



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) . Int. Cl.

C08L 23/26 (2006.01)

C08J 9/12 (2006.01)

C08L 33/12 (2006.01)

C08J 9/12 (2006.01)

C08L 33/12 (2006.01)

(11) 공개번호 10-2007-0067094
 (43) 공개일자 2007년06월27일

(21) 출원번호 10-2007-7006351

(22) 출원일자 2007년03월20일

심사청구일자 없음

번역문 제출일자 2007년03월20일

(86) 국제출원번호 PCT/US2005/033915 (87) 국제공개번호 WO 2006/034382
 국제출원일자 2005년09월21일 국제공개일자 2006년03월30일

(30) 우선권주장 60/611,770 2004년09월21일 미국(US)

(71) 출원인 이 아이 듀폰 디 네모아 앤드 캄파니
 미합중국 테라웨아주 (우편번호 19898) 월밍تون시 마아켓트 스트리이트 1007

(72) 발명자 딘, 레이비드, 엠.
 미국 19382 펜실바니아주 웨스트 체스터 포레스트 로드 1073

(74) 대리인 김영
 장수길

전체 청구항 수 : 총 17 항

(54) 양이온 중화된 이오노머 및 이의 발포체

(57) 요약

본 발명은 3가 양이온으로 중화된 이오노머 조성물에 관한 것이다. 이러한 조성물은 동일한 베이스 수지를 포함하며 1가 또는 2가 양이온만으로 중화된 이오노머 조성물에 비하여 용융 강도 및 용융 점도는 더 높고, 온도에 대한 용융 점도의 감도는 더 낮다. 이러한 조성물은 기저귀, 성인용 실금 패드 및 생리대와 같은 물품 및 다층 구조체에 사용되는 실질적으로 연속 기포 발포체를 제조하는데 적절하다.

특허청구의 범위

청구항 1.

에틸렌, 3 내지 8 개의 탄소 원자를 갖는 α,β -에틸렌형 불포화 카르복실산 및 연화 공단량체의 1 이상의 직접 또는 그래프트 공중합체를 포함하고,

상기 연화 공단량체는 2 내지 10 개의 탄소 원자를 갖는 지방족 카르복실산의 비닐 에스테르, 알킬기가 1 내지 10 개의 탄소 원자를 갖는 알킬 비닐 에테르 및 알킬기가 1 내지 10 개의 탄소 원자를 갖는 알킬 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트로 구성된 군에서 선택되며,

상기 불포화 카르복실산 함량은 약 1 내지 약 25 중량%이고, 상기 연화 공단량체 함량은 0 내지 약 60 중량%이고,

나머지는 에틸렌이 되, 에틸렌 함량이 약 30 중량%를 초과하며,

추가로 α,β -에틸렌형 불포화 카르복실산으로부터 유도된 산기의 약 3 내지 약 50%는 3가 양이온으로 중화되고, 상기 산기의 약 70% 이하의 소정량은 1가 또는 2가 양이온으로 중화된

것인 이오노머 조성물.

청구항 2.

제1항에 있어서, 1가 또는 2가 양이온으로만 중화된 것을 제외하고 동일한 공중합체를 포함하는 이오노머를 포함하는 조성물에 비해 용융 강도 및 용융 점도는 더 높고, 약 100 s^{-1} 미만의 전단율에서의 온도에 대한 용융 점도의 민감성은 더 낮은 것인 이오노머 조성물.

청구항 3.

제1항에 있어서, 굴곡 탄성률이 약 15,000 psi 미만인 이오노머 조성물.

청구항 4.

제1항의 이오노머 조성물 및, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 및 이의 공중합체, 폴리부텐-1, 폴리(4-메틸펜텐-1), 폴리스티렌 및 이의 공중합체로 구성된 군에서 선택된 1 이상의 열가소성 중합체를 포함하는 중합체 블렌드.

청구항 5.

제4항에 있어서, 폴리에틸렌을 포함하는 중합체 블렌드.

청구항 6.

제5항에 있어서, 선형, 저밀도 폴리에틸렌을 포함하는 중합체 블렌드.

청구항 7.

제4항에 있어서, 스티렌-이소프렌 블록 공중합체, 스티렌-부타디엔 블록 공중합체, 스티렌-에틸렌-부타디엔 블록 공중합체, 에틸렌-프로필렌 고무 및 에틸렌-프로필렌-디엔 단량체 고무로 구성된 군에서 선택된 1 이상의 엘라스토머를 추가로 포함하는 중합체 블렌드.

청구항 8.

밀도가 약 10 내지 약 200 kg/m³이고, 제1항 내지 제3항 중 어느 한 항의 이오노머 조성물 또는 제4항 내지 제7항 중 어느 한 항의 중합체 블렌드를 포함하는 발포 조성물.

청구항 9.

밀도가 약 10 내지 약 200 kg/m³이고,

에틸렌, 3 내지 8 개의 탄소 원자를 갖는 α,β-에틸렌형 불포화 카르복실산 및 연화 공단량체의 1 이상의 직접 또는 그래프트 공중합체를 포함하며,

상기 연화 공단량체는 2 내지 10 개의 탄소 원자를 갖는 지방족 카르복실산의 비닐 에스테르, 알킬기가 1 내지 10 개의 탄소 원자를 갖는 알킬 비닐 에테르 및 알킬기가 1 내지 10 개의 탄소 원자를 갖는 알킬 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트로 구성된 군에서 선택되며,

상기 불포화 카르복실산 함량은 약 1 내지 약 25 중량%이고, 상기 연화 공단량체 함량은 0 내지 약 60 중량%이고,

나머지는 에틸렌이되, 에틸렌 함량이 약 30 중량%를 초과하며,

추가로 α,β-에틸렌형 불포화 카르복실산으로부터 유도된 산기의 약 3 내지 약 50%는 3가 양이온으로 중화되고, 상기 산기의 0 내지 약 70%는 1가 또는 2가 양이온으로 중화된

것인 발포 조성물.

