表 ]

実施例	初期長さ(m m)	初期直径(m m)	初期体積(m m <sup>3</sup> )	歪み%	伸長後の長さ(m m)	伸長後の直径(mm)	伸長後の体積(mm <sup>3</sup> )
14	50	0.0626	0.1539	100.0	100	0.0493	0.1909

40

## 【0137】

[ 表 ]

実施例	ポアソン係数	伸縮率	空隙容量 (%)	初期密度 (g / c m <sup>3</sup> )	空隙密度 (g / c m <sup>3</sup> )	所見
14	0.2125	1.24	19.4	1.2	0.97	全体にわたる局所的 ネッキング

【実施例 14】

【0138】

10

実施例 12 の繊維を、MTS Synergie Tensile フレーム中 50 ミリメートル / 分の速度で 250 % 歪みまで伸張した。これにより空隙構造が開かれ、繊維が白くなった。次に 1 インチのサンプルを、繊維の応力のかかった白い領域から切り取った。その後新しい繊維を上述のように試験した。密度は 0.75 グラム / 立方センチメートルと予測され、引張試験の引き上げ速度は 305 mm / 分であった。

【実施例 15】

【0139】

実施例 11 の繊維を 50 のオープン中 30 分間加熱して、繊維を焼きなました。

【実施例 16】

【0140】

20

実施例 11 の繊維を 90 のオープン中 5 分間加熱して、繊維を焼きなまし、結晶化を誘発した。

【0141】

その後、実施例 10 ~ 16 の繊維は 50 ミリメートル / 分の引き上げ速度で機械的特性を試験された。結果が以下の表に記載されている。

【0142】

[ 表 ]

実施例	直径 (μ m)	ピーク負荷 (g <sub>f</sub> )	最大応力 (MPa)	破壊歪み (%)	破壊エネルギー (J / c m <sup>3</sup> )	引張強度 (g / g)	密度 (g / c m <sup>3</sup> )
対照 PLA 繊維	207.8	217.06	62.8	3.8	0.8	0.57	1.25
10	184.6	126.65	47.3	484.5	154.0	0.44	1.20
11	62.2	22.57	73.1	464.1	205.1	0.69	1.20
12	128.5	70.32	53.2	635.3	216.0	0.50	1.20
13	59.1	16.17	57.8	495.8	184.4	0.55	1.20
14	108.5	92.95	101.3	110.8	71.2	1.49	~0.75
15	67.5	24.48	66.9	467.7	195.2	0.63	1.20
16	62.6	19.55	62.2	351.0	154.4	0.59	1.20

30

40

【実施例 17】

50

## 【 0 1 4 3 】

85.3重量%ポリ乳酸 (PLA 6201D, Natureworks (登録商標))、9.5重量%のVistamaxx<sup>TM</sup> 2120、および1.4重量%のLotader (登録商標) AX8900 Arkema、およびPLIROL (登録商標)

WI 285の混合物からフィルムを形成する能力が実証された。ポリマーは、供給ホッパーからダイスへと1~11まで連続的に番号付けされた11のゾーンを持つ共回転、2軸スクリュウ押出機に供給された。第一のバレルゾーン番号1が、重量測定供給器を通して500ポンド/時間の合計押出量で樹脂を受け取った。PLIROL (登録商標)

WI 285は、注入ポンプでバレルゾーン番号3に加えられた。溶融樹脂混合物は次に24穴ダイスを通して押し出され、水中でペレット化された。次にペレットは、205に加熱された単軸スクリュウ押出機に供給され、ここで溶融混合物は36インチ幅のスリットを通して排出され、36 $\mu$ m~54 $\mu$ mの範囲のフィルム厚さに延伸された。その後フィルムは、それを通して材料が延長された7セットのニップロールから成る、流れ方向配向の延伸ユニットを通して延伸された。フィルムは、細孔構造を開始および成長させるために、1.3~2.2倍まで延伸された。プロセスの詳細および結果得られる密度減少が、以下の表に記載されている。

10

## 【 0 1 4 4 】

[ 表 ]

延伸条件	フィルムクエンチ温度 (° F)	MDO延伸ロール温度 (° F)	密度減少 (%)
-	75	該当なし	0%
1.36X	75	100	18%
1.56X	75	100	29%
1.75X	75	100	39%
1.94X	75	100	40%
1.78X	55	100	34%
1.94X	55	100	41%
1.94X	55	120	36%
2.17X	55	100	44%

