

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5587336号
(P5587336)

(45) 発行日 平成26年9月10日(2014.9.10)

(24) 登録日 平成26年8月1日(2014.8.1)

(51) Int.Cl. F I
CO8F 8/42 (2006.01) CO8F 8/42
CO8F 10/00 (2006.01) CO8F 10/00

請求項の数 3 (全 20 頁)

(21) 出願番号	特願2011-544432 (P2011-544432)	(73) 特許権者	390023674
(86) (22) 出願日	平成21年11月2日 (2009.11.2)		イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・
(65) 公表番号	特表2012-514100 (P2012-514100A)		アンド・カンパニー
(43) 公表日	平成24年6月21日 (2012.6.21)		E. I. DU PONT DE NEMO
(86) 国際出願番号	PCT/US2009/062932		URS AND COMPANY
(87) 国際公開番号	W02010/077428		アメリカ合衆国、デラウェア州、ウイルミ
(87) 国際公開日	平成22年7月8日 (2010.7.8)		ントン、マーケット・ストリート 100
審査請求日	平成24年11月1日 (2012.11.1)		7
(31) 優先権主張番号	61/141, 940	(74) 代理人	100092093
(32) 優先日	平成20年12月31日 (2008.12.31)		弁理士 辻居 幸一
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100082005
			弁理士 熊倉 禎男
		(74) 代理人	100084663
			弁理士 箱田 篤

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 曇り度が低く防水性の高いアイオノマー組成物及びそれを含む物品

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ナトリウム / 亜鉛混合アイオノマーを含む組成物であって、前記ナトリウム / 亜鉛混合アイオノマーは前駆体酸コポリマーの中和生成物であり；さらに

(a) 前記前駆体酸コポリマーは、2個～10個の炭素原子を有する - オレフィンの共重合単位、および前記前駆体酸コポリマーの総重量に基づき20～30重量%の、3個～8個の炭素原子を有する - エチレン性不飽和カルボン酸の共重合単位を含み；前記前駆体酸コポリマーは、ASTM D1238に準拠して190 および2.16 kgで測定される場合に10～4000 g / 10分のメルトフローレートをも有し；かつ前記前駆体酸コポリマーは、前記前駆体酸コポリマー中に存在するカルボン酸基の総数に基づき40%～90%のレベルまで中和されてカルボキシレート基とナトリウムイオンからなる対イオンを含む場合、ナトリウムアイオノマーを生成し、前記ナトリウムアイオノマーは、ASTM D3418に準拠して示差走査熱分析により測定される場合に検出不可能な、または3.0 j / g未満の凍結エンタルピーを有し；そして

(b) 前記ナトリウム / 亜鉛混合アイオノマーは、カルボキシレート基と対イオンの組み合わせを含み；前記対イオンの組み合わせは、前記ナトリウム / 亜鉛混合アイオノマー中のカルボキシレート基の総当量数に基づき1～99当量%のナトリウムカチオン、および99～1当量%の亜鉛カチオンを含む組成物。

【請求項 2】

前記前駆体酸コポリマーの酸部分の40%～70%が中和されているか；または前記ナトリウム／亜鉛混合アイオノマーが、190 および2.16kgで0.7～35g/10分以下のメルトフローレート(MFR)を有するか；または前記前駆体酸コポリマーが、前記 , -エチレン性不飽和カルボン酸の共重合単位を20～25重量%含むか；または前記対イオンの組み合わせが、50～95当量%の前記ナトリウムカチオンおよび5～50当量%の前記亜鉛カチオンを含有する、請求項1に記載の組成物。

【請求項3】

請求項1もしくは請求項2に記載の組成物を含む、または請求項1もしくは請求項2に記載の組成物から製造された物品。

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】

【0001】

関連出願の相互参照

本願は、米国特許法第120条に基づき、2008年12月31日に出願された米国仮特許出願第61/141,940号への優先権を主張しており、これは、その全体が参照により本明細書に援用される。

【0002】

本発明は、ナトリウム／亜鉛混合アイオノマーを含む、またはナトリウム／亜鉛混合アイオノマーから調製されたアイオノマー組成物、およびナトリウム／亜鉛混合アイオノマー組成物から作製された物品（例えば、射出成形品）に関する。

20

【背景技術】

【0003】

本発明に係る技術分野の最新技術をより完全に説明するために、いくつかの特許および刊行物を、本明細書において引用する。これらの特許および刊行物のそれぞれの開示全体が、参照により本明細書に援用される。

【0004】

アイオノマーは、 -オレフィンの共重合残基と , -エチレン性不飽和カルボン酸の共重合残基とを含む酸コポリマーである、前駆体または親ポリマーのカルボン酸基を部分的または完全に中和することにより製造されるコポリマーである。射出成形法によりアイオノマーから作製された様々な物品が、我々の日常生活において使用されてきた。

30

【0005】

例えば、アイオノマーカバーを有するゴルフボールが、射出成形により製造されてきた。例えば、米国特許第4,714,253号明細書；米国特許第5,439,227号明細書；米国特許第5,452,898号明細書；米国特許第5,553,852号明細書；米国特許第5,752,889号明細書；米国特許第5,782,703号明細書；米国特許第5,782,707号明細書；米国特許第5,803,833号明細書；米国特許第5,807,192号明細書；米国特許第6,179,732号明細書；米国特許第6,699,027号明細書；米国特許第7,005,098号明細書；米国特許第7,128,864号明細書；米国特許第7,201,672号明細書；ならびに米国特許出願公開第2006/0043632号明細書；米国特許出願公開第2006/0273485号明細書；および米国特許出願公開第2007/028069号明細書を参照されたい。

40

【0006】

アイオノマーはまた、射出成形中空品（例えば、容器）を製造するためにも使用されてきた。例えば、米国特許第4,857,258号明細書；米国特許第4,937,035号明細書；米国特許第4,944,906号明細書；米国特許第5,094,921号明細書；米国特許第5,788,890号明細書；米国特許第6,207,761号明細書；および米国特許第6,866,158号明細書；米国特許出願公開第2002/0180083号明細書；米国特許出願公開第2002/0175136号明細書；および米国特許出願公開第2005/0129888号明細書、欧州特許第1816147号明細書

50

および欧州特許第0855155号明細書、ならびにPCT特許国際公開第2004/062881号パンフレット；国際公開第2008/010597号パンフレット；および国際公開第2003/045186号パンフレットを参照されたい。

【0007】

射出成形によって製造された容器は、多くの場合、厚肉構造を有する。アイオノマーがそうした射出成形容器を形成する際に用いられる場合、その壁の厚さのせいで、光学特性が損なわれ得る。アイオノマー組成物で作製され、改善された光学特性を有する容器を開発する必要があるが、特に化粧品業界においてある。さらに、そのアイオノマー組成物が高い防水性を有していれば一層有利であろう。

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0008】

前駆体酸コポリマーの中和生成物であるナトリウム／亜鉛混合アイオノマーを含むアイオノマー組成物が提供される。このナトリウム／亜鉛混合アイオノマーは、カルボキシレート基と、そのナトリウム／亜鉛混合アイオノマー中のカルボキシレート基の総当量数に基づき約5～約95当量%のナトリウムカチオンおよび補完的に約5～約95当量%の亜鉛カチオンを含む対イオンの組み合わせとを含む。

【0009】

前駆体酸コポリマーは、2個～10個の炭素原子を有する - オレフィンの共重合単位と、その前駆体酸コポリマーの総重量に基づき約20～約30重量%の、3個～8個の炭素原子を有する - エチレン性不飽和カルボン酸の共重合単位とを含む。この前駆体酸コポリマーは、ASTM D1238に準拠して190 および2.16kgで測定される場合に、約70～約1000g/10分のメルトフローレートとを有する。また、この前駆体酸コポリマーが、ナトリウムカチオンから実質的になるカチオンを含みしたがってナトリウムアイオノマーを生成する塩基で、その前駆体酸コポリマー中に存在するカルボン酸基の総数に基づき約40%～約90%のレベルまで中和される場合、結果として生ずるナトリウムアイオノマーは、ASTM D3418に準拠して示差走査熱分析により測定される場合に検出不可能な、または約3.0j/g未満の凍結エンタルピーを有する。

