

發明專利說明書 200535187

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：97/37573

※ 申請日期：97-12-3

※IPC 分類：C08L23/68, C08K5/69, 5/098,
A43B5/00, A63B53/00

一、發明名稱：(中文/英文)

包含剛勁及具彈性之乙烯共聚合物組合物之製造物件

ARTICLES OF MANUFACTURE COMPRISING STIFF AND
RESILIENT ETHYLENE COPOLYMER COMPOSITIONS

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

美商杜邦股份有限公司

E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY

代表人：(中文/英文)

馬瑞安 迪 麥克奈海

MECONNAHEY, MIRIAM D.

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國德來懷州威明頓市馬卡第街1007號

1007 MARKET STREET, WILMINGTON, DELAWARE 19898, U.S.A.

國 籍：(中文/英文)

美國 U.S.A.

三、發明人：(共 1 人)

姓 名：(中文/英文)

約翰 初 陳

CHEN, JOHN CHU

國 籍：(中文/英文)

美國 U.S.A.

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項☐第一款或☐第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 美國；2003年12月03日；60/526,900

2.

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1.

2.

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於包含離子鍵乙烯共聚物之製造物件，其中該離子鍵乙烯共聚物與有機酸或有機酸鹽相混合。該等聚合物混合物之特徵為具有高彈性及高剛勁度之獨特組合。具有此類令人期望之性能的製造物件包括，但不限於，鞋類結構組件、高爾夫球桿組件以及工業材料。

【先前技術】

許多製造物件將受益於包括高彈性及高剛勁度之性能的平衡。例如，鞋類結構組件諸如護跟、鞋頭襯、鞋芯墊片以及鞋底，提供用於鞋類結構之模型支撐物。用於製備此等鞋類組件之材料的範圍很寬，其包括金屬，皮革，紙板，壓層材料，發泡體，熱塑性樹脂，及其類似物。

對於某些類型之鞋類結構組件，為了提供改良之模型支撐物和抗擠壓力，研製一種具有硬度及彈性組合之材料係有益的。鞋類結構組件之其他令人期望之性能包括低密度、低成本、織物黏著性以及加工多樣性，以及包括改良之熱穩定性及熔融可加工性。亦期望此類材料可回收以滿足經濟及環境相容性。

由於彼等之彈性、剛勁度、韌性及耐久性，以及由於彼等係可回收者，因此經由杜邦公司(E.I. du Pont de Nemours and Company)出售之商標為Surlyn[®]以及埃克森公司(Exxon Corporation)出售之商標為Escor[™]和Iotek[™]的各種離聚物樹脂已成為用於大量應用，包括某些鞋類組件之結構所選

擇的材料。

此外，已知一些離聚物混合物可用於鞋類結構組件中。例如，日本專利JP10120842描述了一種離聚物組合物，其包括：(a)一種經部分中和之含有5重量%至30重量%之不飽和羧酸之乙烯酸共聚物，熔融流動速率為0.1-100克/10分鐘，以及撓曲模量大於150 mPa；(b)一種經部分中和之含有20重量%至50重量%之不飽和羧酸之乙烯酸共聚物，熔融流動速率為20-1000克/10分鐘，以及(c)增強纖維。

日本專利JP3034614描述了一種離聚物組合物，其包含一種被中和10%至80%之乙烯酸共聚物及聚酯酸共聚物之混合物。

日本專利JP09108007描述了一種離聚物組合物，其包括一種含有17重量%至30重量%(甲基)丙烯酸之被中和5%至40%之乙烯酸共聚物。

儘管已證實如上所述之某些習知之離聚物及混合物適合用於鞋類結構組件中，但研製較習知之離聚物剛勁度更高且彈性更大之材料係有益者。此種材料將為鞋類結構組件及其他應用提供改良之成型支撐物及抗擠壓力。

特別期望研製具有低至中度酸含量之乙烯/酸共聚物組合物，其所展現之剛勁度和彈性相當於或超過習知之高酸含量離聚物。此類材料可用於許多製造物件，其包括，但並不限於鞋類結構組件、高爾夫球桿組件，亦可用於各種各樣之工業材料，諸如填隙材料、密封膠、用於水泥及瀝青之改質劑、塗層、包裝膜，模製品，以及用於運動物品

之彈性發泡體。

【發明內容】

因此，本發明提供包含藉由混合入有機酸鹽進行改質之離聚物組合物之製造物件。此等經有機酸改質之離聚物組合物較典型之未經改質離聚物組合物更剛勁且更具有彈性，同時方便地提供了良好的熔融可加工性及機械性能之有益平衡。