20

30

## 【 実施例 18 】

## 【 0 1 4 5 】

実施例17の樹脂は、0.35ミリメートルの開口部を持つ675穴から成る紡糸口金を通して、230、0.28グラム/穴/分のスルー putt で溶融紡糸された。繊維は、111メートル/分の速度でゴデットロール上溶融延伸され、ロビンの上に巻き取られた。次に繊維を含むボピンは、ステーブル繊維ライン上のボピンから約1.25~1.75倍の範囲の延伸比率で延伸され、延伸繊維として収集され、~35mmに切断された。

## 【 0 1 4 6 】

[ 表 ]

延伸条件	密度減少 (%)
1	0%
1.25X	20%
1.5X	30%
1.75X	40%

40

## 【 実施例 19 】

## 【 0 1 4 7 】

繊維が0.36グラム/穴/分のスルー putt を持ち、繊維がステーブル繊維ライン上、1.25~2倍で延伸されたことを除いて、繊維は実施例18に記述されたように形成された。

50

【 0 1 4 8 】

[ 表 ]

延伸条件	密度減少 (%)
1	0 %
1. 2 5 X	7 %
1. 5 X	1 7 %
1. 7 5 X	2 3 %
2. 0 X	3 5 %

【 実施例 2 0 】

10

【 0 1 4 9 】

ステープル繊維ラインの第 1 のゾーンが 2 5 ~ 9 0 に加熱され、繊維が 1 . 2 5 ~ 1 . 7 5 倍に延伸されたことを除いて、実施例 1 9 に記述されたように形成された。

【 0 1 5 0 】

[ 表 ]

延伸条件	密度減少 (%)
1	0 %
1. 2 5 X	5 %
1. 5 X	1 4 %
1. 7 5 X	1 5 %

20

【 実施例 2 1 】

【 0 1 5 1 】

繊維が 0 . 3 6 グラム / 穴 / 分のスルーブットを持ち、繊維がゴデットロール上、7 6 メートル / 分の速度で延伸されたことを除いて、繊維は実施例 1 8 に記述されたように形成された。その後、繊維はステープル繊維ライン上、1 . 2 5 ~ 2 . 5 倍で延伸された。

【 0 1 5 2 】

[ 表 ]

延伸条件	密度減少 (%)
1	0 %
1. 2 5 X	1 6 %
1. 5 X	2 8 %
1. 7 5 X	3 3 %
2. 0 X	4 4 %
2. 5 X	5 5 %

30

【 0 1 5 3 】

本発明は、その特定の実施形態に関して詳細に記述されているが、当然のことながら、当業者であれば、上記の理解を得ることで、これらの実施形態に対する改造、その変形、およびそれとの等価物をすぐに思いつくことができる。従って、本発明の範囲は、添付した請求項およびその任意の等価物の範囲として評価されるべきである。

