

(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2008-527073

(P2008-527073A)

(43) 公表日 平成20年7月24日(2008.7.24)

(51) Int.Cl. F I テーマコード(参考)
 C O 8 J 9/00 (2006.01) C O 8 J 9/00 C E S A 4 F O 7 4

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 25 頁)

(21) 出願番号 特願2007-549375 (P2007-549375)
 (86) (22) 出願日 平成17年11月22日(2005.11.22)
 (85) 翻訳文提出日 平成19年8月15日(2007.8.15)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2005/042308
 (87) 国際公開番号 W02006/073594
 (87) 国際公開日 平成18年7月13日(2006.7.13)
 (31) 優先権主張番号 11/026,852
 (32) 優先日 平成16年12月30日(2004.12.30)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

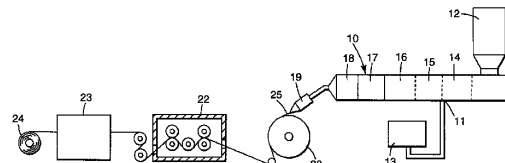
(71) 出願人 599056437
 スリーエム イノベイティブ プロパティ
 ズ カンパニー
 アメリカ合衆国, ミネソタ 55144-
 1000, セント ポール, スリーエム
 センター
 (74) 代理人 100099759
 弁理士 青木 篤
 (74) 代理人 100077517
 弁理士 石田 敬
 (74) 代理人 100087413
 弁理士 古賀 哲次
 (74) 代理人 100146466
 弁理士 高橋 正俊

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 微孔性材料および製造方法

(57) 【要約】

微孔性材料および物品を開示する。微孔性材料は、ポリオレフィンまたはオレフィンポリマーと、前記ポリマーが前記ポリマーの融解温度よりも高い温度において可溶性であり、前記ポリマーの結晶化温度よりも低い温度において前記ポリマーから相分離する固体希釈剤と、を含有する。得られた材料は、固体希釈剤が全体にわたり存在するポリマーマトリックスを有する微孔性材料である。また、本発明は、熱誘起相分離を用いて微孔性材料を形成する方法および後続の加工に関する。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(a) ポリオレフィンフィブリルによって相互に接続されたポリオレフィンドメインのマトリックスと、

(b) 前記ドメイン間に存在する固体希釈剤であって、前記ポリオレフィンおよび前記固体希釈剤の融解温度よりも高い温度において前記ポリオレフィンと混和性であり、ポリマーの結晶化温度よりも低い温度においてポリマーから相分離する固体希釈剤と、を含む、微孔性材料。

【請求項 2】

前記固体希釈剤がワックスである、請求項 1 に記載の微孔性材料。

10

【請求項 3】

前記固体ワックスがパラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、およびポリエチレンワックスの少なくとも 1 つである、請求項 2 に記載の微孔性材料。

【請求項 4】

前記固体希釈剤がポリマーまたはコポリマーである、請求項 1 に記載の微孔性材料。

【請求項 5】

前記ポリオレフィンが、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、ポリイソブレン、ポリメチルペンテン、およびそれらのコポリマーの少なくとも 1 つである、請求項 1 に記載の微孔性材料。

【請求項 6】

前記固体希釈剤が前記ポリオレフィンドメインを少なくとも部分的に囲む、請求項 1 に記載の微孔性材料。

20

【請求項 7】

核剤をさらに含む、請求項 1 に記載の微孔性材料。

【請求項 8】

(a) 25 ~ 75 質量%のポリオレフィンと、

(b) 25 ~ 75 質量%の固体希釈剤と、

を含む、請求項 1 に記載の微孔性材料。

【請求項 9】

(a) 25 ~ 50 質量%の高密度ポリエチレンと、

(b) 50 ~ 75 質量%の固体希釈剤と、

を含む、請求項 8 に記載の微孔性材料。

30

【請求項 10】

少なくとも 55 質量%のポリエチレンワックス、マイクロクリスタリンワックス、またはパラフィンワックスを含む、請求項 9 に記載の微孔性材料。

【請求項 11】

(a) 30 ~ 75 質量%のポリプロピレンと、

(b) 25 ~ 70 質量%の固体希釈剤と、

を含む、請求項 8 に記載の微孔性材料。

【請求項 12】

核剤をさらに含む、請求項 11 に記載の微孔性材料。

40

【請求項 13】

約 35 ~ 40 質量%のポリエチレンワックスを含む、請求項 11 に記載の微孔性材料。

【請求項 14】

約 35 ~ 70 質量%のパラフィンワックスまたはマイクロクリスタリンワックスを含む、請求項 11 に記載の微孔性材料。

【請求項 15】

(a) 35 ~ 55 質量%のメチルペンテンコポリマーと、

(b) 45 ~ 65 質量%の固体希釈剤と、

を含む、請求項 8 に記載の微孔性材料。

50

- 【請求項 16】
少なくとも 45 質量%のパラフィンワックスを含む、請求項 15 に記載の微孔性材料。
- 【請求項 17】
50 ~ 55 質量%のパラフィンワックスを含む、請求項 15 に記載の微孔性材料。
- 【請求項 18】
少なくとも 92%の全反射率を有する、請求項 1 に記載の微孔性材料。
- 【請求項 19】
反射光学フィルムに積層された請求項 18 に記載の微孔性材料を含む、拡散反射複合物品。
- 【請求項 20】 10
請求項 1 に記載の微孔性材料を含む、物品。
- 【請求項 21】
セキュリティ・ドキュメントである、請求項 20 に記載の物品。
- 【請求項 22】
(a) 溶融ブレンドして、溶融したポリオレフィンポリマー成分と溶融した固体希釈剤成分とを含む溶液を形成する工程であって、前記溶融したポリマー成分が、前記溶融した固体希釈剤成分に可溶性である、工程と、
(b) 前記溶融ブレンドした溶液から物品を形成する工程と、
(c) 前記物品を冷却して前記溶融したポリオレフィンポリマー成分を結晶化してポリマードメインのマトリックスを形成し、前記溶融した固体希釈剤成分を前記ポリマードメイン間に分布した固体希釈剤として凝固させる工程と、
(d) 前記物品を少なくとも 1 つの方向に延伸することによって多孔性を形成して隣接したポリマードメインを互いに分離し、その間に相互に接続された微細孔の網目を提供する工程であって、得られた物品が、固体希釈剤によって少なくとも部分的に囲まれたポリオレフィンポリマードメインを含む、工程と、
からなる、微孔性物品の製造方法。
- 【請求項 23】
前記溶融ブレンドした溶液から物品を形成する前記工程が、
(a) 前記溶融ブレンドした溶液からフィルムを押し出す工程を含む、請求項 22 に記載の方法。
- 【請求項 24】
溶融ブレンドして、溶融したポリオレフィンポリマー成分と溶融した固体希釈剤成分とを含む溶液を形成する前記工程が、
(a) 25 ~ 75 質量%のポリマー成分と 25 ~ 75 質量%の固体希釈剤成分とを溶融ブレンドする工程を含む、請求項 22 に記載の方法。
- 【請求項 25】
(a) 溶融ブレンドして、溶融したポリオレフィンポリマー成分と溶融した固体希釈剤成分とを含む溶液を形成する工程であって、前記溶融したポリマー成分が、前記溶融した固体希釈剤成分に可溶性である、工程と、
(b) 前記溶融ブレンドした溶液の物品を形成する工程と、 40
(c) 前記物品を冷却して前記溶融したポリオレフィンポリマー成分を結晶化してポリマードメインのマトリックスを形成し、前記溶融した固体希釈剤成分を前記ポリマードメイン間に分布したワックスとして凝固させる工程と、
(d) 前記物品を少なくとも 1 つの方向に延伸することによって多孔性を形成して隣接したポリマードメインを互いに分離し、その間に相互に接続された微細孔の網目を提供する工程であって、得られた物品が、固体希釈剤によって少なくとも部分的に囲まれたポリオレフィンポリマードメインを含む、工程と、
を含む、微孔性物品の製造方法。
- 【請求項 26】
溶融ブレンドして、溶融したポリオレフィンポリマー成分と溶融した固体希釈剤成分と 50

を含む溶液を形成する前記工程が、

(a) 25 ~ 75 質量%のポリマー成分と25 ~ 75 質量%の固体希釈剤成分とを溶融ブレンドする工程を含む、請求項25に記載の方法。

【請求項27】

延伸によって多孔性を形成する前記工程が、

(a) 約80の温度範囲内で延伸することによって多孔性を形成する工程を含む、請求項25に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

10

本発明は、希釈剤の存在下でポリオレフィンポリマーの結晶化によって形成された微孔性材料などの微孔性材料に関する。また、本発明は、微孔性材料を形成する方法および微孔性材料を用いて製造された物品に関する。

