

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6436591号
(P6436591)

(45) 発行日 平成30年12月12日(2018.12.12)

(24) 登録日 平成30年11月22日(2018.11.22)

(51) Int.Cl.	F I	
C O 8 J 9/00 (2006.01)	C O 8 J 9/00 C E S A	
C O 8 J 5/18 (2006.01)	C O 8 J 5/18 C E S	
C O 8 L 23/00 (2006.01)	C O 8 L 23/00	
B 3 2 B 27/32 (2006.01)	B 3 2 B 27/32 Z	
B 3 2 B 27/36 (2006.01)	B 3 2 B 27/32 1 O 3	
請求項の数 27 (全 29 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2016-518607 (P2016-518607)	(73) 特許権者	310007106
(86) (22) 出願日	平成26年6月6日(2014.6.6)		キンバリー クラーク ワールドワイド
(65) 公表番号	特表2016-521784 (P2016-521784A)		インコーポレイテッド
(43) 公表日	平成28年7月25日(2016.7.25)		アメリカ合衆国ウィスコンシン州 5 4 9 5
(86) 国際出願番号	PCT/IB2014/062020		6 ニーナ ウィンチェスターロード 2
(87) 国際公開番号	W02014/199271		3 0 0
(87) 国際公開日	平成26年12月18日(2014.12.18)	(74) 代理人	110001379
審査請求日	平成29年6月1日(2017.6.1)		特許業務法人 大島特許事務所
(31) 優先権主張番号	61/833,980	(72) 発明者	ヴァジリー・エイ・トポルカラエフ
(32) 優先日	平成25年6月12日(2013.6.12)		アメリカ合衆国 ウィスコンシン州 5 4
(33) 優先権主張国	米国 (US)		9 5 6 ニーナ ウィンチェスター・ロー
(31) 優先権主張番号	61/907,572		ド 2 3 0 0 キンバリー クラーク ワ
(32) 優先日	平成25年11月22日(2013.11.22)		ールドワイド インコーポレイテッド内
(33) 優先権主張国	米国 (US)		
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 包装用ポリオレフィンフィルム

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

熱可塑性組成物を含むフィルムであって、前記組成物が、ポリオレフィンマトリクスポリマーを含む連続相、並びに個別領域の形態で前記連続相内に分散されている高分子ナノ包含添加剤及び高分子マイクロ包含添加剤を含有し、

前記高分子ナノ包含添加剤がナノスケール領域の形態であり、前記高分子マイクロ包含添加剤がマイクロスケール領域の形態であり、

前記組成物中に画定される多孔質ネットワークが、前記ナノスケール領域および／または前記マイクロスケール領域に隣接する複数のナノ細孔を含み、前記ナノ細孔が 8 0 0 ナノメートル以下の平均断面寸法を持つフィルム。

【請求項 2】

前記ナノ細孔が 5 ~ 7 0 0 ナノメートルの平均断面寸法を持つ、および／またはナノ細孔が 1 0 0 ~ 5 0 0 0 ナノメートル、の平均軸方向寸法を持つ、請求項 1 に記載のフィルム。

【請求項 3】

前記ポリオレフィンマトリクスポリマーが、2 1 6 0 グラムの負荷および 2 3 0 ° C で A S T M D 1 2 3 8 に従って測定された場合、0 . 5 ~ 8 0 グラム / 1 0 分のメルトフローレートを持つ、請求項 1 または 2 に記載のフィルム。

【請求項 4】

前記ポリオレフィンマトリクスポリマーが、プロピレンホモポリマー、プロピレン /

- オレフィン共重合体、エチレン / - オレフィン共重合体、またはそれらの組み合わせである、請求項 1 から 3 のいずれか一項に記載のフィルム。

【請求項 5】

前記ポリオレフィンマトリクスポリマーが実質的にイソタクチックポリプロピレンホモポリマーまたは少なくとも 9 0 重量% のプロピレンを含む共重合体である、請求項 1 から 4 のいずれか一項に記載のフィルム。

【請求項 6】

前記連続相が、前記熱可塑性組成物の 6 0 重量% ~ 9 9 重量% を構成する、および / または前記 高分子ナノ 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 0 . 0 5 重量% ~ 2 0 重量% を構成する、請求項 1 から 5 のいずれか一項に記載のフィルム。

10

【請求項 7】

前記 高分子ナノ 包含添加剤の ポリマー が非極性成分を持つ、請求項 1 から 6 のいずれか一項に記載のフィルム。

【請求項 8】

前記ポリマーが極性成分をさらに含む、請求項 7 に記載のフィルム。

【請求項 9】

前記ポリマーが官能性ポリオレフィンである、請求項 8 に記載のフィルム。

【請求項 1 0】

前記官能性ポリオレフィンがポリエポキシドである、請求項 9 に記載のフィルム。

【請求項 1 1】

前記 高分子ナノ 包含添加剤が、2 1 6 0 グラム の負荷および溶融温度より少なくとも 4 0 ° C 高い温度で A S T M D 1 2 3 8 に従って測定された場合、0 . 1 ~ 1 0 0 グラム / 1 0 分 のメルトフローレートを持つ、請求項 1 から 1 0 のいずれか一項に記載のフィルム。

20

【請求項 1 2】

前記 高分子ナノ 包含添加剤のメルトフローレートに対する前記ポリオレフィンマトリクスポリマーのメルトフローレートの比が 0 . 2 ~ 8 である、請求項 1 から 1 0 のいずれか一項に記載のフィルム。

【請求項 1 3】

前記ナノスケール領域が 1 ナノメートル ~ 1 0 0 0 ナノメートル の平均断面寸法を持つ、請求項 1 から 1 2 のいずれか一項に記載のフィルム。

30

【請求項 1 4】

前記 高分子 マイクロ包含添加剤の前記ポリマーがスチレン共重合体、フッ素ポリマー、ポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル、またはポリエステルである、請求項 1 に記載のフィルム。

【請求項 1 5】

前記 高分子 マイクロ包含添加剤のポリマーがポリ乳酸である、請求項 1 に記載のフィルム。

【請求項 1 6】

前記 高分子 マイクロ包含添加剤の前記ポリマーが、0 ° C 以上のガラス転移温度を持つ、および / または前記 高分子 マイクロ包含添加剤が、2 1 6 0 グラム の負荷および 2 1 0 ° C の温度で測定された場合、5 ~ 2 0 0 グラム / 1 0 分 のメルトフローレートを持つ、請求項 1 に記載のフィルム。

40

【請求項 1 7】

前記ポリオレフィンマトリクスポリマーのメルトフローレートに対する前記 高分子 マイクロ包含添加剤のメルトフローレートの比が 0 . 5 ~ 1 0 である、および / または前記 高分子 マイクロ包含添加剤のヤング弾性係数に対する前記ポリオレフィンマトリクスポリマーのヤング弾性係数の比が 1 ~ 2 5 0 である、請求項 1 に記載のフィルム。

【請求項 1 8】

前記 マイクロスケール領域 が、1 マイクロメートル ~ 4 0 0 マイクロメートル の平均軸

50

方向寸法を持つ、請求項 1 に記載のフィルム。

【請求項 19】

前記高分子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 1 重量 % ~ 30 重量 % を構成する、請求項 1 に記載のフィルム。

【請求項 20】

前記熱可塑性組成物が相間修飾剤をさらに含む、請求項 1 から 19 のいずれか一項に記載のフィルム。

【請求項 21】

前記多孔質ネットワークがマイクロ細孔をさらに含む、請求項 1 から 20 のいずれか一項に記載のフィルム。

【請求項 22】

前記多孔質ネットワークが前記組成物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、および / または前記ナノ細孔が略平行なカラムに分配されている、請求項 1 から 21 のいずれか一項に記載のフィルム。

【請求項 23】

前記組成物の合計細孔容量が立方センチメートル当たり 15 % ~ 80 % である、および / またはナノ細孔が前記組成物の合計細孔容量の 20 容量 % 以上を構成する、請求項 1 から 22 のいずれか一項に記載のフィルム。