40

【 図 1 】

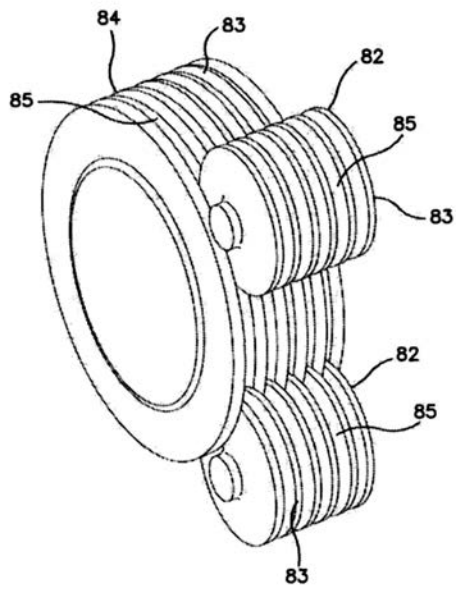


図1

【 図 2 】

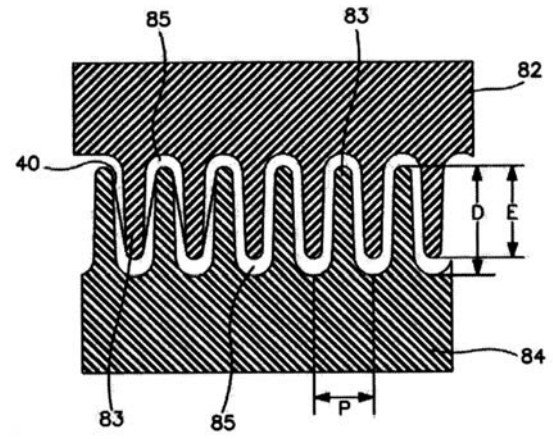


図2

【 図 3 】

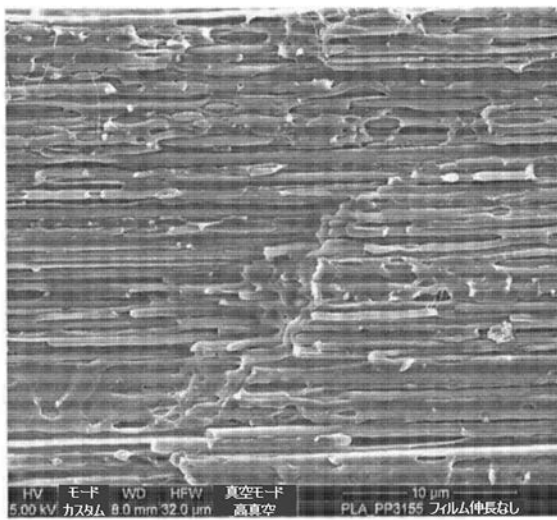


図3

【 図 4 】

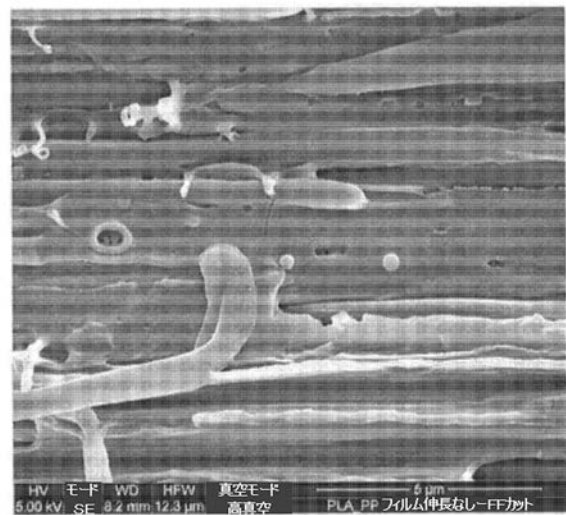


図4

【図5】

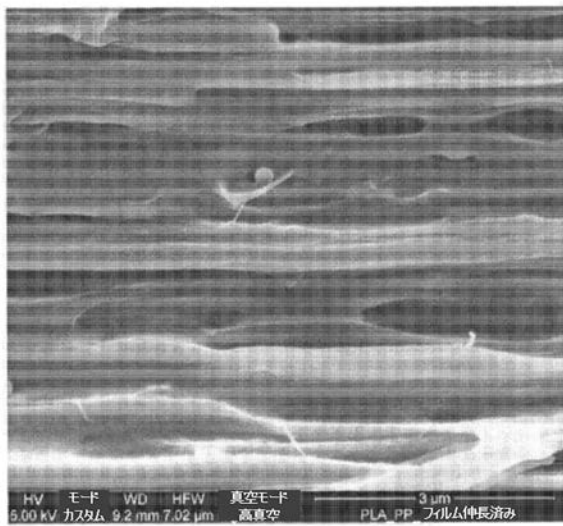


図5

【図6】

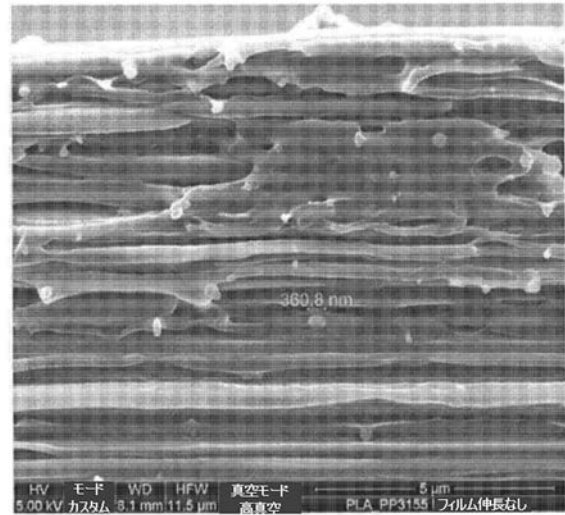


図6

【図7】

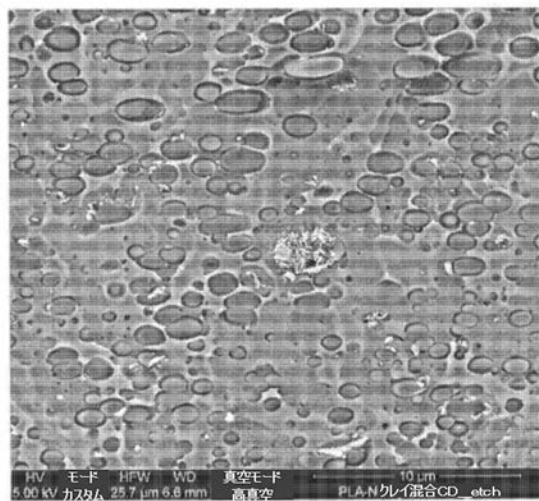


図7

【図8】

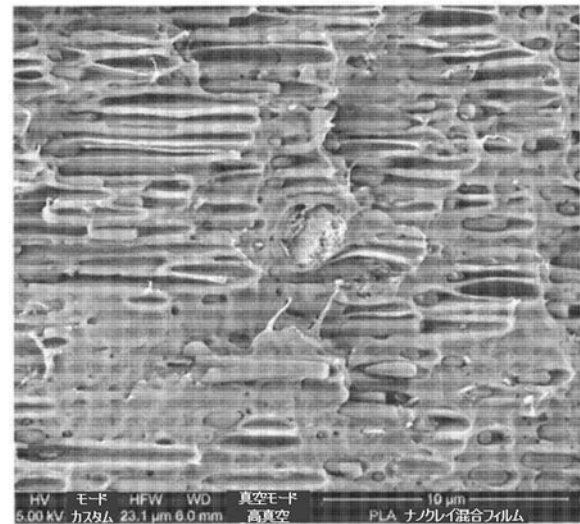


図8

【図 9】

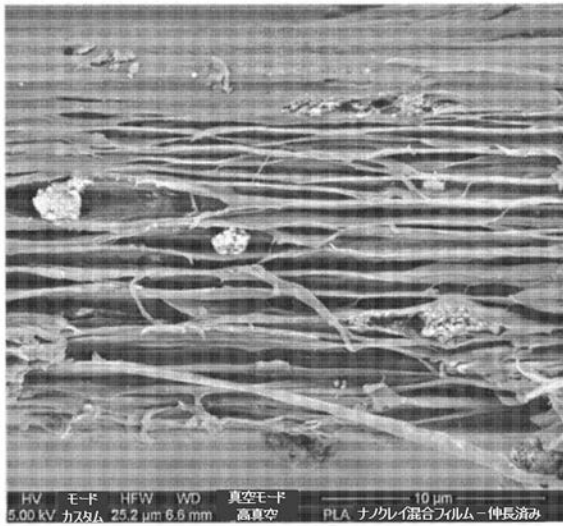


図9

【図 10】

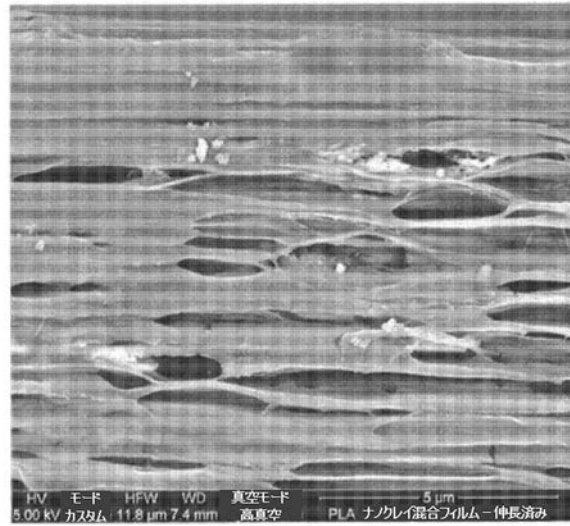


図10

【図 11】

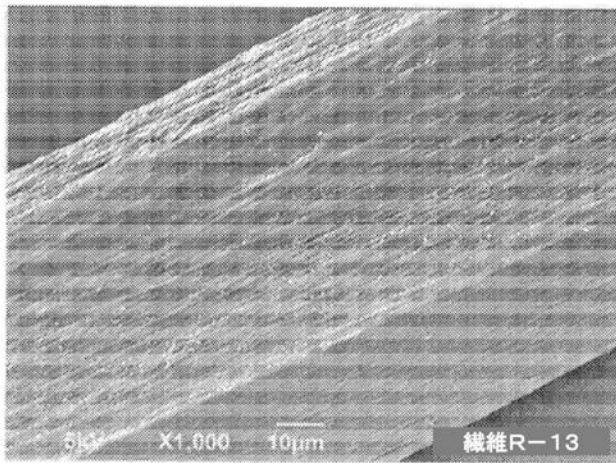


図11

【図 12】

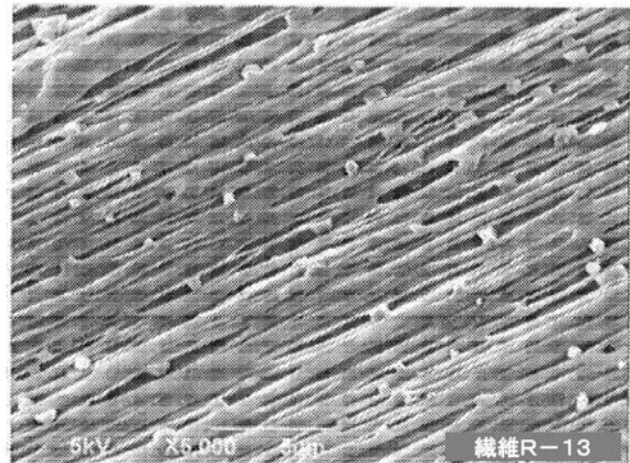


図12

【図 13】

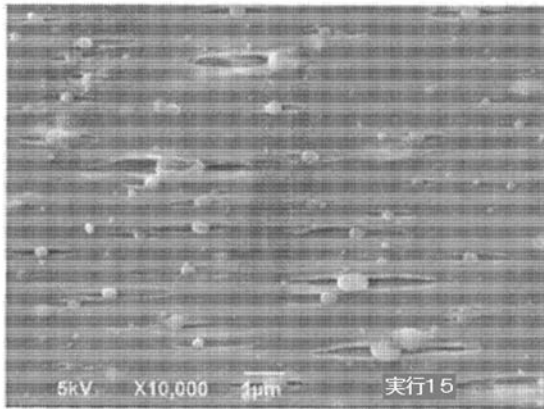




図13

## 【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. <b>PCT/IB2014/062026</b>
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> <b>C08J 9/00(2006.01)i, B29C 55/00(2006.01)i, C08K 7/00(2006.01)i, C08J 3/20(2006.01)i, C08L 23/00(2006.01)i, C08J 