

(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2015-516992
(P2015-516992A)

(43) 公表日 平成27年6月18日(2015.6.18)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
C08L 23/26 (2006.01)	C08L 23/26	4 F 1 O O
C08L 29/04 (2006.01)	C08L 29/04	C 4 J 0 O 2
B32B 27/28 (2006.01)	B32B 27/28	1 O 2 4 J 0 3 8
B32B 27/30 (2006.01)	B32B 27/30	1 O 2 4 J 1 O O
C09D 129/04 (2006.01)	C09D 129/04	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 35 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2014-560019 (P2014-560019)	(71) 出願人	390023674 イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・ アンド・カンパニー E. I. DU PONT DE NEMO URS AND COMPANY アメリカ合衆国、デラウェア州、ウイルミ ントン、マーケット・ストリート 100 7
(86) (22) 出願日	平成25年2月28日 (2013. 2. 28)	(74) 代理人	100092093 弁理士 辻居 幸一
(85) 翻訳文提出日	平成26年8月29日 (2014. 8. 29)	(74) 代理人	100082005 弁理士 熊倉 賢男
(86) 國際出願番号	PCT/US2013/028191	(74) 代理人	100084663 弁理士 箱田 篤
(87) 國際公開番号	W02013/130726		
(87) 國際公開日	平成25年9月6日 (2013. 9. 6)		
(31) 優先権主張番号	13/407, 896		
(32) 優先日	平成24年2月29日 (2012. 2. 29)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		
(31) 優先権主張番号	13/407, 927		
(32) 優先日	平成24年2月29日 (2012. 2. 29)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】イオノマーとポリ(ビニルアルコール)との高粘度ブレンドおよびコーティング

(57) 【要約】

(i) 8.5 ~ 9.3 モル% の加水分解度および 1.6 ~ 7.5 センチポイズ (cP) の 4 重量% 水性粘度を特徴とするポリ(ビニルアルコール)を含むポリ(ビニルアルコール)組成物と; エチレン、および親酸コポリマーの全重量に基づいて、1.8 ~ 3.0 重量% のアクリル酸またはメタクリル酸を含む親酸コポリマーを含み、この酸コポリマーは、200 ~ 1000 g / 10 分のメルトフローレート (MFR) を有し、このコポリマーのカルボン酸基の 5.0 ~ 7.0 % は、カリウムカチオン、ナトリウムカチオン、またはそれらの組合せを含むカルボン酸塩に中和されているイオノマーとのブレンドを含む組成物が開示される。基材上にこのブレンド組成物を含む物品および多層構造、ならびにそれらの調製方法も開示される。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(a) 85～93モル%の加水分解度および16～75センチポイズ(c p)の20での4重量%水性粘度を特徴とするポリ(ビニルアルコール)を含む、(a)と(b)との組合せに基づいて、99～1重量%のポリ(ビニルアルコール)組成物；ならびに

(b) エチレンの共重合単位、および親酸コポリマーの全重量に基づいて、アクリル酸またはメタクリル酸の18～30重量%の共重合単位を含む親酸コポリマーを含み、前記酸コポリマーは、2160gの荷重を用いて190でASTM D1238に従って測定された、200～1000g/10分のメルトフローレート(MFR)を有し、非中和親酸コポリマーについて計算して前記親酸コポリマーの全カルボン酸含有量に基づいて、前記コポリマーのカルボン酸基の50～70%は、カリウムカチオン、ナトリウムカチオン、またはそれらの組合せを含むカルボン酸塩に中和されている、(a)と(b)との組合せに基づいて、1～99重量%のイオノマー組成物
を含むブレンド組成物。

【請求項 2】

(b) が、10～95重量%の量で(a)と(b)との組合せ中に存在し、好ましくは(b)が、60～95重量%の量で(a)と(b)との組合せ中に存在し、(a)が、相補的量で存在する、請求項1に記載のブレンド組成物。

【請求項 3】

前記ポリ(ビニルアルコール)が、20～75c p、好ましくは20～50c pの20での4重量%水性粘度を特徴とする、請求項1または2に記載のブレンド組成物。

【請求項 4】

前記酸コポリマーが、250～400g/10分のMFRを有する、請求項1～3のいずれか一項に記載のブレンド組成物。

【請求項 5】

水、および1～50重量%の(a)と(b)との組合せを含む水性分散液の形態の、請求項1～4のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 6】

請求項1～5のいずれか一項に記載のブレンド組成物を含む物品。

【請求項 7】

基材上に表面層を含むコーテッド基材を含み、前記表面層は、請求項1～5のいずれか一項に記載のブレンド組成物を含み、好ましくは、前記基材は、紙、板紙、厚紙、パルプ成形形状、テキスタイル、合成繊維スパンファブリックから作られている材料、フィルム、連続気泡フォーム、独立気泡フォーム、または金属ホイル、より好ましくは、紙、板紙、厚紙、またはパルプ成形形状を含む、多層構造を含む、請求項6に記載の物品。

【請求項 8】

(1) 水、および85～93モル%の加水分解度および16～75c pの20での4重量%水性粘度を特徴とするポリ(ビニルアルコール)を含むポリ(ビニル)アルコール組成物を含む、水性ポリ(ビニルアルコール)溶液を準備する工程と；

(2) エチレンの共重合単位、および親酸コポリマーの全重量に基づいて、アクリル酸またはメタクリル酸の18～30重量%の共重合単位を含む親酸コポリマーを含むイオノマーを含み、前記酸コポリマーは、2160gの荷重を用いて190でASTM D1238に従って測定された、200～1000g/10分のメルトフローレート(MFR)を有し、非中和親酸コポリマーについて計算して前記親酸コポリマーの全カルボン酸含有量に基づいて、前記コポリマーのカルボン酸基の50～70%は、カリウムカチオン、ナトリウムカチオン、またはそれらの組合せを含むカルボン酸塩に中和されている、イオノマー組成物を準備する工程と；

(3) 前記イオノマー組成物を前記水性ポリ(ビニルアルコール)組成物溶液と、場合によって加熱とともに、混合して、加熱水性ブレンド分散液を与える工程と；

(4) 前記加熱水性ブレンド分散液を20～30の温度に冷却してもよい工程であつ

10

20

30

40

50

て、

前記組合せは、水相に分散されたままである工程と
を含む、請求項 5 に記載の水性分散液を生成させる方法。

【請求項 9】

前記水性ポリ(ビニルアルコール)溶液が、前記ポリ(ビニルアルコール)および水の全重量に基づいて、1～50重量%の前記ポリ(ビニルアルコール)を含み、好ましくは、前記ポリ(ビニルアルコール)は、80～93モル%の加水分解度および20～75cp、好ましくは20～50cpの20°での4重量%水性粘度を特徴とする、請求項8に記載の方法。

【請求項 10】

前記イオノマー組成物が、前記イオノマーおよび水を含む水性分散液であり、前記水性分散液は、固体イオノマー組成物を水と80～100°の温度で接触させ；場合によって、続いて、20～30°の温度に冷却することによって生成され、前記イオノマーは、水相に分散されたままであり；前記水性分散液は、前記イオノマーおよび水の全重量に基づいて、1～50重量%の前記イオノマーを含む、請求項8または9に記載の方法。

【請求項 11】

前記イオノマー組成物が、固体形態であり、かつ前記混合工程が、

(1)(a) 前記水性ポリ(ビニルアルコール)溶液を80～100°の温度に加熱する工程；

(b) 前記固体イオノマー組成物を前記加熱水性ポリ(ビニルアルコール)溶液と接触させる工程；

(c) 前記固体イオノマー組成物が、完全に見えなくなってしまうまで、80～100°の温度で加熱を継続する工程；または

(2)(d) 前記固体イオノマー組成物を前記水性ポリ(ビニルアルコール)溶液と接触させて、混合物を与える工程；

(e) 前記固体イオノマー組成物が完全に見えなくなってしまうまで、前記混合物を80～100°の温度に加熱する工程；

を含む、請求項8または9に記載の方法。

【請求項 12】

基材上にイオノマーとポリ(ビニルアルコール)とのブレンドを含むコーティングを形成する方法であって、

(1) 請求項1～4のいずれか一項に記載のブレンド組成物を準備する工程と；

(2) 基材を準備する工程と；

(3) 前記ブレンド組成物を前記基材上にコーティングする工程と
を含む方法。

【請求項 13】

前記基材が、紙、板紙、厚紙、パルプ成形形状、テキスタイル、合成纖維スパンファブリックから作られている材料、フィルム、連続気泡フォーム、独立気泡フォーム、または金属ホイル、好ましくは、紙、板紙、厚紙、またはパルプ成形形状を含む、請求項12に記載の方法。

【請求項 14】

前記ブレンド組成物が、水、および1～50重量%(a)と(b)との組合せを含む水性分散液の形態で与えられ、好ましくは請求項8～11のいずれか一項に記載の方法によって調製され；前記ブレンド組成物が、前記水性分散液として前記基材上にコーティングされ；前記方法が、(4)前記コートド基材を20～150°の温度で乾燥させる工程をさらに含む、請求項12または13に記載の方法。

【請求項 15】

前記ブレンド組成物が、前記(a)と(b)との組合せを含む予備成形フィルムの形態で与えられ、(3)が、(3a)前記基材に隣接してイオノマー-ポリオレフインフィルム層を含むプレラミネート構造を作成する工程と；(3b)前記イオノマー-ポリオレフ

10

20

30

40

50

インフィルム層を前記基材に 50 ~ 150 の温度で、場合によって印加圧力とともに、ラミネートする工程とを含み；前記方法が、(4) 前記コーテッド基材を 20 ~ 30 の温度に冷却する工程をさらに含む、請求項 12 または 13 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本出願は、2012年2月29日に出願された、米国特許出願第13/407,896号明細書、および2012年2月29日に出願された、米国特許出願第13/407,927号明細書に対する優先権を主張する。

【0002】

本発明は、イオノマー・ポリ(ビニルアルコール)ブレンドを含む組成物、水性分散液および物品、それらを調製する方法、および基質上にこのブレンドを含むコーティングを形成する方法に関する。

【背景技術】

【0003】

- エチレン性不飽和カルボン酸とのエチレンコポリマーのイオノマーは、当技術分野で公知であり、コポリマーのカルボン酸基の少なくとも一部は、中和されて、アルカリ金属、アルカリ土類金属または遷移金属のカチオンを含むカルボン酸塩を形成する。例えば、米国特許第3,264,272号明細書；米国特許第3,338,739号明細書；米国特許第3,355,319号明細書；米国特許第5,155,157号明細書；米国特許第5,244,969号明細書；米国特許第5,304,608号明細書；米国特許第5,542,677号明細書；米国特許第5,591,803号明細書；米国特許第5,688,869号明細書；米国特許第6,100,336号明細書；米国特許第6,245,858号明細書；米国特許第6,518,365号明細書；および米国特許出願公開第2009/0297747号明細書を参照されたい。