更特定地，在第一方面，本發明提供一種包含一熔融可加工型熱塑性組合物之製造物件，諸如一種鞋類結構組件，一種高爾夫球桿組件或一種工業材料，其中該熱塑性組合物包括：

(a)至少一種乙烯/(甲基)丙烯酸共聚物，或其離聚物，其中該(甲基)丙烯酸含量為該共聚物之約5重量%至約30重量%；

(b)以組分(a)，(b)及(c)之總重量計約5重量%至約50重量%之一種或多種具有6至50個碳原子的單羧酸有機酸；以及，視情況地，

(c)以組分(a)及(c)之總重量計至高達約20重量%之E/X/Y共聚物，其中E為乙烯，X為C₃至C₈之 α,β -烯類不飽和羧酸，Y為一種選自烷基丙烯酸酯及烷基甲基丙烯酸酯之軟化共聚單體，其中該等烷基基團具有1至8個碳原子，而且其中X之量以該E/X/Y共聚物之重量計為約3重量%至約30重量%，以及Y之量以該E/X/Y共聚物之重量計為約5重量%至約50重量%。

在(a)，(b)及(c)中大於70%之全部結合之羧酸官能基可藉由一種或多種鹼金屬、過渡金屬或鹼土金屬陽離子進行中和。

本發明亦提供製造物件，其中該熔融可加工型熱塑性組合物尚包括至少一種非離聚物熱塑性樹脂。

【實施方式】

下述定義適用於本說明書中所採用之術語，除非在特定之實例中另外限定。

本文中所採用之術語"護跟"係指一種可給鞋後跟區域提供形狀和結構之剛硬弧形片。

本文中所採用之術語"鞋頭襯"及"鞋頭"為同義詞，其係指一種可給鞋尖區域提供形狀和結構之剛硬拱形片。

"共聚物"意為含有兩種或多種不同單體之聚合物。該等術語"二元聚合物"及"三元聚合物"分別意為含有兩種及三種不同單體之聚合物。短語"各種單體之共聚物"意為一種共聚物，其中該共聚物之單元係得自該等各種單體。

術語"(甲基)丙烯酸"意為甲基丙烯酸和/或丙烯酸。同樣地，術語"(甲基)丙烯酸酯"意為甲基丙烯酸酯和/或丙烯酸酯。

本文中單獨地或以例如"離子鍵的"之衍生形式採用之術語"離聚物"係指一種酸共聚物，其至少藉由一種中和劑諸如無機鹼部分地中和，並包含具有得自該中和劑之反離子的羧酸鹽。

本文中所採用之術語"酸"係關於有機酸，例如，"脂肪酸

"以及"硬脂酸"，其係指一種酸、該酸之鹽或該酸與一種或多種該酸之鹽的混合物。因此，本文中所採用之術語，有機酸，可具有羧酸官能基($-\text{C}(\text{O})\text{OH}$)，羧酸酯官能基($-\text{C}(\text{O})\text{O}^-$)，或者羧酸官能基與羧酸酯官能基二者兼有。

熱塑性組合物係在加熱時於加壓條件下可流動之聚合物材料。熔融指數(MI)係指在受控之溫度及壓力條件下，聚合物透過一特定孔之流速。本文中所公布之熔融指數係按照ASTM 1238在 190°C 下採用2160克重量而測定，所公布之MI值以克/10分鐘計。

本文中所採用之術語"有限量"及"有限值"係指不等於零之量或值。

本文中所採用之術語"約"意為數量、大小、配方、參數以及其他量和特徵不是確切的，且不需要確切，而是按需要地可為大約和/或較大或較小之反射公差、轉換因數、四捨五入、測量誤差及其類似物，以及為熟知此項技術者已知之其他因素。一般地，無論數量、大小、配方、參數或其他量或特徵是否如此明確地表達，其均為"約"或"大約"。

本發明提供含有一種熔融可加工型熱塑性組合物之製造物件。按照本發明之製造物件之實例包括鞋類結構組件(例如，護跟，鞋頭襯及鞋底)，高爾夫球桿組件，以及工業材料(例如，材料諸如填隙材料、密封膠，用於水泥及瀝青之改質劑，塗層，包裝膜，模製品以及用於運動物品之彈性發泡體)。

該熔融可加工型熱塑性組合物包括至少一種乙烯/(甲基)