【請求項 24】

前記熱可塑性組成物が 0.90 g / cm^3 以下の密度を持つ、請求項 1 から 23 のいずれか一項に記載のフィルム。

【請求項 25】

前記フィルムが 300 g / m^2 / 24 時間以上の水蒸気透過速度を持つ、請求項 1 から 24 のいずれか一項に記載のフィルム。

【請求項 26】

前記フィルムがコア層および少なくとも一つの外層を含む多層フィルムであり、前記コア層、前記外層、または両方が前記熱可塑性組成物を含む、請求項 1 から 25 のいずれか一項に記載のフィルム。

【請求項 27】

前記フィルムがインフレーションフィルムまたはキャストフィルムである、請求項 1 から 26 のいずれか一項に記載のフィルム。

【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, 980 号 (2013 年 6 月 12 日出願)、および第 61 / 907, 572 号 (2013 年 11 月 22 日出願) に対する優先権を主張し、これらは参照により本明細書に組み込まれる。

【技術分野】

【0002】

包装フィルムは、直鎖低密度ポリエチレン (「LLDPE」)、低密度ポリエチレン (「LDPE」)、または高密度ポリエチレン (「HDPE」) など、ポリオレフィン材料からしばしば形成される。しかし近年、石油資源がより高価になっており、製造業者も消費者も同じように、製品寿命サイクル全体の間の炭素排出量の低減を意味する、炭素排出量のより小さなフィルムに対する持続可能性のニーズをより自覚するようになってきた。さまざまな添加剤を添加して石油由来オレフィンポリマーの含量を減少させる試みがなされてきたが、これは通常はフィルムの一部の機械的特性 (例えば、延性または引張強度など) の対応する減少をもたらす、これは非常に望ましくない。従って、石油ベースのポリマーの消費量が低減されているが、それでも良好な特性も示す包装フィルムに対するニーズが現在存在する。

10

20

30

40

50

【発明の概要】

【0003】

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フィルムが開示されている。組成物は、ポリオレフィンマトリクスポリマーを含む連続相および個別領域の形態で連続相中に分散されたナノ包含添加剤を含む。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多孔質ネットワークが、組成物中に定義される。

【0004】

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】

【0005】

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。

【0006】

【図1】本発明のフィルムの形成方法の一つの実施形態の略図である。

【図2】14, 243Xの倍率で撮られた実施例4のフィルムの表面のSEM顕微鏡写真である。

【図3】5, 382Xの倍率で撮られた実施例4のフィルム（流れ方向面に切断）のSEM顕微鏡写真である。

【発明を実施するための形態】

【0007】

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施すことは、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。

【0008】

一般的に、本発明は熱可塑性組成物を一般的に含む包装フィルムを対象とする。熱可塑性組成物は、ポリオレフィンマトリクスポリマーを含む連続相を含有し、連続相内に個別ナノスケール相領域として分散されるように、ポリオレフィンマトリクスポリマーと少なくとも部分的に不適合なナノ包含添加剤も含む。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ことができることを本発明者らは発見した。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、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、領域に隣接するポリオレフィンマトリクスにいくらかの初期剥離を生じさせる。初期細孔が形成されると、領域の間に配置されたマトリクスは、塑性的に変形して、局所的に狭く（または首）ひずみ硬化した内部の伸張エリアを作ることができる。このプロセスは、伸張方向に成長する組成物の塊を通した細孔の形成を可能にし、それにより多孔質ネットワークの形成をもたらす一方、分子配向は機械的強度を強化するひずみ硬化を引き起こす。

【0009】

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%/cm³、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%/立方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ポリオレフィンフィルム中に形成しうる。このような細孔容量では、組成物は、約0.90グラム/立方センチメートル（「g/cm³」）以下、一部の実施形態では約0.85g/cm³以下、一部の実施形態では

10

20

30

40

50

約 0.80 g/cm^3 以下、一部の実施形態では約 0.10 g/cm^3 ~ 約 0.75 g/cm^3 、および一部の実施形態では約 0.20 g/cm^3 ~ 約 0.70 g/cm^3 など、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。ナノ細孔は、約 100 ~ 約 5000 ナノメートル、一部の実施形態では約 50 ~ 約 2000 ナノメートル、および一部の実施形態では約 100 ~ 1000 ナノメートルの範囲内の平均軸方向寸法も持ちうる。「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。例えば、このようなナノ細孔は、ポリオレフィンフィルム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。

【0010】

減少した密度に加えて、ナノ細孔構造は、結果得られるポリオレフィンフィルム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、フィルム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、それによってフィルムは水の貫通から表面を防護できる。この点で、ポリオレフィンフィルムは、ASTM 127 - 2008 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 100 cm 以上、一部の実施形態では約 150 cm 以上、および一部の実施形態では約 200 cm ~ 約 1000 cm 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、結果得られるポリオレフィンフィルムは、水蒸気に対して一般的に透過性でありうる。フィルム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（「WVTR」）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（ $\text{g/m}^2/24 \text{ 時間}$ ）の単位で測定された時に、フィルムを通して水蒸気が透過する速度である。例えば、ポリオレフィンフィルムは、ASTM E96 / 96M - 12、手順BまたはINDA試験手順IST - 70.4 (01) などによって決定された時、約 300 $\text{g/m}^2 - 24 \text{ 時間}$ 以上、一部の実施形態では約 500 $\text{g/m}^2 - 24 \text{ 時間}$ 以上、一部の実施形態では約 1,000 $\text{g/m}^2 - 24 \text{ 時間}$ 以上、および一部の実施形態では約 3,000 ~ 約 15,000 $\text{g/m}^2 - 24 \text{ 時間}$ の WVTR を示しうる。

【0011】

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。

【0012】

I. 熱可塑性組成物

A. ポリオレフィンマトリクス

ポリオレフィンマトリクスは、一般的に、熱可塑性組成物の約 60 重量% ~ 約 99 重量%、一部の実施形態では約 60 重量% ~ 約 98 重量%、および一部の実施形態では約 80 重量% ~ 約 95 重量%を占める。ポリオレフィン、約 100°C ~ 約 220°C 、一部の実施形態では約 120°C ~ 約 200°C 、および一部の実施形態では約 140°C ~ 約 180°C の熔融温度を持ちうる。熔融温度は、ASTM D - 3417 に従い、示差走査熱量測定（「DSC」）を使用して決定されうる。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。一つの特定実施形態では、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%)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140°C~約170°Cの融点を持ちうる。

【0013】

当然、その他のポリオレフィンも本発明の組成物に用いられうる。一つの実施形態では、例えば、ポリオレフィン、エチレンまたはプロピレンと別の α -オレフィン($C_3 - C_{20}$ α -オレフィンまたは $C_3 - C_{12}$ α -オレフィンなど)の共重合体でありうる。適切な α -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 α -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。 α -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。

【0014】

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ExxonMobil Chemical CompanyからEXACT(商標)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(商標)、AFFINITY(商標)、DOWLEX(商標)(LLDPE)およびATTANE(商標)(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、Lairらの第5,272,236号、およびLair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、ExxonMobil Chemical Co.(テキサス州ヒューストン)のVISTAMAXX(商標)、Atofina Chemicals(ベルギー、フェルイ)のFINA(商標)(例えば、8573)、三井石油化学工業のTAFMER(商標)、およびDow Chemical Co.(ミシガン州ミッドランド)のVERSIFY(商標)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、ExxonMobil 3155ポリプロピレン、ExxonMobil Achieve(商標)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。

【0015】

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、チーグラー・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、単一位点配位触媒から形成される。このような触媒系は、コモノマーが、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共重合体を生成する。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、Lair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。

【0016】

10

B. ナノ包含添加剤

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の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。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。一つの実施形態では、領域は実質的に楕円の形状を持つ。ナノ包含添加剤は一般的に、連続相ポリオレフィン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。