【0004】

イオノマーの水性分散液も、当技術分野で公知である。例えば、米国特許第3,896,065号明細書；米国特許第3,904,569号明細書；米国特許第4,136,069号明細書；米国特許第4,508,804号明細書；米国特許第5,409,765号明細書；ならびに日本国特許出願特開平01009338号公報および特開平05075769号公報を参照されたい。それらは、酸コポリマー前駆体を溶媒に溶解させ、酸官能基を一般にアンモニア、アミンまたはアルカリ金属イオンで中和し、その溶液を水中に希釈し、続いて、溶媒を一部または完全に除去することによって製造されている。例えば、米国特許第2,313,144号明細書；米国特許第3,296,172号明細書；米国特許第3,389,109号明細書；米国特許第3,562,196号明細書；米国特許第5,430,111号明細書；米国特許第5,591,806号明細書；英国特許第1243303号明細書；日本国特許出願特開昭50084687号公報および特開2009091426号公報を参照されたい。

【0005】

水性イオノマー分散液は、高温アンモニア水および他の中和剤中で酸コポリマー前駆体またはイオノマーを加熱することによっても製造されている。例えば、米国特許第3,644,258号明細書；米国特許第3,674,896号明細書；米国特許第3,823,108号明細書；米国特許第3,872,039号明細書；米国特許第3,899,389号明細書；米国特許第3,970,626号明細書；米国特許第3,983,268号明細書；米国特許第4,400,440号明細書、米国特許第4,540,736号明細書；米国特許第5,160,484号明細書；米国特許第5,206,279号明細書；米国特許第5,330,788号明細書；米国特許第5,387,635号明細書；米国特許第5,550,177号明細書；米国特許第6,852,792号明細書；米国特許出願公開第2007/0117916号明細書；特開平06000872号公報；PCT特許出願公開国際公開第2000/044801号パンフレットを参照されたい。

【0006】

水性イオノマー分散液は、オートクレーブおよび押出機などの圧力容器の使用を必要として、酸コポリマー前駆体を中和剤の水溶液中に高せん断プロセス条件下で水の沸点を超える温度で分散させることによっても製造されている。例えば、米国特許第4,775,713号明細書；米国特許第4,970,258号明細書；米国特許第4,978,707号明細書；米国特許第5,082,697号明細書；米国特許第5,374,687号明細書；米国特許第5,445,893号明細書；米国特許第5,993,604号明細書；米国特許第6,482,886号明細書；米国特許第7,279,513号明細書、米国特許第7,528,080号明細書；米国特許第7,588,662号明細書；米国特許出願公開第2005/0100754号明細書；米国特許出願公開第2005/0271888号明細書；米国特許出願公開第2006/0124554号明細書；米国特許出願公開第2007/0137808号明細書；米国特許出願公開第2007/0137809号明細書；米国特許出願公開第2007/0137810号明細書；米国特許出願公開第2007/0137811号明細書；米国特許出願公開第2007/0137813号明細書；米国特許出願公開第2007/0141323号明細書；米国特許出願公開第2007/0144697号明細書；米国特許出願公開第2007/0284069号明細書；米国特許出願公開第2007/0292705号明細書；米国特許出願公開第2007/0295464号明細書；米国特許出願公開第2007/0295465号明細書；米国特許出願公開第2008/0000598号明細書；米国特許出願公開第2008/0000602号明細書；米国特許出願公開第2008/0041543号明細書；米国特許出願公開第2008/0073045号明細書；米国特許出願公開第2008/0118728号明細書；米国特許出願公開第2008/0135195号明細書；米国特許出願公開第2008/0182040号明細書；米国特許出願公開第2008/0216977号明細書；米国特許出願公開第2008/0292833号明細書；米国特許出願公開第2008/0295985号明細書；米国特許出願公開第2009/0194450号明細書；米国特許出願公開第2009/0253321号明細書；欧州特許出願特許第1163276号明細書；PCT特許出願国際公開第2011/058119号パンフレット；国際公開第2011/058121号パンフレット；国際公開第2011/068525号パンフレット；ならびに日本国特許出願特許第2958120号公報；特開平10006640号公報；および特開昭50135141号公報を参照されたい。

【0007】

水性イオノマー分散液は、オートクレーブおよび押出機などの圧力容器の使用を必要として、イオノマーを水溶液に高剪断プロセス条件下で水の沸点を超える温度で分散させることによっても製造されている。例えば、米国特許第4,173,669号明細書；米国特許第4,329,305号明細書；米国特許第4,410,655号明細書；米国特許第4,40,908号明細書；米国特許第6,458,897号明細書；日本国出願特開平11158332号公報；特開2000328046号公報；特開平2005075878号公報；およびPCT特許出願国際公開第1999/10276号パンフレットを参照されたい。

【0008】

水性イオノマー分散液は、高度に中和された、低メルトイインデックス(MI)イオノマーを高温水に分散させることによっても製造されている。例えば、米国特許第3,321,819号明細書；米国特許第3,472,825号明細書および米国特許第4,181,566号明細書を参照されたい。

【0009】

水性イオノマー分散液とポリ(ビニルアルコール)溶液とのブレンドは、当技術分野で公知である。例えば、米国特許第3,674,896号明細書；米国特許第3,896,

10

20

30

40

50

065号明細書；米国特許第4,547,456号明細書；米国特許第4,575,532号明細書；米国特許第4,600,746号明細書；米国特許第5,192,620号明細書；米国特許第5,358,790号明細書；および米国特許第6,821,373号明細書；欧州特許出願特許第868363号明細書；特開平09124975号公報；特開2003049035号公報；および特開昭60072973号公報を参照されたい。記載されたブレンドは、上で検討されたとおりに、複雑なイオノマー分散プロセスの短所という欠点を有する。

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明は、

(a) 85～93モル%の加水分解度および16～75センチポイズ(c p)の20での4重量%水性粘度を有するポリ(ビニルアルコール)を含む、またはそれから本質的になる、(a)と(b)との組合せに基づいて、99～1重量%のポリ(ビニルアルコール)組成物；ならびに

(b) エチレンの共重合単位、および親酸コポリマーの全重量に基づいて、アクリル酸またはメタクリル酸の18～30重量%の共重合単位を含む親酸コポリマーを含み、またはそれから本質的になり、この酸コポリマーは、2160gの荷重を用いて190でASTM D1238に従って測定された、200～1000g/10分のメルトフローレート(MFR)を有し、非中和親酸コポリマーについて計算してこの親酸コポリマーの全カルボン酸含有量に基づいて、このコポリマーのカルボン酸基の50～70%は、カリウムカチオン、ナトリウムカチオン、またはそれらの組合せを含むカルボン酸塩に中和されている、1～99重量%のイオノマー組成物

を含む、またはそれらから本質的になるブレンド組成物に関する。

【0011】

本発明はまた、上記ブレンド組成物を含む、またはそれから本質的になる物品を提供する。

【0012】

本発明はまた、水、および1～50重量%の上に記載された(a)と(b)との組合せを含む、またはそれらから本質的になる水性イオノマー-ポリ(ビニルアルコール)分散液に関する。意外なことに、この分散液の粘度は、イオノマーなしのポリ(ビニルアルコール)の同様の水性分散液よりも少なくとも25%高い。

【0013】

本発明はまた、イオノマー組成物とポリ(ビニルアルコール)組成物との混合物を含む水性イオノマー-ポリ(ビニルアルコール)分散液を製造する方法であつて、

(1) 水、および上記(a)で記載されたポリ(ビニルアルコール)組成物を含む、またはそれらから本質的になる水性ポリ(ビニルアルコール)溶液を準備する工程と；

(2) 上記(b)で記載されたイオノマー組成物を含む、またはそれらから本質的になるイオノマー組成物を準備する工程と；

(3) このイオノマー組成物をこの水性ポリ(ビニルアルコール)溶液と、場合によって加熱とともに、混合する工程と；

(4) この加熱水性ブレンド分散液を20～30の温度に冷却してもよい工程であつて、組合せは、液相に分散されたままである工程とを含み、またはそれらから本質的になり、

水性イオノマー-ポリ(ビニルアルコール)分散液は、上に記載されたとおりである、方法を提供する。

【0014】

本発明はまた、イオノマー組成物とポリ(ビニルアルコール)組成物との混合物を含む水性イオノマー-ポリ(ビニルアルコール)分散液を製造する方法であつて、

(1) 水および上記(a)で記載されたポリ(ビニルアルコール)組成物を含む、また

10

20

30

40

50

はそれから本質的になる水性ポリ(ビニルアルコール)溶液を準備する工程と；

(2) 上記(b)で記載されたイオノマー組成物を含む、またはそれから本質的になるイオノマー組成物を準備する工程と；

(3) このイオノマー組成物をこの水性ポリ(ビニルアルコール)溶液と、場合によって加熱とともに、混合して、加熱水性ブレンド分散液を与える工程と；

(4) この加熱水性ブレンド分散液を20～30の温度に冷却してもよい工程であって、組合せは、液相に分散されたままである工程と、
を含み、またはそれから本質的になり、

水性イオノマー-ポリ(ビニルアルコール)分散液は、上に記載されたとおりである、方法を提供する。

10

【0015】

本発明はまた、基材上にイオノマーとポリ(ビニルアルコール)とのブレンドを含むコーティングを形成する方法であって、

(1) 上に記載されたとおりのブレンド組成物を準備する工程と；

(2) 基材を準備する工程と；

(3) このブレンド組成物をこの基材上にコーティングする工程と
を含み、またはそれから本質的になる方法を提供する。

【0016】

一実施形態において、ブレンド組成物は、水、および1～50重量%の(a)と(b)
との組合せを含む、またはそれから本質的になる水性分散液の形態で提供され；このブレンド組成物は、水性分散液として基材上にコーティングされ、およびこの方法は、(4)
コーテッド基材を20～150の温度で乾燥させる工程をさらに含む。

20

【0017】

別の実施形態において、ブレンド組成物は、(a)と(b)との組合せを含む、または
それから本質的になる予備成形フィルムの形態で提供され；(3)は、(3a)基材に隣接してイオノマー-ポリ(ビニルアルコール)フィルム層を含むプレラミネート構造を作成する工程と；(3b)イオノマー-ポリ(ビニルアルコール)フィルム層を基材に、場合によって印加圧力とともに、50～150の温度でラミネートする工程とを含み；およびこの方法は、(4)コーテッド基材を20～30の温度に冷却する工程をさらに含む。

30

【0018】

本発明はまた、上記ブレンド組成物を含む、またはそれから本質的になる物品を提供する。本発明はまた、上に記載されたとおりのコーテッド基材を含む物品または多層構造を提供する。

【発明を実施するための形態】

【0019】

特に定義のない限り、本明細書で使用される技術的および科学的用語のすべては、本発明が属する当業者によって一般的に理解されるのと同じ意味を有する。矛盾する場合、定義を含めて、本明細書により規定される。

【0020】

本明細書で記載されるものと類似のまたは等しい方法および材料が本発明の実施または試験において使用され得るが、適切な方法および材料は、本明細書で記載される。

40

【0021】

特に断りのない限り、パーセント、部、比などはすべて、重量によっている。

【0022】

量、濃度、または他の値もしくはパラメータが、範囲、好ましい範囲、または下側の好ましい値と上側の好ましい値の列挙として示される場合、これは、範囲が別個に開示されているかどうかにかかわらず、任意の下側の範囲限界または好ましい値と任意の上側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範囲のすべてを具体的に開示すると理解されるべきである。数値の範囲が本明細書で列挙される場合、特に断りのない限り、

50

その範囲は、その端点、ならびにその範囲内の整数および分数のすべてを含むことが意図される。範囲を規定する場合、本発明の範囲は列挙されるその具体的値に限定されることは意図されない。