丙烯酸共聚物，或其離聚物。本發明中可用之乙烯/(甲基)丙烯酸(E/(M)AA)共聚物包括以該二元聚合物總重量計之具有約5重量%至約30重量%之(M)AA的二元聚合物，較佳地該二元聚合物具有約10重量%至約25重量%之(M)AA，更佳地具有約12重量%至約20重量%之(M)AA。該(等)E/(M)AA共聚物較佳地係"直接"酸共聚物，以及彼等較佳地至少被部分中和，其詳細描述如下。

當中和本發明中所用之該等E/(M)AA共聚物時，其熔融指數範圍較佳地為約0.3至約30。熔融指數範圍為約0.7至約15之樹脂係引人矚目者。

該熔融可加工型熱塑性組合物亦包括至少一種有機酸。本發明中可採用之該等有機酸較佳地係非揮發性且非遷移者。適合之有機酸包括具有直鏈或支鏈結構的脂肪族基團，芳香族基團，烯類不飽和基團，或者此等基團之任一組合。較佳地，該有機酸包括6至50個碳原子。亦較佳地，該有機酸係一種單羧酸。結晶之有機酸或在高於室溫之溫度下可結晶之有機酸係特別引人矚目者。

脂肪酸或脂肪酸鹽係較佳的，特別是具有6至36個碳原子之飽和脂肪族單官能基有機酸。更佳地係具有6至22個碳原子之飽和脂肪族單官能基有機酸。特別適用於本發明之酸包括己酸，辛酸，癸酸，棕櫚酸，肉豆蔻酸，月桂酸，二十烷酸，硬脂酸，山萆酸，苯甲酸以及苯乙酸。更佳地係選自由下列各物組成之群：硬脂酸、棕櫚酸、肉豆蔻酸、山萆酸、苯甲酸以及苯乙酸之有機酸。特別佳地係硬脂酸。

該(等)有機酸存在之量足以使該共聚物之剛勁度和/或彈性性能高於該未經改質共聚物。較佳地，該(等)有機酸存在之量為以該熱塑性組合物之總重量計之至少約5重量%至約50重量%。更佳地，該(等)有機酸之添加量為至少約15重量%。其中該(等)有機酸之添加量為至少約25重量%之熱塑性組合物係引人注目的。

較佳地，將該等有機酸加入該聚合物混合物中時，彼等至少部分地被中和為鹽形式。當該(等)有機酸以鹽之形式被加入時，較佳地藉由鈉、鈣、鋰、鎂、鋅或者兩種或兩種以上此等陽離子之組合中和該(等)有機酸。更佳之陽離子包括鈉、鋰、鈣或者兩種或兩種以上此等陽離子之組合。鈉係一種特別佳之陽離子，且硬脂酸鈉係一種特別佳之有機酸鹽。

該熔融可加工型熱塑性組合物可視情況地包括至少一種乙烯酸共聚物(c)，其中該共聚物含有一種可破壞該聚合物之結晶性的第三"軟化"單體。此等酸共聚物可描述為E/X/Y共聚物，其中，E為乙烯，X為 α,β -烯類不飽和羧酸，諸如(甲基)丙烯酸，以及Y為該軟化共聚單體。較佳之軟化共聚單體係C₁至C₈之烷基(甲基)丙烯酸酯。較佳地，X存在之量係該E/X/Y共聚物之約3重量%至約35重量%，以及Y存在之量係該E/X/Y共聚物之約5重量%至約50重量%。亦較佳地，該X共聚單體之酸官能基至少被部分地中和，其詳細描述如下。

該(等)E/X/Y共聚物可藉由此項技術中任一已知之方法

製備。適合之E/X/Y共聚物包括乙烯酸共聚物，諸如乙烯/(甲基)丙烯酸，乙烯/(甲基)丙烯酸/順丁烯二酸酐，乙烯/(甲基)丙烯酸/順丁烯二酸單酯，乙烯/順丁烯二酸，乙烯/順丁烯二酸單酯，乙烯/(甲基)丙烯酸/n-丁基(甲基)丙烯酸酯，乙烯/(甲基)丙烯酸/異丁基(甲基)丙烯酸酯，乙烯/(甲基)丙烯酸/甲基(甲基)丙烯酸酯，乙烯/(甲基)丙烯酸/乙基(甲基)丙烯酸酯三元共聚物，及其類似物。

當採用該E/X/Y共聚物時，其存在之有限量以組分(a)與(c)之總重量計高達約20重量%，以及更佳地係約5重量%至約20重量%。

視情況地，本發明之組合物尚可根據需要包括另外非離聚物熱塑性樹脂以調整該等組合物之性能。例如，選自由下列各物組成之組：聚醯胺、聚酯、聚苯乙烯、丙烯酸樹脂以及聚碳酸酯之熱塑性聚合物組分可用於賦予該等組合物以改良之熱阻。其他聚合物組分，諸如熱塑性彈性體，可用作增韌劑。