5/18(2006.01)i</b> According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08J 9/00; H01M 2/16; B32B 7/02; B29C 67/20; B32B 3/26; B01D 71/06; B32B 38/00; C08J 9/26; B29C 55/00; C08K 7/00; C08J 3/20; C08L 23/00; C08J 5/18 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Korean utility models and applications for utility models Japanese utility models and applications for utility models Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) eKOMPASS(KIPO internal) & Keywords: film, polymer, inclusion, filler, pore, nanopore, micropore, first, second, cross-sectional dimension, diameter, width, pore size		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2010-0068484 A1 (KAUFMAN, R. T.) 18 March 2010 See abstract; claims 1-46; paragraphs [0058], [0059]; fig. 1.	1-3
A	US 2010-0092754 A1 (NISHIDA, Y. et al.) 15 April 2010 See abstract; claims 1-11.	1-3
A	US 5968643 A (TOPOLKARAEV, V. A. et al.) 19 October 1999 See abstract; claims 1-25; figs. 2, 2A.	1-3
A	EP 0609881 A1 (OSI SPECIALTIES INC.) 10 August 1994 See abstract; claims 1-16.	1-3
A	US 2002-0180082 A1 (CHANDAVASU, C. et al.) 5 December 2002 See abstract; claims 1-48.	1-3
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 24 September 2014 (24.09.2014)		Date of mailing of the international search report <b>24 September 2014 (24.09.2014)</b>
Name and mailing address of the ISA/KR  International Application Division Korean Intellectual Property Office 189 Cheongsu-ro, Seo-gu, Daejeon Metropolitan City, 302-701, Republic of Korea Facsimile No. +82-42-472-7140		Authorized officer HONG, Sung Ran Telephone No. +82-42-481-5405 

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No. <b>PCT/IB2014/062026</b>
---

**Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)**

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
  
2. ☒ Claims Nos.: 9, 14, 22  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:  
Claims 9, 14 and 22 are unclear because they refer to multiple dependent claims which do not comply with PCT Rule 6.4(a).
  