【0023】

本明細書で使用される場合、「含む (comprises)」、「含んでいる (comprising)」、「含む (includes)」、「含んでいる (including)」、「含有する (containing)」、「特徴とする (characterized by)」、「有する (has)」、「有している (having)」またはそれらのいかなる他の変化形も、非排他的な包含を対象とすることが意図される。例えば、構成要素の列挙を含むプロセス、方法、物品、または装置は、必ずしもそれらの構成要素のみに限定されるわけではなく、明示的に列挙されていないかまたはそのようなプロセス、方法、物品、もしくは装置に本来備わっている他の構成要素を含んでもよい。さらに、そうでないと明示的に断りのない限り、「または (or)」は、包含的論理和を指し、排他的論理和を指さない。

10

【0024】

「から本質的になる」という移行句は、特定された材料または工程および請求された発明の基本的および新規な1つまたは複数の特徴に実質的に影響を与えないものに請求項の範囲を限定する。出願人が「含む (comprising)」などの制限のない用語 (open-ended term) で本発明またはその一部を定義した場合、特に断りのない限り、その記載は、「から本質的になる」という用語を使用してそのような発明を記載するようにも解釈されるべきである。

20

【0025】

「1つ (a)」または「1つ (an)」の使用は、本発明の構成要素および成分を記載するために用いられる。これは、単に便宜上、本発明の一般的な意味を与えるためのものである。この記載は、1つまたは少なくとも1つを含むように読まれるべきであり、その単数形は、別に意味されることが明らかでない限り、複数形も含む。

30

【0026】

ある種のポリマーの記載において、本出願人は、ポリマーを製造するために用いられるモノマー、またはポリマーを製造するために用いられるモノマーの量によって、ポリマーに言及していることがあることが理解されるべきである。このような記載は、最終ポリマーを記載するために使用される特定の命名法を含まないことがあることも、プロダクトバイプロセスの用語を含まないことがあることがあるが、モノマーおよび量へのこのような言及はいずれも、ポリマーがそれらのモノマーの共重合単位またはモノマーのその量、ならびにそれらの対応するポリマーおよび組成物を含むことを意味するように解釈されるべきである。

30

【0027】

「コポリマー」という用語は、2種以上のモノマーの共重合によって形成されるポリマーを指すために使用される。このようなコポリマーは、2種の共重合コモノマーから本質的になるジポリマーを含む。

40

【0028】

本明細書で使用される場合、「分散する (disperse)」、「分散している (dispersing)」および関連用語は、ポリマーのペレットなどの固体物品が、水と混合され、短時間の間に液相中に見えなくなる過程を指す。「水性分散液」および「分散液」という用語は、人の目に見える固体がない自由流動性液体を記載する。このような水性分散液中のポリマー分子と水分子の相互作用に関して特徴付けは行われない。「自己分散性」は、材料が、追加の分散剤または反応剤を必要とすることなく、高温 (80 ~ 100) の水に容易に分散することを意味する。

【0029】

本明細書で使用される場合、「ポリ (ビニルアルコール)」および「PVOH」という用語は、より詳細に特定さない限り、一般にポリ (ビニルアルコール) ホモポリマーまた

50

はコポリマーを指す。

【0030】

粘度は、流れまたは移動に対する流体の剪断応力による抵抗性の尺度である。単に流体についての常用語では、粘度は、「濃さ (thickness)」または「内部摩擦」と考えられてもよい。例えば、水は、比較的低い粘度を有して、「薄い (thin)」が、一方で糖蜜は、比較的高い粘度を有して、「濃い (thick)」。流体は粘性が低ければ低いほど、その移動のし易さ(流動性)は大きくなる。粘度は、速度勾配に対する剪断応力のプロットの傾きである。本明細書で使用される場合、粘度は、動的または絶対粘度を指す。

【0031】

ある種のイオノマー - ポリ(ビニルアルコール)組合せを含む高粘度水性分散液を生成させる方法が、本明細書で開示される。対照的に、従来の方法は、分散液を形成するために相当により厳しい条件を必要とした。本分散方法は、高圧、高剪断のオートクレーブプロセスまたは押出しプロセスなどの従来技術の分散方法で開示されたものよりも、エネルギーをあまり必要とせず、かつ本質的に安全であるプロセス簡単化を提供する。

【0032】

意外なことに、本発明者らは、ある種の組成的特性を有するイオノマー - ポリ(ビニルアルコール)組合せが、高温水と低剪断条件下で混合される場合、容易に高粘度水性分散液を形成することを見出した。

【0033】

ポリ(ビニルアルコール)組成物

ブレンドおよび水性分散液は、85～93モル%の加水分解度および16～75センチポイズ(c p)の4重量%水性粘度を有するポリ(ビニルアルコール)を含む、またはそれから本質的なポリ(ビニルアルコール)組成物を含有する。

【0034】

ポリ(ビニルアルコール)組成物は、公知かつ慣用の方法により得ることができる。ポリ(ビニルアルキール)組成物は、典型的には酢酸ビニルモノマーの重合、続いて、作られたままのポリ(酢酸ビニル)組成物のポリ(ビニルアルコール)組成物への、アルコール分解または加水分解プロセスによる変換によって得られる。厳密には、アルコール分解は、反応媒体としてアルコール中塩基性触媒で実施され、対応する酢酸アルキルおよびポリ(ビニルアルコール)単位をもたらす。水中での加水分解は、一般に大量の金属苛性塩基を使用し、ポリ(ビニルアルコール)単位および対応する、酢酸アルキルよりもむしろ金属酢酸塩をもたらす。金属塩、すなわち、酢酸塩の形成は、石鹼の製造における、脂肪酸と苛性との金属塩の形成に類似して、このプロセスに対して「鹹化」という用語の使用に至っている。水性アルコールが反応媒体として使用される場合、加水分解とアルコール分解の両方ともが起こり得る。しかしながら、米国特許第2,940,948号明細書には、特定の環境下で、水性アルコールによってさえも、加水分解よりむしろアルコール分解が起こる。その差異は、反応生成物に厳密に依存するが、一方でこの用語は厳格ではなく使用される傾向があった。

【0035】

アセテート基のすべてが、アルコール基に完全に変換されるとは限らない場合、「部分加水分解された」、「部分鹹化された」、および「中程度に加水分解された」という用語を使用することが一般的である。ポリ(酢酸ビニル)ホモポリマーが単に部分加水分解される場合、得られるポリ(ビニルアルコール)は、実際はビニルアルコール/酢酸ビニルコポリマーである。しかしながら、述べたとおりに、このようなポリマーは、一般に部分加水分解ポリ(ビニルアルコール)ホモポリマーと称される。商業的に、部分加水分解されたという用語は、典型的には86～89%の加水分解度を有するPVOHについて使用され、中程度に加水分解されたという用語は、89～98%の加水分解度を有するPVOHについて使用される。86%未満の加水分解では、標準用語は存在しないが、「サブ部分加水分解された(sub-partially hydrolyzed)」が使用され

10

20

30

40

50

ている。しかしながら、説明を簡単にするために、「部分加水分解された」という用語は、85～93モル%の加水分解度を有するPVOHについて本明細書で使用される。意外なことに、本発明者らは、上に記載されたイオノマーと組み合わされる場合の一部の部分加水分解ポリ(ビニルアルコール)組成物が、非常に高い粘度の水性分散液を与えることを見出した。高粘度水性分散液の調製の際に有用なポリ(ビニルアルコール)組成物の加水分解の度合いは、85～93モル%、好ましくは86～90モル%、または86～89モル%であってもよい。

【0036】

20での4重量%水性溶液としてのポリ(ビニルアルコール)の粘度は、ポリ(ビニルアルコール)組成物の重合度および平均分子量に関して工業標準として役立つ。

10

【0037】

イオノマーと一緒に高粘度水性分散液を調製するために有用なポリ(ビニルアルコール)組成物の20での4重量%水性粘度は、16～75センチポイズ(cP)、好ましくは20～75cP、より好ましくは20～60cPであってもよい。注目すべきは、20～30cP、20～50cP、25～40cP、または40～55cPの20での4重量%水性粘度を有するPVOH組成物である。

【0038】

本明細書で有用な特定の部分加水分解ポリ(ビニルアルコール)は、87～89%の加水分解度および23～27cPまたは44～50cPの20での4重量%水性粘度を有する。

20

【0039】

5～20重量%のこのようなポリ(ビニルアルコール)組成物を含む水性溶液は、10～10,000cPの20での粘度を有する。

【0040】

ポリ(ビニルアルコール)組成物の20での4重量%水性粘度と加水分解度との組合せは、本明細書で記載されるとおりに、イオノマー組成物とブレンドされる場合、望ましい高粘度属性を与える。

【0041】

ポリ(ビニルアルコール)コポリマーも、高粘度水性分散液の形成に有用であってよい。この点において「コポリマー」という用語は、酢酸ビニル以外のモノマー、例えば、アクリル酸メチルまたはメタクリル酸メチルを含めて、アクリル酸アルキルなどに由来する単位も含有する酢酸ビニルコポリマーの加水分解から生じる物質について本明細書で使用される。

30

【0042】

ポリ(ビニルアルコール)組成物はまた、当技術分野で知られた他の添加剤を含有してもよい。添加剤には、限定されるものではないが、加工助剤、流れ向上性添加剤、潤滑剤、顔料、染料、難燃剤、衝撃改質剤、核形成剤、抗ブロッキング剤(シリカなど)、熱安定剤、UV吸収剤、UV安定剤、界面活性剤、キレート剤、および/またはカップリング剤が含まれてもよい。

【0043】

イオノマー組成物

本明細書で使用されるイオノマーは、エチレンの共重合単位と、18～30重量%の，-エチレン性不飽和カルボン酸、例えば、アクリル酸またはメタクリル酸の共重合単位とを含むある種の親酸コポリマーに由来する。好ましくは、本明細書で使用される親酸コポリマーは、コポリマーの全重量に基づいて、19～25重量%、より好ましくは19～23重量%の，-エチレン性不飽和カルボン酸を含む。

40

【0044】

好ましくは、，-エチレン性不飽和カルボン酸は、メタクリル酸である。とりわけ、エチレンの共重合単位と、，-エチレン性不飽和カルボン酸の共重合単位と、0重量%の追加のコモノマーとから本質的になる酸コポリマー；すなわち、エチレンと，

50

- エチレン性不飽和カルボン酸とのジポリマーが注目すべきである。好ましい酸コポリマーは、エチレンメタクリル酸ジポリマーである。

【0045】

本明細書で使用される親酸コポリマーは、米国特許第3,404,134号明細書；米国特許第5,028,674号明細書；米国特許第6,500,888号明細書；および米国特許第6,518,365号明細書で開示されるとおりに重合されてもよい。

【0046】

本明細書で使用される親酸コポリマーは、好ましくは、2160gの荷重を用いて190でASTM D1238に従って測定して、200～1000グラム／10分のメルトフローレート(MFR)を有する。同様の試験は、ISO1133である。あるいは、親酸コポリマーは、200、250または300の下限～400、500、600または1000の上限のMFRを有する。親酸コポリマーの好ましいメルトフローレートは、高温水中で迅速な自己分散性をなお可能としながら、最終造形物品において最適の物理的特性を有するイオノマーを与える。200グラム／10分未満のメルトフローレートを有する親酸コポリマー由来のイオノマーは、最低の高温水自己分散性を有するが、一方で100グラム／10分を超えるメルトフローレートを有する親酸コポリマー由来のイオノマーは、目的とする最終用途における物理的特性を低減させ得る。