20

【0017】

ナノ包含添加剤は、ポリオレフィンマトリクス内に実質的に均一ではあるが、個別領域の形態で分配されうるという意味では、ポリオレフィンと部分的に不適合である。このような部分的不適合性は、さまざまな方法で達成できる。例えば特定の実施形態では、ナノ包含添加剤は、ポリオレフィンマトリクスと適合する非極性成分（例えば、オレフィン）を有する場合があります、それが不均一に分配されることを可能にする。それでもなお、添加剤は、ポリオレフィンマトリクスと不適合の極性成分を含む場合があります、それによって個別領域へと合体または分離することを可能にする。このような成分には、低分子または高分子極性分子セグメントまたはブロック、イオン基、荷電または非荷電極性領域、および/または極性分子群を含みうる。代替的に、添加剤は完全に非極性の性質でありうるが、それでも個別領域が形成されることを許す特定の物理的特性を有する。例えば、特定の実施形態では、ナノ包含添加剤は、特定温度よりも上でポリオレフィンと適合性または混和性であるが、臨界共溶温度より低い温度で相分離しうる。このようにして、ナノ包含添加剤が相分離、合体し、別のナノスケール領域を形成できるように、ナノ包含添加剤は、溶解相でポリオレフィンと安定混合物を形成するが、温度が低下するにつれて、連続相が結晶化して分離しうる。

30

【0018】

40

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°C）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。液体または半固体材料などの動粘度は、40°Cで決定される時、典型的には約0.7～約200センチストーク（「c s」）、一部の実施形態では約1～100 c s、および一部の実施形態では約1.5～約80 c sである。適切な液体または半固体には、例えば、シリコーン、シリコーン-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

50

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 - ヘキサジオール、2, 2, 4 - トリメチル - 1, 6 - ヘキサジオール、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)、アミノオキシド(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、脂肪酸アミド(例えば、オレアミド、エルカミド、ステアラミド、エチレンビス(ステアラミド)など)、鉱物、および植物油などを含みうる。一つの特に適切な液体または半固体は、B A S F Corpの商標PLURIOIL(登録商標) W Iで市販されているものなどのポリエーテルポリオールである。

10

【0019】

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。上述のように、ナノ包含添加剤は、ポリオレフィンマトリクスと部分的に不適合である。このような添加剤の一つの例は微結晶ポリオレフィンワックスであり、これは典型的にはエチレンおよび/または、プロピレン、1 - ブテン、1 - ペンテン、1 - ヘキセン、1 - ヘプテン、1 - オクテン、1 - ノネン、および1 - デセンなど、 $C_3 - C_{10}$ - アルク - 1 - エンから派生する。微結晶ワックスは典型的には、約 $30^{\circ}C \sim 150^{\circ}C$ 、一部の実施形態では約 $50^{\circ}C \sim 140^{\circ}C$ 、および一部の実施形態では約 $80^{\circ}C \sim 130^{\circ}C$ など、比較的低い溶融温度を持つ。このような低い溶融温度では、ワックスは、溶融相にある時ポリオレフィンと混和混合物を形成しうるが、温度が低下して高分子が結晶化または固化するにつれて、ワックスは分離および合体して別のナノスケール領域を形成する。

20

【0020】

高分子ナノ包含添加剤の別の例は、極性および非極性成分を含む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、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。ナノ包含添加剤の官能基は、分子に極性成分を提供し、ポリオレフィン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は、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 - オクテン)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、およびOrevac(登録商標)という商標でArkemaからも市販されている。

30

40

【0021】

50

特定の実施形態では、高分子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、組成物の特定の成分とともに反応を受けて（例えば、鎖延長、側鎖分岐、グラフト、共重合体形成など）、ガラス転移温度を大幅に減少させることなく、熔融強度を改善しうると考えられる。反応性添加剤は、ポリオレフィンとその他のより極性添加剤（マイクロ包含添加剤など）の間に適合性を提供することもでき、分散の均一性を改善し、マイクロ包含添加剤のサイズを減少させることができる。例えば、下記により詳細に記述されるように、本発明の特定の実施形態は、マイクロ包含添加剤としてポリエステルを用いる。このような実施形態では、反応性ナノ包含添加剤は、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。オキザ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、ポリエステルマイクロ包含添加剤の分子量を増加させて、熔融処理中によく見られる分解に対抗しうる。本発明者らは、過剰な反応はポリマー骨格間の架橋につながり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。

10

【0022】

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る場合があり、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。

20

30

【0023】

ポリエポキシドは、末端エポキシ基、骨格オキシラン単位、および/またはペンダント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う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、アリルグリシジリエーテル、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。

40

【0024】

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°C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。

【0025】

ポリエポキシドは典型的には、2～20個の炭素原子、好ましくは2～8個の炭素原子

50

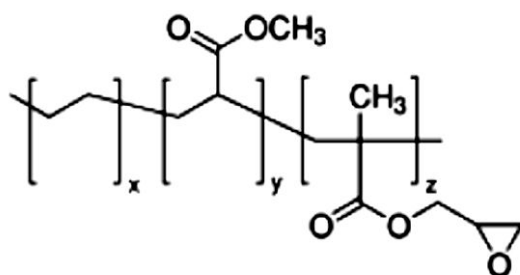
を持つものなどの、少なくとも一つの直鎖または分岐 - オレフィンモノマーも含む。具体例には、エチレン、プロピレン、1 - ブテン、3 - メチル - 1 - ブテン、3, 3 - ジメチル - 1 - ブテン、1 - ペンテン、一つ以上のメチル、エチルまたはプロピル置換基を持つ1 - ペンテン、一つ以上のメチル、エチルまたはプロピル置換基を持つ1 - ヘキセン、一つ以上のメチル、エチルまたはプロピル置換基を持つ1 - ヘプテン、一つ以上のメチル、エチルまたはプロピル置換基を持つ1 - オクテン、一つ以上のメチル、エチルまたはプロピル置換基を持つ1 - ノネン、エチル、メチルまたはジメチル置換1 - 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。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、メタクリル酸シンナミル、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。

【0026】

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：

【0027】

【化1】



【0028】

ここで、x、y、およびzは1以上である。

【0029】

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うる。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うる。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うる。

【0030】

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る。より具体的には、高いエポキシモノマー含量は、良好な反応性をもたらすうるが、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る。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%を占めうる。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%を占めうる。本発明で使用されうる、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Arkema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モノマー含量、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。

10

20

【0031】

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る。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ることも発見した。従って、ポリエポキシドは、一般的に、組成物に使用されるポリオレフィンの重量に基づいて、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%、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。

30

【0032】

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しうる。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の、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。

40

【0033】

本発明の特実の実施形態では、複数のナノ包含添加剤を組み合わせ使用しうる。例え

50

ば、第一のナノ包含添加剤（例：ポリエポキシド）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の第一および/または第二のナノ包含添加剤の濃度は、同様に、熱可塑性組成物の約 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。

10

【0034】

第二のナノ包含添加剤にナノフィラーを随意に用いることができ、この例にはカーボンブラック、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、ナノアルミナなどを含みうる。ナノクレイが特に適している。「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、または合成名の材料）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）、ラポナイト、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。

20

【0035】

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）との適合性を改善するのに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）が含まれうる。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。

30

40

【0036】

用いられる材料に関わらず、ナノ包含添加剤は典型的には、個別領域および結果得られる細孔が適正に維持されることを確実にするために特定の粘度（またはメルトフローレート）を持つように選択される。例えば、ナノ包含添加剤の粘度が低すぎる（またはメルト

50

フローレートが高すぎる) 場合には、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、粘度が高すぎる(メルトフローレートが低すぎる) 場合、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、ナノ包含添加剤の不均一な分布を生じうる。例えば、ポリオレフィンのメルトフローレートの高分子ナノ包含添加剤のメルトフローレートに対する比率は、例えば、約 0.2 ~ 約 8、一部の実施形態では約 0.5 ~ 約 6、一部の実施形態では約 1 ~ 約 5 でありうる。例えば、ナノ包含添加剤は、2160 グラムの負荷および溶融温度より少なくとも 40 °C 高い温度(例えば、約 190 °C) で ASTM D 1238 に従って測定された場合、約 0.1 ~ 約 100 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 15 グラム / 10 分のメルトフローレート(ドライベース) を持ちうる。ポリオレフィンは同様に、2160 グラムの負荷で ASTM D 1238 に従って測定された場合、溶融温度より少なくとも 40 °C 高い温度(例えば、約 230 °C) で約 0.5 ~ 約 80 グラム / 10 分、一部の実施形態では約 1 ~ 約 40 グラム / 10 分、および一部の実施形態では約 5 ~ 約 20 グラム / 10 分のメルトフローレート(ドライベース) を持ちうる。