適合之非離聚物熱塑性樹脂包括，例如，熱塑性彈性體，諸如聚胺基甲酸酯；聚醚酯；聚醯胺醚；聚醚脲；購自Wilmington, DE杜邦公司(E.I. du Pont de Nemours and Company)之HYTREL[®]聚酯彈性體；購自Philadelphia, PA之阿托菲納化學品有限公司(Atofina Chemicals Inc.)之以聚醚-嵌段-醯胺為基之PEBAX[™]嵌段共聚物；苯乙烯-丁二烯-苯乙烯(SBS)嵌段共聚物；苯乙烯(乙烯-丁烯)-苯乙烯嵌段共聚物；聚胺基甲酸酯；甲基纖維素；4,6-尼龍；6-尼龍；

一般聚醯胺(寡聚物及聚合物)；聚酯；聚乙烯醇；聚烯烴，包括聚乙烯、聚丙烯以及乙烯/丙烯共聚物；金屬錯合物催化聚烯烴，具有各種共聚單體諸如乙烯/醋酸乙烯酯、乙烯/(甲基)丙烯酸酯、乙烯/(甲基)丙烯酸、乙烯/環氧官能化單體、乙烯/CO之乙烯共聚物；金屬錯合物催化乙烯及其與例如聚乙烯醇或聚丙烯酸酯之共聚物；乙烯/乙烯醇共聚物，諸如購自日本東京Kuraray公司之ELVAL™；具有接枝順丁烯二酸酐官能基之官能化聚合物以及環氧化聚合物；彈性體，諸如乙烯丙烯二烯單體共聚物(EPDM)；金屬錯合物催化聚乙烯及其共聚物；研磨為粉狀之熱固性彈性體；及其類似物。該熔融可加工型熱塑性組合物可包括任何兩種和多種此等材料。

在該熔融可加工型熱塑性組合物中，該等另外之熱塑性聚合物組分存在之量以該E/(M)AA共聚物、有機酸及E/X/Y共聚物混合物之總重量計係小於50重量%，較佳地小於30重量%，或者小於15重量%。

亦視情況地，該熔融可加工型熱塑性混合物可包括一種或多種填料。該(等)填料可提高該聚合物混合物之機械性能。因此，一種特定填料之選擇視其最終應用，即，鞋類組件或填隙材料所期望之性能而定。選擇填料之標準及將填料混合入聚合物組合物中之方法為熟習此項技術者所已知，例如，可參閱Modern Plastics Encyclopedia, McGraw-Hill, New York, NY 1995。一般地，可採用諸如雲母、有機或無機短切纖維、細纖維、紙漿等填料以及在熱塑性組合

物中採用之其他為吾人所熟知之填料。較佳地，該等填充材料係非反應性的或基本上非反應性的。相對於100份該熔融可加工型熱塑性聚合物混合物，該(等)填料(即一種或多種填料)之可存在之量高達170重量份。

若各種其他添加劑之存在實質上不改變高剛勁度及高彈性之性能，則彼等可存在於本文所述之組合物中。例如，抗氧化劑與熱穩定劑、紫外(UV)光穩定劑、顏料及染料、填料、防滑劑、增塑劑、其他加工助劑及其類似物均可方便地採用。此等添加劑適合之水平及將此等添加劑混合入聚合物組合物中之方法為熟習此項技術者所已知，例如，可參見Modern Plastics Encyclopedia。

本文中所描述之熔融可加工型熱塑性組合物至少藉由一種或多種中和劑部分地中和，其中該等中和劑一般地為化學鹼。在該熱塑性組合物中之該E/MAA二元共聚物、該有機酸及該E/X/Y共聚物(若存在)之羧酸基團一經中和則成為與反離子相聯之羧酸酯基，其中該等反離子係得自該(等)中和劑之陽離子。較佳地，存在於該熔融可加工型熱塑性組合物中之大於70%、或者大於80%、或者大於90%、或者100%之全部酸官能基被中和。

較佳地，該熔融可加工型熱塑性組合物包含鹼金屬、鹼土金屬或過渡金屬之陽離子。較佳之組合物包括鋰、鈉、鉀、鎂、鈣、鋇、鉛、錫或鋅之一種或多種。更佳之組合物包括鈉、鈣、鋰、鎂或鋅之一種或多種。鈉係一種特別佳之陽離子。