10

【0047】

一部の実施形態において、2種以上のエチレン酸コポリマーのブレンドが用いられてもよいが、ブレンドの凝集体成分および特性が、エチレン酸コポリマーについて上に記載された範囲内に入ることを条件とする。例えば、メタクリル酸の合計重量%が全ポリマー材料の18～30重量%であり、ブレンドのメルトフローレートが、200～1000グラム／10分であるように、2種のエチレンメタクリル酸ジポリマーが用いられてもよい。

20

【0048】

本明細書で開示されるイオノマーは、親酸コポリマーから生成され、非中和親酸コポリマーについて計算して、親酸コポリマーの全カルボン酸基の50～70%、好ましくは55～60%、例えば、59～60%は中和されて、カリウムイオン、ナトリウムイオンまたはそれらの組合せとカルボン酸塩を形成する。親酸コポリマーは、例えば、米国特許第3,404,134号明細書に開示された方法を用いて中和されてもよい。カルボン酸塩のカチオンがナトリウムカチオンから本質的になるイオノマーが、注目に値する。

30

【0049】

重要なことに、イオノマー組成物は、熱可塑性であるとともに、高温水に自己分散性である特性を合わせ持ち、商業の多くの物品への溶融加工を可能にする。好ましくは、本明細書で使用されるイオノマーは、2160gの荷重を用いて190でASTM D1238に従って測定して、少なくとも1グラム／10分、例えば、1～20g／10分のメルトフローレート(MFR)を有する。より好ましくは、イオノマー組成物は、1～10グラム／10分のMFRを有し、最も好ましくは1～5グラム／10分のMFRを有する。上記親酸コポリマーのメルトフローレートと、中和度との組合せは、高温水に容易に自己分散性であり、かつ商業の物品に容易に溶融加工される特性を合わせ持つイオノマーを与える。

40

【0050】

一部の実施形態において、2種以上のイオノマーのブレンドが使用されてもよいが、但し、ブレンドの凝集体成分および特性がイオノマーについて上に記載された限定内に入ることを条件とする。

【0051】

5～20重量%のこのようなイオノマーを含む水性分散液は、1～30cpの23での粘度を有していてもよい。

【0052】

イオノマー組成物は、当技術分野で知られた他の添加剤を含有してもよい。添加剤には、限定されるものではないが、加工助剤、流れ向上性添加剤(flow enhancer)

50

ng additive)、滑剤、顔料、染料、難燃剤、耐衝撃性改良剤、核形成剤、ブロッキング防止剤(シリカなど)、熱安定性剤、UV吸収剤、UV安定剤、界面活性剤、キレート剤、およびカップリング剤が含まれ得る。

【0053】

ブレンド組成物

ブレンド組成物は、1～99重量%のポリ(ビニルアルコール)組成物と、99～1重量%のイオノマー組成物との組合せを含み、またはそれから本質的になり、イオノマーおよびポリ(ビニルアルコール)は、上に記載されたとおりである。

【0054】

注目すべきは、イオノマーが10、20、30、40または50重量%の下限から60、70、80、90、または95重量%の上限の量で組合せ中に存在し、ポリ(ビニルアルコール)が、相補的な量で存在する組成物である。また注目すべきは、イオノマーが、60、70、または75重量%の下限から80、85、90または95重量%の上限の量で組合せ中に存在し、ポリ(ビニルアルコール)が相補的量で存在する組成物である。

【0055】

好ましくは、イオノマーおよびPV OHは、以下により詳細に開示されるとおりに水性分散液中でブレンドされてもよく、これは、PV OHをその融点を超えて加熱することを回避する。好ましくは、水性分散液のpHは、8.5を超えている。8.5のpH未満では、イオノマーは、十分に分散されないことがある。そして次に、水性ブレンド分散液は、乾燥させること(水の除去)によって固体に加工されて、物品を与え得る。例えば、水性ブレンド分散液は、水性ブレンドの薄層を形成し、続いて、乾燥させることによって、キャストフィルムに形成されてもよい。

【0056】

ブレンド組成物物品は、粉末、ペレット、溶融切断ペレット、コーティング、フィルム、シート、成形品などの、所望されるいかなる物理的形態を取ってもよい。

【0057】

水性分散液

意外なことに、85～93モル%の加水分解度および16～75cpの4重量%水性粘度を有する、イオノマーとポリビニルアルコールとの水性分散液が形成される場合、分散液の粘度は、イオノマーなしのポリ(ビニルアルコール)の同様の水性分散液よりも少なくとも25%高くあり得る。さらにより意外なことに、イオノマーとポリ(ビニルアルコール)との比が、最大で少なくとも4：1まで増加するにつれて、粘度は上昇し、それにもかかわらず、PV OHなしのイオノマー分散液は、イオノマーなしのPV OH溶液よりも低い粘度を有してもよい。イオノマーとポリ(ビニルアルコール)との4：1の比を有する水性分散液は、対応するイオノマーなしのポリ(ビニルアルコール)の水性分散液の粘度の4～20倍の(またはそれを上回る)粘度を示す。25での粘度は、700センチポイズ～24,000センチポイズ以上であってもよい。比較のために、水の25での粘度は、0.894センチポイズであり、チョコレートシロップは、その組成および含水量に依存して、10,000～25,000センチポイズの範囲であってもよい。

【0058】

95～100モル%の加水分解度を有するポリ(ビニルアルコール)組成物と組み合わせたイオノマーの水性分散液は、このような挙動を示さない。85～93モル%の加水分解度および15cp以下の4重量%水性粘度を有するポリ(ビニルアルコール)組成物と組み合わせたイオノマーの水性分散液も、このような挙動を示さない。それらの分散液において、ポリ(ビニルアルコール)がイオノマーと組み合わされる場合の粘度の増加は、25%未満であり、粘度は、一般にイオノマーの量が増加するにつれて、低下する。

【0059】

イオノマー組成物とポリ(ビニルアルコール)組成物との組合せを含む水性イオノマー-ポリ(ビニルアルコール)分散液を製造する方法は、

(1) 水、および上記(a)で記載されたポリ(ビニルアルコール)組成物を含む、ま

10

20

30

40

50

たはそれから本質的になる水性ポリ(ビニルアルコール)溶液を準備する工程と;

(2) 上記(b)で記載されたイオノマー組成物を含む、またはそれから本質的になるイオノマー組成物を準備する工程と;

(3) このイオノマー組成物をこの水性ポリ(ビニルアルコール)溶液と、場合によって加熱とともに、混合する工程と;

(4) この加熱水性ブレンド分散液を20~30の温度に冷却してもよい工程であって、イオノマーは液相中に分散されたままである工程と
を含み、またはそれから本質的になり、

水性イオノマー-ポリ(ビニルアルコール)分散液は、上に記載されたとおりである。

【0060】

本明細書で記載される分散方法は、意外なことに、従来技術の分散プロセスに比べてあまりエネルギーを必要とせずに、非常に穏やかなプロセス条件、例えば、低い剪断(例えば、加熱されたポリ(ビニルアルコール)とイオノマーとの混合物を、固体としてまたは水性分散液としてのいずれかで単に攪拌する)および比較的低い温度(大気圧で水の沸点未満)の下でのポリ(ビニルアルコール)とイオノマーとの組合せの水性分散液の生成を可能にする。この分散方法は、分散プロセスの間に、強塩基、例えば、水酸化ナトリウム水溶液(苛性)、水酸化カリウム水溶液またはアンモニアの回避を可能にすることにより、前形成ブレンド組成物の使用によって、本質的により安全な分散プロセスをさらに提供する。

【0061】

厳密に言うと、ブレンド組成物は、一般にポリ(ビニルアルコール)組成物の溶液、および簡単のために以後分散液と称されるイオノマー組成物の分散液を含む。

【0062】

水性ポリ(ビニルアルコール)溶液は、当技術分野で開示されたいずれの方法によって調製されてもよい。一般に、このようなプロセスは、水中PVOH組成物の混合物を20~30の温度で形成し、続いて、この混合物を、PVOH組成物が溶解して水性PVOH組成物溶液を形成するまで、ある温度およびある時間加熱することを含む。PVOHの水溶解温度は、一般に特定のPVOH組成物の加水分解度に依存する。89モル%以下の加水分解度を有するPVOH組成物の場合、水溶解温度は、一般に20~40の範囲であり得る。90モル%~93モル%の範囲の加水分解度を有するPVOH組成物の場合、水溶解温度は、一般に40~60の温度範囲であり得る。分散液をより速く調製するために、水とPVOHとの混合物を溶解のための閾値温度よりも高い温度で加熱することが有用であり得る。例えば、水-PVOH混合物は、加水分解度にかかわらず、90~95に加熱され得る。

【0063】

ポリ(ビニルアルコール)溶液は、任意の適切な容器、例えば、槽、バット、桶などの中で生成されてもよい。攪拌は、溶解が進むときにバルク固体ポリ(ビニルアルコール)組成物と水との有効な接触を与えるために有用である。好ましくは、この溶液は、1時間以下、例えば、30分、または20分以下で生成される。

【0064】

ポリ(ビニルアルコール)組成物の迅速な溶解のために、溶解プロセスは、溶液の組成物がパイプラインの一端で投入されるパイプライン内で進行し、それらがパイプラインの長さを下って進むにつれて溶液を形成してもよいことがさらに企図される。例えば、PVOHは、水と混合され、追加の混合とともにまたはそれなしで、パイプライン、例えば、静的ミキサーを通過させてもよい。代替的に、PVOHは、高温水と混合され、追加の混合とともにまたはそれなしで、パイプライン、例えば静的ミキサーを通過させてもよい。

【0065】

水性ポリ(ビニルアルコール)溶液は、好ましくはブレンド組成物および水の全重量に基づいて、0.1または1%の下限から、10、20、30または50重量%の上限のポリ(ビニルアルコール)組成物を構成する。

10

20

30

40

50

【 0 0 6 6 】

一部の実施形態において、分散方法は、ポリ(ビニルアルコール)組成物の前形成水性溶液を準備して、それをイオノマー組成物の前形成水性分散液と混合する工程を含む。水性イオノマー分散液は、80～100の温度に(低剪断条件下で)加熱された水と混合して、加熱水性イオノマー組成物分散液を与える、続いて、20～30の温度に冷却することによって形成されてもよく、ここで、イオノマーは、水相中に分散されたままである。

【 0 0 6 7 】

イオノマー組成物の水性分散液は、例えば、溶融切断ペレットの形態の固体イオノマー組成物を水と、80～100の温度で接触させることによって生成され得る。一部の実施形態において、温度は、85～90の範囲である。意外なことに、本明細書で記載されるイオノマー組成物は、従来技術に基づいて予想される温度より低い、80～100で水中に分散されることができ、顕著にエネルギーをあまり必要としない。しかしながら、イオノマー組成物がその温度範囲で分散するとしても、それらは、100を超える温度でも分散され得ることが認められる。