【0010】

さらに、アイオノマー組成物を含む、またはアイオノマー組成物から調製された物品が提供される。

【発明を実施するための形態】

【0011】

以下の定義は、特定の場合において別段の限定がない限り、本明細書の全体にわたって使用される用語に適用される。

【0012】

本明細書で使用される科学技術用語は、本発明が属する技術分野の当業者により通常理解されている意味を有する。矛盾がある場合は、本明細書における定義をはじめとして、本明細書が優先される。

【0013】

本明細書で使用される場合、用語「含む (comprises)」、「含む (comprising)」、「含む (includes)」、「含む (including)」、「含有 (する)」、「特徴とする」、「有する (has)」、「有する (having)」、またはそれらのいかなる他の変形も、非排他的な包含を対象として含むことが意図される。例えば、列挙された構成要素を含むプロセス、方法、物品または装置は、必ずしもそれらの構成要素だけに限定されるわけではなく、明示的に列挙されていない他の構成要素、またはそのようなプロセス、方法、物品もしくは装置に固有の他の構成要素を包含し得る。

【0014】

移行句「からなる」は、クレームにおいて特定されていないあらゆる構成要素、工程ま

10

20

30

40

50

たは成分を除外し、記載された材料（通常それらと関連する不純物を除く）以外の材料の包含に対してクレームを閉鎖する。句「からなる（*consists of*）」は、プリアンブルの直後ではなくクレームのボディの項目（*clause*）中に現れる場合、その項目に示された構成要素のみを限定し、他の構成要素がそのクレーム全体から除外されることはない。

【0015】

移行句「から実質的になる（*consisting essentially of*）」は、クレームの範囲を、特定された材料または工程、および特許請求される発明の1つまたは複数の基本的かつ新規な特徴に実質的に影響を及ぼさない材料または工程に限定する。「から実質的になる」のクレームは、「からなる」形式で書かれた閉鎖クレームと、
「含む（*comprising*）」形式で作成された完全開放クレームとの間の中立的立場をとる。本明細書に規定されるような任意選択による添加剤であって、そのような添加剤について適切なレベルで、かつ微量の不純物は、用語「から実質的になる」によって組成物から除外されない。

10

【0016】

組成物、プロセス、構造、または組成物、プロセスもしくは構造の一部が、本明細書において、開放型の用語（例えば「含む（*comprising*）」）を用いて記載される場合、別段の指定がない限り、この記載は、その組成物、プロセス、構造、またはその組成物、プロセスもしくは構造の一部の構成要素「から実質的になる（*consists essentially of*）」または「からなる（*consists of*）」実施形態も包含する。

20

【0017】

冠詞「*a*」および「*an*」は、本明細書に記載される組成物、プロセスまたは構造の、種々の構成要素および構成要件と関連付けて使用され得る。これは単に、便宜上、その組成物、プロセスまたは構造の一般的な意味を与えるためのものにすぎない。そのような記載は、それらの構成要素または構成要件のうちの「1種または少なくとも1種」を包含する。さらに、本明細書で使用される場合、これらの単数冠詞はまた、複数形が除外されることが具体的な文脈から明らかでない限り、複数の構成要素または構成要件の記載も包含する。

【0018】

用語「約」は、量、大きさ、配合、パラメータ、ならびに他の数量および性質が、厳密ではなく、かつ厳密である必要がなく、むしろ許容差、換算係数、四捨五入、測定誤差など、および当業者に公知の他の因子を反映して、おおよそでよく、かつ/または所望される通りより大きくてもより小さくてもよいことを意味している。概して、量、大きさ、配合、パラメータ、または他の数量もしくは性質は、明示的にそのようなものであることが示されていようといまいと「約」または「おおよそ」である。

30

【0019】

用語「または（もしくは）」は、本明細書で使用される場合、包含的である。すなわち、句「AまたはB」は、「A、B、またはAおよびBの両方」を意味する。より具体的には、条件「AまたはB」は、以下のうちのいずれか1つにより満たされる：Aが真（または存在する）かつBが偽（または存在しない）；Aが偽（または存在しない）かつBが真（または存在する）；またはAおよびBの両方が真（または存在する）。排他的な「または」は、本明細書において、例えば「AまたはBのいずれか」および「AまたはBのうちの一方」などの用語により明示される。

40

【0020】

また、本明細書で示される範囲は、別段の明示的な指定がない限り、その端点を含む。さらに、量、濃度、または他の値もしくはパラメータが、ある範囲、1つ以上の好ましい範囲、または上の好ましい値および下の好ましい値の列記として与えられる場合、これは、任意の上方の範囲限界または好ましい値と、任意の下方の範囲限界または好ましい値との任意の対から形成される全ての範囲を、そのような対が別個に開示されているか否かに

50

関わらず、具体的に開示するものとして理解されるべきである。発明の範囲は、ある範囲を規定する際に記載される具体的な値に限定されない。

【0021】

本明細書において、用語「当業者に公知の」、「慣用の」または同義の語句と共に、材料、方法、または機械が記載される場合、この用語は、本願出願時に慣用の材料、方法、および機械が、この記載により包含されることを示す。また、現在のところは慣用されていないが、類似の目的のために好適であると当該技術分野において認められるようになるであろう材料、方法、および機械も包含する。

【0022】

別段の指定がない限り、全ての百分率、部、比、および類似の量は、重量により定義される。

10

【0023】

限定された状況下で別段の指定がない限り、全てのメルトフローレートは、ASTM法D1238に準拠して190のポリマー溶融温度にて2.16kg荷重下で測定される。さらに、メルトフローレート(MFR)、メルトフローインデックス(MFI)およびメルトインデックス(MI)という用語は同義であり、本明細書において相互交換可能に使用される。

【0024】

本明細書で使用される場合、用語「コポリマー」は、2種以上のモノマーの共重合の結果もたらされる共重合単位を含むポリマーをいう。これに関連して、コポリマーは、それを構成するモノマーまたはそれを構成するモノマーの量に関連して、本明細書において記載され得る(例えば、「エチレンおよび15重量%のアクリル酸を含むコポリマー」または類似の記載)。そのような記載は、モノマーを共重合単位と呼ばない点; コポリマーの慣用の命名法(例えば、国際純正・応用化学連合(IUPAC)命名法)を含まない点; プロダクト-パイ-プロセスの用語を使用しない点; または別の理由で、非公式と見なされ得る。しかしながら、本明細書で使用される場合、コポリマーについてのそれを構成するモノマーまたはそれを構成するモノマーの量に関連しての記載は、そのコポリマーが、特定されたモノマーの共重合単位を(量が特定されている場合はその特定された量で)含有することを意味する。当然の帰結として、コポリマーは、限定された状況においてそのようなものであることが明示的に示されていないならば、所与のモノマーを所与の量で含有する反応混合物の生成物ではないということになる。

20

30

【0025】

用語「ジポリマー」は、2種のモノマーから実質的になるポリマーをいい、用語「ターポリマー」は、3種のモノマーから実質的になるポリマーをいう。

【0026】

用語「酸コポリマー」は、本明細書で使用される場合、 α -オレフィンの共重合単位と、 β -エチレン性不飽和カルボン酸の共重合単位とを含み、かつ他の好適な1種または複数種のモノマー(例えば、 γ -エチレン性不飽和カルボン酸エステル)の共重合単位を含んでいてよいポリマーをいう。

【0027】

40

用語「(メタ)アクリル」は、単独または組み合わせた形態(例えば、(メタ)アクリレート)で、本明細書で使用される場合、アクリルまたはメタクリルであること(例えば、「アクリル酸またはメタクリル酸」または「アルキルアクリレートまたはアルキルメタクリレート」)をいう。

【0028】

最後に、用語「アイオノマー」は、本明細書で使用される場合、カルボン酸塩(例えば、アンモニウムカルボキシレート、アルカリ金属カルボキシレート、アルカリ土類カルボキシレート、遷移金属カルボキシレート、および/またはそのようなカルボキシレートの組み合わせ)であるイオン基を含むポリマーをいう。そのようなポリマーは、一般的に、本明細書で規定されるような酸コポリマーである前駆体または親ポリマーのカルボン酸基