該熔融可加工型熱塑性組合物之組分可藉由此項技術中已知之任一方法結合。一般地，該聚合物混合物之組分可在高剪切作用下彼此熔融混合。首先，該等組分可相互結合為一種"胡椒鹽狀"混合物，即一種含有每一成分之小球狀混合物，或者可經由該等各個組分之同時或單獨計量而使其相互結合，或者可將彼等以一種或多種途徑分離並混合入混合裝置，諸如擠出機、Banbury密煉機、Buss捏合機、Farrell連續式混和機或其他混合裝置之一個或多個區段中。例如，可採用一種具有兩個或多個饋料區之擠出機，其中將該等成分之一種或多種順序地加入該饋料區中。

熔融混合法係一種使該熱塑性組合物之組分結合之較佳方法。例如，在Werner & Pfleiderer (W&P)雙螺桿擠出機之料斗中可製得一種小球狀混合物，其包括化學計量之量之有機酸、E/MAA共聚物或離聚物以及一種中和劑(若需要)。該小球狀混合物係在用於促進中和之添加水存在下藉由W&P雙螺桿擠出機而熔融混合。

就此而論，可將該熔融可加工型熱塑性組合物之酸性組分以其酸形式、鹽形式或一種酸與鹽之混合物形式添加到該聚合物混合物中。對於熟習此項技術者顯而易見的是，在擠出機加工之高溫及高剪切速率條件下或在較溫和之條件下於較長時間內，一定程度上在該酸之中和水平與該(等)酸共聚物之中和水平之間存在平衡。

因此，視對該混合物所期望之整體中和水平而定，可能使該酸共聚物過度中和，若使該離聚物仍然係熔融可加工

狀態，則可藉由添加酸形式之有機酸進行反滴定。相反地，可能添加該有機酸而使其完全中和為一種低於對該聚合物混合物所期望之中和水平之酸共聚物。此外，在混合之前，可各自調整該酸聚合物之中和水平及該有機酸之中和水平，使其等於該熔融可加工型熱塑性組合物所期望之最終水平。熟習此項技術者承認其他變換係可能，並能夠確定在特定情況令人滿意之方法。

熟習此項技術者亦意識到可採用類似之原則和方法達到一種所期望之陽離子的平衡。例如，可將一種鈉鹽形式之有機酸與一種酸共聚物直接混合製得一種期望之熔融可加工型熱塑性組合物。若必要或需要進一步中和，則可藉由將一種或多種另外之中和劑，諸如氫氧化鉀或其類似物，添加到該聚合物混合物中而提供。或者，可藉由一種或多種有機酸鹽之混合物中和酸共聚物，其中彼等陽離子之比與在該離聚物中所期望之陽離子的化學計量比一致。此外，一種含有一陽離子之離聚物可與含有一種或多種不同陽離子之一種或多種有機酸鹽相混合。若發生過度中和，則可藉由與一種酸進行反滴定而校正。在此等實例中，假設採用典型之熔融混合法及擠出機加工法，吾人預期在該整體聚合物混合物中該等陽離子之濃度將係均勻的。此外，熟習此項技術者承認其他變換係可能的，並能夠確定在一系列特定情況下控制該陽離子水平之令人滿意之方法。

本文中描述之該等剛硬且具彈性之經有機酸改質之離聚

物組合物在此項技術中所教示之之水平下係此項技術中所教示之一種或多種材料的有益取代物或輔助物，可用於大範圍之製造物件。按照本發明提供之製造物件可藉由此項技術中已知之任一適合方法製備，以製造包括熔融可加工型聚合物組合物之物件。

較佳地，鞋類結構組件可藉由將上述熱塑性混合物之擠出物射出模製或壓縮模製為所期望之形狀而形成。熱成型亦可用於製備具有所期望形狀之鞋類結構組件。例如，在一類射出模製法中，在一段時間內，在約50°F至約100°F之模製溫度下將該組合物射入一模具中，形成一種具有所期望之最終形狀的模製品。在壓縮模製法中，在例如約380°F至約450°F下經由射出模製法或平板擠出成型法使該組合物形成預成型板，其中該預成型板在例如200°F至400°F下於壓力條件下短時間內經受壓縮模製，之後冷卻到50°F至70°F而形成具有所期望之最終形狀的模製品。

按照本發明之製造物件包括其他運動裝置應用，特定言之，包括高爾夫球鞋釘，各種高爾夫球桿之組件，諸如高爾夫球桿面板或嵌件，模製高爾夫球桿頭，桿頭塗層或外殼，以及用於高爾夫球頭內腔之填料，及其類似物。該等熔融可加工型熱塑性組合物可與此項技術中所教示之用於桿面之材料一起使用或代替它們，其中該等桿面材料係諸如藉由填料或纖維增強之聚醯亞胺，甲基(甲基)丙烯酸酯共聚物，碳纖維增強聚碳酸酯，基於PM(M)A與可交聯單體之材料，以及交聯合成橡膠。彼等亦可取代或用於連接浸漬