10

【 0 0 6 8 】

イオノマー分散液は、任意の適切な容器、例えば、槽、バット、桶などの内で生成されてもよい。攪拌は、分散が進む場合にバルク固体イオノマー組成物を水との有効な接触を与えるために有用である。好ましくは、分散は、1時間以下、例えば、30分または20分以下で生成される。固体イオノマーの粒径が小さければ小さいほど、分散の時間を減少させ得る。意外なことにイオノマー組成物の迅速な分散性のために、分散液の成分がパイプラインの一端で投入されるパイプライン内で進行し、それらがパイプラインの長さを下って進むにつれて分散液を形成してもよいことがさらに企図される。例えば、イオノマー組成物は、水と混合され、追加の混合とともにまたはそれなしで、加熱ゾーン、例えば、静的ミキサーを通過させてもよい。代替として、イオノマー組成物は、高温水と混合され、追加の混合とともにまたはそれなしで、パイプライン、例えば、静的ミキサーを通過させてもよい。

20

【 0 0 6 9 】

一実施形態において、イオノマー組成物は、水と、低剪断条件下で、室温(20～25)で混合され、温度は、80～100に上昇される。別の実施形態において、イオノマー組成物は、水と、低剪断条件下で、室温で混合され、温度は、85～90に上昇される。

30

【 0 0 7 0 】

別の実施形態において、イオノマー組成物は、80～100の温度に予熱された水と、低剪断条件下で混合される。別の実施形態において、イオノマー組成物は、85～90の温度に予熱された水と、低剪断条件下で混合される。

【 0 0 7 1 】

水性イオノマー分散液は、好ましくは、イオノマーおよび水の全重量に基づいて、0.1または1%の下限から、10、20、30または50重量%の上限までのイオノマー組成物を含む。

40

【 0 0 7 2 】

一旦調製されると、水性ポリ(ビニルアルコール)溶液および水性イオノマー分散液は、追加の加熱とともにまたはそれなしで、任意の適切な手段で一緒に混合されてもよい。場合によっては、水性ポリ(ビニルアルコール)溶液および水性イオノマー分散液は、混合工程によるそれらの調製に必要な高温またはその近くで維持されてもよい。得られた水性ブレンドは、その調製に必要な高温でさらなる操作で使用されてもよい。代替として、得られた水性ブレンドは、次いで、保存またはその後の使用のために周囲温度(20～30)に冷却されてもよい。

【 0 0 7 3 】

ブレンド分散液はまた、水性PVOH溶液を水性イオノマー分散液と、両方とも混合工

50

程前にまたはそれを通して 20 ~ 30 で混合することによって調製されてもよい。

【0074】

水性 P V O H 溶液および水性イオノマー分散液を混合する順序は、重要でなく、但し、P V O H がイオノマー分散液との混合前に水性溶液の形態であることを条件とする。例えば、P V O H 溶液は、適切な容器中で調製されてもよく、別個に調製された水性イオノマー分散液は、その後に容器に添加される。混合は、任意の適切な混合容器、例えば、槽、バット、桶などの中で行われ得る。攪拌は、ポリ(ビニルアルコール)とイオノマー分散液と十分迅速な混合を与えるために有用であり得る。混合は、ブレンド分散液の P V O H 溶液およびイオノマー分散液の成分がパイプラインの一端で投入されるパイプライン内で進行し、それらが、追加の混合とともにまたはそれなしで、例えば、静的ミキサーを通して、パイプラインの長さを下って進むにつれてブレンドを形成してもよい。

10

【0075】

他の実施形態において、溶融切断ペレットなどの固体形態のイオノマーは、水性ポリ(ビニルアルコール)溶液と加熱によって混合されて、ブレンド分散液を調製してもよい。

【0076】

一つのこのような実施形態において、この方法は、

(1) 水と上に記載されたポリ(ビニルアルコール)組成物との混合物を加熱して、水性ポリ(ビニルアルコール)溶液を与える工程と；

(2) 上に記載されたイオノマーを含む、またはそれから本質的になるイオノマー組成物は固体形態であることと；

20

および工程(3)の混合は、

(a) 水性ポリ(ビニルアルコール)溶液を 80 ~ 100 の温度に(低剪断条件下で)加熱する工程と；

(b) 固体イオノマー組成物を加熱水性ポリ(ビニルアルコール)溶液と接触させる工程と；

(c) 固体イオノマー組成物が完全に分散してしまうまで、80 ~ 100 の温度で(低剪断条件下で)加熱を継続する工程と

を含むことと；

(4) 20 から 30 の温度に冷却してもよい工程と
を含み、またはそれから本質的になり；

30

水性イオノマー - ポリ(ビニルアルコール)分散液は、上に記載されたとおりである。

【0077】

別のこのような実施形態において、この方法は、

(1) 水と上に記載されたポリ(ビニルアルコール)組成物との混合物を加熱して、水性ポリ(ビニルアルコール)溶液を与える工程と；

(2) 上に記載されたイオノマーを含む、またはそれから本質的になるイオノマー組成物は固体形態であること；

および、工程(3)の混合は、

(d) 固体イオノマー組成物を水性ポリ(ビニルアルコール)溶液と接触させて、混合物を与える工程と；

40

(e) 固体イオノマー組成物が完全に分散されてしまうまで、この混合物を 80 ~ 100 の温度に(低剪断条件下で)加熱する工程と
を含むことと；

(4) 20 ~ 30 の温度に冷却してもよい工程と
を含み、またはそれから本質的になり、

水性イオノマー - ポリ(ビニルアルコール)分散液は、上に記載されたとおりである。

【0078】

水性 P V O H 溶液および固体イオノマーを混合する順序は、重要でなく、但し、P V O H が、イオノマーとの混合前に水性溶液の形態であること、および pH が、イオノマー粒子が分散し得るように、混合の間に十分高い(例えば、8.5 超)のままであることを条

50

件とする。PVOHの高濃度は、イオノマー中のカチオンと望ましくない相互作用をもたらし、分散不良に至り得る。例えば、1%濃度のPVOH溶液が、適切な容器中で調製されてもよく、固体イオノマーは、その後に容器に添加される。

【0079】

混合は、任意の適切な混合容器、例えば、槽、バット、桶などの内で行われ得る。攪拌は、ポリ(ビニルアルコール)とイオノマー分散液と十分迅速な混合を与えるために有用であり得る。固体イオノマーの粒径が小さければ小さいほど、分散の時間を減少させ得る。混合は、ブレンド分散液のPVOH溶液およびイオノマーの成分がパイプラインの一端で投入される加熱パイプライン内で進行し、それらが、追加の混合とともにまたはそれなしで、例えば、静的ミキサーを通って、パイプラインの長さを下って進むにつれてブレンドを形成してもよい。10

【0080】

必要に応じて、追加の水が初期の混合後に添加されて、PVOHおよびイオノマーの比較的低い濃度を有する分散液を与えてよい。例えば、濃縮分散液が調製され、一定の期間保存され、次いで、水で希釈されて、使用時に比較的低い濃度を有する分散液を与えてよい。

【0081】

分散液は、当技術分野で知られた他の添加剤を含んでもよい。例えば、組成物は、ワックス添加剤、例えば、マイクロクリスタリンワックスまたはポリエチレンワックスを含んでもよく、これらは、乾燥コーティングとして使用される場合に組成物の摩擦係数を向上させるのみならず、抗ブロッキング剤として機能する。他の種類の添加剤には、ヒュームドシリカ(これは、室温でブレンド組成物のくつきを低減する)、フィラー、架橋剤、静電防止剤、消泡剤、染料、光沢剤、加工助剤、流れ向上性剤、潤滑剤、染料、顔料、難燃剤、衝撃改質剤、核形成剤、抗ブロッキング剤、熱安定剤、UV吸収剤、UV安定剤、キレート剤、カップリング剤などが含まれる。20

【0082】

無機フィラーには、炭酸カルシウム、二酸化チタン、シリカ、タルク、硫酸バリウム、カーボンブラック、セラミックス、チョークまたはそれらの混合物が含まれる。クレーフィラー、天然クレー、合成クレー、処理クレー、未処理クレー、有機クレー、スメクタイトクレー、ベントナイトクレー、ヘクトライトクレー、ウォラストナイトクレー、モンモリロナイトクレー、カオリン、またはそれらの混合物。有機フィラーには、天然デンプン、変性デンプン、化学変性デンプン、米デンプン、トウモロコシデンプン、木粉、セルロース、およびそれらの混合物が含まれる。30

【0083】

デンプンは、様々な量のアミロースおよびアミロペクチンから構成される天然産物である。本明細書で使用される場合、「デンプン」は、一般に、デンプン、デンプン誘導体、変性デンプン、熱可塑性デンプン、カチオン性デンプン、アニオン性デンプン、デンプンエステル(デンプンアセテートなど)、デンプンヒドロキシエチルエーテル、アルキルデンプン、アミンデンプン、リン酸塩デンプンおよびジアルデヒドデンプンを指す。紙産業で使用されるデンプンの重要な植物源は、ジャガイモ、オオムギ、コムギトウモロコシ、ワキシーメイズ(デンプン中にアミロースを含まないトウモロコシ)およびタピオカである。デンプンは、いくつかの方法で変性され得る。デンプンの粘度は、酵素、熱処理、過硫酸アンモニウム、次亜塩素酸塩、または酸を用いて低下させ得る。さらに、デンプンは、例えば、ヒドロキシエチル化、カルボキシメチル化、アセチル化、またはリン酸塩処理によって、化学変性され得る。熱可塑性デンプンは、例えば、米国特許第5,362,777号明細書に開示されたとおりに生成されてもよく、これには、デンプンが、結晶性をあまりまたはまったく有せず、低ガラス転移温度および低含水量を有するように、自然のまたは変性デンプンをグリセリンまたはソルビトールなどの高沸点可塑剤と混合および加熱することが開示されている。好ましくは、デンプンは、高粘度のエトキシリ化(または「エチル化」)されたデンプンを含まない。4050

【0084】

一旦調製されると、イオノマー - PV OH組成物は、以下に記載されるとおりの基材上にコーティングされてもよい。

【0085】

基材材料

基材は、その構造の機能性および取扱い性を高める、支持、形状、美的効果、保護、表面テクスチャ、バルク体積、重量、またはそれらの2種以上の組合せを与えるいずれの材料であってもよい。本質的に当技術分野で知られたいかなる基材材料が用いられてもよい。

【0086】

これらの所望の特性を満たすいずれの支持体または基材も、イオノマー - PV OH組成物と一緒に用いられてもよい。例えば、ペーパーウェブ（例えば、クラフト紙またはライスペーパー）などのセルロース材料、合成繊維スパン織物から作られている材料、不織テキスタイル、フィルム、連続気泡フォーム、独立気泡フォーム、微小孔性フィルム、またはさらには有孔PEフィルムなどの大きな割合の空き領域を有する有孔フィルムが、基材のための材料として用いられてもよい。アルミホイルなどの金属ホイルも、基材として用いられてもよい。