【背景技術】

【0002】

20

微孔性膜またはフィルムは、固体の濾過用、コロイド物質の限外濾過用、電気化学電池の拡散バリアまたはセパレータとして、合成皮革の作製において、およびクロス積層体の作製においてなど、多種多様な用途において使用されている。これらの用途のいくつかは、合成シューズ、レインコート、上着、テントなどのキャンプ用設備等のための材料を用いるときなど、液体の水に対してではなく、水蒸気に対する透過性を必要とする。微孔性膜またはフィルムはしばしば、抗生物質、ビール、油、細菌ブイヨンなどの液体の微量濾過のために、ならびに空気、微生物試料、静脈流、ワクチン等の分析のために利用される。また、微孔性膜またはフィルムは、包帯、バンデージの作製において、および他の流体またはガス透過医学用途において利用される。

【0003】

また、微孔性フィルムは、化粧目的のために、油除去クロスおよび拭き取り材として使用される。フィルムは、使用前に不透明であるが、油に曝露したとき、油が微細孔に充填するために、透明または半透過性になる。

【0004】

30

微孔性フィルムまたは膜は、流体（ガス、およびしばしば液体）がそれらを通してまたはそれらの中に流れることを可能にする構造を有する。液体がフィルムまたは膜を通過するかどうかは構造の細孔サイズおよび表面エネルギーおよび化学的性質などの多くの他の性質に依存している。このようなシートは一般に、表面および内部構造が可視光線を散乱させるので、本来透明な材料から製造された時でも不透明である。

【0005】

40

結晶化可能な熱可塑性ポリマーの微孔性膜またはフィルム、例えば、ポリオレフィン、ポリエステルおよびポリアミドは固体-液体熱誘起相分離技術を用いて調製されている。例えば、米国特許第4,726,989号明細書を参照のこと。この技術においてポリマーは、鉱油などの相溶性液体と溶融ブレンドされ、造形され、熱誘起相分離を達成する条件下で冷却され、その後、物品を配向、すなわち延伸し、場合により相溶性液体を除去する。

【0006】

これらの公知の微孔性材料および微孔性材料を製造する方法は多くの適用のために適しているが、他の材料が望ましい。例えば、抽出可能な成分が少ないかまたは全くなく、異なった吸油性質、異なった濾過性質、および異なった取扱性質を有する材料が望ましい。

【発明の開示】

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明は、広範囲の適用において使用するために適した微孔性材料に関する。微孔性材料は、結晶化可能なポリオレフィンポリマーと希釈剤材料との組合せを含有し、それらは微

50

孔性材料の形成中に存在し、また、微孔性材料中に存在する。希釈材料は、大気圧において室温で固体である。希釈材料は、ポリマーの融点より高い温度においてポリオレフィンポリマーと混和性であり、なおかつポリマーが結晶化する時にポリマーから相分離する。

【0008】

本発明の微孔性材料は熱誘起相分離(TIPS)方法を用いて形成される。微孔性材料を製造するTIPS方法は典型的に、結晶化可能なポリオレフィン含有ポリマーと希釈剤とを溶融ブレンドして、均質な溶融混合物または溶液を形成する工程を有する。室温において固体である希釈剤は好ましくは、ポリオレフィンポリマーとブレンドする前に少なくとも部分的に溶融される。この均質な混合物を形成した後、混合物は造形物品に形成され、ポリオレフィン含有ポリマーが希釈剤から相分離する温度に冷却される。このようにして、固体希釈剤化合物を配合された複数の相互に接続された結晶化されたポリオレフィンポリマードメインの凝結体を含む非多孔性材料が形成される。

10

【0009】

ポリマー/希釈剤物品の形成後、材料の多孔性は、少なくとも1つの方向に物品を延伸することによって得られる。この工程は、ポリオレフィンポリマーの隣接したドメインを互いに分離させて、相互に接続された微細孔によって囲まれた球晶状ドメインの網目を提供する。微細孔は、固体希釈剤を除去または抽出せずに材料中に存在する。いくつかの実施形態において、固体希釈材料はポリオレフィンドメインを少なくとも部分的に覆う。

【0010】

いくつかの実施形態において、核剤を均質な溶融混合物に添加してもよい。核剤は、一般に用いられるよりも広い範囲の条件について、微孔性フィルムを製造および結晶化することを可能にする。核剤の存在下で形成するポリマードメインまたは球晶は一般に、核剤が存在しなかった場合に比べて単位容積当たり増加した数のドメインまたは球晶を有する。ポリプロピレンポリマーが用いられるとき、核剤を利用するのが好ましい。

20

【0011】

本発明の他の特徴及び利点は、本発明の以下の詳細な説明及び特許請求の範囲から明らかであろう。開示内容の原理の上記の要約は、各々の例示された実施形態またはこの開示内容のすべての実装例について説明することを意図するものではない。より具体的に以下に記載した詳細な説明は、本願明細書に開示された原理を利用する特定の実施形態を例示する。また、これらのシステムによって製造された様々な物品および前記物品の製造方法も説明される。他の特徴および利点は、以下の詳細な説明、実施例、および特許請求の範囲から明らかである。

30

【0012】

添付された図面のいくつかの図において、同じ部品は同じ参照符号を有する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

上に記載されたように、本発明は、微孔性材料および方法の様々な改良に関する。全体的にみて、改良された材料は、ポリオレフィンポリマーと固体希釈剤とを有する様々な多孔性材料、および製造方法に関する。

【0014】

本発明は、熱誘起相分離(TIPS)を用いて製造された、ポリオレフィンと固体希釈剤とを含む改良された微孔性材料および物品に関する。本発明の改良された材料は、結晶化可能なポリオレフィンポリマーと固体希釈剤とを含有する。

40

【0015】

本発明の物品および材料は、フィブリルによって接続されたポリオレフィンポリマーの多数の離隔された(すなわち、互いに分離された)、不規則に分散されたドメインと固体希釈材料とを特徴とする微孔性構造を有する。この構造は、微孔性材料の有利な多孔性、強度、および延伸適性を提供する。

【0016】

それらの一般的に理解された意味以外に説明を必要とする場合がある様々な用語がここ

50

で明細書および特許請求の範囲において用いられる。

【0017】

従って、ポリオレフィンポリマーまたはポリオレフィン含有ポリマーを「結晶化される」と呼ぶとき、これは、それが少なくとも部分的に結晶性であることを意味すると理解されよう。

【0018】

さらに、用語「熱可塑性ポリマー」は、普通の溶融加工条件下で溶融加工可能である通常のポリマーを指すことが理解されよう。用語「熱可塑性ポリマー」は、熱可塑性でありうるが極端な条件下でのみ溶融加工可能にされるポリマーを含めることを意図しない。

【0019】

用語「希釈剤」は、(1)ポリマー材料と混合可能であり、(2)混合物がポリマー材料の溶融温度よりも加熱される時にポリマー材料と溶液を形成することができ、(3)溶液がポリマー材料の結晶化温度よりも低く冷却される時にその溶液から相分離する材料である。

【0020】

用語「固体希釈剤」は、室温において固体であり、少なくとも約50℃まで固体である希釈剤を指す。すなわち、希釈剤の融解温度は50℃より高く、好ましくは60℃より高い。

【0021】

用語「融解温度」は、ポリマー、希釈剤、またはそれらの組合せにかかわらず、材料が溶融する温度を指す。

【0022】

用語「結晶化温度」は、ブレンド中に希釈剤と共に存在する時にポリマーが結晶化する温度を指す。

【0023】

用語「融点」は、出版された文献において入手可能である、高純度ポリマーの公認の融解温度を指す。

【0024】

本発明の微孔性材料は、以前の微孔性材料、特に、油などの液体希釈剤で製造された微孔性材料よりも様々な利点を有する。微孔性フィルムおよび膜の所望の特性は、折り目、たたみ目を保持することができるか、あるいは他の方法でフィルムまたは膜を密な球につぶすことができることである。ポリマー材料および油から製造された微孔性フィルムおよび膜は一般に、たたみ目またはしわを保持することができない。すなわち、油含有材料は、拡がる傾向がある。

【0025】

固体希釈剤によって製造された微孔性フィルムおよび膜は、TIPSプロセスの間または材料が製造された後にパターンでエンボス加工されてもよい。材料は一般に、エンボス加工されたパターンを永久的に保持する。いくつかの実施形態において、エンボス加工されたパターンは、材料の微細孔の一部をつぶすかまたは封止し、それらの位置に材料の透明なまたは半透明な領域を形成することができる。

【0026】

さらに、本発明による微孔性材料は高拡散性であり、ポリマー材料から製造され、液体希釈剤を含有する微孔性材料よりもずっと高いレベルにおいて可視光線を反射する。典型的に液体希釈剤の相分離系に見出されない、固体希釈剤によって提供された、付加的な屈折率の変化、またはモフォロジー特徴のために拡散反射体としての材料の効率が増加されると考えられている。