50

を、例えば塩基との反応により、部分的または完全に中和することによって製造される。本明細書で使用されるようなアルカリ金属アイオノマーの例には、ナトリウムアイオノマー（すなわち、ナトリウムで中和されているアイオノマー）（例えば、共重合メタクリル酸単位のカルボン酸基の全部もしくは一部がナトリウムカルボキシレート基の形態にある、エチレンとメタクリル酸とのコポリマー）がある。

【0029】

本明細書において、ナトリウム／亜鉛混合アイオノマーを含むアイオノマー組成物またはナトリウム／亜鉛混合アイオノマーから製造されたアイオノマー組成物が提供される。ナトリウム／亜鉛混合アイオノマーは、前駆体酸コポリマーのイオン性の中和された誘導体である。前駆体酸コポリマーは、2個～10個の炭素を有する - オレフィンの共重合単位と、3個～8個の炭素原子を有する , - エチレン性不飽和カルボン酸の共重合単位とを含む。好ましくは、前駆体酸コポリマーは、前駆体酸コポリマーの総重量に基づき約20～約30重量%、または約20～約25重量%の共重合カルボン酸を含む。共重合 - オレフィンの量は、共重合カルボン酸および他のコモノマー（含まれる場合）の量を、前駆体酸コポリマー中のそれらのコモノマーの重量百分率の合計が100重量%となるように補完する。

【0030】

好適な - オレフィンコモノマーとしては、エチレン、プロピレン、1 - ブテン、1 - ペンテン、1 - ヘキセン、1 - ヘプテン、3 - メチル - 1 - ブテン、4 - メチル - 1 - ペンテンなど、およびこれらの - オレフィンのうちの2種以上の組み合わせが挙げられるが、これらに限定されない。好ましいコポリマーにおいて、 - オレフィンは、エチレンである。

【0031】

好適な , - エチレン性不飽和カルボン酸コモノマーとしては、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、モノメチルマレイン酸、およびこれらの酸コモノマーのうちの2種以上の組み合わせが挙げられるが、これらに限定されない。好ましくは、 , - エチレン性不飽和カルボン酸は、アクリル酸、メタクリル酸、および2種以上の（メタ）アクリル酸の組み合わせから選択される。

【0032】

前駆体酸コポリマーは、さらに、他の1種または複数種のコモノマー（例えば、2個～10個もしくは3個～8個の炭素原子を有する不飽和カルボン酸またはその誘導体）の共重合単位を含み得る。好適な酸誘導体としては、酸無水物、アミド、およびエステルが挙げられる。一部の好適な前駆体酸コポリマーは、不飽和カルボン酸のエステルをさらに含む。不飽和カルボン酸の例示的なエステルとしては、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、メタクリル酸プロピル、アクリル酸イソプロピル、メタクリル酸イソプロピル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸ブチル、アクリル酸イソブチル、メタクリル酸イソブチル、アクリル酸tert - ブチル、メタクリル酸tert - ブチル、アクリル酸オクチル、メタクリル酸オクチル、アクリル酸ウンデシル、メタクリル酸ウンデシル、アクリル酸オクタデシル、メタクリル酸オクタデシル、アクリル酸ドデシル、メタクリル酸ドデシル、アクリル酸2 - エチルヘキシル、メタクリル酸2 - エチルヘキシル、アクリル酸イソボルニル、メタクリル酸イソボルニル、アクリル酸ラウリル、メタクリル酸ラウリル、アクリル酸2 - ヒドロキシエチル、メタクリル酸2 - ヒドロキシエチル、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、ポリ（エチレングリコール）アクリレート、ポリ（エチレングリコール）メタクリレート、ポリ（エチレングリコール）メチルエーテルアクリレート、ポリ（エチレングリコール）メチルエーテルメタクリレート、ポリ（エチレングリコール）ベヘニルエーテルアクリレート、ポリ（エチレングリコール）ベヘニルエーテルメタクリレート、ポリ（エチレングリコール）4 - ノニルフェニルエーテルアクリレート、ポリ（エチレングリコール）4 - ノニルフェニルエーテルメタクリレート、ポリ（エチレングリコール）フェニルエーテルアクリレート、ポリ（エチレングリコール）フェニルエーテルメタクリレート、マ

10

20

30

40

50

レイン酸ジメチル、マレイン酸ジエチル、マレイン酸ジブチル、フマル酸ジメチル、フマル酸ジエチル、フマル酸ジブチル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、およびそれらのうちの2種以上の組み合わせが挙げられるが、これらに限定されない。好ましいモノマーの例としては、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸ブチル、メタクリル酸グリシジル、酢酸ビニル、およびそれらのうちの2種以上の組み合わせが挙げられるが、これらに限定されない。しかしながら、好ましくは、前駆体酸コポリマーは、顕著な量では他のモノマーを組み込まない。

【0033】

前駆体酸コポリマーは、ASTM法D1238に準拠して190℃にて2.16kg荷重下で測定される場合に、約10～約4000g/10分、約10～約2500g/10分、約10～約1400g/10分、約35～約1200g/10分、約70～約1000g/10分、約100～約500g/10分、または約200～約500g/10分のメルトフローレート(MFR)を有し得る。

10

【0034】

前駆体酸コポリマーの組み合わせも、それらの前駆体酸コポリマーの特性が本明細書に記載される範囲内であれば、好適である。例えば、異なる量の共重合カルボン酸モノマーまたは異なるメルトインデックスを有する2種以上のジポリマーが使用され得る。また、ジポリマーおよびターポリマーを含む前駆体酸コポリマーの組み合わせが、好適であり得る。

【0035】

20

前駆体酸コポリマーは、反応性モノマーの各々および溶媒系、すなわち溶媒(該当する場合)が開始剤と一緒に連続的に攪拌反応器中に供給される連続法で合成され得る。開始剤の選択は、その開始剤の分解温度と結び付けて考えられる予想反応器温度範囲に基づき、この選択の基準は、当業界において十分に理解されている。概して、エチレンと酸モノマーとの共重合により前駆体酸コポリマーを製造するための合成の間、反応温度は、約120～約300℃、または約140～約260℃で維持され得る。反応器中の圧力は、約130～約310MPa、または約165～250MPaで維持され得る。

【0036】

反応器は、例えば、オートクレーブ(例えば、米国特許第2,897,183号明細書に記載されるオートクレーブ)であり得る。具体的には、米国特許第2,897,183号明細書は、強力攪拌のための手段を備えたオートクレーブの1種について記載している。これはまた、「実質的に一定の環境」下でのエチレン重合の連続法についても記載している。この環境は、重合反応の間、特定のパラメータ(例えば、圧力、温度、開始剤濃度、およびポリマー生成物と未反応エチレンの比率)を実質的に一定に保つことによって維持される。そのような条件は、種々の任意の連続攪拌槽型反応器(とりわけ、例えば、連続攪拌等温反応器および連続攪拌断熱反応器)において達成され得る。

30

【0037】

反応混合物は、エチレンコポリマー生成物を含有しており、激しく攪拌され、オートクレーブから連続的に取り出される。結果として生ずるエチレンコポリマー生成物は、この反応混合物が反応容器を出た後に、慣用の手順により(例えば、未重合材料および溶媒を減圧下または高温で蒸発させることにより)揮発性の未反応モノマーおよび溶媒(該当する場合)から分離される。

40

【0038】

概して、本明細書に記載されるナトリウム/亜鉛混合アイオノマーを得るために、重合反応の間、反応器内容物は、実質的に反応器の全体にわたって単一の相が存在することになるような条件下で維持されるべきである。これは、米国特許第5,028,674号明細書に記載されるように、反応器温度を調節することにより、または反応器圧力を調節することにより、または共溶媒の添加により、またはこれらの技術の任意の組み合わせにより達成され得る。慣用の手段が、実質的に反応器の全体にわたって単一の相が維持されているか否かを決定するために用いられ得る。例えば、Hanschらは、「High-Pr