청구항 10.

제8항 또는 제9항에 있어서, 발포체 기포의 50% 이상이 연속 기포인 발포 조성물.

청구항 11.

1 이상의 초흡수성 중합체 층과 접촉하고 있는 제8항 내지 제10항 중 어느 한 항의 1 이상의 발포 조성물 층을 포함하는 다층 구조체.

청구항 12.

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항의 이오노머 조성물 또는 제4항 내지 제7항 중 어느 한 항의 중합체 블렌드 또는 제8항 내지 제10항 중 어느 한 항의 발포 조성물 또는 제11항의 다층 구조체를 포함하는 물품.

청구항 13.

제12항에 있어서, 기저귀, 성인용 실금 패드 및 생리대로 구성된 군에서 선택되는 물품.

청구항 14.

(A) 약 150°C 내지 약 300°C에서

a. 에틸렌, 3 내지 8 개의 탄소 원자를 갖는 α,β-에틸렌형 불포화 카르복실산 및 연화 공단량체의 직접 또는 그래프트 공중합체 약 15 내지 약 100 중량% [여기서 상기 연화 공단량체는 2 내지 10 개의 탄소 원자를 갖는 지방족 카르복실산의 비닐 에스테르, 알킬기가 1 내지 10 개의 탄소 원자를 갖는 알킬 비닐 에테르 및 알킬기가 1 내지 10 개의 탄소 원자를 갖는 알킬 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트로 구성된 군에서 선택되며, 상기 공중합체의 에틸렌 함량은 약 30 중량% 초과이고, 카르복실산 함량은 약 1 내지 약 25 중량%이고, 연화 공단량체 함량은 0 내지 약 60 중량%임] 및

b. 폴리아미드, 폴리에스테르, 폴리에스테르 에테르, 방향족 치환된 에틸렌형 불포화 단량체와 디올레핀의 블록 공중합체 및 상기 공중합체의 수소첨가 유도체, 폴리우레탄 및 폴리올레핀 수지로 구성된 군에서 선택된 1 이상의 열가소성 수지 또는 열가소성 엘라스토머 약 85 중량% 이하의 소정량 [여기서, 상기 열가소성 수지 또는 열가소성 엘라스토머는 알루미늄 이온 공급원과 비반응성임]

를 혼합하는 단계, 및

(B) 상기 혼합 단계에 이어서 또는 그와 동시에, 카르복실산 기의 약 3 내지 약 50%를 3가 이온 공급원으로 중화시키고, 상기 산기의 약 70% 이하의 소정량을 1가 또는 2가 이온 공급원으로 중화시키는 단계

를 포함하는, 이오노머 조성물 및 열가소성 수지 또는 엘라스토머의 용융 가공 가능한 블렌드의 제조 방법.

청구항 15.

제14항에 있어서, 상기 3가 이온이 알루미늄 이온인 방법.

청구항 16.

제14항 또는 제15항에 있어서, 용융 가공 가능한 블렌드를 발포시키는 단계를 추가로 포함하는 것인 방법.

청구항 17.

제14항 내지 제16항 중 어느 한 항에 의한 방법으로부터 수득될 수 있는 생성물.

명세서

기술분야

발명의 분야

본 발명은 압출된 연속 기포 발포체를 제조하기에 적절한 용융 강도 및 점도 특성을 갖는 3가 양이온 중화된 이오노머에 관한 것이다.

배경기술

발명의 배경

연속 기포 중합체 발포체는 흡수성 물품, 예컨대 일회용 기저귀, 성인용 실금 패드 및 팬티 및 생리대에 통상적으로 사용하는데 있어서 지대한 관심을 모으고 있다. 예를 들면, 미국 특히 제5,650,222호, 제5,741,581호 및 제5,744,506호에는 유성상에 대한 수성상의 부피 대 중량 비가 약 55:1 내지 약 100:1인 높은 내부 상 에멀젼을 중합시켜 생성된 저 밀도 흡수 발포체가 개시되어 있다. 폴리올레핀계 연속 기포 발포체는 이의 우수한 내약품성 및 재활용성으로 인하여 상기의 적용예에서 특히 유용하다.

폴리올레핀 연속 기포 발포체는 종종 발포체 기포의 크기를 조절 및 안정화시키기 위하여 약간 가교된다. 발포체는 예를 들면, 조사 및 자유 라디칼 촉매 반응을 비롯한 다수의 방법에 의하여, 예컨대 퍼옥시드에 의하여 가교될 수 있다. 적어도 부분적으로 중화(이온화)되어 카르복실레이트 염을 산출하는 이온화 가능 공단량체를 갖는 공중합체인 이오노머도 또한 연속 기포 발포체의 성분으로서 유용하다. 에틸렌-산 공중합체계 이오노머는 통상적으로 에틸렌을 불포화 카르복실산으로 공중합시킨 후, 산기의 일부분을 중화시켜 생성된다. 이온화된 기는 용융 가능한 가교로서 작용할 수 있다. 예를 들면, 미국 특히 제 4,102,829호에는 약 5 내지 65%의 폴리올레핀 및 약 35 내지 95%의 이오노머의 혼합물로부터 생성된 저 밀도 압출된 발포체가 기재되어 있으며, 여기서 상기 이오노머는 아연 염이다.

미국 특허 제4,091,136호에는 에틸렌/메타크릴산 공중합체계 이오노머 수지와 함께 폴리올레핀 및 발포제의 발포성 혼합물의 봉상형 압출에 의하여 생성된 미세 독립 기포 발포체가 기재되어 있다.