10

【0037】

C. マイクロ包含添加剤

必要ではないが、本発明の組成物は、マイクロ包含添加剤も用いうる。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の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 0.1 μm ~ 約 25 μm 、一部の実施形態では約 0.5 μm ~ 約 20 μm 、および一部の実施形態では約 1 μm ~ 約 10 μm の平均断面寸法を持ちうる。使用された場合、変形および伸長ひずみ(例えば、延伸)を受ける時、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ことができることを本発明者らは発見した。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オレフィンマトリクスにいくらかの初期剥離を生じる。しかし特に、ナノスケール個別相領域の近くに生成された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して、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。

20

30

【0038】

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の連続相内に個別層領域として、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靱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。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は十分小さいが、プラスチックの微小な変形を開始させ、粒子含有物およびその周りのせん断ゾーンを可能にするためには十分大きい。

40

【0039】

マイクロ包含添加剤は、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

50

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、また時期尚早に砕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 0.5 ~ 約 1.0、一部の実施形態では約 1 ~ 約 8、および一部の実施形態では約 2 ~ 約 6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その熔融温度より少なくとも 40°C（例えば、210°C）で測定された場合、約 5 ~ 約 200グラム / 10分、一部の実施形態では約 20 ~ 約 150グラム / 10分、および一部の実施形態では約 40 ~ 約 100グラム / 10分でありうる。

【0040】

上述の特性に加えて、マイクロ包含化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、外部力とともに加えられる時、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、ポリオレフィンマトリクスと比べて比較的高いヤング弾性係数を持つように選択されうる。例えば、ポリオレフィンマトリクスの弾性係数に対する添加剤の弾性係数の比は、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 200 ~ 約 3,500メガパスカル（MPa）、一部の実施形態では約 300 ~ 約 2,000 MPa、および一部の実施形態では約 400 ~ 約 1,500 MPaの範囲でありうる。対照的に、ポリオレフィンの弾性係数は、例えば、約 100 ~ 約 1,500 MPa、および一部の実施形態では約 200 ~ 1000 MPaの範囲でありうる。代替的に、マイクロ包含添加剤の弾性係数はポリオレフィンマトリクスの弾性係数よりも低い場合がある。弾性係数は、例えば、約 10 MPa ~ 約 100 MPa、および随意に約 20 MPa ~ 約 80 MPaでありうる。

【0041】

上記で特定された特性を持つ幅広いさまざまなマイクロ包含添加剤を使用しうるが、このような添加剤の特に適切な例には、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 - イソブレン - 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）、塩化ポリビニル（PVC）、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリクロロトリフルオロエチレン（PCTFE）などのフッ素重合体、ポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル、ポリカプロラクトン、ポリエステルアミド、ポリ乳酸（PLA）およびその共重合）、ポリグリコール酸、ポリアルキレンカーボネート（例えば、ポリエチレンカーボネート）、ポリ - 3 - ヒドロキシブチレート（PHB）、ポリ - 3 - ヒドロキシ吉草酸（PHV）、ポリ - 3 - ヒドロキシブチレート - コ - 4 - ヒドロキシブチレート、ポリ - 3 - ヒドロキシブチレート - コ - 3 - ヒドロキシ吉草酸共重合体（PHBV）、ポリ - 3 - ヒドロキシブチレート - コ - 3 - ヒドロキシヘキサノエート、ポリ - 3 - ヒドロキシブチレート - コ - 3 - ヒドロキシオクタノエート、ポリ - 3 - ヒドロキシブチレート - コ - 3 - ヒドロキシデカノエート、ポリ - 3 - ヒドロキシブチレート - コ - 3 - ヒドロキシオクタデカノエート、およびコハク酸ベースの脂肪族ポリマー（例えば、コハク酸ポリブチレン、コハク酸アジピン酸ポリブチレン、コハク酸ポリエチレンなど）などの脂肪族ポリエステル、脂肪族 - 芳香族共重合体（例えば、アジピン酸テレフタル酸ポリブチレン、アジピン酸テレフタル酸ポリエチレ

ン、アジピン酸イソフタル酸ポリエチレン、アジピン酸イソフタル酸ポリブチレンなど）、芳香族ポリエステル（例えば、テレフタル酸ポリエチレン、ポリブチレンテレフタル酸など）などのポリエステルなどを含みうる。

【0042】

特に適切なのは、比較的高いガラス転移温度を持つほど、一般的に硬い性質であるマイクロ包含添加剤である。例えば、ガラス転移温度（「 T_g 」）は、約 0°C 以上、一部の実施形態では約 5°C ～約 100°C 、一部の実施形態では約 30°C ～約 80°C 、および一部の実施形態では約 50°C ～約 75°C でありうる。ガラス転移温度は、ASTM E1640-09に従って、動的機械分析で決定されうる。

【0043】

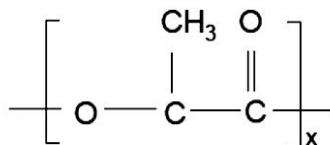
一つの特に適切な硬質ポリエステルはポリ乳酸であり、これは、左旋性乳酸（「L-乳酸」）、右旋性乳酸（「D-乳酸」）、メソ乳酸、またはその混合物など、乳酸の任意のアイソマーのモノマー単位から一般的に由来しうる。モノマー単位も、L-ラクチド、D-ラクチド、メソ-ラクチド、またはその混合物を含む、乳酸の任意のアイソマーの無水物から形成されうる。このような乳酸の環状二量体および/またはラクチドも使用しうる。重縮合または開環重合など、既知の任意の重合方法を、乳酸の重合のために使用しうる。少量の鎖延長剤（例えば、ジイソシアン酸化合物、エポキシ化合物または酸無水物）も使用しうる。ポリ乳酸は、L-乳酸から由来す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含有率は、約85モル%以上、一部の実施形態では約90モル%以上、および一部の実施形態では約95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の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。

【0044】

一つの特定の実施形態では、ポリ乳酸は以下の一般的構造を持つ：

【0045】

【化2】



【0046】

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（商標）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（商標））から市販されている。また他の適切なポリ乳酸類は、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ことがあり、これらはすべての目的に対してその全体を参照により本書に組み込む。

【0047】

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160,000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_n 」）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_w 」) を持つ。数平均分子量に対する重量平均分子量の比 (「 M_w / M_n 」)、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。

【0048】

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 D 7191 - 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。10
溶融処理中の水の存在は、ポリエステルの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の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を混合する前に、再生可能ポリエステルが、約 300 百万分率 (「ppm」) 以下、一部の実施形態では約 200 ppm 以下、一部の実施形態では約 1 ~ 100 ppm 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 °C ~ 約 100 °C、一部の実施形態では約 70 °C ~ 約 80 °C の温度で起こりうる。

【0049】

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、結果得られる組成物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。20
例えば、マイクロ包含添加剤は、一般的に、組成物に使用されるポリオレフィンマトリクスの重量に基づいて、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。

【0050】

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、一つの特定の実施形態では、熱可塑性組成物に相間修飾剤を使用して、ナノ包含添加剤および / またはマイクロ包含添加剤とポリオレフィンマトリクスの間の摩擦および結合性の程度を減らすのを助け、それにより剥離の程度および均一性を向上させうる。30
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 °C) で液体または半固体の形態でありうる。ポリオレフィンマトリクスと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。40
接触角の測定のための一つの適切な試験は ASTM D 5725 - 99 (2008 年) である。

【0051】

必要ではないが、界面修飾剤は、マイクロ包含添加剤が使用される実施形態およびナノ包含添加剤が固体 (例えば、高分子材料) である実施形態で特に適切でありうる。適切な疎水性、低粘度界面修飾剤には、例えば、上記で参照された液体および / または半固体が含まれうる。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、BASFCorp. から PLURIOLE (登録商標) WI 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 HALLGREEN (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。