50

essure Phase Behavior of Mixtures of Poly(Ethylene-co-Methyl Acrylate) with Low-Molecular Weight Hydrocarbons」, Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, Vol. 30, 1365-1373 (1992)において、単一相状態と多相状態との間の境界の決定に使用され得る曇り点測定について記載している。

【0039】

前駆体酸コポリマーが非中和の前駆体酸コポリマーについて算出または測定される場合の前駆体酸コポリマーの総カルボン酸含有量に基づき約40%～約90%、または約40%～約70%、または約43%～約60%のレベルまでナトリウムイオン含有塩基で中和され、かつ結果として生ずるナトリウム中和アイオノマーがASTM法D1238に準拠して190 および2.16kgで測定される場合に約0.7～約25g/10分以下、または約0.7～約19g/10分以下、または約1～約10g/10分、または約1.5～約5g/10分、または約2～約4g/10分のMFRを有する場合、その結果として生ずるナトリウムアイオノマーは、MettlerまたはTAにより製造されたDSC装置(例えば、Universal V3.9Aモデル)を使用して、ASTM法D3418に準拠して示差走査熱分析(DSC)により測定される場合に、検出不可能なまたは約3j/g未満もしくは約2j/g未満の凍結エンタルピーを有する。用語「検出不可能な」は、この文脈で使用される場合、DSC曲線に何ら識別可能な変曲を生じない凍結エンタルピーを指す。また、ピーク高さが非常に低く、半分の高さでのピーク幅が相対的に広いことがあり、そのため、DSCトレースからベースラインが差し引かれた場合に小さな積分面積を有する幅広いピークが検出不可能または認識不可能なことがある。一般的に、ASTM D3418に従う場合、0.2j/gを下回る凍結エンタルピーは、検出不可能である。前駆体酸コポリマーおよびそれらのナトリウムアイオノマーは、2008年10月31日に出版された本出願人の同時係属中の米国仮特許出願第61/110,486号に詳細に記載されている。

【0040】

本明細書に記載されるナトリウムアイオノマー、亜鉛アイオノマー、またはナトリウム/亜鉛混合アイオノマーを得るために、前駆体酸コポリマーは、任意の慣用の手順(例えば、米国特許第3,404,134号明細書および米国特許第6,518,365号明細書に記載される手順)により中和され得る。例えば、前駆体酸コポリマーは、前駆体酸コポリマーのカルボン酸基の水素原子の約20%～約90%、または約30%～約90%、または約40%～約70%、または約43%～約60%が亜鉛およびナトリウムカチオンを含む対イオンの組み合わせにより置換されているアイオノマーをもたらすように、ナトリウムイオン含有塩基および亜鉛イオン含有塩基の組み合わせで中和され得る。すなわち、この酸基は、非中和の前駆体酸コポリマーについて算出または測定される場合の前駆体酸コポリマーの総カルボン酸含有量に基づき、約20%～約90%、または約30%～約90%、または約40%～約70%、または約43%～約60%のレベルまで中和される。結果として生ずるアイオノマー中に存在するナトリウムカチオンおよび亜鉛カチオンの組み合わせは、アイオノマー中のカルボキシレートアニオンの当量数に基づき、約1～約99当量%、または約5～約95当量%、または約50～約95当量%、または約50～約80当量%、または約50～約70当量%、または約50～約60当量%、または約55～約80当量%、または約55～約70当量%、または約60～約70当量%のナトリウムカチオンを含み得、当量百分率の残余は亜鉛カチオンで構成される。

【0041】

ナトリウム/亜鉛混合アイオノマーを形成するための他の手段は、当業者には明らかである。例えば、この混合アイオノマーは、前駆体酸コポリマーを、まず適切な量のナトリウムイオン含有塩基(例えば、水酸化ナトリウムの溶液)で中和し、次いで適切な量の亜鉛イオン含有塩基(例えば、酢酸亜鉛の溶液)で中和することによっても調製され得る。あるいは、ナトリウム/亜鉛混合アイオノマーは、前駆体酸コポリマーを、まず適切な量

の亜鉛イオン含有塩基（例えば、酢酸亜鉛の溶液）で中和し、次いで適切な量のナトリウムイオン含有塩基（例えば、水酸化ナトリウムの溶液）で中和することによって調製され得る。

【0042】

ナトリウム／亜鉛混合アイオノマーはまた、それぞれが上記の前駆体酸コポリマーから誘導されたナトリウムアイオノマーおよび亜鉛アイオノマーを溶融ブレンドすることによっても調製され得る。但し、結果として生ずるナトリウム／亜鉛混合アイオノマーの2種の前駆体酸コポリマー中に存在するカルボン酸基の水素原子の合計約20%～約90%、または約30%～約90%、または約40%～約70%、または約43%～約60%が金属カチオンにより置換されており、ナトリウムカチオンと亜鉛カチオンの割合は上記のとおりである。1つの具体例において、ナトリウム／亜鉛混合アイオノマーは、ナトリウムアイオノマーと亜鉛アイオノマーとを溶融ブレンドすることによって調製され、ナトリウムアイオノマーは、その前駆体酸コポリマー中に存在するカルボン酸基の水素原子の約30～約90当量%、または約40～約70当量%、または約43～約60当量%がナトリウムカチオンにより置換されており、亜鉛アイオノマーは、その前駆体酸コポリマー中に存在するカルボン酸基の水素原子の約30～約90当量%、または約40～約70当量%、または約43～約60当量%が電荷当量の亜鉛カチオンにより置換されている。

10

【0043】

結果として生ずるナトリウム／亜鉛アイオノマーは、ASTM法D1238に準拠して190 および2.16kgで測定される場合に、約35g/10分以下、または約0.7～約35g/10分以下、または約0.7～約25g/10分以下、または約0.7～約19g/10分以下、または約1～約10g/10分、または約1.5～約5g/10分、または約2～約4g/10分のMFRを有し得る。

20

【0044】

本明細書に記載されるナトリウム／亜鉛混合アイオノマー組成物は、当該技術分野において公知の任意の好適な添加剤をさらに含有し得る。そのような添加剤としては、可塑剤、加工助剤、流れ向上性添加剤（flow enhancing additive）、流れ低下性添加剤（flow reducing additive）（例えば、有機過酸化物）、滑剤、顔料、染料、蛍光増白剤、難燃剤、耐衝撃性改良剤、成核剤、粘着防止剤（例えば、シリカ）、熱安定剤、ヒンダードアミン光安定剤（HALS）、UV吸収剤、UV安定剤、分散剤、界面活性剤、キレート化剤、カップリング剤、接着剤、プライマー、強化添加物（例えば、ガラス繊維）、充填剤など、および2種以上の慣用の添加剤の混合物または組み合わせが挙げられるが、これらに限定されない。これらの添加剤は、例えば、Kirk Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 5th Edition, John Wiley & Sons (New Jersey, 2004)に記載されている。

30

【0045】

これらの慣用の成分は、それらが組成物の基本的かつ新規な特徴を損なわず、組成物の性能、または組成物から調製される物品の性能に著しく悪影響を与えない限り、約0.01～約15重量%、または約0.01～約10重量%の量でその組成物中に存在し得る。これに関し、そうした添加剤の重量百分率は、本明細書に規定される熱可塑性組成物の総重量百分率中に含まれない。典型的に、多くのそうした添加剤は、アイオノマー組成物の総重量に基づき約0.01～約5重量%で存在し得る。

40

【0046】

組成物へのそうした慣用の成分の任意選択による組み込みは、任意の公知の方法により実施され得る。この組み込みは、例えば、ドライブレンドिंगにより、または異なる成分の組み合わせを押出すことにより、またはマスターバッチ技術によるなどして実施され得る。この場合もまた、Kirk-Othmer Encyclopediaを参照されたい。