미국 특허 제4,102,829호에는 고온 및 고압에서 휘발성 발포제와 함께 혼합물을 압출시켜 생성된 이오노머 및 폴리올레핀 중합체의 발포된 열가소성 혼합물이 기재되어 있다. 상기 발포체는 물성의 균형이 우수한 것으로 기재되어 있으며, 공기 상태조절을 위한 파이프의 절연커버로서 유용한 것으로 나타나 있다.

일본 공개 제H10-279724/1998호에는 0 내지 50 중량부의 폴리올레핀 수지 및 100 내지 50 중량부의 이오노머 수지로 생성된 발포체가 기재되어 있다. 그러나, 이러한 혼합물의 발포 압출을 실시하여 연속 기포 발포체를 생성하는 경우, 압출 압력이 높아서 다이에서 심각한 열이 발생하게 된다. 이는 높은 팽창비 및 큰 두께를 갖는 우수한 연속 기포 압출된 발포체를 얻는 것을 곤란하게 한다. 또한, 연속 기포 압출된 발포체를 얻기 위한 압출 발포중에는 발포 온도를 좁은 범위 이내로 조절하여야만 하기 때문에 안정한 제조가 곤란하다.

PCT 국제 공개 제WO02/27905호에는 약 1 내지 약 40 중량%의 수지의 함량으로 폴리에틸렌 수지중에 존재하는 이오노머는, 화학적 발포제로부터 생성된 발포체의 공극 크기 및 탄성에 근접하는 우수한 연속 압출된 발포체 시이트를 생성하는 것으로 개시되어 있다.

PCT 국제 공개 제WO02/18482호에는 균일한 물성, 높은 팽창비 및 균일한 기포 직경을 나타내는 압출된 폴리올레핀 연속 기포 발포체가 기재되어 있다. 베이스 수지는 주로 에틸렌 이오노머 수지로 이루어진 성분 A 4.5 내지 75 중량부, 융점이 120°C를 초과하는 폴리올레핀 수지로 이루어진 성분 B 0.5 내지 30 중량부, 융점이 120°C 이하인 에틸렌-프로필렌 고무, 스티렌 엘라스토머 및 폴리에틸렌 수지로 구성된 군에서 선택된 1 또는 2 또는 그 이상의 중합체로 이루어진 성분 C 20 내지 95 중량부로 이루어진 혼합 중합체로 이루어지며, 여기서 성분 A + 성분 B + 성분 C = 100 중량부이다.

일본 특허 제56-55442호에는 에틸렌 및 α,β-에틸렌형 불포화 카르복실산의 공중합체 및 임의로, 이온에 의하여 부분적으로 또는 완전 이온 가교된 α,β-불포화 에스테르 및, 융점이 160°C 이하인 폴리아미드 수지를 포함하는 수지 조성물이 기재되어 있다. 10% 이상의 α,β-불포화 카르복실산 성분은 Na^+ , Mg^{+2} , Zn^{+2} , Al^{+3} 등에 의하여 중화되는 것으로 기재되어 있다. 이의 예로는 마그네슘, 아연 및 나트륨 이온으로 중화된 이오노머만이 기재되어 있다.

미국 특허 제4,766,174호에는 에틸렌/α,β-에틸렌형 불포화 카르복실산 공중합체의 알루미늄 이오노머 및 열가소성 수지 또는 엘라스토머의 용융 가능 공기 기포를 사용하는 블렌드가 기재되어 있다. 에틸렌 공중합체의 카르복실산 기의 약 1 내지 약 100%는 알루미늄 이온으로 중화된다.

연속 기포 발포체의 제조를 위하여 당분야에서 사용된 이오노머는 통상적으로 2가 이온, 예컨대 칼슘 또는 아연을 포함한다. 상기에서 인용한 문헌에 기재된 바와 같이, 칼슘 또는 아연 이오노머를 단독으로 사용하거나 또는, 상기 이오노머 및 폴리올레핀 수지의 블렌드를 사용하는 안정한 공정에서, 높은 팽창비 및 높은 연속 기포 발포 비율을 나타내는 연속 기포 압출된 발포체를 제조하는 것은 매우 곤란하다. 그래서, 최적의 가공성 및 압출된 발포체 물성을 얻기 위하여, 개선된 유동학적 성질, 특히 높은 용융 강도, 높은 점도 및 온도에 대한 점도의 최소의 감도를 갖는 이오노머계 연속 기포 발포체 조성물에 대한 수요가 당업계에 존재하고 있다.

발명의 상세한 설명

발명의 개요

본 발명은 이오노머 조성물에 관한 것으로서, 이는 에틸렌, 3 내지 8 개의 탄소 원자를 갖는 α,β -에틸렌형 불포화 카르복실산 및 연화 공단량체의 1 이상의 직접 또는 그래프트 공중합체를 포함하고, 상기 연화 공단량체는 2 내지 10 개의 탄소 원자를 갖는 지방족 카르복실산의 비닐 에스테르, 알킬기가 1 내지 10 개의 탄소 원자를 갖는 알킬 비닐 에테르 및, 알킬기가 1 내지 10 개의 탄소 원자를 갖는 알킬 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트로 구성된 군에서 선택되며, 상기 불포화 카르복실산 함량은 약 1 내지 약 25 중량%이고, 상기 연화 공단량체 함량은 0 내지 약 60 중량%이고, 나머지는 에틸렌 함량이 약 30 중량% 초과되도록 하는 에틸렌이며, 추가로 α,β -에틸렌형 불포화 카르복실산으로부터 유도된 산기의 약 3 내지 약 50%는 3가 양이온으로 중화되며, 0 내지 약 70%의 산기는 1가 또는 2가 양이온으로 중화된다. 이러한 이오노머 조성물은 발포 조성물이 될 수 있다.

