

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号
特許第5747074号
(P5747074)

(45) 発行日 平成27年7月8日(2015.7.8)

(24) 登録日 平成27年5月15日(2015.5.15)

(51) Int.Cl.

F I

C O 8 J 5/00 (2006.01)

C O 8 J 5/00 C E Q

B 3 2 B 25/08 (2006.01)

B 3 2 B 25/08

請求項の数 3 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2013-506221 (P2013-506221)	(73) 特許権者	510145211
(86) (22) 出願日	平成23年4月19日 (2011.4.19)		クレイトン・ポリマーズ・ユー・エス・エル・エル・シー
(65) 公表番号	特表2013-525547 (P2013-525547A)		アメリカ合衆国、テキサス・77084、ヒューストン、パーク・ロウ・16400
(43) 公表日	平成25年6月20日 (2013.6.20)		
(86) 国際出願番号	PCT/US2011/032950	(74) 代理人	110001173
(87) 国際公開番号	W02011/133488		特許業務法人川口国際特許事務所
(87) 国際公開日	平成23年10月27日 (2011.10.27)	(72) 発明者	ライト, キヤスリン
審査請求日	平成24年11月13日 (2012.11.13)		アメリカ合衆国、テキサス・77494、ケイテイ、ノーブル・グローブ・レイン・2826
(31) 優先権主張番号	12/765,362	(72) 発明者	ブラウン, チヤンドラ
(32) 優先日	平成22年4月22日 (2010.4.22)		アメリカ合衆国、テキサス・77088-4408、ヒューストン、モス・グレン・レイン・5226
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エラストマー層を備える、高張力物品

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

引張強さが大きく、低い剛性および回復/歪み率、良好な接着性を良好にあわせもつ化合物を含む物品であって、エラストマー化合物の膜、ファイバー、フィラメント、複数のフィラメント、発泡体、不織ウェブ、平行なストランドまたはシート、または、エラストマー化合物層を膜、ファイバー、フィラメント、複数のフィラメント、発泡体、不織ウェブまたは平行なストランドの形態で1つ以上の表面仕上げ層に結合することによって形成される積層体を含み、該エラストマー化合物は、

60から79重量%の選択的に水素化された熱可塑性ブロックコポリマー(HSBC)と、

17から25重量%の粘着性脂環式樹脂と、
4から13重量%のポリオレフィンとを含み、
この物品は、MD方向および/またはTD方向での引張強さが少なくとも6000psi(4137x10kPa)であり、
ブローバック(ASTM D 2979)が少なくとも0.110ニュートンであり、

該選択的に水素化された熱可塑性ブロックコポリマーが、S-EB-S、S-EP-S、S-EP-S-EP、S-EB-S-EBもしくはS-EB/S-Sまたは(S-EB)nX、(S-EP)nX、もしくは(S-EB/S)nXであり、nは、側鎖の数であり、2から3であり、Xは、カップリング剤の残基である、物品。

【請求項 2】

引張強さが大きく、低い剛性および回復 / 歪み率、良好な接着性を良好にあわせもつ化合物を含む物品であって、エラストマー化合物の膜、ファイバー、フィラメント、複数のフィラメント、発泡体、不織ウェブ、平行なストランド、またはシート、または、エラストマー化合物層を膜、ファイバー、フィラメント、複数のフィラメント、発泡体、不織ウェブまたは平行なストランドの形態で1つ以上の表面仕上げ層に結合することによって形成される積層体を含み、該エラストマー化合物は、

60 から 74 重量 % の選択的に水素化された熱可塑性ブロックコポリマー (H S B C) と、

17 から 25 重量 % の粘着性脂環式樹脂と、

4 から 13 重量 % のポリオレフィンと、

5 から 15 重量 % のポリスチレンとを含み、

この物品は、MD 方向および / または TD 方向での引張強さが少なくとも 6000 psi ($4137 \times 10^3 \text{ Pa}$) であり、

該選択的に水素化された熱可塑性ブロックコポリマーが、S - E B - S、S - E P - S、S - E P - S - E P、S - E B - S - E BもしくはS - E B / S - Sまたは(S - E B) $n X$ 、(S - E P) $n X$ 、もしくは(S - E B / S) $n X$ であり、 n は、側鎖の数であり、2 から 3 であり、 X は、カップリング剤の残基である、物品。

【請求項 3】

引張強さが大きく、良好な接着性をもつ化合物を含む物品であって、エラストマー化合物の膜、ファイバー、フィラメント、複数のフィラメント、発泡体、不織ウェブ、平行なストランドまたはシート、または、エラストマー化合物層を膜、ファイバー、フィラメント、複数のフィラメント、発泡体、不織ウェブまたは平行なストランドの形態で1つ以上の表面仕上げ層に結合することによって形成される積層体を含み、該エラストマー化合物は、

60 から 79 重量 % のスチレンブロックコポリマーと、

17 から 25 重量 % の粘着性脂環式樹脂と、

4 から 13 重量 % のポリオレフィンとを含み、

該物品は、MD 方向および / または TD 方向での引張強さが少なくとも 6000 psi ($4137 \times 10^3 \text{ Pa}$) であり、および

プローブタック (ASTM D 2979) が少なくとも 0.110 ニュートンであり、ヒステリシスによる 400 % 永久歪みが、MD で 30 % 以下であり、回復エネルギーが、MD で 60 % 以上であり、 100°F (37.8)、伸び率 50 % で 4 時間後の応力緩和率が 32 % 以下であり、