木質桿頭所採用之固化丙烯酸單體、寡聚物、聚合物，取代桿頭內之橡膠狀彈性芯，以及取代模製之聚胺基甲酸酯桿頭。彼等亦可用於運動物品之彈性發泡體。

該等熔融可加工型熱塑性組合物亦可用於各種工業應用，諸如，例如填隙材料、密封膠、用於水泥及瀝青之改質劑以及塗層。該等組合物亦可用於包裝膜及以上未描述之各種模製品。此等製造物件可藉由此項技術中已知之任一方法製備。例如，在擠出機中將該熔融可加工型熱塑性組合物之組分混合之後，該熔融可加工型熱塑性組合物為一種熔體，其可藉由射出模製法、鑄造法、熔融擠出成型法、平模擠出法、層壓法、壓光法、拉擠法或任何一種可製備所期望形狀之其他技術而成型。可參閱Modern Plastics Encyclopedia; Paint Flow and Pigment Dispersion, 2d edition, Temple C. Patton (John Wiley & Sons, 1979)；以及Wiley Encyclopedia of Packaging Technology, 2d edition, A.L. Brody and K.S. Marsh, Eds., Wiley-Interscience (Hoboken, 1997)。

例如材料及應用，特別是有關高爾夫球裝置相關者，亦可參閱美國專利US 3,836,153；美國專利US 4,326,716；美國專利US 4,504,520；美國專利US 5,078,398；美國專利US 6,146,571；歐洲專利EP 737,493B；法國專利FR 2523854A；英國專利GB 2132092B；日本專利JP 02124182A；日本專利JP 04144704A；日本專利JP 04002375A；日本專利JP 09225076A；日本專利JP 57203460A；日本專利JP

59194802A；日本專利 JP 62224382A；日本專利 JP 3302407B；日本專利 JP 92015702B；世界專利 WO 2002004694；以及世界專利 WO 2002010470。

較佳地，本文中所描述之組合物具有之撓曲模量大於70 kpsi，或者大於80 kpsi，或者大於90 kpsi，或者大於100 kpsi，或者大於110 kpsi，以及或者大於120 kpsi。撓曲模量大於150 kpsi、或者大於170 kpsi以及或者大於180 kpsi之組合物係引人注目者。

提供該等下述實例以進一步詳細描述本發明。此等實例提出一種目前涵蓋實施本發明之較佳模式，其係希望闡述而並非限制本發明。

實例及比較實例

所採用之材料

未經中和之乙烯/(甲基)丙烯酸共聚物係購自杜邦公司(DuPont)，其商品名為Nucrel[®]。離聚物樹脂係購自杜邦公司(DuPont)，其商品名為Surlyn[®](參閱以下用於代表性離聚物樹脂之離聚物A至H之說明)。在該等實例中之離聚物係得自含有15重量%或19重量%之甲基丙烯酸之乙烯/(甲基)丙烯酸共聚物，其熔融指數(MI)約為60。將該等乙烯/(甲基)丙烯酸共聚物在標準條件下中和以提供熔融指數為約0.7至約3之離聚物樹脂。在該等實例中所採用之離聚物樹脂可在表1中識別。在表1中，E代表乙烯，MAA代表甲基丙烯酸，數%代表在該聚合物中存在之單羧酸共聚單體之重量%，其中該等經中和之有用羧酸基團之%表示其中和水平，

該原子符號代表其中和陽離子。例如，樹脂A係一種85%乙烯與15%甲基丙烯酸之共聚物，其熔融指數為0.93。此外，在樹脂A中59%之酸基藉由鈉原子中和。

表 1

離聚物樹脂

A：E/15%MMA，59%被鈉中和，熔融指數為0.93	B：E/19%MMA，37%被鈉中和，熔融指數為2.6
C：E/15%MMA，47%被鋰中和，熔融指數為2.6	D：E/15%MMA，52%被鋰中和，熔融指數為1.8
E：E/19%MMA，36%被鋅中和，熔融指數為1.3	F：E/19%MMA，40%被鎂中和，熔融指數為1.1
G：E/19%MMA，45%被鋰中和，熔融指數為1.1	H：E/15%MMA，58%被鋅中和，熔融指數為0.7