【0052】

用いられる時、相間修飾剤は、連続相のポリオレフィンマトリクスの重量に基づいて、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。上述の量では、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、熱可塑性組成物のメルトフローレートも、ポリオレフィンマトリクスの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）は、2160グラムの負荷および190°CでASTM D1238に従って測定された場合、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

【0053】

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Orevac（商標）18750およびOrevac（商標）CA 100の商標でArkemaから市販されている。用いられる時、相溶化剤は、連続相ポリオレフィン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。

20

【0054】

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、核形成剤、微粒子、ナノフィラールシウム、ならびに熱可塑性組成物の処理可能性および機械的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）および細孔開始無機酸化物フィラー（例えば、炭酸カルシウム）。実際、熱可塑性組成物は、従来的にはマイクロ細孔フィルムを形成するために必要とされる、発泡剤および/または細孔開始無機酸化物フィラーを一般的に含まない場合がある。これは、費用および製造複雑性を低減する可能性を含め、多くの利益を提供しうる。実際、熱可塑性組成物および/またはフィルムの一つ以上の層（例えば、基層）は、一般的にこのような発泡剤および/またはフィラー（例えば、炭酸カルシウム）を含まないか、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%、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。いずれにしても、特定の実施形態では、望ましい場合は、より多量の発泡剤および/またはフィラーを熱可塑性組成物に使用しうる。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的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。

30

40

【0055】

II. 混合

熱可塑性組成物を形成するために、成分は典型的には、さまざまな既知の技術のいずれかを使用して混合される。一つの実施形態では、例えば、組成物は別々に、または組み合わせて供給されうる。例えば、組成物は、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う

50

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(ニュージャージー州、ラムジー)から入手可能なZSK-30押出機またはThermo Electron Corp.(イギリス、ストーン)から入手可能なThermo Prism(商標)USALAB 16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と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

【0056】

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、ナノ包含添加剤のナノスケール領域およびマイクロ包含添加剤のマイクロ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°C~約300°C、一部の実施形態では約185°C~約250°C、および一部の実施形態では約190°C~約240°C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⁻¹~約3000秒⁻¹、一部の実施形態では約50秒⁻¹~約2000秒⁻¹、および一部の実施形態では約100秒⁻¹~約1200秒⁻¹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(「m³/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、押し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。

20

【0057】

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、ナノ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で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、適切な分散混合機にはBlisterリング、Leroy/Maddock、CRD混合機などが含まれうる。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。

30

40

【0058】

III. フィルムの作成

吹き込み、鋳造、平ダイス押し出しなどを含む、既知の任意の技術を使用して、組成物からフィルムを形成しうる。一つの特の実施形態では、フィルムは、気体(例えば、空気)を使用し、環状金型を通して押し出されたポリマー混合物の気泡を膨張させるインフレーションプロセスによって形成されうる。次に気泡は潰されて平らなフィルムの形態に集められる。インフレーションフィルム製造のプロセスは、例えば、米国特許第3,354,

50

506号(Raley)、第3,650,649号(Schippers)、および第3,801,429号(Schrenkら)、ならびに米国特許出願公開第2005/0245162号(McCormackら)および第2003/0068951号(Boggsら)に記述されている。しかしまた別の実施形態では、フィルムは鋳造技術を使用して形成される。

【0059】

例えば図1を参照すると、キャストフィルム形成方法の一つの実施形態が示されている。この実施形態では、原料(非表示)が、ホッパー40から押出機80に供給され、次に鋳造ロール90上に鋳造されて単一層の前駆体フィルム10aが形成される。多層フィルムを製造する場合、複数の層は鋳造ロール90上に一緒に共押出しされる。鋳造ロール90は随意に、エンボス要素とともに提供されて、フィルムにパターンを与える。一般的に、鋳造ロール90は、形成される際に、約10~60°Cなど、シート10aが固体化し冷却するのに十分な温度に保たれる。望ましい場合、真空ボックスを、鋳造ロール90に隣接して位置付けて、前駆体フィルム10aをロール90の表面の近くに保つのに役立てうる。さらに、エアナイフまたは静電ピナーは、前駆体フィルム10aがスピニングロールの周りを動く時にそれを鋳造ロール90の表面に押し当ててのを助けうる。エアナイフは、空気の流れを非常に高い流速で集中させてフィルムの縁を固定する、当技術では知られている装置である。

【0060】

一旦鋳造されたら、次にフィルム10aはフィルムの均一性をさらに改善するために一つ以上の方向に随意に配向されうる。フィルムは、一つ以上のポリマーの融点より低いが、組成物を延伸または伸張するのに十分高い温度まで直ちに再加熱されうる。連続的配向の場合、シートが縦方向(流れ方向)に望ましい延伸比まで伸張されるように、「軟化」フィルムは、異なる回転速度で回転するロールによって延伸される。次にこの「一軸」配向フィルムは随意に繊維状ウェブへと積層されうる。さらに、一軸配向フィルムは、幅方向に配向されて「二軸配向」フィルムも形成しうる。例えば、フィルムは、チェーンクリップでその外側端に固定され、テナオオープンに運ばれる。テナオオープンでは、フィルムは再加熱され、前進中、分岐チェーンクリップによって、幅方向に望ましい延伸比まで延伸されうる。

【0061】

再び図1を参照すると、一軸配向フィルム形成方法の一つの実施形態が示されている。図示されるように、前駆体フィルム10aは、Marshall and Williams, Co. (ロードアイランド州、プロビデンス)から市販されているものなど、フィルム配向ユニット100または流れ方向オリエンター(「MDO」)に方向付けられる。MDOは、図1に示されるプロセス中のフィルムの移動方向である流れ方向にフィルムを漸進的に伸張して薄くする複数の伸張ロール(5~8など)を持つ。MDO 100は8つのロールとともに図示されているが、当然のことながら、ロールの数は、望まれる伸張レベルおよび各ロール間の伸張の程度に応じてより多いことも少ないこともある。フィルムは単一または複数の個別伸張操作のいずれかで伸張されうる。MDO装置のロールの一部は漸進的に高くなる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。望ましい場合、MDO 100のロールの一部は予熱ロールとしての役割を果たしうる。存在する場合、これらの始めのいくつかのロール10aはフィルムを室温より上(例えば、125°F)に加熱する。漸進的に速度が増すMDOの隣接ロールは、フィルム10aを伸張する役割を果たす。伸張ロールが回転する速度は、フィルムの伸張量および最終的フィルム重量を決定する。

【0062】

結果得られるフィルム10bは次に、取込みロール60に巻かれて保管される。ここでは示されていないが、スリッティング、処理、開口形成、グラフィック印刷、またはフィルムとその他の層(例えば、不織布ウェブ材料)の積層など、当技術分野で知られているさまざまな潜在的な追加処理および/または仕上げステップを、本発明の精神および範囲

10

20

30

40

50

を逸脱することなく実施しうる。

【0063】

本発明のフィルムは単一層または多層（例えば、2～20層、一部の実施形態では、3～10層）でありうる。例えば、多層フィルムは、少なくとも一つの外層に隣接して位置付けられた少なくとも一つのコア層を含みうる。外層はヒートシールまたは印刷に使用されることがよくある。一つの特定の実施形態では、例えば、コア層を挟む第一および第二の層を用いることが望ましい場合がある。コア層は一般的に、フィルムの約50重量%～約99重量%、一部の実施形態では約55重量%～約90重量%、一部の実施形態では約60重量%～約85重量%など、フィルムの重量のかなりの部分を構成する。同様に外層は、フィルムの約1重量%～約50重量%、一部の実施形態では約10重量%～約45重量%、および一部の実施形態では約15重量%～約40重量%を占めうる。

10

【0064】

本発明の熱可塑性組成物は、コア層および/または外層を含む、フィルムの任意の層に用いられうる。一つの特定の実施形態では、例えば、コア層は本発明の組成物から形成され、外層は組成物からまたは追加的ポリマー材料から形成される。同様に、その他の可能性のある実施形態では、外層の一つ以上は本発明の組成物から形成され、コア層は追加的ポリマー材料から形成される。使用される時、追加的材料は、ポリオレフィン（例えば、ポリエチレン、ポリプロピレンなど）、ポリエステル、ポリアミド、スチレン共重合体、ポリウレタン、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアルコールなど、任意のタイプのポリマーを含みうる。