또한, 본 발명은 초흡수성 중합체의 1 이상의 층과 접하는 발포 조성물의 1 이상의 층을 포함하는 다층 구조체에 관한 것이다.

또한, 본 발명은 본 발명의 이오노머 조성물을 포함하는 물품, 본 발명의 다층 구조체를 포함하는 물품 및, 본 발명의 이오노머 조성물의 제조 방법을 제공한다.

발명의 상세한 설명

특정한 경우에서 특별하게 한정하지 않는 한, 본 명세서에서 사용되는 용어에는 하기의 정의가 적용된다.

특별한 언급이 없는 한, 모든 %, 부, 비율 등은 중량을 기준으로 한다. 또한, 함량, 농도 또는 기타의 수치 또는 변수를 범위, 바람직한 범위 또는 바람직한 상한 값 및 바람직한 하한 값의 리스트로서 제시할 경우, 이는 여러 범위를 개별적으로 기재하였는지 여부에 상관없이 임의의 상한치 또는 바람직한 값 및 임의의 하한치 또는 바람직한 값의 임의의 쌍으로부터 형성된 모든 범위를 특정하여 개시하는 것으로서 이해하여야 한다. 소정 범위의 수치를 본 명세서에서 인용하는 경우, 특별하게 언급하지 않는 한, 범위는 이의 종점 및 범위내의 모든 실수를 포함하고자 한다. 성분을 0으로부터 출발하는 범위로 제시할 경우, 이러한 성분은 임의 성분이 된다(즉, 이는 존재할 수도 있고 또는 존재하지 않을 수도 있다).

본 명세서에서 단독으로, 또는 "(메트)아크릴레이트"와 같이 조합된 형태로 사용될 때 용어 "(메트)아크릴"은 아크릴 및/또는 메타크릴, 예를 들면, 아크릴산 및/또는 메타크릴산, 또는 알킬 아크릴레이트 및/또는 알킬 메타크릴레이트를 의미한다.

본 명세서에서 사용될 때, 용어 "소정량" 및 "소정 범위"는 0 이 아닌 함량을 의미하는 것이다.

본 명세서에서 사용될 때, 용어 "약"은 함량, 크기, 배합, 변수 및 기타의 함량 및 특징이 정확하지 않거나 또는 정확할 필요가 없으며, 필요할 경우 허용 한계, 전환 인자, 반올림, 측정 오차 등 그리고 당업자에게 공지된 기타의 요인을 반영하는 대략적일 수 있거나 및/또는 이보다 더 크거나 또는 더 작을 수 있다는 것을 의미한다. 일반적으로, 함량, 크기, 배합, 변수 또는 기타의 함량 또는 특징은 그렇게 명시하건 아니하건 간에 "약" 또는 "대략"이 된다.

전술한 바와 같이, 본 발명의 이오노머 조성물은 에틸렌, α,β -에틸렌형 불포화 카르복실산 및 임의적인 연화 공단량체의 1 이상의 직접 또는 그래프트 공중합체를 포함하며, 상기 연화 공단량체는 비닐 에스테르, 알킬 비닐 에테르 및 알킬(메트)아크릴레이트로 구성된 군에서 선택된다. 이러한 공중합체 및 이의 제조 방법은 예를 들면 미국 특허 제3,264,272호 및 4,766,174호에 기재되어 있다.

이오노머의 α,β -불포화 카르복실산은 약 3 내지 약 8 개의 탄소 원자를 포함한다. α,β -에틸렌형 불포화 카르복실산은 (메트)아크릴산, 말레산, 푸마르산, 이타콘산 및, 말레산, 푸마르산 및 이타콘산의 하프 에스테르로 구성된 군에서 선택되는 것이 바람직하다. α,β -불포화 카르복실산은 (메트)아크릴산인 것이 더욱 바람직하며, 산은 메타크릴산인 것이 더 더욱 바람직하다.

임의 성분인 연화 공단량체가 존재할 경우, 이는 비닐 에스테르, 알킬 비닐 에테르 및 알킬(메트)아크릴레이트로부터 선택된다. 따라서, 적절한 연화 단량체는 예를 들면, 비닐 아세테이트, 부틸 비닐 에테르, 메틸 비닐 에테르, 메틸(메트)아크릴레이트, 에틸(메트)아크릴레이트 및 부틸(메트)아크릴레이트 등이 있다. 연화 공단량체는 알킬(메트)아크릴레이트 또는 알킬 비닐 에테르인 것이 바람직하며, 연화 공단량체는 부틸 아크릴레이트인 것이 더욱 바람직하다.

에틸렌/산 공중합체의 에틸렌 함량은 바람직하게는 약 50 중량% 초과, 더욱 바람직하게는 약 60 중량% 초과이다.

에틸렌/산 공중합체는 0 내지 약 40 중량%의 연화 공단량체를 포함하는 것이 바람직하다. 상기 공중합체는 약 5 내지 약 15 중량%의 불포화 카르복실산 및 0 내지 약 30 중량%의 연화 단량체를 포함하고, 나머지는 에틸렌 함량이 약 60 중량% 초과가 되도록 하는 에틸렌인 것이 더욱 바람직하다.

본 발명의 이오노머에서, 약 3 내지 약 50%의 카르복실산 기를 3가 양이온으로 중화시킨다. 이러한 개시에서, 중화율(%) 데이터는 각각의 양이온이 이의 이온 하전으로부터 계산된 최대 수의 카르복실산 기와 반응한다는 가정을 이용하여 제시 한다. 즉, 예를 들면 Al^{+3} 은 3 개의 카르복실산 기와 반응하며, Mg^{+2} 및 Zn^{+2} 는 2 개의 카르복실산 기와 반응하며, Na^{+} 는 1 개의 카르복실산과 반응한다고 가정한다.