【0027】

さらに、固体希釈剤によって製造された微孔性材料は、材料から浸出するかまたは抽出されうる、より少ない抽出可能な成分を有する。固体希釈剤は、液体希釈剤ほど、材料内でまたは材料表面上で可動性でない。固体希釈剤微孔性材料は、濾過用途に特に適してお

10

20

30

40

50

り、そこで濾液中の汚染物の量は好ましくは最小にされる。

【0028】

本発明の微孔性材料は、結晶化可能なポリオレフィンポリマーと固体希釈材料との組合せを含有し、それらは微孔性材料の形成中に存在し、また、微孔性材料中に存在する。希釈材料は、大気圧において室温で固体である。希釈材料は、ポリマーの融点より高い温度においてポリオレフィンポリマーと混和性であり、なおかつポリマーが結晶化する時にポリマーから相分離する。ポリオレフィンポリマーがその結晶化温度よりも冷却するとき、ポリマー領域は希釈剤から分離して、連続ポリマー相と希釈剤相とを有する材料を形成する。微孔性材料の特定の成分、ならびに材料の製造方法はここでさらに詳細に記載される。

10

【0029】

ポリオレフィンポリマー

微孔性物品のポリマー成分は、結晶化可能なポリオレフィンまたはポリオレフィン含有材料である。「ポリオレフィン」は、1つまたは複数の二重結合を有する不飽和脂肪族炭化水素である、一般にアルケンとも称される、オレフィンから誘導された熱可塑性ポリマーのクラスを指す。一般的なポリオレフィンには、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、ポリイソブレン、およびそれらのコポリマーなどがある。「ポリオレフィン含有」は、ポリオレフィンまたはオレフィン単位を含有するポリオレフィンコポリマー、およびポリオレフィン含有する熱可塑性ポリマーの混合物を指す。ポリオレフィンポリマーは、強度および取扱適性など、完成物品において適した性質を有したまま良好なTIPS機能性を提供するように選択される。

20

【0030】

微孔性物品は、少なくとも約25質量%、および約75質量%以下の結晶化可能なポリオレフィン含有ポリマーを含有する。典型的に、物品は、約30~70質量%のポリマー、好ましくは約35~65質量%のポリマーを含有する。以下に詳細に説明されるように微孔性物品中のポリオレフィンのレベルは一般に、用いられた特定のポリオレフィン材料に大きく依存する。

【0031】

ポリオレフィン含有するポリマー混合物において使用するために適した結晶化可能な熱可塑性ポリマーは典型的に、通常の加工条件下で溶融加工可能である。すなわち、加熱したとき、それらは、容易に軟化および/または溶融して押出機などの通常の装置での加工を可能にし、シートを形成する。結晶化可能なポリマーは、制御された条件下で冷却したとき、幾何学的に規則的および秩序結晶構造を自発的に形成する。本発明において使用するために好ましい結晶化可能なポリマーは高度の結晶度を有し、また、約70 kg/cm²または1000 psiより大きい引張強さを有する。

30

【0032】

適した結晶化可能な熱可塑性ポリオレフィンポリマーの例には、ポリオレフィン、例えばポリエチレン(高密度および低密度を含める)、ポリプロピレン、ポリブテン、ポリイソブレン、およびそれらのコポリマーなどがある。多くの有用なポリオレフィンはエチレンのポリマーであるが、また、エチレンと1-オクテン、スチレン等とのコポリマーを含めてもよい。

40

【0033】

上に記載されたように、微孔性物品中のポリオレフィンのレベルは一般に、用いられた特定のポリオレフィン材料に大きく依存する。また、ポリオレフィンのレベルは、用いられた特定の希釈材料に依存する。例えば、高密度ポリエチレン(HDPE)を導入する微孔性物品は典型的に25~50質量%のHDPE、好ましくは30~40質量%のHDPEを含有するが、また、一般に、用いられた希釈剤に基づいている。別の実施例として、ポリプロピレン(PP)を導入する微孔性物品は典型的に30~75質量%のPP、好ましくは35~65質量%のPPを含有するが、また、一般に、用いられた希釈剤に基づいている。さらに別の実施例として、メチルペンテンコポリマー(TPX)を導入する微孔

50

性物品は典型的に35～55質量%のTPX、好ましくは40～45質量%のTPXを含有するが、また、一般に、用いられた希釈剤に基づいている。

【0034】

固体希釈剤化合物

ポリオレフィンポリマーを希釈剤化合物と配合して微孔性材料を提供する。本発明の微孔性材料を製造するために結晶化可能なポリオレフィン含有ポリマーとブレンドするために適した希釈剤化合物は、結晶化可能なポリマーおよび希釈剤の融解温度以上において結晶化可能なポリマーが溶解または可溶化して溶液を形成するが、結晶化可能なポリマーおよび希釈剤の結晶化温度以下において冷却時に相分離する材料である。

【0035】

非常にしばしば、固体希釈剤はワックスである。用語「ワックス」は、多数の化学的に異なった材料に用いられる。ワックスは一般に室温(20)において固体であり、約50 より高い温度において溶融する。ワックスは、本質的に熱可塑性である。最も一般的な用語において、ワックスは、「天然」または「合成によって」誘導される。天然ワックスには、動物ワックス(蜜ろう、ラノリン、硬脂など)、植物ワックス(カルナウバ、キャンデリア、および大豆など)の他、化石または地ろうなどのミネラルワックスおよび石油(パラフィンおよびマイクロクリスタリンなど)などがある。合成ワックスには、エチレンポリマーおよびコポリマーがあり、それらには、ポリエチレンおよびエチレン-プロピレンコポリマーなどがある。これらのワックスは低分子量エチレンホモポリマーであり、一般に直鎖状および飽和している。

【0036】

パラフィンワックスは、軽潤滑油蒸留物から誘導される。パラフィンワックスは、20～30個の炭素原子の平均鎖長を有する直鎖炭化水素を主に含有する。パラフィンワックスは、明瞭に画定された結晶構造を特徴とし、硬質および脆性である傾向を有する。パラフィンワックスの融点は一般に、約50～約70 の範囲内である。

【0037】

マイクロクリスタリンワックスは、重潤滑油蒸留物と残留油との組合せから製造される。それらは、低画定された結晶構造、一般により暗い色、および一般により高い粘度および融点を有するという点で、パラフィンワックスとは異なる。マイクロクリスタリンワックスは、物理的特性に関してパラフィンワックスよりもずっと広範囲に変化する傾向がある。マイクロクリスタリンワックスは、組成のバランスに応じて、軟質および粘着性から硬質および脆性まで変化することができる。

【0038】

必ずしもワックスではない他の材料もまた、固体希釈剤として適している場合がある。例えば、適した固体希釈剤には、低分子量ポリマーまたはコポリマーがある。

【0039】

固体希釈剤材料の融点は室温より高く、すなわち、融点は少なくとも約50 であり、したがって室温(約20)において、希釈剤は固体材料である。固体希釈剤は、2つの材料の融点における差が一般に少なくとも25 および好ましくは少なくとも40 であるように、特定のポリオレフィンポリマーと共に使用するために選択されるが、より少ない融点の差を有する材料が適している場合があると理解される。典型的に、固体希釈剤は、ポリマーの融点より低い融点を有する。

【0040】

また、特定のポリマーと共に使用するために固体希釈剤を選択するとき、それは、溶融された希釈剤にポリマーが可溶性であるように選択されるのがよい。しかしながら、ポリマーは、溶融ブレンドが膜などの得られた物品に形成されるために十分にその形状を保持しないほど可溶性でないのがよい。

【0041】

固体希釈剤として適している市販の製品の特定の例には、インターナショナル・グループ社(International Group, Inc.)製の商品名「IGI 12

10

20

30

40

50

31」(約53の融点を有する)のパラフィンワックス、クロンプトン・ウィトコ(Crompton-Witco)製の商品名「マルチワックスW-835」(約74~80の融点を有する)、「マルチワックス180-W」(約80~87の融点を有する)および「マルチワックスW-445」(約77~82の融点を有する)のマイクロクリスタリンワックス、およびベイカー・ペトロライト(Baker Petro-lite)製の商品名「ポリワックス400」(約81の融点を有する)および「ポリワックス500」(約88の融点を有する)の低分子量ポリエチレンワックスなどがある。低分子量ポリエチレンワックスのための別の用語は、サゾル(Sasol)から入手可能であるような、フィッシャー・トロプシュ(Fischer-Tropsch)ワックスである。「サゾルワックスC80」は、ポリワックス500に似ている。固体希釈剤として適している別の市販の製品は、ベイカー・ペトロライトから商品名「EP-700」(約96の融点を有する)として入手可能な短鎖エチレン/プロピレンコポリマーである。

10

【0042】

上に記載されたように、微孔性物品中の固体希釈剤のレベルは一般に、用いられた特定の固体希釈剤に依存する。また、固体希釈剤のレベルは、用いられた特定のポリオレフィンポリマーに大きく依存する。しばしば、より高分子量の希釈剤は、より低分子量の希釈剤よりも高レベルにおいて存在する。