該スチレンブロックコポリマーが、S - E B - S、S - E P - S、S - E P - S - E P、S - E B - S - E BもしくはS - E B / S - Sまたは(S - E B) $n X$ 、(S - E P) $n X$ 、もしくは(S - E B / S) $n X$ であり、 n は、側鎖の数であり、2 から 3 であり、 X は、カップリング剤の残基である、物品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、引張強さが大きく、良好な弾性、低い剛性、良好な接着性を良好にあわせもつ物品に関する。この物品は、単純に、エラストマー化合物の膜、ファイバー (繊維)、発泡体、フィラメント (単繊維)、複数のフィラメント、不織ウェブまたはシートであってもよく、またはエラストマー化合物の層を膜、繊維、単繊維、複数の単繊維、発泡体、不織ウェブまたは平行なストランド (より糸) の形態で1つ以上の表面仕上げ層に結合することによって形成される積層体であってもよい。特に、本発明は、選択的に水素化された熱可塑性ブロックコポリマーと、粘着性脂環式樹脂とポリオレフィンおよび / またはポリスチレンを含むエラストマー化合物に関する。

【背景技術】

【 0 0 0 2 】

弾性ポリマー層を膜、発泡体、不織ウェブまたは平行なより糸の形態で不織表面仕上げ層に結合することから形成される種々の弾性複合体は、よく知られており、延伸結合した積層体 (stretch-bonded laminate)、狭めた状態で結合した積層体 (neck-bonded laminate)、または狭めた状態で延伸結合した積層体 (neck-stretch bonded laminate) と呼ばれることがある。

【 0 0 0 3 】

弾性積層体は、典型的には、おむつ、パンツ型おむつ、成人失禁用の衣類などのようなパーソナルケア製品の最も高価な要素である。安価に再現することができつつも、引張強さが大きい状態での応力緩和率に加え、良好な伸び率と、延ばすと十分な回復性をもつ弾性積層体が非常に望ましい。

10

【 0 0 0 4 】

Thomasらによる米国特許第 6, 916, 750 号明細書は、スチレン - (エチレン / ブチレン) - スチレン - (エチレン / ブチレン) テトラブロックコポリマー (SEBS と呼ばれる。) から形成される弾性ポリマー層を開示している。エラストマー層は、このようなテトラブロックのみから形成されてもよく、または、ポリスチレン、ポリオレフィンまたは粘着性樹脂のうち、1 つ以上を組み込むことによって化合物にブレンドしてもよい。弾性ポリマー層を、パーソナルケア製品 (例えば、おむつ、パンツ型おむつなど) に組み込む。この製品は十分に機能するが、高価である。

20

【 0 0 0 5 】

Handlin, Jr. による米国特許第 7, 001, 956 号明細書は、モノアルケニルアレーンおよび共役ジエン、ならびに、このようなコポリマーと、他のポリマー (例えば、ポリオレフィン) およびモノアルケニルアレーン (例えば、ポリスチレン) とのブレンドから調製される物品を開示している。この特許の物品は、玩具、靴底、ガセット、グリップに使用される。このような物品をパーソナルケア製品に使用することは開示されていない。この特許のブロックコポリマーは、本発明と比較して、引張強さが比較的弱い。

【 0 0 0 6 】

Benningらによる米国特許第 7, 169, 848 号明細書は、スチレンのコポリマーブロックと、共役ジエンおよびモノアルケニルアレーンの中央ブロックと、スチレンの別の末端ブロックとを制御した状態で分布することを開示している。中央ブロックは、水素化共役ジエンを含み、その中央領域にモノアルケニルアレーン単位を豊富に含み、共役ジエンの中にモノアルケニルアレーン単位が制御された状態で分布しており、従って、この特許は、選択的に水素化され、分布が制御された S - E B / S - S 熱可塑性ブロックコポリマーを開示している。これらのブロックコポリマーは、接着剤 (例えば、感圧接着剤またはホットメルト接着剤) で有用であると言われている。

30

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 0 7 】

40

【 特許文献 1 】 米国特許第 6, 916, 750 号明細書

【 特許文献 2 】 米国特許第 7, 001, 956 号明細書

【 特許文献 3 】 米国特許第 7, 169, 848 号明細書

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 8 】

それにもかかわらず、パーソナルケア製品で有用であるような、引張強さが優れており、低コストで、弾性、低い剛性、1 つ以上の不織ウェブまたは表面仕上げ、またはその両方に対し良好な接着性を良好にあわせもつ弾性物品を製造することが望ましい。特に、厚みが 3 ミル (mil) であり、6 インチ平方の膜である物品は、機械進行方向および / ま

50

たは横方向に6000 psiを超えると定義される高い引張強さが要求されてきた。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明は、上に述べた米国特許第6,916,750号明細書に記載されるように、単純にエラストマー化合物から形成される膜またはシート、または、1つ以上の表面仕上げ層に対し、膜、発泡体、不織ウェブ、または平行なより糸の形態でエラストマー性高分子化合物から形成され、延伸結合した積層体、狭めた状態で結合した積層体、または狭めた状態で延伸結合した積層体を形成してもよい製造物品に関する。国際公開第WO 01/54900 A1号および米国特許出願公開第US 2001/001685 A1号も、弾性積層体を製造する他の方法を開示している。本発明の弾性物品は、選択的に水素化された熱可塑性ブロックコポリマー、粘着性脂環式樹脂、ポリオレフィンおよび/またはポリスチレンのブレンドから膜、繊維、単繊維、複数の単繊維、またはシートになるように形成され、この物品は、引張強さが、機械進行方向(MD)および/または横方向(TD)で少なくとも6000 psiであり、100%ヒステリシスによる永久歪みがMD方向およびTD方向で6%以下であり、MD方向およびTD方向での100%ヒステリシス回復エネルギーが>70%であり、プローブトラック(ASTM D 2979)が少なくとも0.110ニュートンである。積層体物品が、1つ以上の表面仕上げ層に結合したエラストマー層を用いて作製される場合、これらの同じ特性が予想される。