20

【0065】

望ましい場合、フィルムは一つ以上の不織布ウェブ化粧面に積層されて、摩擦係数を低減し複合表面の布のような感触を高めることもできる。不織布ウェブ化粧面に使用するための例示的ポリマーには、例えば、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、ポリエステル（例えば、テレフタル酸ポリエチレンなど）、ポリ酢酸ビニル、ポリ塩化ビニル-酢酸、ポリビニルブチラール、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、ポリ乳酸、それらの共重合体などを含みうる。望ましい場合、上述のものなど、再生可能ポリマーも用いられうる。合成または天然セルロースポリマーも使用される場合があり、これにはセルロースエステル、セルロースエーテル、硝酸セルロース、酢酸酪酸セルロース、エチルセルロース、ビスコス、レイヨンなどの再生セルロースなどを含むがこれらに限定されない。ポリマーは、望ましい特性を繊維に与えるための処理補助剤または処理組成物、残留量の溶媒、色素または着色料など、その他の添加剤も含みうることに注意すべきである。

30

【0066】

単一成分および/または多成分繊維を使用して不織布ウェブ化粧面を形成しうる。単一成分繊維は、単一押出機から押し出されたポリマーまたはポリマーの混合物から一般的に形成される。多成分繊維は、別々の押出機から押し出された二つ以上のポリマーから一般的に形成される（例えば、二成分繊維）。ポリマーは、繊維の断面に渡って、実質的に一定に位置付けられた明白なゾーンに配置されうる。成分は、シース・コア、横並び、円形、海の島、三つの島、ドーナツ状、または当技術分野で知られているその他さまざまな配置など、任意の望ましい構成に配置しうる。不規則な形状を持つさまざまな多成分繊維も形成されうる。

40

【0067】

ステーブル繊維、連続繊維など、任意の望ましい長さの繊維を用いうる。一つの特定の実施形態では、例えば、約1～150ミリメートル、一部の実施形態では約5～約50ミリメートル、一部の実施形態では約10～40ミリメートル、および一部の実施形態では約10～約25ミリメートルの範囲の繊維長さを持つステーブル繊維を使用しうる。必要ではないが、当技術分野で知られているように、カーディング技術を使用してステーブル

50

繊維で繊維状層を形成しうる。例えば、繊維は、繊維を分離するピッカーに繊維の表を入れることによって、カーデッドウェブに形成しうる。次に、繊維は、流れ方向に配向された繊維不織布ウェブを形成するように、繊維をさらにバラバラにして縦方向に整列させる、組み合わせまたはカードユニットに通される。次に既知の技術を使用してカーデッドウェブを接着し、ボンデッドカーデッド不織布ウェブを形成しうる。

【0068】

望ましい場合、不織布複合材を形成するために使用される不織布ウェブ化粧面は、多層構造を持ちうる。適切な多層材料には、例えば、スパンボンド/メルトブローン/スパンボンド(SMS)積層板およびスパンボンド/メルトブローン(SM)積層板を含みうる。多層構造の別の例は、スピンバンクが、前のスピンバンクから堆積された繊維の層の上に繊維を堆積する複数スピンバンクマシン上に生成されるスパンボンドウェブである。このような個々のスパンボンド不織布ウェブも、多層構造と考えられうる。この場合、不織布ウェブの堆積繊維のさまざまな層は同じか、または基本重量および/または生成される繊維の組成物、タイプ、サイズ、ひだのレベル、および/または形状という点で異なりうる。別の例として、単一不織布ウェブが、スパンボンドウェブ、カーデッドウェブなどの二つ以上の個々に生成された層として提供されうるが、これらは一緒に接着されて不織布ウェブが形成されている。これらの個々に生成された層は、上述のように製造方法、基本重量、組成物、および繊維という点で異なりうる。不織ウェブ化粧面は、複合材と見なされるように追加的繊維状成分も含みうる。例えば、不織布ウェブは、当技術分野で知られているさまざまな交絡技術(例えば、水圧、空気、機械的など)のいずれかを使用して別の繊維状成分と交絡されうる。一つの特の実施形態では、不織布ウェブは、水圧交絡を使用してセルロース繊維と一体的に交絡される。典型的な水圧交絡プロセスは、水の高圧ジェット流を使用して、繊維を絡ませて高度に交絡した統合繊維状構造(例えば、不織布ウェブ)を形成する。複合材の繊維状成分は、結果得られる基材の任意の望ましい量を含みうる。

【0069】

形成される特定の方法に関わらず、フィルムは延伸されて望ましい多孔質ネットワークを形成しうる。必要に応じて、フィルムは形成される時に一直線に延伸されうる。代替的に、フィルムは、繊維へと形成された後、任意の選択的な化粧面材料に積層される前および/または後に、固体状態で延伸されうる。「固体状態」延伸により、組成物は、ポリオレフィンマトリクスポリマーの熔融温度より低い温度に保たれることが一般的に意図されている。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、フィルムは、約 -50°C ~約 150°C 、一部の実施形態では約 -40°C ~約 140°C 、一部の実施形態では約 -20°C ~約 100°C 、および一部の実施形態では約 0°C ~約 50°C の温度で延伸されうる。特定の場合、延伸温度は随意に、最も高いガラス転移温度を持つ構成要素(例えば、マイクロ包含添加剤)のガラス転移温度よりも少なくとも約 10°C 、一部の実施形態では少なくとも約 20°C 、および一部の実施形態では少なくとも約 30°C 低い場合がある。このような実施形態では、フィルムは約 0°C ~約 50°C 、一部の実施形態では約 15°C ~約 40°C 、および一部の実施形態では約 20°C ~約 30°C の温度で延伸されうる。

【0070】

延伸は、一つまたは複数の段階で、さまざまな異なる技術のいずれかを使用して行われうる。一つの実施形態では、例えば、フィルムは、図1に示されるユニット100を使用するなど、流れ方向オリエンター(「MDO」)で延伸されうる。上述の方法でフィルムを延伸するためには、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。フィルムは、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、延伸されたフ

フィルム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。フィルムは一般的には外部熱（例えば、加熱ロール）の適用なしに延伸されるが、このような熱を随意に用いて、処理可能性を改善し、延伸力を低下させ、延伸速度を増加させ、均一性を改善しうる。

【0071】

上述の方法での延伸は、約 800 ナノメートル以下、一部の実施形態では、約 5 ~ 約 700 ナノメートル、および一部の実施形態では約 10 ~ 約 500 ナノメートルなど、「ナノスケール」の断面寸法を持つ細孔（「ナノ細孔」）の形成をもたらす。ナノ細孔は、約 100 ~ 約 5000 ナノメートル、一部の実施形態では約 50 ~ 約 2000 ナノメートル、および一部の実施形態では約 100 ~ 1000 ナノメートルの平均軸方向寸法（例えば、長さ）を持ちうる。約 0.2 マイクロメートル以上、一部の実施形態では約 0.5 マイクロメートル以上、および一部の実施形態では約 0.5 マイクロメートル ~ 約 5 マイクロメートルの平均断面寸法を持つマイクロ細孔も、延伸中に形成されうる。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 30、一部の実施形態では約 1.1 ~ 約 15、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。例えば、マイクロ細孔の軸方向寸法は、1 マイクロメートル以上、一部の実施形態では約 1.5 マイクロメートル以上、および一部の実施形態では約 2 ~ 約 30 マイクロメートルでありうる。

【0072】

特定のサイズに関わらず、本発明者は、細孔（例えば、ナノ細孔、マイクロ細孔、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を発見した。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的特性（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、細孔形成の従来の技術とは全く対照的である。