【0047】

50

重要な添加剤は、熱安定剤、UV吸収剤およびHALSの3種である。熱安定剤が使用され得、当該技術分野において広範に記載されてきた。あらゆる公知の熱安定剤が、本明細書に記載されるアイオノマー組成物において有用性を見出し得る。好ましいクラスの熱安定剤としては、フェノール系酸化防止剤、アルキル化モノフェノール、アルキルチオメチルフェノール、ヒドロキノン、アルキル化ヒドロキノン、トコフェロール、ヒドロキシ化チオジフェニルエーテル、アルキリデンビスフェノール、O-、N-およびS-ベンジル化合物、ヒドロキシベンジル化マロネート、芳香族ヒドロキシベンジル化合物、トリアジン化合物、アミン系酸化防止剤 (aminic antioxidant)、アリールアミン、ジアリールアミン、ポリアリールアミン、アシルアミノフェノール、オキサミド、金属奪活剤、ホスファイト、ホスホナイト、ベンジルホスホネート、アスコルビン酸 (ビタミンC)、過氧化物を分解する化合物、ヒドロキシルアミン、ニトロソ、チオ相乗剤、ベンゾフラノン、インドリノンなど、ならびにそれらのうちの2種以上の組み合わせが挙げられるが、これらに限定されない。ナトリウム/亜鉛混合アイオノマー組成物は、任意の有効量の1種または複数種の熱安定剤を含有し得る。熱安定剤の使用は任意であり、場合によっては好ましくない。1種以上の熱安定剤が使用される場合、それらは、アイオノマー組成物中に、ナトリウム/亜鉛混合アイオノマー組成物の総重量に基づき少なくとも約0.05重量%、かつ約10重量%まで、または約5重量%まで、または約1重量%までのレベルで存在し得る。

10

【0048】

UV吸収剤が使用され得、これもまた当該技術分野において広範に記載されてきた。任意の公知のUV吸収剤が、本明細書に記載されるアイオノマー組成物において有用性を見出し得る。好ましいクラスのUV吸収剤としては、ベンゾトリアゾール、ヒドロキシベンゾフェノン、ヒドロキシフェニルトリアジン、置換および非置換の安息香酸のエステルなど、ならびにそれらのうちの2種以上の組み合わせが挙げられるが、これらに限定されない。アイオノマー組成物は、任意の有効量の1種以上のUV吸収剤を含有し得る。UV吸収剤の使用は任意選択であり、場合によっては好ましくない。1種または複数種のUV吸収剤が使用される場合、それらは、アイオノマー組成物中に、ナトリウム/亜鉛混合アイオノマー組成物の総重量に基づき少なくとも約0.05重量%、かつ約10重量%まで、または約5重量%まで、または約1重量%までのレベルで存在し得る。

20

【0049】

ヒンダードアミン光安定剤が使用され得、これもまた当該技術分野において広範に記載されてきた。概して、ヒンダードアミン光安定剤は、第二もしくは第三、アセチル化、N-ヒドロカルビルオキシ置換、ヒドロキシル置換N-ヒドロカルビルオキシ置換、または他の置換環状アミンであり、これらはさらに、アミン官能基に隣接した炭素原子上の脂肪族置換から概して誘導される立体障害を組み込んでいる。ナトリウム/亜鉛混合アイオノマー組成物は、任意の有効量の1種以上のヒンダードアミン光安定剤を含有し得る。ヒンダードアミン光安定剤の使用は任意選択であり、場合によっては好ましくない。1種または複数種のヒンダードアミン光安定剤が使用される場合、それらは、アイオノマー組成物中に、ナトリウム/亜鉛混合アイオノマー組成物の総重量に基づき、少なくとも約0.05重量%、または約10重量%まで、または約5重量%まで、または約1重量%までのレ

30

40

【0050】

さらに、本明細書に記載されるナトリウム/亜鉛混合アイオノマー組成物を含む物品が提供される。これらのナトリウム/亜鉛混合アイオノマー組成物を含むかまたはこれらのナトリウム/亜鉛混合アイオノマー組成物から作製された物品は、先行技術アイオノマーから作製された物品よりも、同等またはより優れた光学特性 (例えば、ASTM D1003に準拠して測定される場合に同等またはより低い曇り度) を示す。さらに、この改善された光学特性は、物品の加工方法に従う冷却速度の影響を受けない。さらに、ナトリウム/亜鉛混合アイオノマー組成物を含む、またはナトリウム/亜鉛混合アイオノマー組成物から作製された物品は、より低い吸水率によって証明されるように、改善された防水性

50

も示す。

【0051】

本物品は、任意の形状または形態（例えば、フィルムもしくはシートまたは成形品）であり得る。一例の物品は、任意の慣用の方法（例えば、浸漬被覆、溶液流延、積層、熔融押出流延、ブローンフィルム（blown film）法、押出被覆、タンデム押出被覆）により、または当業者に公知の他の任意の手順により調製され得るフィルムまたはシートである。一部のフィルムまたはシートは、熔融押出流延、熔融同時押出流延、熔融押出被覆、ブローンフィルム法、またはタンデム熔融押出被覆法により形成される。

【0052】

あるいは、ナトリウム／亜鉛混合アイオノマー組成物を含む物品は、成形品であり、任意の慣用の成形法（例えば、圧縮成形、射出成形、押出成形、吹込成形、射出吹込成形、射出延伸吹込成形、押出吹込成形など）により調製され得る。物品はまた、例えば圧縮成形により形成されたコアが射出成形によってオーバーモールドされる場合のように、これらの方法のうちの2つ以上の組み合わせによっても形成され得る。

【0053】

これらの加工方法についての情報は、例えばKirk Othmer Encyclopedia, the Modern Plastics Encyclopedia, McGraw-Hill (New York, 1995)、またはWiley Encyclopedia of Packaging Technology, 2d edition, A.L. Brody and K.S. Marsh, Eds., Wiley-Interscience (Hoboken, 1997)などの参考図書において見出され得る。

【0054】

別の代替において、本明細書に記載されるナトリウム／亜鉛混合アイオノマー組成物を含む物品は、少なくとも約1mmの最小厚さ（すなわち、物品の最小寸法での厚さ）を有する射出成形品である。好ましくは、射出成形品は、約1mm～100mm、または2mm～100mm、または3～約100mm、または約3～約50mm、または約5～約35mmの厚さを有し得る。

【0055】

さらに別の代替において、本物品は、多層構造の形態の射出成型品（例えば、オーバーモールド成形品（over-molded article））であり、その多層構造の少なくとも1層は、上記のアイオノマー組成物を含むかまたは上記のアイオノマー組成物から実質的になり、その層は、少なくとも約1mmの最小厚さを有する。好ましくは、射出成型品は、約1mm～100mm、または2mm～100mm、または約3～約100mm、または約3～約50mm、または約5～約35mmの厚さを有してもよい。

【0056】

さらに別の代替において、本物品は、シート、容器（例えば、ボトルまたはボウル）、キャップもしくはストッパー（例えば、容器用のもの）、トレイ、医療用デバイスもしくは器具（例えば、自動またはポータブル細動除去器ユニット）、ハンドル、ノブ、押ボタン、装飾用品、パネル、コンソールボックス、または履物部材（例えば、ヒールカウンター（heel counter）、先心、またはソール）の形態の射出成形品である。

【0057】

さらに別の代替において、本物品は、さらなる造形工程における使用のための、射出成形された中間物品である。例えば、この物品は、容器（例えば、化粧品容器）を形成するための吹込成形工程における使用に適したプレフォームまたはパリソンであり得る。この射出成形中間物品は、多層構造（例えば、の多層構造）の形態であり得、したがって、多層壁構造を有する容器をもたらし得る。

【0058】

射出成形は、周知の成形法である。本明細書に記載される物品が射出成形品の形態である場合、その物品は、任意の好適な射出成形法により製造され得る。好適な射出成形法と

10

20

30

40

50

しては、例えば、同時射出成形およびオーバーモールド成形が挙げられる。これらの方法は、ツーショット (two-shot) またはマルチショット (multi-shot) 成形法と呼ばれることもある。