3가 양이온은 3 개의 카르복실산 기와 반응할 수 있는 임의의 양으로 하전된 이온이 될 수 있다. 3가 양이온은 3가 란탄 금속 양이온, 알루미늄 양이온, 크롬 양이온 및 철 양이온으로 구성된 군에서 선택되는 것이 바람직하다. 가장 바람직한 3가 양이온은 알루미늄 양이온이다. 3가 양이온의 공급원은 임의의 편리한 유도체, 예컨대 카르복실레이트, 알콕시드, 키클레이트화 화합물 및 수산화물이 될 수 있다. 알루미늄 양이온의 경우, 바람직한 공급원은 아세트산알루미늄, 알루미늄 이소프로록시드 및 알루미늄 아세틸아세토네이트이다.

약 20% 내지 약 80%의 이오노머 카르복실산 기를 3가 양이온(약 3 내지 약 50%)으로 중화시키고, 존재할 경우 1가 및/또는 2가 양이온으로 중화시키는 것이 바람직하다. 일반적으로, 이온 공급원을 카르복실산 함유 중합체와 반응시키는 것은 약 150°C 내지 약 300°C의 온도에서 용융 혼합에 의하여 실시한다.

3가 양이온을 사용한 중화 이외에, 이오노머의 일부의 카르복실산 기는 1가 또는 2가 양이온으로 임의로 중화될 수 있다. 1가 양이온이 존재할 경우, 이는 나트륨, 칼륨 및 리튬으로 구성된 군으로부터 선택되며, 2가 양이온이 존재할 경우, 이는 아연, 마그네슘 및 칼슘으로 구성된 군에서 선택되는 것이 바람직하다. 1가 양이온은 나트륨이고, 2가 양이온은 아연인 것이 더욱 바람직하다. 1가 및 2가 이온 공급원은 통상적으로 포름산염, 아세트산염, 수산화물, 질산염, 탄산염 및 중탄산염이다.

약 70% 이하의 소정량의 카르복실산 기를 1가 또는 2가 양이온으로 중화시키는 것이 바람직하다. 공중합체중에 존재하는 약 1% 내지 최대 약 70%의 상기 산 기를 1가 또는 2가 양이온으로 중화시키는 것이 더욱 바람직하다. 최대치는 약 60%가 더욱 바람직하고, 약 55%가 가장 바람직하다.

본 발명의 3가 양이온 함유 이오노머는 놀라운 물성을 나타낸다. 예를 들면, 동일한 베이스 수지를 포함하며 1가 또는 2가 양이온만으로 중화된 이오노머 조성물에 비하여 용융 강도 및 용융 점도는 더 높으며, 온도에 대한 용융 점도의 감도는 더 낮다. 또한, 알루미늄 함유 이오노머는 고형의 비발포 상태에서 굴곡 탄성률이 약 15,000 psi 미만인 것을 특징으로 한다. 또한, 알루미늄 함유 이오노머를 기타의 열가소성 중합체와 혼합시킬 경우 동일한 개선된 용융 강도 및 용융 점도 물성이 예상된다. 즉, 용융 강도 및 용융 점도는 동일한 이오노머 공중합체를 포함하나 1가 또는 2가 양이온만으로 중화된 동일한 블렌드보다 더 높을 것으로 예상되며, 온도에 대한 용융 점도의 감도는 동일한 이오노머 공중합체를 포함하나 1가 또는 2가 양이온만으로 중화된 동일한 블렌드보다 더 낮다.

본 발명의 이오노머 조성물과 열가소성 중합체의 블렌드는 압출된 발포체를 생성하는데 특히 유용하다. 본 발명의 이오노머와 혼합하기에 바람직한 열가소성 중합체로는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 및 이의 공중합체, 폴리부텐-1, 폴리(4-메틸펜텐-1), 폴리스티렌 및 이의 공중합체 등이 있다. 더욱 바람직한 혼합 중합체는 폴리에틸렌이고, 더욱 바람직한 혼합 중합체는 선형, 저 밀도 폴리에틸렌이다.

1 이상의 열가소성 중합체를 포함하는 중합체 블렌드는 스티렌-이소프렌 블록 공중합체, 스티렌-부타디엔 블록 공중합체, 스티렌-에틸렌-부타디엔 블록 공중합체, 에틸렌-프로필렌 고무 및 에틸렌-프로필렌-디엔 단량체 고무(EPDM)로 구성된 군에서 선택된 1 이상의 엘라스토머를 더 포함할 수 있다.

바람직한 블렌드는 전술한 바람직한 이오노머 조성물을 포함한다.

3가 양이온 함유 이오노머와의 블렌드에 사용된 열가소성 중합체의 함량은 바람직하게는 0 내지 약 85 중량%, 더욱 바람직하게는 0 내지 약 75 중량%, 더 더욱 바람직하게는 약 0 내지 약 65 중량%이다.

3가 양이온 함유 이오노머 및 열가소성 중합체(들)의 블렌드는 약 150°C 내지 약 300°C, 바람직하게는 약 180°C 내지 약 295°C, 가장 바람직하게는 약 200°C 내지 약 290°C에서 이오노머 및 중합체(들)를 혼합하여 생성될 수 있다. 또는, 열가소성 중합체를 에틸렌/α,β-에틸렌형 불포화 카르복실산 공중합체와 혼합한 후, 생성된 블렌드를 중화 이온 공급원으로 처리할 수 있다. 또 다른 방법에서는, 중합체의 혼합과 중화를 동시에 실시할 수 있다.

특정의 이론으로 한정하고자 하는 의도는 아니나, 이오노머, 특히 알루미늄 함유 이오노머를 포함하는 적어도 부분적으로 중화된 3가 양이온의 놀랍도록 개선된 유동학적 성질은 1가 및 2가 중화 이온만을 포함하는 중화된 이오노머와 비교할 경우 압출된 발포체의 제조를 위한 실질적으로 개선된 가공 조건을 산출하게 된다.