【0043】

例えば、高密度ポリエチレン(HDPE)を導入する微孔性物品は典型的に、50~75質量%の固体希釈剤、好ましくは60~70質量%の固体希釈剤を含有するが、また、一般に、用いられた希釈剤に基づいている。例えば、ポリワックス400がHDPE中で用いられるとき、ポリワックス400は好ましくは、少なくとも55質量%のレベルにおいて存在し、ポリワックス500が用いられるとき、それは少なくとも65質量%のレベルにおいて存在する。クロンプトン(Crompton)W-835マイクロクリスタリンワックスがHDPE中で用いられるとき、ワックスは好ましくは、少なくとも60質量%のレベルにおいて存在する。IGI 1231パラフィンワックスがHDPE中で用いられるとき、ワックスは好ましくは、少なくとも60質量%のレベルにおいて存在する。

20

【0044】

別の実施例として、ポリプロピレン(PP)を導入する微孔性物品は典型的に25~70質量%の固体希釈剤、好ましくは35~65質量%の固体希釈剤を含有するが、また、一般に、用いられた希釈剤に基づいている。例えば、ポリワックス400、ポリワックス500、およびEP-700について、固体希釈剤は、少なくとも35質量%、好ましくは約35~50質量%のレベルにおいて存在する。IGI 1231パラフィンワックスについては、ワックスは好ましくは、35~70質量%のレベルにおいて存在する。

30

【0045】

さらに別の実施例として、メチルペンテンコポリマー(TPX)を導入する微孔性物品は典型的に45~65質量%の固体希釈剤、好ましくは55~60質量%の固体希釈剤を含有するが、また、一般に、用いられた希釈剤に基づいている。例えば、IGI 1231パラフィンワックスが用いられるとき、ワックスは、少なくとも45質量%およびは好ましくは、50~65質量%のレベルにおいて存在する。

40

【0046】

ポリマーと希釈剤との特定の組合せは、2つ以上のポリマー、すなわち、2つ以上のポリマーおよび/または2つ以上の希釈剤の混合物を含有してもよい。

【0047】

任意の成分 - 核剤

核剤は、異物としてポリマー溶融体に添加されてもよい材料である。ポリオレフィンポリマーがその結晶化温度よりも低く冷却するとき、ゆるいコイル状のポリマー鎖が異物の周りに三次元結晶パターンの領域に配向されて連続したポリマー相と希釈剤相とを有する材料を形成する。

【0048】

50

核剤は、本発明の熱誘起相によって分離されたシステムにおいて溶融添加剤の存在下で作用する。少なくとも1つの核剤が存在することによって、核剤が存在しない時に生じるポリマーの結晶化よりもポリマーの結晶化を実質的に加速することによって、ポリプロピレンなどの特定のポリオレフィンポリマー材料の結晶化の間、有利である。そして次に、これは、増加した数の、減少したサイズのドメインの存在のために、より均一な、より強いミクロ構造を有するフィルムをもたらす。より小さな、より均一なミクロ構造は、単位容積当たり増加した数のフィブリルを有し、これまで達成可能であるよりも大きな空隙多孔性および大きな引張強さを提供するように、材料のより大きな延伸適性を可能にする。核剤の使用に関するさらなる詳細は、例えば、米国特許第6,632,850号明細書および米国特許第4,726,989号明細書に記載されている。

10

【0049】

核剤の量は、適した微孔性材料を形成するために十分な核形成部位においてポリオレフィン含有ポリマーの結晶化を開始するために十分でなければならない。この量は典型的に、希釈剤/ポリマー混合物の0.1質量%未満、さらにより典型的に、希釈剤/ポリマー混合物の0.05質量%未満であってもよい。特定の実施において、核剤の量は、希釈剤/ポリマー混合物の約0.01質量%(100ppm)~2質量%、さらにより典型的に希釈剤/ポリマー混合物の約0.02~1質量%である。

【0050】

有用な核剤には、例えば、ガンマキナクリドン、キニザリンスルホン酸のアルミニウム塩、ジヒドロキノアクリジン-ジオンおよびキナクリジン-テトン、トリフェネノールジトリアジン、二成分開始剤、例えば炭酸カルシウムおよび有機酸またはステアリン酸カルシウムおよびピメリン酸、ケイ酸カルシウム、周期表のIIA族の金属のジカルボン酸塩、デルタ-キナクリドン、アジピン酸またはスベリン酸のジアミド、スベリン酸またはピメリン酸のカルシウム塩、異なったタイプのインジゴゾルおよびシバンチン有機顔料、キアクリドン(quinacridone)キノン、N',N'-ジシクロヘキシル-2,6-ナフタレンジカルボキサミド(NJ-Star NU-100, ex New Japan Chemical Co. Ltd.)、およびアントラキノレッド、フタロブルー、およびビス-アゾイエロー顔料などがある。好ましい核剤には、ガンマ-キナクリドン、スベリン酸のカルシウム塩、ピメリン酸のカルシウム塩ならびにポリカルボン酸のカルシウム塩およびバリウム塩などがある。

20

30

【0051】

核剤は、用いられているポリオレフィンポリマーに基づいて選択されるのがよい。核剤は、液体状態からポリマーの結晶化を促し、ポリマーの結晶化を速めるためにポリマー結晶化部位の開始反応を高める重要な機能を果たす。従って、核剤は、ポリマーの結晶化温度において固体であってもよい。核形成部位を提供することによって核剤はポリマーの結晶化の速度を増加させるので、得られたポリマードメインまたは球晶のサイズは低減される。核剤を用いて本発明の微孔性材料を形成するとき、より多量の希釈剤化合物をポリオレフィン含有ポリマーに対して用いて微孔性材料を形成することができる。

【0052】

核剤を含有することによって、オレフィン含有ポリマーの得られたドメインは、核剤が用いられなかった場合にドメインが有するサイズよりもサイズにおいて低減される。しかしながら、得られたドメインサイズは、用いられた添加剤、成分濃度、および加工条件に依存することは理解されよう。ドメインサイズの低減はより多くのドメインをもたらすので、単位容積当たりのフィブリルの数も増加される。さらに、延伸した後、フィブリルの長さは、達成されうる延伸適性が大きくなるので、核剤が使用されない時よりも核剤が使用された時に増加されてもよい。同様に、得られた微孔性材料の引張強さを大幅に増加させることができる。したがって、核剤を含有することによって、核剤が存在しない時よりも、有用な微孔性材料を作製することができる。

40

【0053】

核剤の使用は、相分離プロセスの間、ポリプロピレンの固有の結晶性質によって形成さ

50

れた形態構造のために、ポリプロピレンポリマーを使用する時に好ましい。

【0054】

付加的な任意の成分

様々な付加的な成分が本発明の微孔性材料に含有されてもよい。以下に説明されるように、これらの成分はポリマーブレンド溶融体に添加されてもよく、キャスト後に材料に添加されてもよく、または材料の延伸後に材料に添加されてもよい。

【0055】

ほとんどの任意の成分をポリオレフィンポリマーおよび固体希釈剤と共に溶融添加剤としてポリマーブレンド溶融体に添加する。このような溶融添加剤は、例えば、界面活性剤、帯電防止剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、有機または無機着色剤、安定剤、芳香性物質、可塑剤、抗微生物剤、難燃剤、および防汚化合物であってもよい。

10

【0056】

これらの任意の成分の量は一般に、それらが核形成または相分離プロセスを妨げない限り、ポリマーブレンド溶融体の約15質量%以下、しばしば5質量%以下である。

【0057】

微孔性物品

本発明による好ましい物品はシート、膜またはフィルムの形状であるが、他の物品の形状が予想され、形成可能である。例えば、物品は、チューブまたはフィラメントの形状であってもよい。開示された方法によって製造できる他の形状もまた、本発明の範囲内であることが意図される。

20

【0058】

本発明の微孔性材料は、微孔性構造が有用である多種多様な用途において使用可能である。微孔性物品は、独立フィルムであってもよく、または積層などによって、適用に応じて、ポリマー、織布、不織布、フィルム、箔またはフォーム、またはそれらの組合せである材料から製造された構造などの支持体に付着されてもよい。