【0059】

射出成形品がオーバーモールド成形法により製造される場合、ナトリウム/亜鉛アイオノマー組成物は、支持材料、オーバーモールド材料、または両方として使用され得る。特定の物品において、オーバーモールド成形法が使用される場合、本明細書に記載されるナトリウム/亜鉛アイオノマー組成物は、ガラス、プラスチックまたは金属の容器上にオーバーモールドされ得る。また、ナトリウム/亜鉛アイオノマー組成物は、他の任意の物品（例えば、家庭用品、医療用デバイスもしくは器具、電子デバイス、自動車部品、建築物、スポーツ用品など）の上にオーバーモールドされて、ソフトな触感のかつ/または保護的なオーバーコーティングを形成し得る。オーバーモールド材料が本明細書に記載されるナトリウム/亜鉛アイオノマー組成物を含む場合、アイオノマーのメルトインデックスは、ASTM D1238に準拠して190 および2.16 kgで測定される場合に、好ましくは、0.75から約35 g/10分までである。同様に好ましくは、前駆体酸コポリマーは、ASTM D1238に準拠して190 および2.16 kgで測定される場合に、200~500 g/10分のメルトインデックスを有する。また、アイオノマーは、ASTM D1238に準拠して190 および2.16 kgで測定される場合に、好ましくは約0.1~約2.0 g/10分または約0.1~約35 g/10分のメルトインデックスを有する。より具体的には、オーバーモールドされた支持体がナトリウム/亜鉛アイオノマーを含む場合、アイオノマーは、好ましくは約0.5~約4 g/10分のメルトインデックスを有する。しかしながら、オーバーモールド成形材料がナトリウム/亜鉛アイオノマーを含む場合は、アイオノマーは、好ましくは0.1 g/10分から、または0.75 g/10分から、または4 g/10分から、または5 g/10分から、約35 g/10分までのメルトインデックスを有する。

【0060】

ナトリウム/亜鉛アイオノマー組成物は、約120 ~ 約250 、または約130 ~ 約210 の熔融温度で成形され得る。概して、約69~約110 MPaの圧力による低~中程度の充填速度 (fill rate) が使用され得る。金型温度は、約5 ~ 約50 、好ましくは5 ~ 20 、より好ましくは5 ~ 15 の範囲内にあり得る。当業者であれば、特定の種類の物品を製造するために必要とされる適切な成形条件を、ナトリウム/亜鉛アイオノマーの組成および使用されるべき方法の種類に基づき決定し得る。

【0061】

以下の実施例は、さらに詳細に本発明を説明するために提供される。これらの実施例は、本発明を実施するために現在企図されている好ましい態様を示すものであり、本発明を例示することが意図され、本発明を限定することは意図されていない。

【実施例】

【0062】

比較例CE1~CE19

下記実施例の各々において使用されるアイオノマーを、次のように調製した。まず、アイオノマーの前駆体酸コポリマー（すなわち、エチレンとメタクリル酸とのコポリマー）を、断熱連続攪拌オートクレーブにおいて、以下を除き、米国特許第5,028,674号明細書の実施例1に記載される手順に実質的に従ってフリーラジカル重合により生成した：（1）エチレンとメタクリル酸の比率および開始剤の流量を制御することにより、反応器条件を、約200 ~ 約260 の温度、および170と240 MPaの間の圧力で維持した；（2）（CE16以外において）プロパンテロゲンを反応器に供給しなかった；（3）反応器中のメタノールの総濃度を、エチレン、メタクリル酸、メタノールおよび開始剤溶液の総供給量に基づき（またはCE16においてはプロパンテロゲン、エチレン、メタクリル酸、メタノール、および開始剤溶液の総供給量に基づき）約2~5 mol%で維持した；（4）系を安定した状態で維持し、反応器を通して流れる材料の滞留時間を

約5秒～2分とした。また、合成されることになる個々の酸コポリマーに応じ、2つの異なるフリーラジカル開始剤、すなわちtert-ブチルペルアセテートまたはtert-ブチルペルオクトエート(perooctoate)のうち的一方を使用した。tert-ブチルペルアセテートが開始剤である場合(比較例CE1～CE6、CE16およびCE18の場合)は、それを、50%濃度で無臭ミネラルスピリット中の溶液として利用した。tert-ブチルペルオクトエートが開始剤である場合(比較例CE7～CE15、CE17、およびCE19の場合)は、それを、無臭ミネラルスピリット中90%濃度での混合物として利用した。アイオノマーを、溶融温度を200～270に設定した高剪断溶融混練条件下の一軸スクリュウ押出機において、または米国特許第6,518,365号明細書の実施例1に記載された一般的方法を用い、エチレンとメタクリル酸との前駆体コポリマーを水酸化ナトリウム溶液で部分的に中和することにより得た。

10

【0063】

次いで、得られたままのアイオノマーに、ASTM D3418に準拠して、(a)180まで加熱し；(b)3分間維持し；(c)10/分の速度で25まで冷却し；(d)3分間維持し；そして(e)10/分の速度で180まで加熱するという温度プロファイルを用いて示差走査熱分析(DSC)試験を行った。アイオノマーの凍結エンタルピーを測定した。表2に報告する。その結果は、ナトリウムイオン含有塩基を用いて上記の前駆体酸コポリマーを中和することにより調製されたナトリウムアイオノマー(比較例CE1～CE3)の各々についての凍結エンタルピーは検出不可能であったが、先行技術前駆体酸コポリマーを中和することにより調製されたアイオノマー(比較例CE4～CE19)の各々は3J/gより大きな凍結エンタルピーを有することを実証している。

20

【0064】

さらに、これらのアイオノマーを、表1に示された温度プロファイルに基づき25mm直径Killion押出機に供給し、押出流延してポリマーシートにした。具体的には、スクリュウ速度を最大押出量に調節することによりポリマー押出量を制御し、押出機により公称ギャップ2mmの150mmスロットダイに供給し、10と15の間の温度で維持され1～2rpmで回転する200mm直径の磨きクロム冷却ロール上にキャストシートを供給した。次いで、公称厚さ0.76mm(30ミル)のシートを取り外し、300×300mm平方に切り分けた。

【0065】

30

アイオノマーシートを、ガラス積層品を形成するための中間シートとして使用した。具体的には、焼きなましガラスシート(100×100×3mm)を、脱イオン水中リン酸三ナトリウム(5g/L)の溶液で50にて5分間洗浄し、次いで、脱イオン水で十分にすすぎ、乾燥させた。各アイオノマーの6枚のシート(厚さ約0.76mm)を1つに積み重ね、2片のガラスシートの間に挟んで、総厚さ約180ミル(4.57mm)の中間層を有するプレ積層集成体(pre-lamination assembly)を形成した。アイオノマーシートの水分レベルを、周囲条件(約35%RH)へのそれらの曝露を最小限に抑えることにより0.06重量%未満に維持した。このプレ積層集成体を、そのあと、数か所にポリエステルテープを貼り付けることにより固定して、各層とガラス片との相対的な配置を維持した。ナイロン布ストリップを集成体の周囲に巻いて、層内からの空気の除去を促進した。

40

【0066】

プレ積層集成体を、ナイロン減圧バッグの中に入れ、封止した。真空ポンプに接続し、バッグに詰めた集成体内の空気を、バッグ内の気圧を50絶対ミリバール未満まで下げるにより実質的に除去した。次いで、バッグに詰めた集成体を、対流エアオーブンで120まで加熱し、この条件で30分間維持した。冷却ファンを使用して集成体を周囲温度近くまで冷却した後、真空源との接続を断ち、バッグを取り除いて、十分に予備プレスされたガラスおよび中間層の集成体を得た。周囲を気密封止したにもかかわらず、集成体のいくつかの領域は、これらの領域における気泡の存在により示されるように、完全には密着していなかった。

50

【 0 0 6 7 】

この予備プレス集成体をエアオートクレーブに入れ、温度および圧力を 15 分かけて周囲から 135 および 13.8 バールまで上昇させた。この集成体をこの条件で 30 分間維持した後、結果として生じた積層品を、周囲圧力で室温まで急いで冷却（すなわち 2.5 / 分の冷却条件 A）した。得られたままの積層品を、Haze-guard Plus 透過率計（BYK-Gardner, (Columbia, MD)）を用い、ASTM D1003 に準拠して、曇り度について試験した。この測定後、同じ積層品をオーブンで 120 まで加熱し、そのような温度で 2～3 時間維持し、その後、それを室温までゆっくり冷却（すなわち 0.1 / 分の冷却条件 B）し、次いで、曇り度について試験した。