10

【0010】

また、本発明は、約60から約80重量%の選択的に水素化された熱可塑性ブロックコポリマーと、約17から約25重量%の粘着性脂環式樹脂と、約4から13重量%のポリオレフィンと、約0から15重量%ポリスチレンとを含み、MD方向および/またはTD方向での引張強さが少なくとも6000 psiであり(厚みが3ミルであり、6インチ平方の膜である物品において、化合物を基準として、約4重量%のポリオレフィンと、10重量%のポリスチレンと、18重量%の粘着性脂環式樹脂とを用いる。)、引張強さが大きく、低い剛性および回復/歪み率、良好な接着性を良好にあわせもつ化合物を含む物品に関する。

20

【0011】

また、本発明は、スチレンブロックコポリマーと、粘着性脂環式樹脂とを含み、MD方向および/またはTD方向での引張強さが少なくとも6000 psiであり(厚みが3ミルであり、6インチ平方の膜である物品において、約12%のポリオレフィンと、20重量%粘着性脂環式樹脂とを用いる。)、プローブタック(ASTM D 2979)が少なくとも0.110ニュートンであり、ヒステリシスによる400%永久歪みが、MDでは30%以下であり、回復エネルギーがMDでは60%以上であり、100°F、伸び率50%で4時間後の応力緩和率が32%以下である、引張強さが大きく、接着性が良好な化合物を有する物品を含む。

30

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図1】図1は、比較例Aと、本発明の配合例1から3について、100°F、伸び率50%で4時間後の応力緩和率の棒グラフである。

40

【図2】図2は、比較例Aと、本発明の配合例1から4について、ポリケンプローブタック(単位ニュートン)の棒グラフである。

【発明を実施するための形態】

【0013】

物品は、単純に、MD方向および/またはTD方向での引張強さが6000 psiであり、場合により、プローブタックが少なくとも0.110ニュートンであるような比率で選択的に水素化された熱可塑性ブロックコポリマー、粘着性樹脂、ポリオレフィン、場合によりポリスチレンを含み、一緒にブレンドする構成要素を含む化合物から形成される膜またはシート(発泡したシートを含む。)であってもよい。この化合物から形成される膜またはシートを、所定温度に冷やしたロールに所定速度で熔融押出してもよく、この温度

50

および速度が膜の厚みを決定づける。厚みが2から15ミルの膜が知られている。

【0014】

また、物品は、エラストマー層を膜、発泡体、不織ウェブまたは平行なより糸の形態で1つ以上の不織表面仕上げ層に結合することによって形成される積層体であってもよい。エラストマー層は、直鎖、または側鎖を有するようにカップリングしていてもよい水素化熱可塑性ブロックコポリマー、粘着性樹脂、ポリオレフィンおよび/またはポリスチレンを、MD方向および/またはTD方向での引張強さが6000psiであり、場合により、プローブタックが少なくとも0.110ニュートンであるような比率で含むブレンドした成分の化合物から形成される。

【0015】

不織表面仕上げ層は、非弾性ポリマーまたは弾性ポリマーを用いて形成されてもよい。適切な一般的な非弾性ポリマーとしては、ポリオレフィン、例えば、約12個までの炭素原子を含む約10重量%までの - オレフィンモノマーを含む、エチレン、プロピレンまたはブチレンのホモポリマーおよびこれらの混合物が挙げられる。また、非弾性ポリマーとして、ナイロン、ポリエステル、ポリウレタンなどを挙げることもできる。適切な弾性ポリマーとしては、10重量%を超える量で存在する - オレフィンモノマーを含み、密度が約0.855から約0.910g/cm³であるエチレンとブチレンのコポリマー、エチレン酢酸ビニル、エチレンアクリル酸ビニル、エチレンアクリル酸メチルなどが挙げられる。

【0016】

当業者には周知であるように、弾性層および不織表面仕上げ層を、弾性層を不織表面仕上げ層に対して熔融押出することによって結合することができる。また、それぞれの層を加熱したニップロールに供給し、両層を加熱し、互に加圧することによって、この2層を結合することもできる。最後に、これも当該技術分野で周知であるが、弾性層と不織表面仕上げ層を適切な接着剤を用いて接着してもよい。

【0017】

本明細書で使用する場合、「熱可塑性ブロックコポリマー」は、モノアルケニルアレーン(例えば、スチレン)の第1ブロックと、ポリジエンの第2ブロックを少なくとも含むブロックコポリマーであるか、または、ジエンとモノアルケニルアレーンの分布が制御されたコポリマーであると定義される。この熱可塑性ブロックコポリマーを調製する方法は、ブロック重合に関して一般的に知られる任意の方法による方法である。本発明は、一実施形態として、熱可塑性コポリマー組成物を含み、この組成物は、直鎖トリブロックコポリマー、直鎖マルチブロック組成物またはカップリングしたラジアルコポリマーであってもよい。ジブロックコポリマー組成物の場合、片方のブロックはアルケニルアレーン系ホモポリマーブロックであり、このブロックにポリジエンの第2ブロック、またはジエンとアルケニルアレーンの分布が制御されたコポリマーが重合している。トリブロック組成物の場合、ガラス状のアルケニルアレーン系ホモポリマーを末端ブロックとして含み、また、ポリジエン、またはジエンとアルケニルアレーンの分布が制御されたコポリマーの中央ブロックを含む。トリブロックコポリマー組成物を調製する場合、ポリジエン、または分布が制御されたジエン/アルケニルアレーンコポリマーは、本明細書では、「B」と呼ばれ、アルケニルアレーン系ホモポリマーは「A」と呼ばれる。A-B-Aトリブロック組成物は、連続的な重合またはカップリングによって製造することができる。連続的な溶液重合技術において、モノアルケニルアレーンをまず導入し、比較的硬質の芳香族ブロックを作製し、その後、分布が制御されたジエン/アルケニルアレーン化合物を導入して中央ブロックを作製し、次いで、モノアルケニルアレーンを導入して末端ブロックを作製する。直鎖のA-B-A構造に加え、これらのブロックが構造化し、ラジアル(分岐した)ポリマー、(A-B)_nXまたは(A-B-A)_nXを形成してもよく、または両方の種類の構造が化合物中で組み合わせられていてもよい。ある種のA-B型のジブロックポリマーが存在してもよいが、好ましくは、強度を付与するために、ブロックコポリマーの少なくとも約90重量%がA-B-Aであるか、またはラジアル(言い換えると、1分子あたり