【0059】

本発明の微孔性材料を広い範囲の様々な用途において使用することができ、そのいくつかにおいて、液体希釈剤を用いて製造された他の微孔性材料は使用されていない。例えば、しわが寄るかまたは折られたままである本発明の材料の傾向のために、微孔性フィルムは、紙幣または他のセキュリティ・ドキュメントのための支持体として用いられてもよい。別の例として、本発明の材料の高拡散性のために、金属化された多層または他の反射光学フィルムに本発明の微孔性フィルムを付着することができる。これらのタイプの光学フィルムを有する積層構造物は、鏡面（すなわち、鏡状）光学フィルムの固有反射能の性能を可能にするが、本発明のフィルムによって与えられた光散乱特徴を有する。拡散反射能は、積層構造物において本発明の非常に薄い多孔性フィルムを用いることによって非常に有効でありうる。適用の必要性に応じて、積層構造物はなじみやすいかまたは硬質であってもよい。本発明の材料の用途には、ライトボックス、白色標準、写真用ライト、電子黒板、バックライト付きLCDコンピュータスクリーンまたはPDA、電話、投射型ディスプレイシステムまたはテレビ用などの他のスクリーン、太陽電池、ライトパイプ、および拡散反射能が望ましいいずれかのデバイスが挙げられる。また、微孔性材料は、油除去拭き取り材または吸い取り紙などの化粧用途に適している。

30

40

【0060】

微孔性物品を製造するための方法

本発明による微孔性物品の製造は、結晶化可能なポリオレフィンポリマーと固体希釈剤とを均質な混合物または溶液にブレンドすることを必要とする。ポリマーは、溶融された固体希釈剤に可溶性である。材料が溶融ブレンドされた後、それらは或る形状に形成され、ポリオレフィンポリマーと固体希釈剤との間の相分離を促すために、固体希釈剤が凝固してポリオレフィンポリマーが結晶化する温度に冷却される。溶融された材料は、造形されたとき（例えば、押出されたとき）濾過されて、存在しうる一切の不純物を除去してもよい。このようにして、半結晶性ポリマーを含む第1の相と固体希釈剤化合物の第2の相

50

とを含む凝結体を含む物品が形成される。

【0061】

ポリマーは、ポリマーのドメインとして存在する。いくつかの実施形態において、これらのドメインは球晶状であるか、または球晶もしくは球晶の凝集塊であってもよい。他の実施形態において、ドメインは、「レース状」構造を有してもよい。ポリマーの隣接したドメインははっきり区別できるが、それらは複数の連続領域を有する。隣接したポリマードメイン間に接触領域があり、そこでこのような連続領域において1つのドメインから次の隣接したドメインまでポリマーの連続がある。ポリマードメインは一般に、希釈剤によって囲まれるかまたは被覆されるが、必ずしも完全にではない。希釈剤は一般に、ドメイン間の間隔の少なくとも一部を占める。

10

【0062】

物品のための好ましい形態は、押出される、ウェブ、フィルムまたは膜のような形態である。

【0063】

物品は別の構造と同時に、別の構造の直前に、または後に形成されてもよいことは理解される。例えば、微孔性物品は、固体または液体希釈剤を用いて製造された第2の微孔性層と同時に押出されてもよい。

【0064】

(以下に記載される、一切の延伸前の)形成された物品は一般に半透明および/または半透過性である。

20

【0065】

その後、物品は典型的に、少なくとも1つの方向に延伸されて、物品の全体にわたって相互に接続された微細孔の網目を提供する。延伸工程は一般に、造形物品を二軸延伸する工程を有する。延伸工程は、造形物品の元の面積よりも約10%~1200%超の造形物品の面積増加をもたらす。望ましい延伸の実際の量は、物品の特定の組成および望ましい多孔度に依存する。

【0066】

延伸は、少なくとも1つの方向に延伸を行うことができ、その方向および他の方向の両方の延伸を行うことができるいずれかの適したデバイスによって行われてもよい。延伸は、均一なおよび制御された多孔性を得るために均一であるのがよい。フィルムまたはウェブ材料のために、材料は一般に最初に、ウェブ方向、縦方向または長手方向に延伸され、次いでクロスウェブまたは横断方向に延伸される。

30

【0067】

本発明の微孔性材料は好ましくは、通常の公知の技術によって、例えば、延伸されたシートを拘束したまま熱安定化温度において加熱することによって、寸法安定化される。

【0068】

延伸したとき、ポリマードメインが引き離され、連続領域のポリマーを永久的に希薄化し、それによって、希釈剤で被覆されたドメイン間にフィブリルおよび微細な空隙を形成し、相互に接続された微細孔の網目を形成する。このような永久的な希薄化(attenuation)はまた、材料の拡散特性を劇的に増加させることによって、物品を不透明にする。各々の空気/希釈剤、希釈剤/ポリマーおよびポリマー/空気界面は、反射および/または屈折の点または領域であり、光の透過率を抑え、不透明な材料を提供する。また、延伸したとき、希釈剤は、得られたポリオレフィンポリマー相の表面上に被覆されたままであるかまたは該表面を少なくとも部分的に囲むかどちらかである。大部分の実施形態において、希釈剤は、ドメイン間に存在し、ドメイン表面の少なくとも一部分を覆う。希釈剤は、ポリマードメイン間にプレートレットとして存在してもよい。このような微細構造は、液体希釈剤系または形成後に希釈剤が材料から除去された系において見出されない。

40

【0069】

ポリオレフィン、固体希釈剤、およびいずれかの任意の成分を含む各ポリマー溶解混合

50

物について、最初の延伸操作のために最適な延伸温度範囲が存在することが確認されている。この最適な延伸温度は、特定のポリオレフィン、特定の固体希釈剤、およびこれらの成分の相対量に依存している。最適な延伸温度は、固体希釈剤の融点より高いかまたはより低いかのどちらであってもよい。

【0070】

材料がこの最適な延伸温度または温度範囲において延伸される場合、材料は、不透明および微孔性になる。最適範囲より高いかまたはより低い温度のどちらかで延伸される場合、完全な不透明性は得られない。確かに、いくつかの実施形態において、材料は一般に透明なままであり微孔性ではない。この観察された特色は、液体希釈剤が用いられる時にはそれほど明らかでない。液体希釈剤によって、材料は、延伸温度のもっと広い範囲において不透明になる。固体希釈剤を含有する系については、これらの延伸温度範囲は狭く、しばしば約8より低い。

10

【0071】

本発明の利点は、液体希釈剤とは対照的に、延伸の間、固体希釈剤がポリマーを膨潤または軟化させる機会をほとんど有さず、希釈剤を抽出することを必要とせずにHDPEおよびTPXなどのポリマーを微孔性にすることができることである。液体希釈剤の場合、希釈剤の抽出は、TPXなどの特定のタイプの微孔性フィルムの膨潤および細孔のつぶれを引き起こすことがある。

【0072】

延伸温度の様々な例は以下の通りである。HDPEとポリワックス400ポリエチレンワックスとの微孔性材料は、約60の最適な延伸温度を有するが、HDPEとIGI1231パラフィンワックスは、約63の最適な延伸温度を有し、ポリプロピレン(PP)とポリワックス400は、約77の最適な延伸温度を有し、メチルペンテンコポリマー(TPX)とIGI1231は、約75の最適な延伸温度を有する。特定の延伸温度はポリマー、希釈剤および任意の成分に基づいて変化することが理解される。

20

【0073】

微孔性材料は、様々な組成物のいずれか1つのその上への堆積など、様々な方法によって、様々な公知のコーティングまたは堆積技術のいずれか1つによって、延伸した後にさらに改良されてもよい。例えば、微孔性材料は、蒸着またはスパッタリング技術によって金属で被覆されてもよく、もしくはそれは、接着剤、水性または溶剤系コーティング組成物、または染料で被覆されてもよい。コーティングは、ロールコーティング、吹付けコーティング、浸漬コーティング、またはいずれかの他の公知のコーティング技術などのかかる他の通常の技術によって行われてもよい。微孔性材料は、例えば、通常の湿潤コーティングまたは蒸気コーティング技術によって帯電防止材料で被覆されてもよい。用いられた特定の堆積技術は、微孔性表面が平滑であるかまたはパターン化されるかどうかおよび対称的に造形されるかまたは非対称的に造形されるかに依存する。

30

【0074】

本発明を実施するために1つの好ましい方法を説明するために図1の装置を参照する。ホッパー12と様々な領域とを有する押出機装置10を説明する。ポリオレフィンポリマーを押出機装置10のホッパー12に導入する。固体希釈剤をデバイス13によって溶融または軟化し、ホッパー12と押出機出口17との間の押出機壁内の孔11経由で押出機10に供給する。他の実施形態において、孔11はホッパー12の近くに配置されてもよい。

40

【0075】

押出機10は好ましくは、押出機出口17に向かって減少する温度においてそれぞれ加熱される、少なくとも3つの領域14、15、および16を有する。約25~約2000マイクロメートルのスリット間隔を有するスロットダイ19が押出機の後に配置される。

【0076】

また、それは、ポリマー/希釈剤溶液のブレンディングを容易にするために押出機出口17とスロットダイ19との間にスタティックミキサー18などの適した混合デバイスを

50

備えることが適している。押出機 10 を通過するとき、ポリマーと希釈剤との混合物は、溶融ブレンドの融解温度またはそれより少なくとも約 10 高いがポリマーの熱崩壊温度よりも低い温度に加熱される。混合物を混合して、ポリオレフィンポリマーおよび希釈剤の結晶化温度よりも低い適した温度に維持された急冷ホイール 20 上に層 25 としてスロットダイ 19 を通して押出される溶融ブレンドを形成する。