【 0 0 6 8 】

比較例（CE4～CE19）により示されるように、先行技術前駆体酸コポリマーを中和することによって調製された中間層アイオノマーを含むガラス積層品の曇り度レベルは、その積層品を得た際の冷却速度に左右される。一般的に、冷却速度が遅いほど、積層品の曇り度は上昇する。しかしながら、表 2 に示されるデータにより例証されるように、上記の前駆体酸コポリマーをナトリウムイオン含有塩基で中和することにより調製されたアイオノマーから作製された中間シートを含むガラス積層品（比較例 CE1～CE3）は、先行技術前駆体酸コポリマーを中和することにより調製された中間層アイオノマーを含むガラス積層品（比較例 CE4～CE19）よりも低い曇り度を示す。さらに、比較例 CE1～CE3 におけるガラス積層品の曇り度レベルは、その積層品を得た際の冷却速度の影響を受けなかった。

【 0 0 6 9 】

表 1

押出機のゾーン	温度 (°C)
フィード	周囲
ゾーン 1	100～170
ゾーン 2	150～210
ゾーン 3	170～230
アダプター	170～230
ダイ	170～230

【 0 0 7 0 】

表 2

10

20

30

例	単一相 ¹	MAA (重量%) ²	MFR (原樹脂) ³	%中和 (ナトリウム) ⁴
CE1	維持	23	270	43
CE2	維持	23	270	52
CE3	維持	22	350	53
CE4	維持	23	270	33
CE5	維持	23	270	26
CE6	維持	23	270	14
CE7	否	22	25	38
CE8	否	22	25	30
CE9	否	22	25	25
CE10	否	22	25	20
CE11	否	22	25	15
CE12	否	22	30	32
CE13	否	22	30	32
CE14	否	22	25	26
CE15	否	21	30	29
CE16	否	20	350	49
CE17	否	20	12	23
CE18	否	19	225	45
CE19	否	19	60	37

10

20

【 0 0 7 1 】

(表 2 続き)

MFR (アイオノマー) ⁵	凍結エンタルピー (j/g)	積層品の曇り度	
		冷却条件A	冷却条件B
3.2	n. d. ⁶	0.7	1.1
0.8	n. d. ⁶	1.2	1.4
2.5	n. d. ⁶	0.6	0.6
8.2	3.13	0.9	9.8
16.0	7.32	5.3	21.6
40.0	21.97	5.1	59.1
0.4	4.38	1.2	8.6
0.9	13.36	3.4	11.9
1.5	16.31	3.8	17.2
2.3	20.95	3.2	23.5
3.4	27.15	2.5	33.5
1.2	10.18	1.9	10.8
1.2	16.09	2.6	14.4
1.8	14.22	1.8	18.7
2.0	21.67	1.5	21.2
3.2	4.4	1.1	12.5
0.5	25.47	2.6	26.7
4.5	10.81	3.1	27.5
2.6	18.20	1.5	50.8

30

40

【 0 0 7 2 】

¹ 重合工程の間、反応器の全体にわたって単一の相が維持された。

50

² 積層品中間シートを形成するアイオノマーを誘導するための前駆体酸コポリマーに含まれる、メタクリル酸の共重合単位の重量%。

³ 前駆体酸コポリマーの溶融流量(MFR)は、アイオノマーのMFRに基づいて算出された。

⁴ 「%中和 (ナトリウム)」は、中和された前駆体酸コポリマーに含まれるカルボン酸基の百分率である。

⁵ ASTM D1238に準拠して190 および2.16 kgで測定される場合のアイオノマーの溶融流量(MFR)。

⁶ 「n.d.」は、ASTM D3418-03に準拠して測定される場合に、凍結エンタルピーが検出不可可能であることを意味する。

【0073】

実施例 E 1 ~ E 7 および比較例 C E 2 0 ~ C E 2 4

比較例 C E 2 0 ~ C E 2 4 において使用するアイオノマーを、C E 2 2 および C E 2 3 において使用するアイオノマーの調製において水酸化ナトリウムの溶液の代わりに酢酸亜鉛または酸化亜鉛濃縮物の溶液を使用したということを除いて、比較例 C E 1 ~ C E 1 9 について上記したのと実質的に同様に調製した。実施例 E 1 ~ E 3 において使用するアイオノマーの調製においては、まず適切な量の水酸化ナトリウム溶液を注入し、次いで適切な量の酢酸亜鉛溶液を注入することにより前駆体酸コポリマーを中和したということを除いて、比較例 C E 1 ~ C E 1 9 において使用した方法と同様の方法に従った。実施例 E 4 において使用するアイオノマーを、75重量%の比較例 C E 2 1 において使用するアイオノマーおよび25重量%の比較例 C E 2 2 において使用するアイオノマーを溶融ブレンドすることにより調製した。実施例 E 5 において使用するアイオノマーを、50重量%の比較例 C E 2 1 において使用するアイオノマーおよび50重量%の比較例 C E 2 2 において使用するアイオノマーを溶融ブレンドすることにより調製した。実施例 E 6 において使用するアイオノマーを、25重量%の比較例 C E 2 1 において使用するアイオノマーおよび75重量%の比較例 C E 2 2 において使用するアイオノマーを溶融ブレンドすることにより調製した。実施例 E 7 において使用するアイオノマーを、50重量%の比較例 C E 2 2 において使用するアイオノマーおよび50重量%の比較例 C E 2 4 において使用するアイオノマーを溶融ブレンドすることにより調製した。

【0074】

上記の押出方法と同様の押出方法を使用して、実施例 E 1 ~ E 7 および比較例 C E 2 0 ~ C E 2 4 において使用するアイオノマー樹脂で、公称厚さ30ミル(0.76mm)または33ミル(0.84mm)のシートを形成し、300×300mm平方に切り分けた。押出されたままのアイオノマー四角片は、実質的に水を含んでいないと考えられる。さらなる実験のために短時間の内に使用しない場合は、その間アイオノマー四角片を防湿包装材料(箔封筒)中に保存した。

【0075】

アイオノマーシートを100×50×0.76mmの寸法にトリムし、計量し、次いで1000時間にわたり23 の水に浸漬させた。水から取り出した後、このシートを、残留表面水分を除去するために拭き、次いで再計量した。水浸漬前と水浸漬後の重量の差を水浸漬前のシート重量で除し、水分重量増加パーセント(%)として算出した。これを表3に要約する。

【0076】

上記の積層方法と同様の積層方法を使用して、別の組のアイオノマーシートを、2枚の焼きなましガラスシート(100×100×3mm)の間に積層してガラス積層品を形成し、各積層品のパーセント曇り度を冷却条件Aまたは冷却条件Bという条件の下で測定した。結果を表3に示す。一部の実施例(比較例 C E 2 1、C E 2 2、C E 2 4、および実施例 E 4 ~ E 7)においては、積層工程が完了した後、積層品を、本明細書において「冷却条件C」と称されるプロトコルを使用してさらに処理した。このプロトコルは、1) エアオープン中で9分の時間をかけて周囲温度から70 まで温度を上昇させることにより積層品を加熱すること、2) 70 の温度を15分間維持すること、3) 55分の時間を

かけて125℃まで温度を上昇させること、4) 温度を125℃で15分間維持すること、5) 7分の時間をかけて125℃から90℃まで冷却すること、6) 90℃の温度を15分間維持すること、および7) 10時間50分の時間をかけて90℃から25℃まで冷却することからなる。このようにして得られた積層品を、次いで、パーセント曇り度について試験した。結果を表3に示す。