【0087】

セルロース材料としては、紙、板紙、厚紙、およびパルプ成形物が挙げられる。紙、板紙、厚紙などは、パルプとして処理され、熱および/または圧力によってシートに形成された、セルロースまたはその誘導体に由来する物理的形態を指す。紙は、いくらか軟質または半硬質であるセルロースパルプから作られている薄いシートを表す。一般に、板紙および厚紙は、紙をベースとしたより厚く、硬いシートまたは構造物である。通常は、板紙は、 224 g/m^2 を超える坪量を有する紙と定義される。本開示によれば、基材で用いられる紙層または板紙層は、 $30\sim600\mu\text{m}$ の厚さおよび $25\sim500\text{ g/m}^2$ 、または $100\sim300\text{ g/m}^2$ の坪量を有してもよい。厚紙は、モノシリックシートであり得るか、または波形などのより複雑な構造を有し得る。段ボール紙は、平坦な2枚の紙間に付着して挟まれた1枚の波形紙を含む。イオノマー - PV OHブレンドのコーティングは、段ボールを製造するための接着剤として有用であってもよい。パルプ成形物は、通常は、セルロースパルプが圧力および/または熱の印加によって硬質成形物に成形される、非平面成形物である。パルプ成形物の一例は、卵用カートンである。

【0088】

基材の例としては、テキスタイルまたは多孔性シート材料も挙げられる。テキスタイルとしては、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリエチレンテレフタレートなどのポリエスチル、またはそれらの混合物から調製された不織テキスタイル、および他のスパンボンドポリマーファブリックが挙げられてもよい。不織テキスタイルなどの合成繊維スパンファブリックから作られているシートが、テキスタイル基材として用いられてもよい。織られている、編まれているなどのクロス(cloth)も、テキスタイル基材として適している。単独でのまたは人造繊維と組み合わせた天然繊維も、テキスタイル基材で用いることができる。ファブリックは、難燃剤、充填剤、または上に開示された添加剤を含んでもよい。

【0089】

基材材料は、フィルム、シート、織物、不織布などの形態であってもよい。基材材料は、配向されていなくても、または単軸にもしくは二軸に配向されていてもよい。基材材料は、ポリマーまたは金属の組成物を含んでもよい。基材は、例えば、コーティングとの接着性を増強するために処理されてもよい。この処理は、例えば、接着剤、プライマーもしくはカップリング剤処理、または塩素処理などの表面処理、火炎処理（例えば、米国特許第2,632,921号明細書；米国特許第2,648,097号明細書；米国特許第2,683,894号明細書；および米国特許第2,704,382号明細書を参照されたい）、プラズマ処理（例えば、米国特許第4,732,814号明細書を参照されたい）

10

20

30

40

50

、電子ビーム処理、酸化処理、化学的処理、クロム酸処理、高温空気処理、オゾン処理、紫外線処理、サンドブラスト処理、溶剤処理またはコロナ処理、および上記の組合せなどの、当技術分野で知られたいずれの形態を取ってもよい。

【0090】

基材材料の具体例としては、ポリ(エチレンテレフタレート)(PET)フィルム、二軸配向ポリ(プロピレン)(BOPP)フィルム、ポリアミドフィルム、アルミホイル、紙、板紙などが挙げられる。好ましくは、基材材料は、使用後の再パルプ化を可能にする紙、板紙などである。

【0091】

基材材料は、任意の厚さであってもよいが、一般的には0.1~20ミル厚、より一般的には0.5~10ミル厚の範囲である。

【0092】

基材上にイオノマーとポリ(ビニルアルコール)とのブレンドを含むコーティングを形成する方法は、(1)上に記載されたPVOHおよびイオノマーを含む、またはそれから本質的になるブレンド組成物を準備する工程と；(2)上に記載された基材を準備する工程と、(3)このブレンド組成物をこの基材上にコーティングする工程とを含む、またはそれから本質的になる。

【0093】

コーティング方法には、ブレンド組成物が水性分散液の形態である実施形態、ブレンド組成物が溶融形態である押し出しコーティング、およびブレンド組成物が予備成形フィルムの形態である、ラミネーション法が含まれる。

【0094】

分散コーティング方法

コーティング方法の一実施形態は、水、および1~50重量%の上に記載された(a)と(b)との組合せを含む、またはそれから本質的になる水性イオノマー-ポリ(ビニルアルコール)分散液の形態であるものである。この実施形態において、ブレンド組成物の準備は、上に記載された分散方法を含んでも、またはそれから本質的になつてもよい。この実施形態は、(4)コーテッド基材を20~150の温度で乾燥させる工程をさらに含む。

【0095】

一部の実施形態において、ポリマー組成物は、含浸およびコーティング技術を用いて基材上に直接コーティングされ得る。例えば、イオノマー-PVOH組成物は、基材上に直接適用されるコーティングであつてもよい(吹付け、塗装または他の適当な適用方法によって)。このようなコーティングは、ゴム製ドクターブレードによって、当技術分野で知られた延展法(spread ing method)を用いて適用され得る。

【0096】

組成物は、基材の片面または両面に適用されてもよい。基材が片面にコーティングまたはラミネートされる場合、組成物は、環境に直接露出されている面に適用されて、液体不浸透性外面を与える。代替として、機械的摩耗(wear)または摩損(abrasion)があり得る適用において、組成物は、ポリマー組成物の保護を与るために機械的摩耗に曝される面の反対の基材の面に適用されてもよい。

【0097】

他の実施形態において、組成物は、基材中に含浸され得るか、または基材がポリマー中に含浸され得る。

【0098】

イオノマー-PVOH組成物は、基材に水性分散液としてコーティング組成物を含浸させ、次いで、基材の細孔と接触している状態のままで、組成物を乾燥させることによって、基材中に少なくとも部分的に形成されてもよい。

【0099】

組成物は、組成物が基材中の空隙を満たし、基材の表面上に付着するだけでない場合、

10

20

30

40

50

緩く織られたファブリックなどの基材全体にわたって分散され得る。基材は、コーティングプロセスによってイオノマー - PVOH 組成物内に含浸されて、基材の両面上にイオノマー - PVOH 組成物を有することができる。

【0100】

水性分散液としてのコーティングは、グラビアコーティング、カーテンコーティング、ブレードコーティング、エアナイフコーティング、ロールコーティング、ワイヤロッドコーティング、ディップコーティング、フレキソ印刷、スプレーコーティングなどを含めて、当技術分野で知られた任意の適切な方法で基材に適用され得る。過剰な水性分散液コーティング組成物は、必要に応じて、絞りロール、ドクターナイフまたはロッドもしくはワイヤ巻きロッドコーダなどで除去され得る。

10

【0101】

好みの紙および板紙基材の場合、基材は、上に記載されたとおりに、または紙もしくは板紙基材の製造中に、例えば、パドルサイズプレス、計量サイズプレス、垂直サイズプレス、傾斜サイズプレスおよび水平サイズプレスなどのサイズプレス、ロールコーダ、ゲートロールコーダ、ブレードコーダ、ビルブレードコーダ、および噴霧器を用いて、予備成形された紙または板紙基材に適用されて、紙または板紙基材上にコーティング組成物をコーティングしてもよい。

【0102】

基材をコーティング後、水性分散液は乾燥されて、基材上にイオノマー - PVOH ブレンドの固体コーティングを与える。本明細書で使用される場合、「乾燥 (drying)」は、例えば、蒸発、凍結乾燥などによって、水性分散液からの水を除去することを意味する。乾燥は、分散液を周囲条件 (20 ~ 30 の温度および大気圧) 下で乾燥させることを含んでもよい。代替として、乾燥は、高温 (例えば、オープンまたは加熱トンネル中最高 100 まで) および / または減圧の適用を含んでもよい。凍結乾燥は、急速な凍結および高真空中での乾燥を含む。バリヤ特性は、乾燥イオノマーが約 85 を超えた加熱される仕方でコーティングが乾燥される場合に改善されてもよい。

20

【0103】

非分散コーティング方法

別の実施形態は、ブレンド組成物が予備成形フィルムの形態であるものである。この実施形態において、本発明は、基材上にイオノマーおよび PVOH を含むコーティングを形成する方法であつて、

30

(a) 上に記載されたとおりのイオノマー - PVOH 組成物の予備成形フィルムを準備する工程と；

(b) 基材層に隣接してイオノマー - PVOH フィルム層を含むプレラミネット構造を作成する工程と；

(c) このイオノマーフィルム層をこの基材層に 50 ~ 150 の温度で、場合によって印加圧力とともに、ラミネートする工程と；

(d) このコートド基材を 20 ~ 30 の温度に冷却する工程とを含む、またはそれから本質的になる方法を提供する。

【0104】

イオノマー - PVOH 組成物の予備成形フィルムは、任意の知られた技術方法で作成されてもよい。例えば、薄いフィルムは、ディップコーティングによって；水性イオノマー - PVOH 分散液の薄層を準備し、続いて、乾燥させることによって、または当業者に知られた任意の他のプロセスによって作成されてもよい。

40

【0105】

フィルムラミネーション法において、イオノマー - PVOH コーティング層は、追加の材料の 1 つまたは複数の層と一緒に多層構造に含まれて、多層コーティングを与え得る。このようなプロセスでは、イオノマー - PVOH コーティング層は、それが基材と直接接觸しているように適用されてもよいか、またはそれが、基材とイオノマー - PVOH 層との間に介在する層と接觸しているように適用されてもよい。

50

【0106】

多層フィルムおよび対応するフィルム構造の実際の製造は、一般に当技術分野で実施されるようないずれの方法にもよることもできる。したがって、イオノマー - PVOH組成物のために基材として使用されるフィルムおよびフィルム構造は、典型的には、様々な方法論（例えば、ローンフィルム、バブル技術、機械的伸張など、またはラミネーション）による配向（軸方向または二軸方向にのいずれか）を含めて、キャスティング、押出し、共押出しなどされ得る。当技術分野で一般に実施されるとおりの様々な添加剤が、タイ層などの存在も含めて（但し、それらの存在がフィルムまたはフィルム構造の特性を実質的に変更しないことを条件とする）、それぞれのフィルム層に存在し得ることが理解されるべきである。したがって、例えば、酸化防止剤および熱安定剤、紫外（UV）線安定剤、顔料および染料、充填剤、滑り止め剤、可塑剤、他の加工助剤などの様々な添加剤が有利に用いられてもよいことが企図される。

【0107】

イオノマー - PVOH組成物の予備成形フィルムは、基材の片面または両面に適用され得る。好ましくは、イオノマー - PVOH組成物層は、約0.1ミル～20ミルの厚さ、より好ましくは0.3ミル～10ミルの厚さ、最も好ましくは0.5ミル～5ミルの厚さを有する。

【0108】

ラミネート構造は、任意の既知技術の方法によって作成されてもよい。例えば、プレラミネート構造は、イオノマー - PVOH組成物の予備成形フィルムを基材とプライシング（plying）、続いて加熱ニップロールまたはオープンを通して、ラミネートを形成することによって作成され得る。

【0109】

これらの非分散液コーティング方法において、基材をコーティング後、コートド基材は、冷却されて、基材上に固体イオノマー - PVOH組成物を与える。本明細書で使用される場合、「冷却（cooling）」は、イオノマー - PVOHコーティングを周囲条件（20～30の温度および周囲圧力）下で、および／またはチルロールなどの使用などによって低下した温度の適用によって冷却させることを含む。

【0110】

追加の層が、コーティングに続いてコートド基材に適用されてもよい。例えば、イオノマー - PVOHの組み合わせを含まない追加の水性または溶媒系分散液が、コートド基材に適用されてもよい。代替として、多層構造は、押し出しコーティング、ラミネーションなどによってイオノマー - PVOH層の上に適用される追加の熱可塑性材料を含んでもよい。このような場合、イオノマー - PVOHコーティングは、多層構造中の内層になる。