본 발명의 발포 조성물은 전술한 기본 조성물(들), 예를 들면 적어도 부분적으로 중화된 이오노머 또는 적어도 부분적으로 중화된 이오노머 및 열가소성 중합체를 발포 성질을 조절하기 위하여 사용한 임의의 첨가제와 함께 택하고, 이들을 압출기 에 공급하고, 이러한 물질을 가열 및 혼련하에 용융시킨 후, 발포제를 공급하고, 발포 용융된 수지 혼합물을 형성하고, 가공 변수, 예컨대 압출 온도, 압출기 다이 내부의 압력, 배출 부피 등을 조절하고, 다이로부터의 혼합물을 저압 구역으로 압출시키고, 발포시켜 얻을 수 있다. 성분을 혼합하는 경우, 당업계에서 공지된 방법, 예컨대 혼합물 성분을 건식 혼합하거나 또는 스크류 공급기 등을 사용하여 원료 공급 포트로부터 혼합물 성분 각각을 투입하고, 이들을 함께 압출기 내부에서 혼합한다. 원하는 발포체의 형상에 따라 압출기의 텁에 부착된 다이를 선택하여 다양한 형상을 갖는 압출된 발포체를 제조할 수 있다.

본 발명의 발포체의 제조에 사용되는 발포제는 물리적 발포제 또는 분해형 화학 발포제 등이 될 수 있으나, 압출된 연속 기포 발포체를 얻기 위하여서는 물리적 발포제의 사용이 바람직하다. 물리적 발포제의 경우, 저 비점 탄화수소, 예컨대 프로탄, n-부탄, 이소부탄, n-펜탄, 이소펜탄, n-헥산, 시클로헥산 등, 염소화 탄화수소, 예컨대 염화메틸 및 염화에틸, 플루오로카본, 예컨대 1,1,1,2-테트라플루오로에탄 및 1,1-디플루오로에탄 및 기타의 물질, 예컨대 이산화탄소, 질소 및 물을 사용할 수 있다. 분해형 발포제의 경우, 아조디카르본아미드 등을 사용할 수 있다. 발포제는 2 이상의 혼합물에 사용할 수 있으며, 분해형은 물리적 발포제와 함께 사용하여 기포 직경을 조절하도록 할 수 있다.

압출 온도는 바람직하게는 약 100°C 내지 약 250°C, 더욱 바람직하게는 약 150°C 내지 약 230°C이다. 압출 온도가 약 100°C 이하인 경우, 중합체 성분의 탄성력이 너무 강하게 되어 높은 팽창비를 갖는 발포체를 얻을 수 없게 된다. 반대로, 온도가 약 250°C를 초과할 경우, 발포체는 수축될 수 있거나 또는 거대 기포를 생성할 수 있다. 그러나, 본 발명의 경우, 3가 양이온 중화된 이오노머의 부분에서 온도에 대한 점도의 상대적 불감도는 발포 공정 및 성질에 대한 온도의 영향을 최소로 한다.

본 발명의 발포체는 연속 또는 독립 기포 발포체 또는 이의 혼합이 될 수 있으며, 밀도는 약 10 내지 약 200 kg/m³, 더욱 바람직하게는 약 20 내지 약 150 kg/m³이다. 발포 조성물중의 약 50%의 발포체 기포는 연속 기포인 것이 바람직하다. 본 명세서에서 용어 "연속 기포"라는 것은 발포체의 개개의 기포가 불완전하게 밀폐되어 있어서 1 이상의 이웃하는 기포와의 소통을 방해받지 않는 것을 의미한다. 환언하면, 연속 기포 발포 구조체중의 기포는 발포체 구조체내에서 하나의 기포로부터 다른 기포로 유체 전달이 가능하도록 하기에 충분히 큰 1 이상의 기포간 통로 또는 "윈도우"를 갖는다. 본 발명의 발포체는 상당 부분의 연속 기포를 포함하는 것이 바람직하다.

실질적으로 연속 기포 발포체는 일회용 제품 적용예, 예컨대 기저귀, 성인용 실금 패드, 생리대 등에 사용되는 물품에서 바람직하다. 이러한 물품에 사용하는 경우, 연속 기포 발포체는 종종 연속 기포 발포체와 접촉하는 제품에 존재하는 초흡수성 중합체와 연결되어 사용된다. 초흡수성 중합체는 발포체의 기포벽의 벽면에 존재할 수 있다.

따라서, 본 발명은 초흡수성 중합체의 1 이상의 총과 접하는 발포체 조성물의 1 이상의 총을 포함하는 다층 구조체를 제공한다. 다층 구조체중의 발포체 조성물에서는 50% 이상의 발포체 기포가 연속 기포인 것이 바람직하다. 다층 구조체는 압출된 연속 기포 발포체의 층 사이에서 초흡수성 중합체의 1 이상의 총을 포함할 수 있다. 초흡수성 중합체의 예로는 폴리(아크릴산)의 나트륨 염계 중합체, 예컨대 일본 오사카에 소재하는 스미토모 세이코 가가쿠 가부시키가이샤로부터 입수 가능한 AQUAKEEP J550 등이 있다. 바람직한 다층 구조체는 전술한 바람직한 조성물을 포함한다.

또한, 본 발명은 전술한 조성물, 특히 발포 조성물을 포함하는 물품을 제공한다. 이러한 물품은 일회용 제품 적용예, 예컨대 기저귀, 성인용 실금 패드, 생리대 등이 있다. 바람직한 물품은 전술한 바람직한 조성물을 포함한다. 바람직한 구체예에서, 이오노머 조성물은 밀도가 약 10 내지 약 200 kg/m³인 발포 조성물이다. 발포체 조성물에서 발포체 기포의 50% 이상은 연속 기포인 것이 바람직하다.