按照如下所述製備可用於本發明中之剛硬離聚物組合物以提供實例1至12，其公布於表2中(列於表2中之組合物的量係以組合物總重量計之重量%)。比較實例係不含該有機酸鹽改質劑之離聚物或混合物，其係按照類似之方式製備並射出模製。將彼等進行編號以對應於本發明中所採用之實例組合物(例如，實例1採用與加入該等指示之改質劑之比較實例C1相同的離聚物樹脂)。在表2中，“--”表示一組分在該組合物中不存在。

表 2

實例	樹脂	組合物，重量%		
		離聚物樹脂	硬脂酸鈉	鹼濃縮物*
1	A	58.1	38.8	3.1
C1	A	100	--	--
2	B	55.9	37.2	6.9
C2	B	100	--	--
3	B	73.44	18.4	8.16
4	B	65.07	27.7	7.23
5	B	56.43	37.3	6.27
6	A	76.53	19.1	4.37
7	A	67.45	28.8	3.85
8	A	58.10	38.6	3.30
	樹脂	離聚物樹脂	硬脂酸鈉	硬脂酸鈣
9	B	60	15	25
10	E	60	15	25
11	A	60	15	25
12	H	60	15	25

*該鹼濃縮物係一種在E/MAA載體樹脂中含有59.5重量%碳酸鈉之混合物。

藉由採用 Werner & Pfleiderer 雙螺桿擠出機熔融混合該等離聚物樹脂、該有機酸鹽改質劑(即硬脂酸鈉)及該鹼濃縮物製備組合物。該等組合物在該雙螺桿擠出機中熔融混合之後，將其射出模製為該等適合之形狀用於機械性能試驗。在環境溫度(大約23°C至25°C)下退火處理兩周之後，測量如下所述之蕭氏D硬度及撓曲模量，並公布於表3中。按照ASTM D-3418，採用差示掃描熱量儀(DSC)分析法表徵該熔點(T_m)，次級熔點(T_{m2})，以及按照其總熔化熱(H_f)測量之總結晶性亦公布於表3中。更特別地，按照ASTM D-1238，條件E，於190°C下採用2160克重量測量該熔融指數(MI)，其公布之MI值係以克/10分鐘計。按照ASTM D-2240測量該

蕭氏D硬度，並採用ASTM法D790測定該等組合物之撓曲模量。

表 3

實例	機械性能		DSC分析		
	蕭氏D硬度	撓曲模量，kpsi	T _m ，°C	T _{m2} ，°C	H _f ，J/g
1	63	162	129	103	73
C1	66	47	93	55	65
2	67	182	127	117	70
C2	69	67	88	76	55
3	68.1	74.7	NA*	NA	NA
4	68.3	110	NA	NA	NA
5	68.6	159	NA	NA	NA
6	66.0	72.9	NA	NA	NA
7	66.3	126	NA	NA	NA
8	65.0	211	NA	NA	NA

*"NA"表示"不可得到"

對表3中所提供之資料進行考察，其表明藉由添加有機酸鹽對得自丙烯酸共聚物之離聚物進行改質可提供較相應之未經改質之離聚物更為引人矚目之高撓曲模量。此等改質組合物展現出至少72.9 kpsi及高達211 kpsi之撓曲模量。

本文中所描述之經有機酸鹽改質的組合物提高之剛勁度已藉由彼等提高之撓曲模量所證實，該提高之剛勁度使得此等組合物用於製備鞋類結構組件及其他工業材料特別令人滿意。

儘管已描述了本發明之一些較佳具體實施例並特別地在上述舉例說明，但並非希望本發明侷限於此類具體實施例。可在未脫離本發明之範圍及精神下進行各種改質，其闡述於該等下述請求項中。

五、中文發明摘要：

本發明揭示了包含與有機酸或其鹽相混合之離子鍵共聚物之製造物件，其具有高剛勁度及高彈性之獨特組合。按照本發明之製造物件包括，但不限於，鞋類結構組件(例如，護跟，鞋頭襯以及鞋底)，高爾夫球桿組件，以及工業應用(例如，材料諸如填隙材料，密封膠，用於水泥及瀝青之改質劑，塗層，包裝膜，模製品，以及用於運動物品之彈性發泡體)。