【0077】

次に、冷却されたフィルムを急冷ホイール 20 から縦方向延伸デバイス 22 および横断方向延伸デバイス 23 に送り、次いで、引取ローラー 24 に送ってロールに捲回してもよい。図 1 の装置によって行われた 2 つの方向の延伸は、もちろん、任意である。

【0078】

ブレンドされた溶融体から膜材料を形成するさらに別の方法は、押出された溶融体をパターン化冷却ロール上にキャストし、ブレンドが冷却ロールと接触しない領域を提供してパターン化表面を有するほとんど均一な厚さの膜を提供する工程を有し、前記パターン化表面は、高い微孔質を有するほとんどスキンレスの領域および低減された微孔質のスキン付き領域を提供する。このような方法は、米国特許第 5,120,594 号明細書 (ムロジンスキ (Mrozinski)) に記載されている。次に膜材料を配向、すなわち延伸することができる。

【実施例】

【0079】

以下の実施例は、本発明によって作製された微孔性材料を示すために与えられる。しかしながら、以下の実施例は、例示目的のためにすぎず、本発明によって製造され得る多くの異なったタイプの微孔性材料を包括するものではないことは理解されよう。特に記載しない限り、以下の実施例に示された全ての部およびパーセンテージは質量による。

【0080】

以下の試験方法を用いて、実施例において製造されたフィルムを特性決定する。

【0081】

ガーレイ空気流

この試験は、ASTMD-726 方法 B によってフィルムを通して空気の 50 cm^3 を通過させるために必要とされた秒単位の時間の測定である。

【0082】

多孔性

以下の式：多孔性 = $(1 - (\text{嵩密度} / \text{複合密度})) \times 100$ を用いて、延伸されたフィルムの測定された嵩密度および延伸する前のポリマー + 固体希釈剤の複合密度に基づいて計算された値。

【0083】

泡立ち点の細孔サイズ

泡立ち点の値は、ASTMF 316-80 によってミクロン単位で測定された最大有効細孔サイズを表し、ミクロン単位で記録される。

【0084】

反射率の%

全反射率スペクトルは、パーキン・エルマー (Perkin-Elmer) から入手可能なラムダ 900 スペクトロメータ内にフィルム試料を置くことによって定量された。出力は、300 ~ 800 ナノメートル (nm) の波長の予め決められた範囲についての各波長の反射率のパーセントであった。

【0085】

使用された材料

以下の材料を用いて微孔性材料を製造した。

ペトロテン (PETROTHENE) 51S07A : ポリプロピレンホモポリマー、0.8 g / 分の MFI (ASTMD 1238、230 / 2.16 kg) (テキサス州、ヒューストンのイクイスター・ケミカルズ (Equistar Chemicals, Hou

10

20

30

40

50

ston, TX) 製)、

フィナテン (FINATHENE) 1285 : 高密度ポリエチレン、0.07 g / 分の MI (ASTMD 1238、190 / 2.16 kg) (テキサス州、ヒューストンのトータル・ペトロケミカルズ (Total Petrochemicals, Houston, TX) 製)、

TPX DX845 : ポリメチルペンテン、9.0 MFI (ASTMD 1238、230 / 2.16 kg) (日本、東京の三井プラスチック (Mitsui Plastics, Tokyo, Japan) 製)、

ミラド (MILLAD) 3988 : 核剤、3,4-ジメチルベンジリデンソルビトール、(サウスカロライナ州、イマンのミリケン・ケミカル・カンパニー (Milliken Chemical Co., Inman, SC) 製) (ミネソタ州、ミネアポリスのクラリアント・コーポレーション (Clariant Corp., Minneapolis, MN) 製の PPA0642495 としてポリプロピレン中の 2.5% 濃厚物として入手可能)、

ミラド HPN-68 : HYPERFORM HI5-5 としてポリプロピレン中の 5% 濃厚物として入手可能な核剤 (サウスカロライナ州、イマンのミリケン・ケミカル・カンパニー製)、

ポリワックス (POLYWAX) 400 : 合成ポリエチレンワックス、450 MW、81 の融点 (テキサス州、シュガーランドのベイカー・ペトロライト (Baker Petrolite, Sugar Land, TX) 製)、

EP-700 : 合成エチレン/プロピレンコポリマー、650 MW、96 の融点 (テキサス州、シュガーランドのベイカー・ペトロライト製)、

IGI1231 : 精製パラフィンワックス、53 の融点 (ペンシルベニア州、ウェインのインターナショナル・グループ (The International Group, Wayne, PA) 製)、

W-835 : マイクロクリスタリンワックス、76 の融点 (コネチカット州、ミドルベリーのクロンプトン・コーポレーション (Crompton Corp., Middlebury, CT) 製)。

【0086】

実施例 1

35% のポリエチレンと 65% 低分子量ポリエチレンワックスとを有する微孔性フィルムを以下の手順によって作製した。

【0087】

フィナテン 1285 ポリエチレンを 40 mm 二軸スクリュウ押出機のホッパーに供給した。ポリワックス (POLYWAX) 400 低分子量ポリエチレンワックス固体希釈剤を溶融し、質量流量計を通してポンプ供給し、次いで、一定の速度において注入孔を通して押出機に導入して 35 質量% のポリエチレンと 65 質量% のワックス固体希釈剤との組成物を提供した。核剤を用いなかった。組成物を押出機内で 260 に急速に加熱して成分を溶融し、その後、温度を冷却し、パレルの残部にわたって 204 に維持した。溶融組成物を押出機からフィルターを通して、7.3 kg / 時間の流量を有する溶融ポンプに、次いでネックチューブ経由でコートハンガースリットダイにポンプ供給した。次に溶融カーテンを、1.5 メートル / 分で動くクロムロール (46) 上にキャストした。クロムロールは、軸方向および半径方向の両方に 1 センチメートル当たり 40 個の隆起した切頭角錐からなる刻み付きパターンをその上に有した。次に、59 に設定された予熱区域の最終ロールを有するキリオン長さ配向装置 (Killion length orienter) を用いてキャストフィルムを 2.25 ~ 1 の延伸比でインラインで縦方向に延伸し、領域 1 ~ 6 において 60 およびヒートセット領域 7 ~ 8 において 72 の領域温度設定を有するセリアーテナーを用いて横断方向に 2.25 ~ 1 の延伸比で延伸した。

【0088】

得られたフィルムは、114 ミクロンの厚さ、60.0% の多孔性、0.41 ミクロン

の細孔サイズおよび $166 \text{ 秒} / 50 \text{ cm}^3$ のガーレイ空気流を有する不透明な微孔性フィルムであった。

【0089】

図2は、得られたフィルムの約 $4000 \times$ の走査電子顕微鏡写真である。写真は、クロムロールに対してキャストされたフィルム面の写真である。図2は、レース状ポリマー構造を有する相互に接続されたポリマーのドメインを示す。

【0090】

実施例2

33%のポリエチレンと67%のパラフィンワックスとを有する微孔性フィルムを実施例1と同様に調製したが、ただし、IGI 1231パラフィンワックスを固体希釈剤として全フィルムの67%において用い、 $8.2 \text{ kg} / \text{時間}$ の流量を用い、クロムロールの温度を21に維持し、約2.3メートル/分の線速度を用いた。

10

【0091】

次に、61に設定された予熱区域の最終ロールを有するキリオン長さ配向装置を用いてキャストフィルムを縦方向に2.25~1の延伸比でインラインで延伸し、全ての領域について57の領域温度設定を有するセリアーテナーを用いて横断方向に2.25~1の延伸比で延伸した。

【0092】

得られたフィルムは、119ミクロンの厚さ、60.2%の多孔性、0.34ミクロンの細孔サイズおよび $160 \text{ 秒} / 50 \text{ cm}^3$ のガーレイ空気流を有する不透明な微孔性フィルムであった。

20

【0093】

実施例3

35%のポリエチレンと65%のマイクロクリスタリンワックスとを有する微孔性フィルムを実施例1と同様に調製したが、ただし、W-835マイクロクリスタリンワックスを固体希釈剤として全フィルムの65%において用い、 $3.6 \text{ kg} / \text{時間}$ の流量を用い、クロムロールの温度を60に維持し、約1.9メートル/分の線速度を用いた。

【0094】

キャストフィルムをロールに捲回し、次いで、後続の工程において、54に設定された予熱区域の最終ロールを有するキリオン長さ配向装置を用いて縦方向に2.0~1で延伸し、領域1~6において49およびヒートセット領域7~8において43の領域温度設定を有するセリアーテナーを用いて横断方向に2.0~1の延伸比で延伸した。