10

20

30

40

50

2 個以上の末端樹脂ブロックをもつように分岐している。)である。他の構造としては、 $(A - B)_n$ および $(A - B)_n X$ がある。上の式において、 n は、2 から約 4、好ましくは 2 から約 3 の整数であり、最も好ましくは、 n は、主に 2 であり、 X は、カップリング剤の残部または残基である。

【0018】

分布が制御された熱可塑性ブロックコポリマーを製造する方法は、Benningらによる米国特許第 7, 169, 848 号明細書に見出すことができ、この参考文献は、参照により本明細書に組み込まれる。この参考文献では、ゴム状ブロック部分にあるスチレンは、水素化する前に共重合され、ジエン単位(ブタジエン、イソプレン、またはこれらの混合物)が豊富な末端領域と、スチレン単位が豊富な中央領域とを含む制御された分布に組み込まれる。このようなポリマーは、ゴム状ブロックのジエン二重結合の 95% より多くが還元されるような標準的な条件で水素化された。選択的に水素化されたスチレンブロックコポリマーを製造する工程は、Benningらによる米国特許第 7, 169, 848 号明細書に記載されている。本発明の分布が制御されたブロックコポリマーは、Kraton A (登録商標)の商標名でKraton Polymersから販売されるコポリマーを含んでいてもよく、Kraton A 1536 および A 1535 が一例である。

【0019】

ラジアル(分岐した)熱可塑性ブロックコポリマーを製造する方法は、Atwoodらに対する米国特許第 7, 625, 979 号明細書および米国特許第 7, 220, 798 号明細書に見出され得、参照により本明細書に組み込まれる。基本的に、この方法は、式 $P - Li$ をもつ末端がリチウムのリビングポリマー(式中、 P が、4 から 12 個の炭素原子を有する 1 つ以上の共役ジエンと 8 から 18 個の炭素原子を有する 1 つ以上のモノアルケニルアレーンのコポリマー鎖である。)と、式 $R_x - Si - (OR')_y$ をもつアルコキシシランカップリング剤(式中、 x は 0 または 1 であり、 $x + y = 4$ であり、 R と R' は、同じであるか、または異なっており、 R は、アリアル炭化水素基、直鎖アルキル基、および分岐アルキル炭化水素基から選択され、 R' は、直鎖および分枝鎖のアルキル炭化水素基から選択される。)とを反応させ、このとき、 Li に対する Si のモル比が、約 0.35 から約 0.7 であり、これによって、カップリングしたポリマーを形成する。アルコキシシランカップリング剤は、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラブトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、イソブチルトリメトキシシランおよびフェニルトリメトキシシランから選択される。これらの参考文献は、参照により本明細書に組み込まれる。

【0020】

また、種々のブロックの分子量を制御することも重要である。好ましい水素化熱可塑性ブロックコポリマーは、 $A - B - A$ を有するものであってもよく、限定されないが、 $S - EB - S$ 、 $S - EP - S$ 、 $S - EP - S - EP$ 、 $S - EB - S - EB$ 、 $S - EB / S - S$ を含むか、または、 $(A - B)_n X$ を有するものであってもよく、限定されないが、 $(S - EB)_n X$ 、 $(S - EP)_n X$ または $(S - EB / S)_n X$ を含み、 n は、側鎖の数であり、好ましくは 2 から約 3、さらに好ましくは主に 2 であり、 X は、カップリング剤の残基である。上の配合で、 S はスチレンを意味し、 EB は、エチレン - ブタジエン(ブタジエンの重合および水素化によって製造される。)を意味し、 EP は、エチレン - プロピレン(イソプレンの重合および水素化によって製造される。)を意味する。選択的に水素化された熱可塑性ブロックコポリマー($HSBC$)の量は、化合物全体(エラストマー層)の約 60 から 80 重量%である。 A ブロックに使用されるスチレンの分子量は、5,000 から 12,000 の範囲である。 $A - B - A$ 型で使用される B ブロックの分子量は、50,000 から 100,000 の範囲である。 $(A - B)_n X$ 型で使用される B ブロックの分子量は、25,000 から 50,000 の範囲である。 $(A - B)_2 X$ 型である $A - B - A$ のトリブロックコポリマーの合計平均分子量は、55,000 から約 115,000 の範囲である。選択的な $HSBC$ のスチレンの重量%は、10% から約 45% である。分布が制御されたブロックまたは B ブロックの場合、各 B ブロックのモノアルケニルア

10

20

30

40

50

レーンの重量%は、約10重量%から約75重量%、好ましくは、約25重量%から約50重量%である。これらの分子量は、光散乱測定によってほとんどは正確に決定されており、真の数平均分子量としてあらわされている。