본 발명은 초흡수성 중합체의 1 이상의 층과 접촉하는 발포체 조성물의 1 이상의 층을 포함하는 다층 구조체를 포함하는 물품에 관한 것이다. 상기 물품에서의 다층 구조체는 압출된 연속 기포 발포체의 2 개의 층 사이에 초흡수성 중합체의 층을 포함할 수 있다.

하기의 실시예는 본 발명을 보다 명백하게 예시하고, 본 발명의 다양한 구체예 및 특징을 추가로 예시하기 위하여 제시하는 것이다. 그리하여, 이와 같은 제시는 본 발명의 차이점 및 잇점을 추가로 예시하기 위한 것이지, 어떠한 방법으로도 본 발명을 제한하는 것이 아니다.

실시예

하기의 실시예에서, 이오노머 A는 에틸렌, 9 중량%의 메타크릴산 및 23.5 중량%의 n-부틸 아크릴레이트의 공중합체로서, 메타크릴산 기의 51%가 Zn^{+2} 양이온으로 중화된 것이며, 측정된 용융 지수(190°C/2.16 kg 중량)가 0.6이다. 이오노머 B는 에틸렌 및 10.5 중량%의 메타크릴산의 공중합체로서, 메타크릴산 기의 68%가 Zn^{+2} 양이온으로 중화된 것이며, 측정된 용융 지수(190°C/2.16 kg 중량)가 1.1이다. 이오노머는 미국 특허 제3,264,272호에 기재된 방법에 의하여 생성된다. 알루미늄 양이온을 알루미늄 아세틸아세토네이트로서 이오노머에 투입하였다. 하기 표에 기재한 Al^{+3} 로 중화된 이오노머의 산에 대한 이론치(%)는 알루미늄 이온 전부가 이오노머 카르복실산 기와 3가 염을 형성하는 것으로 가정한다.

하기 표 1에 제시한 배합물을 30 mm BUSS-KNEADER 압출기를 사용하여 배합하였다. 공급물로부터 다이쪽으로 가면서 압출기 구역의 온도를 각각 130°C, 140°C, 145°C 및 150°C로 설정하였다. 크로스헤드 및 다이의 온도는 165°C로 설정하였다. 물질을 5 파운드/h 및 150 rpm으로 배합하였다. 성분을 폴리에틸렌 백에서 텁블 혼합하여 예비 혼합한 후, BUSS-KNEADER 압출기에 공급하였다.

압출기에서 배출되는 용융 흐름의 온도는 수동 열전대로 측정하였으며, 이는 180°C 내지 200°C이다. 알루미늄 양이온으로 중화시킨 메타크릴산의 이론치(%)를 하기 표 1에 제시한다.

[표 1]

물질	비교예 1	비교예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5
이오노머 A(중량%)	100	0	99.32	98.64	97.99
이오노머 B(중량%)	0	100	0.00	0.00	0.00
알루미늄 아세틸아세토네이트 (중량%)	0	0	0.68	1.36	2.01
Al^{+3} 로 중화된 이오노머의 산의 이론치(%)	-	-	6%	12%	18%

점도 데이타는 KAYENESS GALAXY 5 CAPILLARY RHEOMETER를 사용하여 얻었다. 원통형 모세 다이는 길이가 30 mm이고, 직경이 1 mm인 크기(L/D=30)를 갖는다. 점도 테스트를 개시하기 전, 5 분의 예열 지속 시간을 사용하였다. 다양한 온도에서 샘플에 대한 겉보기 밀도는 ASTM D3835에 의하여 50°C에서 18 시간 동안 물질을 건조시킨 후 얻었으며, 이를 하기 표 2 및 3에 기재한다. 높은 전단율에서는, 일부 화합물은 유량계를 과압시키게 되어 점도 데이타를 얻을 수 없었다. 이러한 지점을 하기 표에서는 ND(데이타 없음)로 표기하였다.

[표 2]
220°C에서의 전단율 함수로서의 겉보기 점도
(파스칼 초)

겉보기 전단율 (s^{-1})	비교예 1	비교예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5
316.20	398.4	518	769.7	1020.6	1249
7.3	3109	2869.6	3937.8	6361	7429.2
12.2	2478	2534.8	3759.2	4438.4	5366.2
24.3	1492	1587.9	2635.3	3328.8	4022.3
36.5	1043	1307.3	2263.8	2796.3	3395.7
73.0	757.3	964.5	2059.8	2027.9	2448.8
97.3	666	847.7	1480.3	1825.8	2249.1
145.9	562	713.4	1197.3	1512.9	1878
316.2	396.2	509.2	825.6	1057.4	1307.5
681.0	274.7	346.7	557.9	716.4	867.2
1447.2	184.6	230.9	362	475.9	541.2
1994.5	156.5	194.1	301.7	390.1	ND
3089.0	ND	152.3	229.2	ND	ND

표 2의 데이터에 의하면, 에틸렌-메타크릴산 이오노머의 산 공단량체가 알루미늄 양이온으로 더 많이 중화됨에 따라 점도는 급속히 증가한다. 예를 들면, $24.3\ s^{-1}$ 및 220°C 의 온도에서, 원래의 이오노머 물질(비교예 1)에 대한 추가의 18%의 산 공단량체(실시예 5)를 중화시켜 달성된 점도 증가는 170%이다.