30

【0095】

得られたフィルムは、41ミクロンの厚さ、25.8%の多孔性、0.18ミクロンの細孔サイズおよび $694 \text{ 秒} / 50 \text{ cm}^3$ のガーレイ空気流を有する不透明な微孔性フィルムであった。

【0096】

実施例4

約65%のポリプロピレンと約35%の低分子量ポリエチレンワックスとを有する微孔性フィルムを実施例1と同様に調製したが、ただし、51S07Aポリプロピレンをポリオレフィンポリマーとして用い、ミラド3988核剤を0.09%において用いた。得られた組成物は約65質量%のポリプロピレンと約35質量%のワックス固体希釈剤であり、0.09%の核剤を有した。 $9.1 \text{ kg} / \text{時間}$ の流量を用いた。クロムロールの温度を67に維持し、約6.1メートル/分の線速度を用いた。

40

【0097】

77に設定された予熱区域の最終ロールを有するキリオン長さ配向装置を用いてキャストフィルムを縦方向に1.7~1で延伸し、領域1~6において77およびヒートセット領域7~8において93の領域温度設定を有するセリアーテナーを用いて横断方向に1.45~1の延伸比で延伸した。

【0098】

50

得られたフィルムは、53ミクロンの厚さ、44.6%の多孔性、0.34ミクロンの細孔サイズおよび43秒/50cm³のガーレイ空気流を有する不透明な微孔性フィルムであった。

【0099】

図3は、得られたフィルムの約4000xの走査電子顕微鏡写真である。写真は、クロムロールに対してキャストされた面の反対側であるフィルム面である。図3は、ワックスの部分コーティングをその上に有する球晶状ドメインとして存在するポリプロピレン材料を示す。ワックスを被覆されているポリプロピレン表面に加えて、過剰なワックスは、ドメイン間の不連続なプレートリット構造として見える。

【0100】

実施例5

約60%のポリプロピレンと約40%のエチレン/プロピレンコポリマーとを有する微孔性フィルムを実施例4と同様に調製したが、ただし、EP-700ワックスを固体希釈剤として全フィルム質量の40%において用い、ミラド3988核剤を0.075%において用いた。8.2kg/時間の流量を用いた。クロムロールの温度を66に維持した。約6.1メートル/分の線速度を用いた。

【0101】

99に設定された予熱区域の最終ロールを有するキリオン長さ配向装置を用いてキャストフィルムを縦方向に1.7~1で延伸し、領域1~6において116およびヒートセット領域7~8において129の領域温度設定を有するセリアーテーターを用いて横断方向に1.8~1の延伸比で延伸した。

【0102】

得られたフィルムは、38ミクロンの厚さ、31.2%の多孔性、0.34ミクロンの細孔サイズおよび71秒/50cm³のガーレイ空気流を有する不透明な微孔性フィルムであった。

【0103】

実施例6

約40%のポリプロピレンと約60%のマイクロクリスタリンワックスとを有する微孔性フィルムを実施例4と同様に調製したが、ただし、W-835マイクロクリスタリンワックスを固体希釈剤として全フィルム質量の60%において用い、ミラド3988核剤を0.09%において用いた。8.2kg/時間の流量を用いた。クロムロールの温度を66に維持した。約6.1メートル/分の線速度を用いた。

【0104】

66に設定された予熱区域の最終ロールを有するキリオン長さ配向装置を用いてキャストフィルムを縦方向に1.7~1で延伸し、領域1~6において74およびヒートセット領域7~8において88の領域温度設定を有するセリアーテーターを用いて横断方向に1.7~1の延伸比で延伸した。

【0105】

得られたフィルムは、163ミクロンの厚さ、46.6%の多孔性、0.42ミクロンの細孔サイズおよび49.5秒/50cm³のガーレイ空気流を有する不透明な微孔性フィルムであった。

【0106】

実施例7

約50%のポリプロピレンと約50%のパラフィンワックスとを有する微孔性フィルムを実施例4と同様に調製したが、ただし、IGI1231ワックスを固体希釈剤として全フィルム質量の50%において用い、ミラド3988核剤を0.1%において用いた。9.1kg/時間の流量を用いた。クロムロールの温度を66に維持した。約2.4メートル/分の線速度を用いた。

【0107】

66に設定された予熱区域の最終ロールを有するキリオン長さ配向装置を用いてキャ

10

20

30

40

50

ストフィルム縦方向に 1.7 ~ 1 で延伸し、領域 1 ~ 6 において 6.6 およびヒートセット領域 7 ~ 8 において 7.7 の領域温度設定を有するセリアーテナーを用いて横断方向に 1.8 ~ 1 の延伸比で延伸した。

【0108】

得られたフィルムは、1.42 ミクロンの厚さ、5.2%の多孔性、0.55 ミクロンの細孔サイズおよび 2.6 秒 / 50 cm³ のガーレイ空気流を有する不透明な微孔性フィルムであった。

【0109】

実施例 8

約 6.1% のポリプロピレンと約 3.9% のパラフィンワックスとを有する微孔性フィルムを実施例 4 と同様に調製したが、ただし、IGI 1231 パラフィンワックスを固体希釈剤として全フィルム質量の 3.9% において用い、ミラド HPN - 68 核剤を 0.25% において用いた。3.6 kg / 時間の流量を用いた。クロムロールの温度を 6.6 に維持した。約 2.1 メートル / 分の線速度を用いた。

【0110】

キャストフィルムをロールに捲回し、次いで後続の工程において、5.7 に設定された予熱区域の最終ロールを有するキリオン長さ配向装置を用いて縦方向に 2.0 ~ 1 で延伸し、全ての領域について 5.5 の領域温度設定を有するセリアーテナーを用いて横断方向に 2.0 ~ 1 で延伸した。

【0111】

得られたフィルムは、5.6 ミクロンの厚さ、45.9%の多孔性、0.33 ミクロンの細孔サイズおよび 4.2 秒 / 50 cm³ のガーレイ空気流を有する不透明な微孔性フィルムであった。

【0112】

実施例 9

約 4.2.5% のポリメチルペンテンと約 5.7.5% のパラフィンワックスとを有する微孔性フィルムを実施例 1 と同様に調製したが、ただし、DX 845 ポリメチルペンテンおよび IGI 1231 ワックスをそれぞれ、ポリマーおよび固体希釈剤として用いた。8.2 kg / 時間の流量を用いた。クロムロールの温度を 7.9 に維持した。約 2.5 メートル / 分の線速度を用いた。

【0113】

5.2 に設定された予熱区域の最終ロールを有するキリオン長さ配向装置を用いてキャストフィルムを縦方向に 1.75 ~ 1 で延伸し、全ての領域について 6.0 の領域温度設定を有するセリアーテナーを用いて横断方向に 1.9 ~ 1 の延伸比で延伸した。

【0114】

得られたフィルムは、8.1 ミクロンの厚さ、4.5%の多孔性、1.27 ミクロンの細孔サイズおよび 1.7 秒 / 50 cm³ のガーレイ空気流を有する不透明な微孔性フィルムであった。

【0115】

図 4 は、得られたフィルムの約 4000 x の走査電子顕微鏡写真である。写真は、クロムロールに対してキャストされた面の反対側であるフィルム面である。

【0116】

実施例 10 a ~ 10 g

本発明のフィルムの拡散反射率の性質、および延伸比と温度とがこれらの性質にどのように影響をあたえうるかを示すために、一連のフィルムを実施例 1 のフィルムと同様に製造した。

【0117】

実施例 1 に用いられた高密度ポリエチレン / ワックス混合物を押出機内で 2.3.2 に急速に加熱して成分を溶融し、その後、温度を冷却し、パレルの残部にわたって 1.9.1 に維持した。1.4.5 kg / 時間の流量を用いた。クロムロールの温度を 4.6 に維持し、

10

20

30

40

50

約 3.0メートル/分の線速度を用いた。

【0118】

キリオン長さ配向装置を用いてキャストフィルムを表1に示された延伸比および温度を用いて縦方向に延伸し、領域1～6において63 およびヒートセット領域7～8において74 の領域温度設定を有するセリアーテナーを用いて横断方向に2.65～1の延伸比で延伸した。

【0119】

得られたフィルムは、約102ミクロンの厚さを有する不透明な微孔性フィルムであった。これらのフィルムは、クロムロールと接触する面の反対側の面に薄い、より低い多孔性スキン層を有した。このために、ガーレイ空気流の測定は30分を超え、その時間の後、試験を中止し、結果は得られなかった。泡立ち点の細孔サイズはこれらの試料について計算されなかった。

【0120】

実施例10gは、テンター炉に入る前に最終ニップにおいて実施例10fの2層と一緒に熱積層することによって作製された。2層積層体を1つの凝集性フィルムとしてテンターに設けた。

【0121】

入射光の波長のスペクトルにおいて測定されたこれらのフィルムの反射率の%を図5に示す。(可視スペクトルにわたって)少なくとも92%の全反射率が望ましく、一般に、高いレベルが望ましい。