【0021】

本発明の別の重要な態様は、分布が制御されたコポリマーブロック中の共役ジエンの微細構造またはビニル含有量を制御することである。「ビニル含有量」という用語は、共役ジエンが1,2-付加によって重合しているという事実を指す(ブタジエンの場合。イソプレンの場合、3,4-付加である。)。1,3-ブタジエンの1,2-付加重合の場合にのみ、純粋な「ビニル」基が形成されるが、イソプレンの3,4-付加重合(および他の共役ジエンの同様の付加)がブロックコポリマーの最終的な特性に与える影響は、同様である。「ビニル」という用語は、ポリマー鎖にぶら下がったビニル基が存在することを指す。共役ジエンとしてのブタジエンの使用について言及すると、プロトンNMR分析によって決定される場合、コポリマーブロック中で縮合したブタジエン単位の約20から約80モル%が1,2ビニル構造を有していることが好ましく、好ましくは、縮合したブタジエン単位の約30から約80モル%が1,2-ビニル構造を有すべきである。この構造は、分布剤の相対量を変えることによって、有効に制御される。理解されるであろうが、分布剤は、モノアルケニルアレーンおよび共役ジエンの制御された分布を作ること、共役ジエンの微細構造を制御することの2つの役割を担っている。リチウムに対する分布剤の適切な比率は、米国再発行特許発明第27,145号明細書に開示され、教示されており、この開示内容は、参照により組み込まれる。

【0022】

ブロックコポリマーは、選択的に水素化される。水素化は、当該技術分野で既知の幾つかの任意の水素化または選択的な水素化工程を経て行うことができる。例えば、このような水素化は、例えば、米国特許第3,494,942号明細書；同第3,634,594号明細書；同第3,670,054号明細書；同第3,700,633号明細書；米国再発行特許発明第27,145号明細書に教示されているような方法を用いて行われてきた。水素化は、共役ジエン二重結合の少なくとも約90%が還元され、アレーン二重結合の0から10%が還元されるような条件で行うことができる。好ましい範囲は、共役ジエン二重結合の少なくとも約95%が還元され、さらに好ましくは、共役ジエン二重結合の約98%が還元される範囲である。または、芳香族不飽和部も上述の10%を超える量が還元されるようにポリマーを水素化することが可能である。この場合、共役ジエンおよびアレーンの二重結合は、両方とも90%以上が還元されてもよい。

【0023】

1つ以上のポリジエンブロックまたは分布が制御されたジエン/アルケニルアレーンコポリマーブロックと1つ以上のモノアルケニルアレーンブロックとを含む本発明の熱可塑性エラストマー系コポリマーの重要な特徴は、少なくとも2つのT_gをもつことであり、低い方は、ポリジエンまたは分布が制御されたコポリマーブロックの1つのT_gであり、このT_gは、構成要素であるモノマーのT_gの中間値である。このようなT_gは、好ましくは、少なくとも約-60よりも高い。第2のT_gは、モノアルケニルアレーン「ガラス状」ブロックのT_gであり、好ましくは、約+80よりも高い。2つのT_gが存在することは、このブロックの微細な相分離を示しており、このことが様々な用途での顕著な弾性、材料強度、加工が簡単で、望ましい溶融流動特徴を示すことに寄与している。

【0024】

エラストマー化合物のブレンドは、1つ以上の選択的に水素化された熱可塑性ブロックコポリマー、粘着性脂環式樹脂、オレフィンポリマーおよび/またはスチレンポリマーで構成されている。

【0025】

ブレンドされたエラストマー化合物中のオレフィンポリマーとしては、例えば、エチレンホモポリマー、エチレン-オレフィンコポリマー、プロピレンホモポリマー、プロピレン-オレフィンコポリマー、耐衝撃性ポリプロピレン、ポリプロピレンコポリマ

ー、プロピレンプラストマーブチレンホモポリマー、ブチレン - - オレフィンコポリマーおよび他の - オレフィンコポリマーまたはインターポリマーが挙げられる。代表的なポリオレフィンとしては、例えば、限定されないが、実質的に直鎖のエチレンポリマー、均一に分岐した直鎖エチレンポリマー、不均一に分岐した直鎖エチレンポリマーが挙げられ、直鎖低密度ポリエチレン (LLDPE)、超低密度または非常に低密度のポリエチレン (ULDPEまたはVLDPE)、中密度ポリエチレン (MDPE)、高密度ポリエチレン (HDPE)、高圧低密度ポリエチレン (LDPE)、ポリエチレンプラストマーを含む。適切なポリオレフィン樹脂は、例えば、Epolene、Affinity、およびVistamaxxの商標名で販売されている。使用するオレフィンポリマーの量は、エラストマー化合物の合計重量を基準として、約4から13重量%である。

10

【0026】

スチレンポリマーとしては、例えば、結晶ポリスチレン、耐衝撃性ポリスチレン、中程度の耐衝撃性ポリスチレン、シンジオタクチックポリスチレン、およびスチレン/オレフィンコポリマーが挙げられる。代表的なオレフィンコポリマーは、実質的にランダムなエチレン/スチレンまたはポリプロピレン-スチレンコポリマー、好ましくは、少なくとも20重量%の共重合したスチレンモノマーを含むものである。適切なスチレンポリマーは、例えば、StyronおよびEA3710の商標名で販売される。使用されるスチレンポリマーの量は、エラストマー化合物の合計重量を基準として、約0から15重量%である。