3. ☒ Claims Nos.: 4-8, 10-13, 15-21, 23-28  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

**Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)**

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
  
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fees, this Authority did not invite payment of any additional fees.
  
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
  
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

**Remark on Protest**

<input type="checkbox"/>	The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
<input type="checkbox"/>	The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
<input type="checkbox"/>	No protest accompanied the payment of additional search fees.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No.

**PCT/IB2014/062026**

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2010-0068484 A1	18/03/2010	AU 2006-347731 A1 AU 2006-347731 B2 BR PI0621962 A2 CN 101506278 A CN 101506278 B EP 2057209 A1 KR 10-1249120 B1 MX 2009002159 A US 8334327 B2 WO 2008-027046 A1	06/03/2008 13/09/2012 27/12/2011 12/08/2009 14/11/2012 13/05/2009 29/03/2013 11/03/2009 18/12/2012 06/03/2008
US 2010-0092754 A1	15/04/2010	CN 101657497 A CN 101657497 B EP 2133387 A1 EP 2133387 A4 JP 05309628 B2 JP 2008-266593 A KR 10-2010-0015445 A TW 200902610 A US 8323837 B2 WO 2008-117840 A1	24/02/2010 14/11/2012 16/12/2009 19/10/2011 09/10/2013 06/11/2008 12/02/2010 16/01/2009 04/12/2012 02/10/2008
US 05968643 A	19/10/1999	AU 1998-93905 A1 AU 1998-93905 B2 CA 2302584 A1 EP 1023365 A1 EP 1023365 B1 JP 2001-516783 A KR 10-0542167 B1 WO 99-14264 A1	05/04/1999 05/04/2001 25/03/1999 02/08/2000 25/02/2004 02/10/2001 12/01/2006 25/03/1999
EP 0609881 A1	10/08/1994	CA 2114663 A1 DE 69419945 D1 DE 69419945 T2 EP 0609881 B1 JP 06-322170 A	06/08/1994 16/09/1999 09/12/1999 11/08/1999 22/11/1994
US 2002-0180082 A1	05/12/2002	US 6824680 B2 WO 02-089955 A1	30/11/2004 14/11/2002

## フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US

(72)発明者 ヴァジリー・エイ・トポルカラエフ

アメリカ合衆国 ウィスコンシン州 5 4 9 5 6 ニーナ ウィンチェスター・ロード 2 3 0 0  
キンバリー クラーク ワールドワイド インコーポレイテッド内

(72)発明者 ライアン・ジェイ・マクニーニ

アメリカ合衆国 ウィスコンシン州 5 4 9 5 6 ニーナ ウィンチェスター・ロード 2 3 0 0  
キンバリー クラーク ワールドワイド インコーポレイテッド内

(72)発明者 ネイル・ティール・ショール

アメリカ合衆国 ウィスコンシン州 5 4 9 5 6 ニーナ ウィンチェスター・ロード 2 3 0 0  
キンバリー クラーク ワールドワイド インコーポレイテッド内

(72)発明者 アントニオ・ジェイ・カリーリョ

アメリカ合衆国 ウィスコンシン州 5 4 9 5 6 ニーナ ウィンチェスター・ロード 2 3 0 0  
キンバリー クラーク ワールドワイド インコーポレイテッド内

(72)発明者 マーク・エム・ムレジヴァ

アメリカ合衆国 ウィスコンシン州 5 4 9 5 6 ニーナ ウィンチェスター・ロード 2 3 0 0  
キンバリー クラーク ワールドワイド インコーポレイテッド内

Fターム(参考) 4F074 AA24 AA48 AA68 AA76 AA98 CA02 CA06 CC04X CC04Y CC05

CC32Y CC42 DA02 DA07 DA22 DA32

4J002 AA011 BB022 BB112 BB121 BC022 BD032 BG042 BG052 BN033 BP003

CF001 CF031 CF181 CF191 CH024 GB01 GC00 GN00 GQ00