【0122】

表1および図5に示されるように、これらのフィルムの多孔性にほぼ比例している反射率を延伸比および延伸温度によって変化させることができる。いくつかの実施例について、全反射率は少なくとも93%であり、いくつかについては少なくとも96%であった。最も高い反射率の値は、フィルムの厚さを2倍にすることによって得られ、装置の制限条件のために直接製造ではなく積層によって実施された。

【0123】

【表1】

実施例	延伸温度 (縦方向) °C	延伸比 (縦方向)	多孔性 (%)
10a	71	2.5:1	41.5
10b	68	2.5:1	41.1
10c	66	2.5:1	38.0
10d	74	2.5:1	40.0
10e	77	2.5:1	35.9
10f	74	2.25:1	48.0
10g	74	2.25:1	-

【0124】

本発明の種々の修正および変更が本発明の範囲と精神から逸脱せずに実施できることは、当業者には明白であり、本発明は、ここに示した具体的な実施例によって不当に制限されるものではないと理解されるべきである。特許請求の範囲は以下の通りである。

【図面の簡単な説明】

【0125】

【図1】本発明による微孔性フィルムを製造するために本発明の方法において用いられてもよい装置の図解である。

【図2】ポリエチレンポリマーおよびポリエチレンワックス希釈剤から製造された延伸さ

れた微孔性材料である、実施例 1 の顕微鏡写真である。

【図 3】ポリプロピレンポリマーおよびポリエチレンワックス希釈剤から製造された延伸された微孔性材料である、実施例 4 の顕微鏡写真である。

【図 4】メチルペンテンコポリマーおよびパラフィンワックス希釈剤から製造された延伸された微孔性材料である、実施例 9 の顕微鏡写真である。

【図 5】入射光の波長のスペクトルにおいて測定された実施例 10 a ~ 10 g のフィルムの反射率の % のグラフである。

【 図 1 】

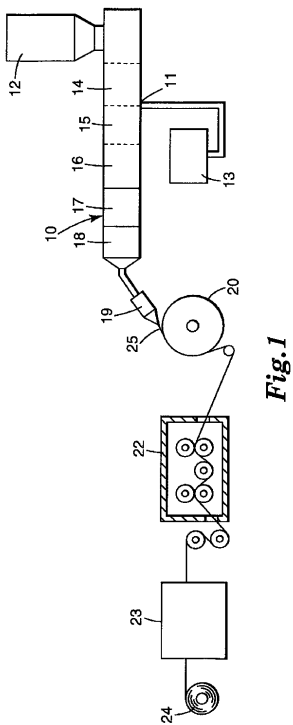


Fig.1

【 図 2 】

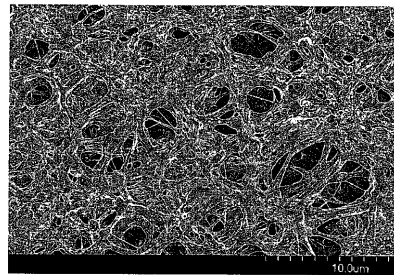


Fig. 2

【 図 3 】

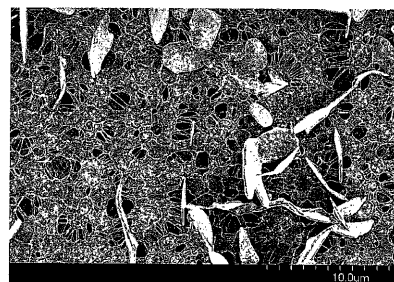


Fig. 3

【 図 4 】

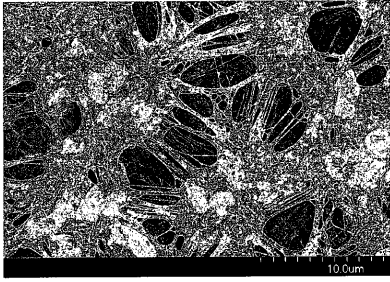


Fig. 4

【 図 5 】

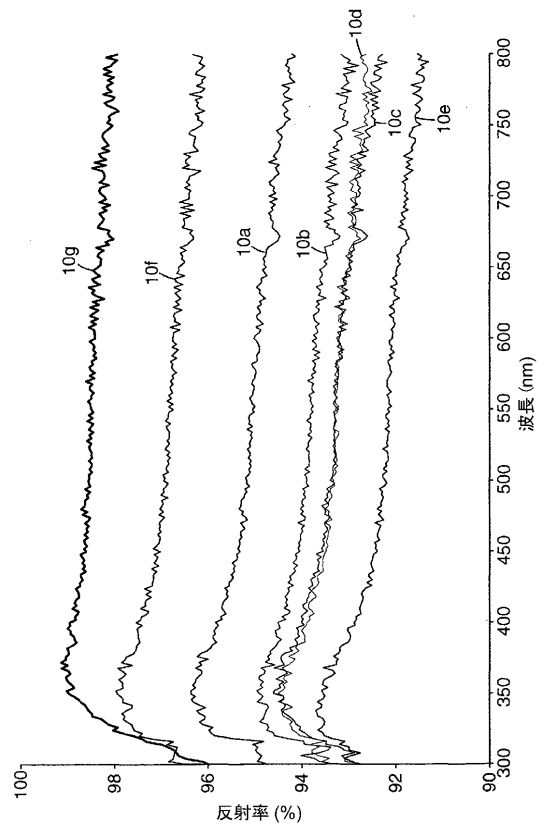


Fig. 5

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No PCT/US2005/042308
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C08J5/18 B01D67/00 B01D71/26 G02B5/02 G02B6/00 B42D15/10		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08J B01D G02B B42D		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, INSPEC, WPI Data, PAJ		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 153 968 A (TONEN CHEMICAL CORPORATION) 14 November 2001 (2001-11-14) * see claims 1, 11 and 27-29; page 5, line 35 to page 7, line 7; example 4 *	1-27
X	US 2003/036577 A1 (HUGHES SHANNON KAY ET AL) 20 February 2003 (2003-02-20) * see claims 1, 7, 11, 13 and 16; paragraphs 35-36 and 52 *	1-27
X	US 4 726 989 A (MROZINSKI ET AL) 23 February 1988 (1988-02-23) cited in the application * see claims 1, 15, 26 and 30; column 2, lines 7-43; column 3, lines 4-53 *	1-27
	----- -/-	
<input checked="" 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 document 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. *Z* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 26 Apr11 2006		Date of mailing of the international search report 08/05/2006
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Okunowski, F

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2005/042308

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2003/118805 A1 (KRETMAN WADE D ET AL) 26 June 2003 (2003-06-26) * see paragraphs 7 and 62-73; claim 1 and paragraph 59 *	1-27
X	EP 1 152 025 A (TOKUYAMA CORPORATION) 7 November 2001 (2001-11-07) * see claims 1, 6, 8 and 10; examples 1-13 *	1-21

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No
PCT/US2005/042308

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1153968	A	14-11-2001	DE 69915131 D1	01-04-2004
			DE 69915131 T2	30-12-2004
			WO 0020492 A1	13-04-2000
			TW 541326 B	11-07-2003
			US 6824865 B1	30-11-2004
US 2003036577	A1	20-02-2003	EP 1385901 A2	04-02-2004
			JP 2004528443 T	16-09-2004
			WO 02081557 A1	17-10-2002
US 4726989	A	23-02-1988	AR 248150 A1	30-06-1995
			AU 590129 B2	26-10-1989
			AU 8058487 A	16-06-1988
			BR 8706662 A	19-07-1988
			CA 1318472 C	01-06-1993
			DE 3785655 D1	03-06-1993
			DE 3785655 T2	14-10-1993
			EP 0273582 A1	06-07-1988
			ES 2039459 T3	01-10-1993
			HK 40194 A	06-05-1994
			JP 2757918 B2	25-05-1998
			JP 63161035 A	04-07-1988
			KR 9511717 B1	09-10-1995
			MX 165375 B	06-11-1992
			ZA 8709306 A	30-08-1989
US 2003118805	A1	26-06-2003	NONE	
EP 1152025	A	07-11-2001	WO 0144353 A1	21-06-2001
			JP 2001233982 A	28-08-2001
			US 2003100650 A1	29-05-2003

フロントページの続き

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

(72)発明者 フロイド, ロバート エム.

アメリカ合衆国, ミネソタ 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7, スリーエム センター

(72)発明者 スウェンソン, ランドール ピー.

アメリカ合衆国, ミネソタ 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7, スリーエム センター

(72)発明者 ムロツィンスキー, ジェイムズ エス.

アメリカ合衆国, ミネソタ 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7, スリーエム センター

Fターム(参考) 4F074 AA17 AA24 AA26 AA98 AG20 CA02 CA03 CA04 CC02Y CC04Z
CC12Z CC32Z DA02 DA03 DA10 DA13 DA36 DA49 DA53 DA59