【0073】

多孔質ネットワークの形成に加えて、延伸は、特定の個別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 10 % 以上、一部の実施形態では約 20 % ~ 約 500 %、および一部の実施形態では約 50 % ~ 約 250 % 大きな平均軸方向寸法を持ちうる。延伸後の軸方向寸法（例えば、長さ）は、例えば、約 1 μm ~ 400 μm 、一部の実施形態では約 5 μm ~ 約 200 μm 、および一部の実施形態では約 10 μm ~ 約 150 μm の範囲でありうる。マイクロスケール領域は比較的薄いこともあり、従って、約 0.02 ~ 約 20 マイクロメートル、一部の実施形態では約 0.1 ~ 約 10 マイクロメートル、および一部の実施形態では 0.4 ~ 約 5 マイクロメートルなど、小さな断面寸法を持ちうる。これは、約 2 ~ 約 150、一部の実施形態では約 3 ~ 100、および一部の実施形態では約 4 ~ 約 50 の領域のアスペクト比（軸方向寸法に垂直な寸法に対する軸方向寸法の比）をもたらす。その小さなサイズのために、ナノスケール領域は典型的には、マイクロスケール領域と同じようには細長くない。例えば、ナノスケール領域は、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軸方向寸法（例えば、長さ）を保持しうる。

【0074】

本発明によって達成される非常に低い密度でも、結果得られるフィルムは脆くなく比較

的延性でありうる。良好な延性を示す一つのパラメータは、流れ方向（「MD」）および／または幅方向（「CD」）のフィルムのピーク伸長である。例えば、フィルムは一般的には、約50%以上、一部の実施形態では約60%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80%～約200%の流れ方向のピーク伸長を示す。同様にフィルムは一般的には、約750%以上、一部の実施形態では約800%以上、一部の実施形態では約800%以上、および一部の実施形態では約850%～約2500%の幅方向のピーク伸長を示す。このように良好な延性を持つにもかかわらず、本発明のフィルムはそれでも良好な機械的強度を維持することができる。例えば、本発明のフィルムは、約20～約150メガパスカル（MPa）、一部の実施形態では約25～約120MPa、および一部の実施形態では約30～約100MPaの流れ方向および／または幅方向の最高引張強度を示しうる。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フィルムのヤング弾性係数も良好でありうる。例えば、フィルムは一般的に、約250～約10,000MPa、一部の実施形態では約500～約8,000MPa、および一部の実施形態では約1,000～約5,000MPaの流れ方向および／または幅方向のヤング弾性係数を示す。驚くことに、良好な延性およびその他の機械的特性は、フィルムの厚さが非常に薄くても達成されうる。例えば、延伸後のフィルムの厚さは一般的に、約5～約1,000マイクロメートル、一部の実施形態では約10～約800マイクロメートル、一部の実施形態では約15～約600マイクロメートルの範囲でありうる。当然、実際の厚さは包装の意図するタイプに応じて大きく変化しうる。例えば、薄物包装フィルムは、約5～約100マイクロメートル、一部の実施形態では約10～約80マイクロメートル、一部の実施形態では約15～約40マイクロメートルの厚さを持ちうる。一方、厚物包装フィルムは、約100～約1,000マイクロメートル、一部の実施形態では約150～約800マイクロメートル、一部の実施形態では約200～約600マイクロメートルの範囲でありうる。

【0075】

IV. 用途

そのユニークな特性のために、本発明のフィルムは、食品製品、紙製品（例えば、ティッシュ、ワイプ、紙タオルなど）、吸収性物品など、さまざまな物品に使用するための、個別ラップ、包装パウチ、小包フィルム、またはバッグなど、包装フィルムとしての使用に特に適している。吸収性物品に対するさまざまな適切なパウチ、ラップ、またはバック構成が、例えば米国特許第6,716,203号（Sorebo）および第6,380,445号（Moder）ならびに米国特許出願公開第2003/0116462号（Sorebo）に開示されている。

【0076】

本発明は、以下の例を参照してより良く理解されうる。

【0077】

試験方法

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°C、210°C、または230°C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D1238に従って測定される。

【0078】

熱特性：

ガラス転移温度（ T_g ）は、ASTM E1640-09に従って、動的機械分析（DMA）で決定されうる。TA Instruments社のAQ800機器を使用しうる。実験は、張力/張力形状で、-120°C～150°Cの温度掃引モード、3°C/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（2Hz）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 曲線の

最大値によって定義され、ここで $\tan \theta$ 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。

【0079】

熔融温度は、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が取り付けられており、これらは両方とも T.A. 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が使用される。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る。一般的に、樹脂ペレットは秤量皿に直接置かれる。

10

【0080】

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され、基準線補正が実施される。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され、空の皿が対照として使用される。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) パージで実行される。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°C へのチャンバーの平衡化で始まり、次に $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の加熱速度での温度 200°C への第一の加熱期間、続いて 200°C で 3 分間のサンプルの平衡化、その後 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の冷却速度での温度 -30°C への第一の冷却期間、次に -30°C への 3 分間のサンプルの平衡化、そして温度 200°C への $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の加熱速度での第二の加熱期間が続く。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) パージで実行される。

20

【0081】

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される。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され、熔融温度は、自動変曲点計算を使用して決定される。

30

【0082】

フィルム引張特性:

フィルムは、引張特性 (ピーク応力、係数、破壊ひずみ、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°C) 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む多くの特性を決定しうる。

40

【0083】

密度および空隙容量パーセント

密度および空隙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、標本を延伸して細孔形成を開始しうる。次に、Digimatic Caliper (株式会社ミットヨ) 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

50

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。密度 (P_f) は、 $P_f = P_i /$ で計算され、ここでは、 P_i は前駆材料の密度であり、空隙容量パーセント ($\% V_v$) は、 $\% V_v = (1 - 1 /) \times 100$ で計算されうる。

【0084】

静水圧試験 (「水頭」) :

静水圧試験は、静圧下の液体水による貫通に対する材料の抵抗の尺度であり、AATC試験方法 127 - 2008 に従って実施される。各標本に対する結果は、平均されセンチメートル (cm) で記録される。高い値は水の貫通に対する抵抗がより高いことを示す。

10

【0085】

水蒸気透過速度 (「WVTR」)

材料のWVTRを決定するために使用される試験は、材料の性質に基づいて変わりうる。WVTR値を測定するための一つの技術は、ASTM E96 / 96M - 12、手順Bである。別の方法にはINDA試験手順IST - 70.4 (01)の使用を伴う。INDA試験手順は以下のように要約される。恒久的ガードフィルムおよび試験されるサンプル材料によって、ドライチャンバーが既知の温度と湿度でウェットチャンバーから分離される。ガードフィルムの目的は、明確な空隙を定義し、空隙が特徴化される間に空隙の空気を静めるまたは鎮静化することである。乾燥チャンバー、ガードフィルム、および湿潤チャンバーは、その中に試験フィルムが密封される拡散セルを構成する。サンプルホルダーは、Moccon / Modem Controls, Inc. (ミネソタ州、ミネアポリス) 社製のPermatran - Wモデル100Kとして知られている。第一の試験は、ガードフィルムおよび100%相対的湿度を生成する蒸発器組立品の間の空隙のWVTRから成る。水蒸気は空隙およびガードフィルムを通して拡散し、水蒸気濃度に比例する乾燥ガスの流れと混ざり合う。電気信号が処理のためにコンピュータに送られる。コンピュータは、空隙およびガードフィルムの透過速度を計算し、その値を将来使用するために保存する。

20

【0086】

ガードフィルムおよび空隙の透過速度はCalcとしてコンピュータに保存される。次にサンプル材料は試験セル中に密封される。再び、水蒸気は空隙を通してガードフィルムおよび試験材料へと拡散し、試験材料を運び去る乾燥ガスと混ざり合う。そして再び、この混合物は蒸気センサーに運ばれる。その後コンピュータは、空隙、ガードフィルムおよび試験材料の組み合わせの透過速度を計算する。そしてこの情報は、次の方程式に従って、水分が試験材料を通して透過する透過率を計算するために使用される：

30

【0087】

【数1】

$$TR_{1つの試験材料} = TR_{1つの試験材料, ガードフィルム, 空隙} - TR_{ガードフィルム, 空隙}^{-1}$$

【0088】

その後、水蒸気透過速度 (「WVTR」) は以下のように計算される：

40

【0089】

【数2】

$$WVTR = \frac{F \rho_{sat}(T) RH}{AP_{sat}(T)(1-RH)}$$

【0090】

50

ここで、

F = 水蒸気の流れ ($\text{cm}^3 / \text{分}$)