【0027】

20

粘着性脂環式樹脂としては、ポリスチレンブロックに相溶性の樹脂、ポリオレフィンブロックに相溶性の樹脂、中央ブロック(ゴム状ブロック)に相溶性の樹脂が挙げられる。ポリスチレンブロックに相溶性の樹脂、ポリオレフィンに相溶性の樹脂、および中央ブロックに相溶性の樹脂は、相溶性のC5炭化水素樹脂、水素化C5炭化水素樹脂、スチレン化されたC5樹脂、C5/C9樹脂、スチレン化されたテルペン樹脂、完全または部分的に水素化されたC9炭化水素樹脂、ロジンエステル、ロジン誘導体およびこれらの混合物からなる群から選択されてもよい。これらの樹脂の例は、ArkonおよびOpperaの商標で販売されている。粘着性脂環式樹脂の量は、エラストマー化合物の合計重量の約17から約25重量%である。

【0028】

30

本発明の範囲から逸脱しない限り、本発明のポリマーブレンドを、他のポリマー、油、フィラー、強化剤、酸化防止剤、安定化剤、難燃剤、ブロッキング防止剤、潤滑剤および他のゴム状およびプラスチック配合剤とさらに混合してもよい。当該技術分野で知られている安定化剤を、組成物に組み込んでもよい。安定化剤は、最終製品の寿命の間、例えば、酸素、オゾン、紫外線照射から製品を守るためのものである。また、安定化剤は、高温で処理する間、熱酸化による分解を防ぎ、安定化するためのものでもあり得る。一次酸化防止剤と二次酸化防止剤の組み合わせを用いてもよい。このような組み合わせとしては、立体的にかさ高いフェノール類とホスファイトまたはチオエーテル、例えば、ヒドロキシフェニルプロピオネートとアリールホスフェートまたはチオエーテル、またはアミノフェノールとアリールホスフェートが挙げられる。酸化防止剤の有用な組み合わせの具体例としては、限定されないが、3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)-プロピオネート)メタン(IRGANOX 1010、BASFから市販)とトリス(ノニル-フェニル)ホスファイト(POLYGARD HR、Uniroyalから市販)、IRGANOX 1010とビス(2,4-ジ-t-ブチル)ペンタエリスリトールジホスファイト(ULTRANOX 626、Chemturaから市販)およびIRGANOX 1010とジラウリル-3,3'-チオジプロピオネート(DLTDP、BASFから市販)が挙げられる。塩基として作用する酸化防止剤は、一般的に、避けるべきである。IRGANOX、ULTRANOXおよびPOLYGARDは、商標である。これらの他の構成要素は、典型的には、合計量で、エラストマー化合物の合計重量の1から2重量%存在する。この化合物を調製し、すぐに利用して物品を製造してもよい。しかし、

40

50

化合物を調製し、ペレットにして後で使用する場合、ペレットをHDPE、シリカ、シランなどの分割剤で被覆しておくことが重要であり得る。典型的には、分割剤は、化合物の重量のほぼ1重量%未満使用される。使用される量は、周囲温度、相対湿度、貯蔵期間の長さに依存する。最後に、使用してもよい種々のフィラーの例は、1971-1972 Modern Plastics Encyclopedia、page 240-247ページに見出すことができ、この文献は、本明細書に参照により組み込まれる。

【0029】

弾性層を、溶融押出による結合、熱カレンダーによる結合、接着剤、または他の適切な工程によって1つまたは2つの外側表面仕上げ層に接続する。外側表面仕上げ層は、不織繊維材料、または1つ以上の不織繊維材料を含む積層体を含む。適切な不織材料としては、スパンボンドウェブ、メルトブローによるウェブ、紡毛によって結合した(bonded carded)ウェブ、風成ウェブ、乾式ウェブまたは湿式ウェブ、水力によってからませた(hydraulic entangled)ウェブ、または実質的に平行であり、交差していない様々な単繊維が挙げられる。2つの外側表面仕上げ層を使用する場合、2つの層は、同じであってもよく、異なってもよい。例えば、弾性層を冷却したドラムに押し出して鋳造し、次いで、1つまたは2つの外側層を絶え間なく供給して接触させ、この層を一对の加熱したニップロールによって結合させてもよい。同様に、弾性層を溶融押出し、不織層に直接押し出すか、または、例えば、一对のカレンダーロールによって結合される2つの不織層の間に押し出してよい。

【実施例】

【0030】

[実施例1]

比較例A、WB-1、WB-2、WB-3、WB-4の配合成分を乾燥状態でブレンドした。この材料を、40mmのツインスクリュウ押出機で製造した。この材料を、360から460°Fの温度プロフィール、スクリュウ速度300rpmで処理し、420から450°Fの範囲の溶融温度を作り出した。製造した生成物を、390から450°Fの温度プロフィール、スクリュウ速度34rpmでシングルスクリュウ押出機を用いて厚み3ミル、6インチ平方の膜に変換し、447°Fの溶融温度を作り出した。得られた弾性膜を、41°Fに設定した冷たいロールに集めた。

【0031】

組成を表1に記載する。ポリマー1は、カップリングした水素化スチレン-エチレン/ブタジエン-スチレン熱可塑性ブロックコポリマーであり、スチレン含有量が19%、合計分子量が71,000g/molである。

【0032】

【表1】

成分	比較例 A	WB-1	WB-2	WB-3	WB-4
	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%
ポリマー 1	68%	68 %	68%	68%	68%
Epilene C-10	11.71%	11.71%	11.71%		
Affinity GA1900				11.71%	11.71%
Regalrez 1126	19.85%				
Arkon P125		10.00%		10.00%	
Arkon P140		9.85%	19.85%	9.85%	19.85%
Ethanol 330	0.14%	0.14%	0.14%	0.14%	0.14%
Irgafos 168	0.30%	0.30%	0.30%	0.30%	0.30%
Microthene FA 709-00	0.55%	0.55%	0.55%	0.55%	0.55%
合計	100.55%	100.55%	100.55%	100.55%	100.55%