【0111】

イオノマー - PVOHコーティング組成物はまた、サンドイッチ様の様式の基材の2層間に収容され得る。いくつかの層アセンブリも、上下にアセンブルされ得る。例えば、この配置は、構造の所望の用途に依存して、イオノマー - PVOH層、基材層、別のイオノマー - PVOH層、別の基材層、などを含み得る。他の配置は、複数のイオノマー - PVOH層、複数の基材層など（それらの混合物を含む）を含めて、上述のサンドイッチ配置の変形形態を含み得る。

【0112】

このような場合、水性分散液コーティング方法において、イオノマーコーティングは、層状化構造のアセンブリ、続いて乾燥の間、水性状態で維持されてもよい。得られた層状化構造において、イオノマー - PVOHコーティングは、基材層と一緒に結合する接着層として機能してもよい。

【0113】

本明細書で記載されるコートド基材は、様々な最終用途のためのフィルムまたはシート品として使用されてもよい。代替として、当初に調製されたコートド基材は、より完

成された物品を与えるためにさらに処理されてもよい。

【0114】

例えば、コーテッド基材は、コーテッド基材を含む包装の一部であってもよい。包装は、包装製品の周りに包まれたコーテッド基材のフィルムまたはシートを含んでもよく、他の包装材料を含んでもよい。包装は、例えば、熱封によって一緒に結合されたコーテッド基材の1つまたは複数の部分から形成されていてもよい。イオノマー・PV OHコーティングは、容易に熱封可能であり、封止のための追加の接着剤を必要としないコーテッド紙基材を含む包装の製造を可能とする。このような包装または容器は、ポーチ、バッグ、箱、カートン、カップ、小包などの形態であってもよい。

【0115】

コーテッド基材を含むフィルムまたはシートは、成形品に熱成形することによってさらに加工され得る。例えば、本明細書で記載されるとおりのコーテッド基材を含むフィルムまたはシートは、包装の際に含めることができる成形片に形成され得る。熱成形品は通常、1枚の材料が、トレイ、カップ、缶、パケット、タブ、箱またはボールなどの陥凹面を形成する形状を有する。熱成形品はまた、その中に形成されたカップ様凹部を有するフィルムまたはシートを含んでもよい。熱成形フィルムまたはシートは、その中に包装される材料の形状に適合させるように成形されてもよい。可撓性フィルムは、記載されるとおりに熱成形される場合、得られる成形品においていくらかの可撓性を保持する。熱成形シートが厚ければ厚いほど、半硬質または硬質の物品を与え得る。熱成形品は、追加の要素、例えば、一般に熱成形品に封じられる蓋として機能する平面フィルムなどと組み合わされてもよい。

10

【0116】

好ましくは、容器は、スナック食品、例えば、ポテトフライ、クラッカー、クッキー、シリアルまたはナッツ；乾めん、スープミックス、コーヒー、フレンチフライ、サンドイッチ、ペットフードなどを含めて、油脂または油を含み得る食品の収容、輸送または貯蔵に適する。アイスクリーム、野菜、ワッフルなどの冷凍または冷蔵食品も、コーテッド基材を含む包装に包装されてもよい。洗浄剤および石鹼などの非食品品目も、コーテッド基材を含む包装に包装されてもよい。食物を給仕するための製品、例えば、清涼飲料用カップ、プレート、ボールなどもコーテッド基材から調製されてもよい。

20

【0117】

ポーチは、コーテッドウェブストックの別個の片を切断および熱封することによって、ならびに／または折り畳みおよび熱封と切断との組み合せによってコーテッドウェブストックから形成される。コーテッド基材は、基材の端部を重層および熱封し、シールを形成し、次いで、チューブの長手方向にかけて熱封（横断シール）することによって、ポーチに形成されてもよい。他の包装は、容器を含み、本明細書で記載されるとおりのコーテッド基材から調製されるカップまたはタブなどの蓋をするフィルム、ならびに剛性および外観などの特性を改善するためにコーテッド基材を別のウェブストックにラミネートすることによって作製される可撓性包装をさらに含んでもよい、容器を含む。

30

【0118】

好ましい包装は、本明細書で記載されるとおりの1つ以上の好ましいもしくは注目すべき、または構造を含む。好ましい包装製品は、本明細書で記載されるとおりの1つ以上の好ましいまたは注目すべき組成物、フィルム、構造または包装を含む。

40

【0119】

包装または食べ物の給仕などのその意図された目的に一旦使用されると、コーテッド基材は、高温水による処理によって容易に再生利用可能である。イオノマー・PV OHコーティングは、高温水に容易に分散性であり、それが、基材から除去されて、再生利用性を考慮に入れることを可能にする。再生利用は、基材、例えば、紙から使用可能な繊維を回収するものと考えられてもよい。回収された材料は、新たな容器を含めて、他の物品を調製するために再使用され得る。

【0120】

50

再生利用プロセスは、容器と水とを周囲程度に低い温度から 80 の温度で接触させるプロセスを含んでもよい。一部の実施形態において、温度は、80～90、または80～85、または85～90 の範囲である。しかしながら、水分散性イオノマー - PV OH組成物がこのような温度で分散し得るとしても、それらは、90 を超える温度でも分散され得ることを認めることができる。また、一部の実施形態において、容器は、水と接触させる前に断片に切断されてもよい。通常の状況では、水分散性組成物は、1時間以下、例えば、30分以下または20分以下で温水に十分分散され得る。

【0121】

水性分散性イオノマー組成物が水中に一旦分散されると、基材材料（すなわち、再生利用可能な纖維）は、標準的な方法によって回収され得る。例えば、板紙ベース材料またはアルミホイルなどの、容器中に含まれる非水分散性材料は、再生利用のために、例えば、ろ過によって水相から分離され得る。好みしい紙基材の場合、紙は、コート重量およびイオノマー含有量および紙の重量についての限界内で、紙産業で使用される通常の手段によって再生利用可能である。場合により紙パルプから分散イオノマー - PV OH組成物を完全に分離することは、必要でなくともよい。再生利用紙は典型的には一部のほんのわずかの分散された「プラスチック」、ワックス、ホットメルト成分などを含有するので、纖維は、再使用することができ、粒径が小さい場合、最少量は許容され得る。

10

【0122】

基材材料からのコーティングの除去および / または基材材料の回収は、以下の実施形態の一つを含み得る :

20

【0123】

本明細書で開示される容器（好みしくは使用後の）は、最初に水と、低剪断条件下で、室温（20～25）で混合され、次いで、混合物の温度は、80～90 に上昇される。

【0124】

本明細書で開示される容器（好みしくは使用後の）は、水と、低剪断条件下で、室温で混合され、次いで、混合物の温度は、85～90 に上昇される。

【0125】

本明細書で開示される容器（好みしくは使用後の）は、80～90 の温度に予熱されている水と、低剪断条件下で混合される。

30

【0126】

本明細書で開示される容器（好みしくは使用後の）は、85～90 の温度に予熱されている水と、低剪断条件下で混合される。

【0127】

コーティングを除去するための高温水による処理に続いて、基材材料は、収集され、新たな物品に再生利用され得る。例えば、紙および板紙材料は、当技術分野で知られた方法で再パルプ化され、新たな物品に加工され得る。

【0128】

得られた水性イオノマー - PV OH分散液はまた、イオノマー - PV OH組成物を回収するためにさらに処理され得る。例えば、過剰の水が蒸留、蒸発、凍結乾燥などによって除去されて、固体形態で組成物を与え得る。代替として、イオノマーは、水性分散液に酸処理を施すことによって、他の水溶性材料から精製され、水に不溶性であるベースエチレン酸コポリマーを与え得る。固体酸コポリマーは、本明細書で開示される方法に従って再中和されて、イオノマーを与え得る。

40

【実施例】

【0129】

表1は、表2のイオノマーを調製するために用いた、全酸コポリマーの示された重量 % でメタクリル酸の共重合単位を有するエチレンメタクリル酸ジポリマーを要約するものである。イオノマーは、標準的な条件を用いてこれらの酸コポリマーから調製した。メルトフローレート (MFR) は、2160 g の荷重を用いて 190 で ASTM D1238

50

に従って測定した。同様の試験は、ISO 1133 である。

【0130】

【表1】

表1

メタクリル酸(重量%) MFR(g/10分)

	メタクリル酸(重量%)	MFR(g/10分)	
ACR-1	19	400	
ACR-2	15	200	10
ACR-3	19	180	
ACR-4	19	60	
ACR-5	21.7	30	
ACR-6	19	250	
ACR-7	23	270	

【0131】

表2は、ナトリウム塩を形成するために水酸化ナトリウムで、またはカリウム塩を形成するために炭酸カリウムで中和されたカルボン酸基の示されたパーセントとともに、エチレンメタクリル酸ジポリマーに由来するイオノマーを要約する。分散性は、以下の手順に従って決定され、これは、非中和酸コポリマーまたはイオノマーの加熱水への添加を例証する。手順により、水と10重量%の固体負荷(水への添加前に秤量して)との混合物が生成した。加熱マントル要素中に置かれた1クオート(946.4ml)の金属缶中に、500mlの蒸留水を加えた。オーバーヘッドパドルスター(3-パドルプロペラ式スター)を金属缶の中央部に位置づけ、スイッチを入れて、ゆっくりした混合を与える。熱電対を、パドルスターと金属缶表面の間で水面より下に位置付けた。パドルスターを、通常は工程の開始時に約170rpmの速度に設定し、分散液形成の間に粘度が徐々に増すにつれて、概して約300~470rpmに上昇させた。次いで、蒸留水を90の温度にOmega温度制御器によって加熱した。次いで、表1に示した非中和酸コポリマー樹脂ACR-1またはイオノマー(55.5グラム、溶融切断ペレットの形態)を、一度に添加し、得られた混合物を合計20分間攪拌した。次いで、得られた混合物を室温に冷却させた。

【0132】

【表2】

表2

試料	ベースコポリマー	中和			水分散性	
		イオン	度 (%)	MFR (g/10 分.)	90 °C で	
ACR-1	ACR-1	--	0	--	否	10
ION-1	ACR-2	Na	51	4	否	
ION-2	ACR-2	Na	70	0.9	否	
ION-3	ACR-1	Na	40	12.7	否	
ION-4	ACR-3	Na	45	3.7	否	
ION-5	ACR-4	Na	50	0.8	否	
ION-6	ACR-5	Na	40	0.7	否	
ION-7	ACR-1	Na	50	5.3	良	
ION-8	ACR-1	Na	60	1.4	良	
ION-9	ACR-1	Na	70	1	良	
ION-10	ACR-7	Na	55	1.4	良	
ION-11	ACR-2	K	65	2.3	否	
ION-12	ACR-4	K	50	0.9	否	
ION-13	ACR-6	K	50	3.9	良	
ION-14	ACR-1	K	50	5.4	良	

【0133】

表2のデータは、15重量%のメタクリル酸を有する酸コポリマーから調製したイオノマーが、この手順を用いて、さらには高い中和レベルによっても、水性分散液を形成しなかったことを示す（イオノマーION-1、ION-2およびION-11）。50%未満の中和レベルを有するイオノマーは、酸コポリマーの19重量%を超える酸コモノマーによっても、分散液を形成しなかった（イオノマーION-3、ION-4およびION-6）。イオノマーION-5、ION-7、ION-12およびION-14は、同じ重量%のメタクリル酸を有し、同じレベルに中和されているが、異なるメルトフローを有する酸コポリマーを含んだ。それぞれ、60のMFRを有し、1未満のMFRを有する親酸コポリマーに由来する、ION-5およびION-12は、分散液を与えたなかった。しかしながら、それぞれ、400のMFRを有し、1を超えるMFRを有する親酸コポリマーに由来する、ION-7およびION-14は、分散液を与えた。