$\rho_{\text{sat}}(T)$ = 温度 T での飽和空気中の水の密度

RH = セルの特定の場所での相対湿度

A = セルの断面積

$P_{\text{sat}}(T)$ = 温度 T での水蒸気の飽和蒸気圧。

【実施例 1】

【0091】

91.5 重量%のポリプロピレン (Total Petrochemicals M-3661)、7.5 重量%のポリ乳酸 (Natureworks Ingeo 6251 D)、および 1.0 重量%のポリエポキシド修飾剤 (Arkema Lotader AX8900) を含む材料の混合物が形成された。この混合物は次に、二軸スクリー押出機によって 220 °C で熔融混合され、均一なポリマー混合物が形成された。熔融ポリマー混合物は多繊維金型を通して押し出され、水で冷却されて、Gala Industries (バージニア州、イーグルロック) から市販されているものなどの水中ペレット化システムでペレットに切断された。その後、合成されたペレットはキャストフィルム金型付きの単軸スクリー押出機 (長さ対直径の比が 24 : 1) に供給された。材料は 220 °C の温度で熔融され、フィルム金型を通して、25 °C の温度で鋳造ロール上に押し出された。熔融延伸力が熔融フィルムに加えられ、厚さを約 177 ~ 203 マイクロメートルに減少させた。

【実施例 2】

【0092】

厚さが 254 ~ 279 マイクロメートルであったことを除いて、フィルムは実施例 1 に記述されたように形成された。

【実施例 3】

【0093】

実施例 1 のフィルムは、引張フレーム (例えば、MTS systems から市販されている Sintech 1/S フレーム) で 50 ミリメートル/分の速度で 300 % のひずみまで固体状態で延伸された。伸張後、フィルムの長さは流れ方向に 5.2 倍増加し、フィルムの幅は 20 % 減少した。

【実施例 4】

【0094】

実施例 2 のフィルムは、引張フレーム (例えば、MTS systems から市販されている Sintech 1/S フレーム) で 50 ミリメートル/分の速度で 300 % のひずみまで固体状態で延伸された。伸張後、フィルムの長さは流れ方向に 5.6 倍増加し、フィルムの幅は 20 % 減少した。フィルムの SEM 顕微鏡写真が図 2 ~ 3 に示されている。

【0095】

実施例 3 および 4 の延伸フィルムのさまざまな機械的特性が試験された。結果が以下の表に記載されている。

【0096】

【表 1】

実施例 3	厚さ (μm)	係数 (MPa)	破断応力 (MPa)	破壊歪み (%)
MD	64	3,480	156.9	19.2
CD	84	808	13.1	154.6
実施例 4				
MD	84	3,452	160.3	15.9
CD	103	665	14.2	172.8

【実施例 5】

【0097】

厚さが 48 ~ 55 マイクロメートルであったことを除いて、フィルムは実施例 1 に記述されたように形成された。

【実施例 6】

【0098】

78 重量%のポリプロピレン (Total Petrochemicals M-3661)、15 重量%のポリ乳酸 (Natureworks Ingeo 6251D)、および 7.0 重量%のポリエポキシド修飾剤 (Arkema Lotader AX8900) を含む材料の混合物が形成された。この混合物は次に、二軸スクリュウ押出機によって 220 °C で溶融混合され、均一なポリマー混合物が形成された。溶融ポリマー混合物は多繊維金型を通して押し出され、水で冷却されて、Gala Industries (バージニア州、イーグルロック) から市販されているものなどの水中ペレット化システムでペレットに切断された。その後、合成されたペレットはキャストフィルム金型付きの単軸スクリュウ押出機 (長さ対直径の比が 24 : 1) に供給された。材料は 220 °C の温度で溶融され、フィルム金型を通して、25 °C の温度で鋳造ロール上に押し出された。溶融延伸力が溶融フィルムに加えられ、厚さを約 48 ~ 55 マイクロメートルに減少させた。

10

【実施例 7】

【0099】

厚さが 70 ~ 80 マイクロメートルであったことを除いて、フィルムは実施例 6 に記述されたように形成された。

20

【実施例 8】

【0100】

厚さが 120 ~ 132 マイクロメートルであったことを除いて、フィルムは実施例 6 に記述されたように形成された。

【0101】

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。

【0102】

30

特許請求の範囲に記載の数値限定に「約」が記載されているか否かにかかわらず、本発明の技術思想に鑑みて、実質的に同一の範囲を含むものである。

【図 1】

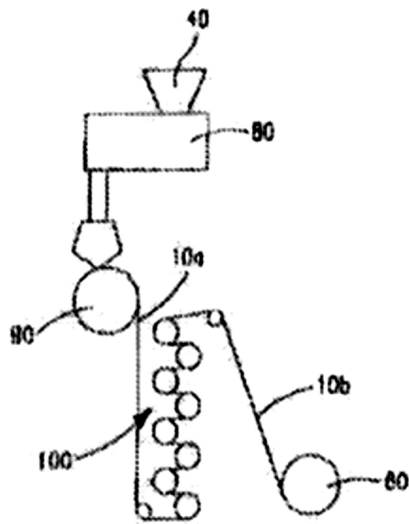


図 1

【図 2】

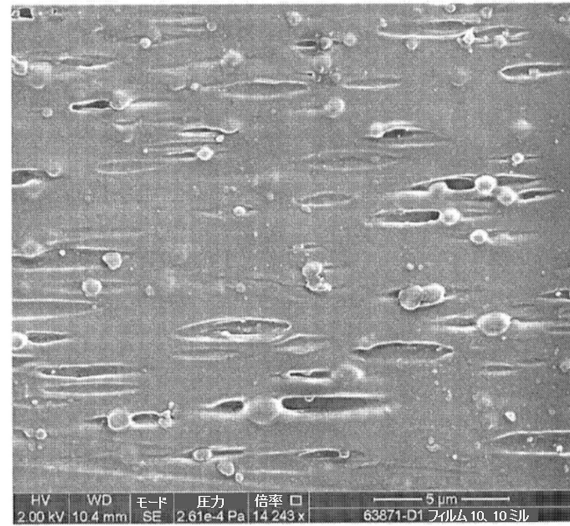


図 2

【図 3】

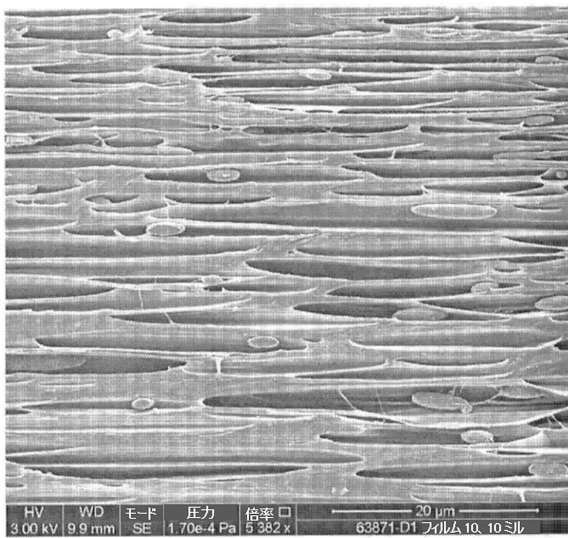


図 3

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
B 3 2 B 27/36

- (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 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
- (72)発明者 ブレント・エム・トンプソン
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

審査官 赤澤 高之

- (56)参考文献 特開2013-100487(JP,A)
特開2011-074214(JP,A)
特表2011-526949(JP,A)
国際公開第2008/026684(WO,A1)
特開2014-061505(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 8 J 9 / 0 0 - 9 / 4 2
C 0 8 J 5 / 0 0 - 5 / 2 4
B 3 2 B 1 / 0 0 - 4 3 / 0 0
C 0 8 L 1 / 0 0 - 1 0 1 / 1 4
C 0 8 K 3 / 0 0 - 1 3 / 0 8