【0033】

WB-1からWB-4は、本発明の還元例である。比較例Aは、粘着性脂環式樹脂では

なく、ある程度望ましい特性をもつものの、引張強さが十分ではない Regalrez 1126 に基づく比較例である。この膜について、張力とヒステリシス性を試験した。結果を表 2 に記載する。張力試験は、ドッグボーン形状を用い、ゲージ長が 1 インチ、クロスヘッド速度 2 インチ / 分で行った。ヒステリシス性を試験し、物品の弾性回復特性を決定した。ヒステリシス実験の間、弾性膜から幅 1 / 2 インチ、長辺 5 インチを切断し、ゲージ長 3 インチ、クロスヘッド速度 10 インチ / 分で、100 %、300 % または 400 % まで伸ばした。最大歪みに達した後、クロスヘッド速度 10 インチ / 分で、試験片をすぐに負荷ゼロの状態に戻す。このサイクルの後、永久歪みを負荷ゼロのときの歪み率 % として算出する。回復エネルギーは、負荷曲線より下の面積から、負荷を加えていない曲線より下の面積を引き、負荷曲線より下の面積で割って算出され、% であらわされる。完全なエラストマーは、永久歪み 0 % を示し、回復エネルギーは 100 % である。また、応力緩和率は、同じ形状の試料片を用い、試料を 50 % 歪みまで伸ばし、100 ° F で 4 時間保持して測定した。応力緩和率 % は、そのピーク応力から最終的な応力を引き、ピーク応力で割ることによって算出される。完全なエラストマーは、0 % の応力緩和率を示す。

【 0 0 3 4 】

【表 2】

				比較 例 A	WB-1	WB-2	WB-3	WB-4	
200°C/5kg でメルトフロー 張力特性 引張強さ				9.5	9.6	9	9	9.5	
伸び率	psi	MD	Avg	5630	6920	7480	5600	6380	10
			St						
			Dev	410	580	300	1100	450	
		TD	Avg	5310	6920	7460	6480	6140	
			St						
			Dev	950	1070	380	1650	690	
弾性率 100%	%	MD	Avg	850	800	790	840	880	20
			St						
			Dev	4	40	30	70	10	
		TD	Avg	930	880	830	900	940	
			St						
			Dev	80	40	40	70	30	
弾性率 300%	psi	MD	Avg	260	270	300	220	210	30
			St						
			Dev	30	20	20	20	9	
		TD	Avg	230	250	300	210	200	
			St						
			Dev	10	10	10	10	5	
弾性率 500%	psi	MD	Avg	460	520	570	410	400	40
			St						
			Dev	40	60	40	40	20	
		TD	Avg	380	450	540	380	360	
			St						
			Dev	8	20	20	30	10	
伸び率 100%までの周期的なヒステリシス 伸び率 100%での応力	psi	MD	Avg	960	1300	1370	920	920	30
			St						
			Dev	70	230	120	210	60	
		TD	Avg	700	970	1240	820	700	
			St						
			Dev	25	70	80	70	30	
1 サイクル後の回復可能なエネルギー	psi	MD	Avg	230	240	270	190	180	30
			St						
			Dev	10	20	10	10	20	
		TD	Avg	200	230	250	180	190	
			St						
			Dev	5	3	4	1	20	
1 サイクルでのヒステリシスによる歪み	%	MD	Avg	80	80	80	80	80	40
			St						
			Dev	1	0.02	1	0.48	0.61	
		TD	Avg	80	80	80	80	80	
			St						
			Dev	0.29	0.33	0.12	0.04	0.67	
伸び率 400%までの周期的なヒステリシス 伸び率 100%での負荷応力	%	MD	Avg	5	5	6	4	5	40
			St						
			Dev	1	1	2	1	1	
		TD	Avg	5	6	5	5	6	
			St						
			Dev	1	0.16	1	0.46	2	
伸び率 100%での負荷をかけていない応力	psi	MD	Avg	260	280	230	170	180	
			St						
			Dev	20	20	30	20	9	
		TD	Avg	90	100	90	90	90	
			St						
			Dev						

			St	7	7	9	10	4
			Dev					
伸び率 200%での負荷応力	psi	MD	Avg	330	350	290	220	240
			St	30	20	30	20	20
			Dev					
伸び率 200%での負荷をかけていない応力	psi	MD	Avg	160	170	150	140	150
			St	10	10	20	20	9
			Dev					
伸び率 300%での負荷応力	psi	MD	Avg	430	460	380	290	330
			St	40	30	40	30	20
			Dev					
伸び率 300%での負荷をかけていない応力	psi	MD	Avg	260	280	240	210	230
			St	20	20	30	30	20
			Dev					
伸び率 400%での負荷応力	psi	MD	Avg	600	650	550	420	460
			St	50	50	70	50	40
			Dev					
1 サイクル後の回復可能なエネルギー	%	MD	Avg	50	60	60	70	70
			St	0.71	0.17	1	1	0.37
			Dev					
1 サイクルでのヒステリシスによる歪み	%	MD	Avg	30	30	30	20	20
			St	1	4	1	1	1
			Dev					

10

【 0 0 3 5 】

配合物 W B - 1 から W B - 4 は、すべて、予想できない大きな張力特性をもち、歪み 1 0 0 % および 4 0 0 % までの周期的な伸びに関連する永久歪みが小さい。また、本発明の配合物は、歪み 1 0 0 % および 4 0 0 % までの周期的な伸びの後に、高い回復エネルギーを示す。また、本発明の配合物は、図 1 に示されるように、5 0 % 歪みに 1 0 0 ° F で 4 時間さらされたとき、比較例 A よりも小さな応力緩和率を示す。