하기 표 3에는 온도에 대한 함수로서 비교예 1 및 실시예 5로부터 얻은 점도 데이터를 제시한다. 알루미늄 성분을 투입하여 제공된 잇점은 소정의 전단율에 대하여 저온 데이터(200°C)를 고온 데이터(230°C)와 비교할 경우 알 수 있다. 점도가 급격하게 증가된 것 이외에, 3가 알루미늄의 투입은 낮은 전단율에서 온도 변화에 덜 민감한 용융 점도를 갖는 물질을 제공한다. 예를 들면, $24.3\ s^{-1}$ 의 전단율에서 온도를 230°C 로부터 200°C 로 감소시키면, 비교예 1은 점도 변화가 82% ($2501.4/1377.4$)이었으나, 실시예 3은 이들 2 개의 온도 한계치 사이에서 점도 변화가 38%($4443.2/3218.8$)인 것을 볼 수 있다.

[표 3]
전단율 및 온도의 함수로서 겉보기 점도
(파스칼 초)

겉보기 전단율 (s^{-1})	<u>비교예 1</u>				<u>실시예 5</u>			
	200°C	210°C	220°C	230°C	200°C	210°C	220°C	230°C
316.2	718.5	694.6	398.4	404.7	1640.1	1545.6	1249	1005.1
7.3	4958.1	3401.7	3109	2518.9	6839.3	8959.6	7429.2	5850.9
12.2	3692.3	2601.8	2478	1913.1	5988	6820.2	5366.2	4447.9
24.3	2501.4	1903.5	1492	1377.4	4443.2	5079.3	4022.3	3218.8
36.5	2005.6	1626.1	1043	1122.3	3854.9	4071.7	3395.7	2652.8
73	1446	1120.8	757.3	795.5	2957.3	3073.7	2448.8	1948.2
97.3	1274.6	968.5	666	695.9	2762	2826.6	2249.1	1772
145.9	1060.2	809.9	562	576.3	2530.1	2349.9	1878	1465.1
316.2	734.3	555.9	396.2	413.9	1793.2	1573.1	1307.5	1016.5
681	481.7	369.1	274.7	297	1202.3	1010.9	867.2	685.6
1447.2	303	215.7	184.6	193.2	686.6	642.2	541.2	433.5
1994.5	247.5	179.2	156.5	164.9	493	495.6	ND	362
3089	185.1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	255.7

하기 표 4는 비교예 1 및 2 그리고 실시예 5에 대하여 얻은 용융 장력 및 굴곡 탄성을 데이타를 제시한다. 물질의 굴곡 탄성을 200°C에서의 압축 성형에 의하여 형성된 고형 플라크로부터 다이-컷 처리한 1/8 인치 두께의 바아를 대상으로 ASTM D790에 의하여 측정하였으며, 펠릿은 BUSS-KNEADER 작업으로 생성하였다.

용융 장력 데이타는 전술한 KAYENESS GALAXY 5 CAPILLARY RHEOMETER와 관련하여 GOFFERT RHEOTENS을 사용하여 얻었다. 용융 장력 테스트의 경우, 물질을 18 시간 동안 50°C에서 건조시켰다. 그후, 중합체의 용융 스트랜드를 30 L/D 모세 다이를 통하여 220°C에서 압출시켜 용융 강도에 대하여 테스트하였다. RHEOTENS 장치의 테이크-업 속도를 0 내지 120 cm/s로 변경시키면서 6.35 mm/분의 모세 유량계에서 일정한 헤드 속도를 사용하여 다이를 통하여 스트랜드를 압출시켰다.

평균 용융 장력(용융 강도의 척도) 데이타는 용융된 중합체 스트랜드를 파열시키는데 필요한 최대 힘으로 기록하였다. 또한, 상기 파단점에서 스트랜드 압출 속도에 대한 테이크-업 속도의 비로서 정의한 스트랜드의 최대 연신비를 기록하였다.

[표 4]
굴곡 탄성을, 용융 장력 및 용융 연신 특성

	비교예 1	비교예 2	실시예 5
23°C에서의 굴곡 탄성을 (ASTM D790) (psi)	4000	38000	5000
220°C에서의 용융물의 평균 용융 장력(cN)	10.3	13.5	125.3
220°C에서의 용융물의 최대 연신비(%)	162.3	83.7	22.8

점도를 증가시킨 것 이외에, 알루미늄 양이온의 혼입은 용융된 물질의 용융 장력을 크게 증가시킨다. 표 4의 데이타는 실시예 5의 물질이 대조용 비교예 1의 물질의 용융 강도의 10 배 이상(125.3 cN 대 10.3 cN)이라는 것을 알 수 있다. 또한, 물질에 알루미늄 양이온을 혼입시켜 제공된 점도 및 용융 강도에서의 증가는 실온 굴곡 탄성을 대하여서는 제한된 효과만을 갖는다. 이는 높은 정도의 연화도 및 굴곡성을 유지하면서 압출 가능한 발포체를 제조하는데 있어서 중요한 용융 특성이 개선된 중합체 물질을 제공한다. 비교예 2는 아크릴레이트 공단량체를 제거하고, 메타크릴산의 함량을 증가시키고, 추가의 Zn⁺² 양이온을 투입하면 용융 강도에 있어서 약간의 증가를 달성할 수 있으나, 이러한 증가는 굴곡 탄성을 급격한 증가라는 손해를 수반한다는 것을 보여준다. 비교예 2는 비교예 1에 비하여 용융 강도가 31%(13.5 대 10.3 cN) 증가하였으나, 이러한 물질은 거의 10 배 뺏뻣하였다(38,000 psi 굴곡 탄성을 대 4,000 psi).

산업상 이용 가능성

본 발명의 구체예의 상기 개시는 예시 및 설명을 위하여 제시한 것이다. 이는 설명한 상세한 구체예로 본 발명을 한정하거나 또는 과도하게 하고자 하는 것이 아니다. 본 명세서에서 설명한 구체예의 다수의 변형 및 수정에는 본 개시에 의거하여 당업자에게는 자명할 것이다.