【0077】

表3に報告された結果は、概して亜鉛アイオノマーの積層シート(比較例CE22およびCE23)は、ナトリウムアイオノマーの積層シート(比較例CE20、CE21、およびCE24)より劣る光学特性を示す傾向があることを実証している。亜鉛カチオンの含有は、ナトリウムアイオノマーのシートの防水性と比較して、結果として得られるナトリウム/亜鉛アイオノマーシートの防水性を改善する。さらに、亜鉛カチオンの含有は、特により高いナトリウム/亜鉛カチオン比で、結果として生ずる混合アイオノマーの光学特性に対して(より低い曇り度レベルにより示されるように)影響を及ぼさない、または極めて僅かな影響しか及ぼさない。

【0078】

本発明の好ましい実施形態のうちの幾つかを上記で説明し、具体的に例示してきたが、本発明をそのような実施形態に限定することを意図するものではない。以下の特許請求の範囲に示される本発明の範囲および精神から逸脱することなく、種々の変更が加えられ得る。

【0079】

表3

試料	MAA (重量%)	凍結エンタルピー (J/g)	MFR (g/10分) (原樹脂)	%中和 (Na:Zn モル比)
CE20	19	17.3	60	39 (100:0)
CE21	23.2	—	270	43.2 (100:0)
E1	23.2	—	270	54.6 (73.8:26.2)
E2	23.2	0.82	270	44.6 (65.9:44.1)
E3	23.2	4.73	270	34.8 (51.6:48.4)
CE22	23.2	12.74	270	34.9 (0:100)
CE23	19	—	250	39 (0:100)
E4	23.2	1.04	270	41.1 (81.1:11.9)
E5	23.2	2.80	270	39.1 (71.2:28.8)
E6	23.2	7.34	270	37 (45.2:54.8)
CE24	23.2	—	270	52.2 (100:0)
E7	23.2	—	270	43.6 (75:25)

【0080】

(表3 続き)

MFR (g/10分) (アイオノマー)	曇り度 (%)			水分増加 (重量%)
	冷却 速度A	冷却 速度B	冷却 速度C	
2.6	1 ¹	22.5 ¹	—	
3.2	0.7 ¹	1.1 ¹	0.4 ²	9.2 ³
0.89	0.98 ¹	0.67 ¹	—	2.9 ³
3.1	1 ¹	0.73 ¹	—	0.81 ³
7.2	1.22 ¹	10.04 ¹	—	0.42 ³
6.6	6.3 ¹	52.6 ¹	28.2 ²	0.51 ³
4	11.6 ¹	69.5 ¹	—	—
—	—	—	4 ²	—
—	—	—	3.6 ²	—
—	—	—	11.7 ²	—
0.8	—	—	0.9 ²	—
—	—	—	1.4 ²	—

10

【 0 0 8 1 】

¹ これらの例において使用されたガラス積層品は、2枚のガラスシートの上に挟まれた3層の0.76 mm厚のアイオノマーシートを有する。

20

² これらの例において使用されたガラス積層品は、2枚のガラスシートの上に挟まれた3層の0.84 mm厚のアイオノマーシートを有する。

³ これらの例において使用されたアイオノマーシートは、100×50×0.76 mmの大きさを有する。

次に、本発明の態様を示す。

1. ナトリウム/亜鉛混合アイオノマーを含む組成物であって、前記ナトリウム/亜鉛混合アイオノマーは前駆体酸コポリマーの中和生成物であり；さらに

(a) 前記前駆体酸コポリマーは、2個～10個の炭素原子を有する - オレフィンの共重合単位、および前記前駆体酸コポリマーの総重量に基づき約20～約30重量%の、3個～8個の炭素原子を有する - エチレン性不飽和カルボン酸の共重合単位を含み；前記前駆体酸コポリマーは、ASTM D1238に準拠して190 および2.16 kgで測定される場合に約10～約4000 g/10分のメルトフローレート（MFR）を有し；かつ前記前駆体酸コポリマーは、前記前駆体酸コポリマー中に存在するカルボン酸基の総数に基づき約40%～約90%のレベルまで中和されてカルボキシレート基とナトリウムイオンから実質的になる対イオンとを含む場合、ナトリウムアイオノマーを生成し、前記ナトリウムアイオノマーは、ASTM D3418に準拠して示差走査熱分析により測定される場合に検出不可能な、または約3.0 J/g未満の凍結エンタルピーを有し；そして

30

(b) 前記ナトリウム/亜鉛混合アイオノマーは、カルボキシレート基と対イオンの組み合わせとを含み；前記対イオンの組み合わせは、前記ナトリウム/亜鉛混合アイオノマー中のカルボキシレート基の総当量数に基づき約1～約99当量%のナトリウムカチオン、および補完的に約99～約1当量%の亜鉛カチオンから実質的になる組成物。

40

2. 前記前駆体酸コポリマーの酸部分の約40%～約70%が中和されているか；または前記ナトリウム/亜鉛混合アイオノマーが、190 および2.16 kgで約0.7～約3.5 g/10分以下のメルトフローレート（MFR）を有するか；または前記前駆体酸コポリマーが、前記 - エチレン性不飽和カルボン酸の共重合単位を約20～約25重量%含むか；または前記対イオンの組み合わせが、約50～約95当量%の前記ナトリウムカチオンおよび補完的に約5～約50当量%の前記亜鉛カチオンから実質的になる、上記1に記載の組成物。

50

3. 上記 1 もしくは上記 2 に記載の組成物を含む、または上記 1 もしくは上記 2 に記載の組成物から製造された物品。
4. 前記物品が、浸漬被覆、溶液流延、積層、溶融押出、ブローンフィルム、押出被覆、およびタンデム押出被覆からなる群より選択される方法によって調製されたフィルムもしくはシートである；または前記物品が、圧縮成形、射出成形、押出成形、および吹込成形からなる群より選択される方法によって調製された成形品である、上記 3 に記載の物品。
5. 前記物品が、少なくとも約 1 mm の最小厚さを有する射出成形品である；または前記物品が、前記組成物から実質的になる層を少なくとも 1 層有する多層構造を有する射出成形品であり、前記少なくとも 1 層が少なくとも約 1 mm の最小厚さを有する、上記 3 または上記 4 に記載の物品。
6. 前記物品が、シート、容器、キャップもしくはストッパー、トレイ、医療用デバイスもしくは器具、ハンドル、ノブ、押ボタン、装飾用品、パネル、コンソールボックス、または履物部材である、上記 5 に記載の物品。
7. 前記物品が、同時射出成形；オーバーモールド成形；射出吹込成形；射出延伸吹込成形、および押出吹込成形からなる群より選択される方法によって製造される、上記 4 に記載の物品。
8. 上記 1 に記載の組成物から実質的になり、約 1 ~ 約 1 0 0 mm の厚さを有する、射出成形により調製された物品。

フロントページの続き

- (74)代理人 100093300
弁理士 浅井 賢治
- (74)代理人 100119013
弁理士 山崎 一夫
- (74)代理人 100123777
弁理士 市川 さつき
- (72)発明者 ハウスマン カールハインツ
スイス ツェーハー 2 0 1 2 オーヴェルニエ アベッセ 2 1
- (72)発明者 ヘイズ リチャード アレン
アメリカ合衆国 テキサス州 7 7 7 0 6 ボーモント ベルヴェデーレ ドライヴ 6 3 0
- (72)発明者 ペセック スティーヴン シー
アメリカ合衆国 テキサス州 7 7 6 3 2 オレンジ ペア トレイルズ 2 8 0 6
- (72)発明者 シャファー ダブリュー アレキサンダー
アメリカ合衆国 テキサス州 7 7 6 3 2 オレンジ ドーンウッド 8 0 2
- (72)発明者 スミス チャールズ アンソニー
アメリカ合衆国 ウェストヴァージニア州 2 6 1 0 5 ヴィエナ グレンブルック ドライヴ
5 2 3 1

審査官 岡 崎 忠

- (56)参考文献 特開平 0 7 - 0 5 3 6 3 6 (J P , A)
国際公開第 2 0 0 7 / 0 6 4 7 9 4 (W O , A 1)
特開 2 0 0 0 - 2 9 0 3 9 3 (J P , A)

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
C 0 8 F 8 / 0 0 - 8 / 5 0
1 0 / 0 0 - 1 0 / 1 4