20

【 0 0 3 6 】

[実施例 2]

実施例 1 に記載するような大きな引張強さおよび良好な弾性に加え、多くの応用では、本発明の弾性膜または単繊維中の層または構成要素がポリオレフィン不織布と物理的に接触して積層している弾性積層体の接着性を高めるために、高レベルの粘着性も必要である。表面の粘着性は、A S T M D 2 9 7 9 に従うポリケンローブタック試験によって測定されてきた。ポリケンプローブタック試験は、制御された条件下で、金属プローブと接着剤表面との結合を破壊するのにかかる最大力を測定する。本実施例では、ポリケンプローブタック試験は、以下の手順を用いて測定された。

30

【 0 0 3 7 】

2 インチ × 2 インチの膜試料の上に角度のついた輪 (a n g u l a r r i n g) を置く。試験装置を取り付けた後、試験台を下方向に移動し、1 秒の休止期間の間、プローブと試料とを接触したままにする。試験台を上方向に移動し、ロードセルについて、上方向に移動している間にプローブにかかるピーク張力を測定する。配合物 W B - 1、W B - 2、W B - 3、W B - 4 は、本発明に関連する粘着レベルを示す。結果を図 2 に示す。

【 0 0 3 8 】

40

[実施例 3]

配合物の成分を乾燥状態でブレンドした。この材料を、4 0 m m のツインスクリー押出機で製造した。この材料を、4 1 0 から 4 6 0 ° F の温度プロフィール、スクリー速度 3 0 0 r p m で処理し、4 5 4 ° F の熔融温度を作り出した。製造した生成物を、3 8 0 から 4 5 0 ° F の温度プロフィール、スクリー速度 3 4 r p m でシングルスクリー押出機を用いて厚み 3 ミル、6 インチ幅の膜に変換し、4 4 7 ° F の熔融温度を作り出した。得られた弾性膜を、4 1 ° F に設定した冷たいロールに集めた。

【 0 0 3 9 】

【表 3】

配合	KIC-09-012
Kraton A 1536	67.50%
Arkon P125	9.00%
Arlon P140	9.00%
Affinty GA1900	4.25%
EA3400 PS	10.00%
Ethanox 330	0.15%
Irgafos 168	0.15%

10

【0040】

本実施例は、選択的に水素化され、分布が制御されたブロックコポリマー（Kraton A 1536）と、粘着性脂環式樹脂、ポリオレフィンプラスチックおよびポリスチレンとの具体的な組み合わせを示す。最終的な結果は、予期せぬ大きな引張強さを示し、歪み300%までの周期的な伸び率にさらされた後に回復エネルギーおよびヒステリシスについて測定した場合に、良好な弾性特性をあわせもつ弾性物品である。

【0041】

【表 4】

<u>メルトフロー</u>		230C/5kg		KIC-09-012	
				15	20
<u>張力特性</u>					
引張強さ	psi	MD	7160		
		CD	6450		
最終的な伸び率	%	MD	690		
		CD	800		
弾性率 100%	psi	MD	290		
		CD	190		
弾性率 300%	psi	MD	1000		
		CD	450		
弾性率 500%	psi	MD	3510		30
		CD	1800		
<u>伸び率 300%までの周期的なヒステリシス</u>					
伸び率 300%での応力	psi	MD	240		
		CD	150		
1 サイクル後の回復可能なエネルギー	%	MD	70		
		CD	80		
1 サイクルでのヒステリシスによる歪み	%	MD	6		
		CD	6		

【0042】

従って、本発明によれば、本明細書に記載した目的、目標、利点を完全に満たす物品が提供されたことが明らかである。本発明をこれらの具体的な実施形態と合わせて記述してきたが、上の記載から、当業者には、多くの変形例、修正例および改変例が明らかであることは明白である。従って、本発明は、このような変形例、修正例および改変例が、目的とする特許請求の範囲の精神および広範な範囲の中に含まれることを意図している。

40

【図 1】

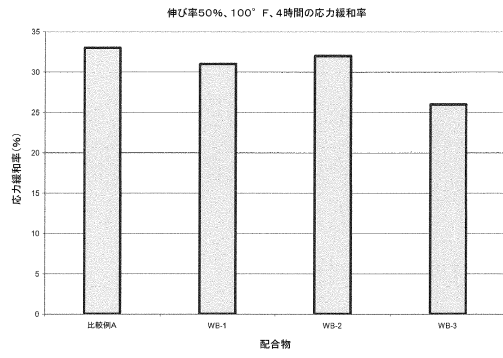


FIGURE 1

【図 2】

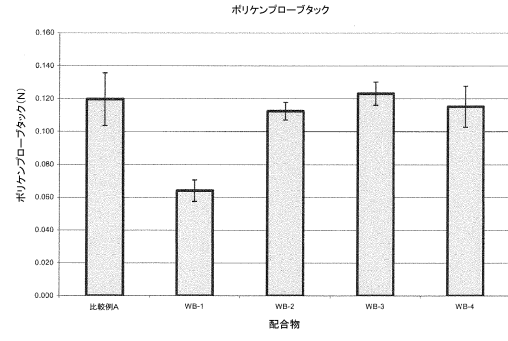


FIGURE 2

フロントページの続き

審査官 平井 裕彰

(56)参考文献 米国特許出願公開第2006/0246804(US,A1)
米国特許出願公開第2004/0197588(US,A1)
特表2001-503810(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl.,DB名)

C08J5/00～ 5/02
5/12～ 5/22
B32B1/00～ 43/00
C08K3/00～ 13/08
C08L1/00～101/14