六、英文發明摘要：

申請專利範圍：

一種包括熔融可加工型熱塑性組合物之製造物件，其包括：

(a)至少一種乙烯/(甲基)丙烯酸共聚物，或其離聚物，其中該(甲基)丙烯酸含量為該共聚物之約5重量%至約30重量%；

(b)以組分(a)，(b)及(c)之總重量計，約5重量%至約50重量%之一種或多種含有6至50個碳原子之單羧酸有機酸；以及，視情況地，

(c)以(a)及(c)之總重量計，至高達約20重量%之E/X/Y共聚物，其中E為乙烯，X為C₃至C₈之 α,β -烯類不飽和羧酸，Y為一種選自烷基丙烯酸酯及烷基甲基丙烯酸酯之軟化共聚單體，其中該等烷基基團具有1至8個碳原子，而且其中X之量以該E/X/Y共聚物之重量計為約3重量%至約30重量%，以及Y之量以該E/X/Y共聚物之重量計為約5重量%至約50重量%，以及在(a)，(b)及(c)中大於70%之全部結合之羧酸官能基可藉由一種或多種鹼金屬、過渡金屬或鹼土金屬陽離子中和。

2. 如請求項1之製造物件，其中組分(c)存在之量以(a)及(c)之總重量計為約5重量%至約20重量%。
3. 如請求項1之製造物件，其中將該組合物中大於80%之全部酸官能基中和。
4. 如請求項3之製造物件，其中將存在於該組合物中大於90%之全部酸官能基中和。

5. 如請求項1之製造物件，其中該組分(a)共聚物之(甲基)丙烯酸含量範圍為該共聚物之約10重量%至約25重量%。
6. 如請求項5之製造物件，其中該組分(a)共聚物之(甲基)丙烯酸含量範圍為該共聚物之約12重量%至約20重量%。
7. 如請求項1之製造物件，其中組分(b)存在之量以(a)，(b)及(c)之總重量計至少為約15重量%。
8. 如請求項7之製造物件，其中組分(b)存在之量以(a)，(b)及(c)之總重量計至少為約25重量%。
9. 如請求項1之製造物件，其中在該熔融可加工型熱塑性組合物中至少70%之所結合之羧酸官能基藉由鈉、鈣、鋰、鎂、鋅或至少兩種此等陽離子之混合物進行中和。
10. 如請求項1之製造物件，其中組分(b)包含一種具有6至36個碳原子之飽和脂肪族單羧酸有機酸或其鹽。
11. 如請求項10之製造物件，其中組分(b)包含一種具有6至22個碳原子之飽和脂肪族單羧酸有機酸或其鹽。
12. 如請求項10之製造物件，其中組分(b)包含至少一種有機酸，其係選自由下列各物組成之群：硬脂酸、棕櫚酸、肉豆蔻酸、苯甲酸、苯乙酸以及山萣酸，及其鹽。
13. 如請求項12之製造物件，其中組分(b)包含該至少一種有機酸之鈉鹽。
14. 如請求項12之製造物件，其中組分(b)包括硬脂酸或硬脂酸鈉。
15. 如請求項1之製造物件，其中該組合物具有大於70 kpsi之撓曲模量。

16. 如請求項1之製造物件，其中該組合物具有大於100 kpsi之撓曲模量。
17. 如請求項1之製造物件，其中該組合物具有大於150 kpsi之撓曲模量。
18. 如請求項1之製造物件，其中該組合物尚包括至少一種另外之非離聚物熱塑性樹脂，其係選自由下列各物組成之群：聚胺基甲酸酯；聚脲；聚醯胺；聚酯；聚碳酸酯；聚苯乙烯；丙烯酸樹脂；共聚-醚酯；共聚-醚醯胺；共聚-醚胺基甲酸酯；共聚-醚脲；聚烯烴；彈性聚烯烴；聚乙烯；聚丙烯；自乙烯與選自下列各物組成之群：醋酸乙烯酯、(甲基)丙烯酸酯、一氧化碳之極性共聚單體之乙烯共聚物，及含有環氧之共聚單體共聚衍生之乙烯共聚物；經順丁烯二酸酐改質之聚合物；以及基於苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物之熱塑性彈性體。
19. 如請求項1之製造物件，其係鞋類結構組件。
20. 如請求項19之製造物件，其中該鞋類結構組件係護跟，鞋頭襯，鞋芯墊片或鞋底。
21. 如請求項1之製造物件，其係高爾夫球桿組件。
22. 如請求項21之製造物件，其中該高爾夫球桿組件係面板，嵌件，模製高爾夫球桿頭，桿頭塗層或外殼，以及用於高爾夫球桿頭內腔之填料。
23. 如請求項1之製造物件，其係工業材料。
24. 如請求項23之製造物件，其中該工業材料係填隙材料，密封膠，用於水泥及瀝青之改質劑，塗層，包裝膜，模

製品，或彈性發泡體。

25. 如請求項24之製造物件，其中該模製品係高爾夫球鞋釘。

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：(無)

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)