【0134】

実施例1～12および比較例C2～C19

これらの実施例は、前形成水性PVOH溶液を前形成水性イオノマー分散液と混合する方法を示す。ION-8の11.6重量%の水性分散液は、固体材料を高温（90～95）水中に懸濁させ、固体材料が見えなくなるまで攪拌することによって調製した。このイオノマー分散液は、半透明の乳白色液体であった。

【0135】

ポリ（ビニルアルコール）（PVOH）組成物の試料は、Elvanol（登録商標）という商品名の下でDuPontから市販されている。表3中のPVOH材料の水溶液は、固体材料を冷水に懸濁させ、次いで、すべての固体材料が見えなくなるまで攪拌しながら90～95に加熱することによって調製した。ポリ（ビニルアルコール）溶液は、澄んだ透明な液体であった。

【0136】

【表3】

表3

PVOH	加水分解度 (%)	20 °C での 4 重量 % 水性粘度 (cp)	固体レベル1 (重量 %)
PVOH-1	99+	27-33	11.5
PVOH-2	95-97	25-30	10.6
PVOH-3	90-93	27-33	11.2
PVOH-4	87-89	5-6	12.6
PVOH-5	87-89	44-50	12
PVOH-6	87-89	23-27	10
PVOH-7	87-89	11-14	10

【0137】

水性イオノマー分散液と水性ポリ(ビニルアルコール)溶液とのブレンドは、それらと一緒に室温で混合して、表4に要約したブレンド組成物を調製することによって調製した。具体的には、水性ポリ(ビニルアルコール)溶液のそれぞれを、水性イオノマー分散液と、80:20; 60:40; 40:60および20:80(重量:重量)の比で混合した。

【0138】

実施例および比較例の粘度は、ナローギャップ(1mm)同心円筒構造を備えたTA Instruments AR2000応力制御レオメータ(controlled stress rheometer)を用いて測定した。同心円筒構造は、温度制御ジャケット、カップ(またはスタータ)、およびDINロータ(またはボブ(blob))からなる。試験を行う場合、試料をカップ内に置き、次いで、ロータを挿入した。ロータ上での流体の抵抗は、その表面積に比例するので、ロータの軸からの測定されたトルクへの寄与は、ロータの太い部分に対して小さかった。結果として、軸上の流体の高さは、重要でなく、カップは、カップ中の流体の高さが、ロータを挿入したときにロータの太い部分を越えるように充填した。溶媒カバーは、カップの上部の上に置いた。これは、測定特性に対する溶媒蒸発または水分吸収の影響を最小化するために役立った。

【0139】

装置バイアスは、公称10cP(実粘度9.5cP)および公称10,000cP(実粘度9860cP)粘度標準を用いて検査した。バイアスは、0.1~100秒⁻¹の剪断速度で両方の標準について4%以下であった。

【0140】

試験試料の粘度は、25で測定した。同心円筒構造は、所望の試験温度で設定した。合計で20mLについてそれぞれの材料の比例量を、注射器を用いてカップに投入し、スパチュラを用いてこの溶液を10秒間混合し、DINをロータの底部とカップの間の5920μmの隙間まで下げ、カバーをその構造の上に置き、試験を開始した。時間掃引を20秒⁻¹の剪断速度で行った。各試料の粘度は、1800秒まで10秒ごとにデータ点を取ることによって時間の関数としてモニターした。各回に新鮮な試料を投入して、測定は少なくとも2通りで行い、平均値を代表時間点で表4および表5に報告する。記入欄「粘度比」は、それぞれ1800秒で測定した、イオノマー-PVOHブレンド分散液の粘度と、イオノマーなしのPVOH分散液の粘度との比を示す。表5は、ION-8の10重量%水性分散液とブレンドされたPVOH-7の10重量%水性溶液を用いて同様の比較を要約する。表5で報告したION-8についての粘度測定は、#1のスピンドルを用いて100rpmおよび25で行い、PVOHおよびブレンドは、#2スピンドルを用いて60rpmおよび25で行った。

【0141】

10

20

30

40

【表4】

表4

例	組成物 (水中重量 %)	時間(秒)後の粘度(cp)						粘度 比
		10	100	500	1000	1500	1800	
C1	ION-8 (11.6)	3	3	2	2	2	2	--
C2	PVOH-1 (11.5)	792	773	767	767	766	766	--
C3	PVOH-1 (9.2) ION-8 (2.3)	368	373	399	423	448	463	0.6
C4	PVOH-1 (6.9) ION-8 (4.6)	152	156	172	187	201	211	0.28
C5	PVOH-1 (4.6) ION-8 (7.0)	51	52	58	63	67	70	0.09
C6	PVOH-1 (2.3) ION-8 (9.3)	15	15	16	17	18	19	0.03
C7	PVOH-2 (10.6)	484	478	476	476	476	476	--
C8	PVOH-2 (8.5) ION-8 (2.3)	415	423	455	492	534	562	1.18
C9	PVOH-2 (6.4) ION-8 (4.6)	328	338	386	440	510	560	1.17
C10	PVOH-2 (4.2) ION-8 (7.0)	247	260	319	382	455	510	1.07
C11	PVOH-2 (2.1) ION-8 (9.3)	118	124	156	185	215	236	0.49
C12	PVOH-3 (11.2)	740	733	730	731	731	731	--
1	PVOH-3 (9.0) ION-8 (2.3)	741	754	815	890	970	1030	1.41
2	PVOH-3 (6.7) ION-8 (4.6)	847	887	1065	1267	1526	1724	2.36
3	PVOH-3 (4.5) ION-8 (7.0)	1030	1120	1530	1970	2520	2960	4.05
4	PVOH-3 (2.2) ION-8 (9.3)	980	1090	1440	1860	2500	3000	4.1

C13	PVOH-4 (12.6)	32	31	31	31	31	31	--
C14	PVOH-4 (10.1) ION-8 (2.3)	28	27	27	28	28	28	0.91
C15	PVOH-4 (7.6) ION-8 (4.6)	27	27	28	29	29	30	0.96
C16	PVOH-4 (5.0) ION-8 (7.0)	30	30	31	33	35	37	1.19
C17	PVOH-4 (2.5) ION-8 (9.3)	23	22	23	25	26	27	0.87
C18 5	PVOH-5 (12) PVOH-5 (9.6) ION-8 (2.3)	1716	1701	1694	1694	1695	1696	--
6	PVOH-5 (7.2) ION-8 (4.6)	2370	2760	3320	4010	4800	5400	3.18
7	PVOH-5 (4.8) ION-8 (7.0)	3700	6600	8800	10700	13000	14600	8.61
8	PVOH-5 (2.4) ION-8 (9.3)	12800	14800	17100	19900	22400	23400	13.8
C19 9	PVOH-6 (10) PVOH-6 (8) ION-8 (2)	583	583	583	583	583	583	--
10	PVOH-6 (6) ION-8 (4)	1270	1400	1580	1810	2090	2280	3.91
11	PVOH-6 (4) ION-8 (6)	2590	3310	4360	5120	5960	6490	11.13
12	PVOH-6 (2) ION-8 (8)	6050	8200	9370	1040	11370	11970	20.53

10

20

30

【0142】

【表5】

表5

例	組成物 (水中重量 %)	時間 (秒) 後の粘度 (cp)							粘度比
		0	300	600	900	1200	1500	1800	
C5	ION-8 (10)	na	na	na	na	na	na	5.2	--
C6 13	PVOH-5 (10) PVOH-5 (6) ION-8 (4)	na	na	na	na	na	na	236	--
		229	209	211	229	214	205	206	0.87

40

【0143】

表4のデータは、イオノマー分散液（比較例C1）の粘度が、わずかに低下し、次いで、測定を止める1800秒まで測定の過程にわたってほぼ2cpで安定化したことを示す。ポリ(ビニルアルコール)分散液のそれぞれ（比較例C2、C7、C12、C13、C18およびC19）の粘度は、同様の挙動を示し、31cp(C13)～1696cp(C18)の範囲の様々なレベルで安定化した。

【0144】

50

完全加水分解 P V O H - 1 とイオノマー I O N - 8 との水性懸濁液を調製した場合（比較例 C 3 ~ C 6 ）、粘度は、比較例 C 2 の粘度と比較して低下し、次いで、イオノマーと P V O H との比が増加するにつれて低下した。

【 0 1 4 5 】

高度に加水分解された P V O H - 2 とイオノマー I O N - 8 との水性分散液を調製した場合（比較例 C 8 ~ C 11 ）、比較例 C 7 の粘度と比較したその粘度は、少量のイオノマーによっていくらか増加し、次いで、イオノマーと P V O H との比が増加するにつれて、低下した。

【 0 1 4 6 】

比較例 C 13 の粘度と比較して、 P V O H - 4 および I O N - 8 を含む水性分散液（比較例 C 14 ~ C 17 ）の粘度に対する影響はほとんどなかった。 10

【 0 1 4 7 】

P V O H - 7 と I O N - 8 との 6 0 : 4 0 ブレンドについての粘度挙動（表 5 ）は、他の比較例の挙動と同様であった。

【 0 1 4 8 】

しかしながら、 P V O H - 3 、 P V O H - 5 および P V O H - 6 を I O N - 8 と組み合わせた場合、実施例 1 ~ 12 の粘度は、イオノマーなしの、 P V O H - 3 、 P V O H - 5 および P V O H - 6 の溶液（それぞれ、比較例 C 12 , C 18 および C 19 ）と比較して驚くべき挙動を示した。それらの分散液は、イオノマーと P V O H との組合せによって粘度の劇的な増加を示し、イオノマーと P V O H との 1 : 4 比で 25 % を超える粘度の増加であった。イオノマーの比率が増加するにつれて、粘度はさらに増加し、イオノマーが P V O H に対して 4 : 1 で存在する場合、それぞれのイオノマーなしの P V O H 溶液の増加に対して約 4 ~ 約 20 倍の増加であった。 20

【 0 1 4 9 】

以下の比較例は、イオノマー - P V O H ブレンド分散液の成功裏の調製が、イオノマーとの組合せ前の P V O H の溶液の調製に依存することを示す。

【 0 1 5 0 】

比較例 C 2 0

溶融切断ペレットの形態の 18 グラムの I O N - 8 を、 180 グラムの水中 23 の温度で攪拌した。 2 グラムの P V O H - 3 を、攪拌しながら添加し、得られた混合物を 90 ~ 95 の温度に加熱した。この温度で攪拌数時間後でさえも、 I O N - 8 の相当量が、元の溶融切断ペレットの形態で水中に分散されないままであった。 30

【 0 1 5 1 】

比較例 C 2 1

溶融切断ペレットの形態の 16 グラムの I O N - 8 を、 180 グラムの水中 93 の温度で攪拌した。 I O N - 8 は、 15 分後に分散液を完全に形成し、水温は約 99 に上昇した。 4 グラムの P V O H - 6 を攪拌しながら添加した。高温水と接触後直ぐに、ポリ（ビニルアルコール）は、互いにくっつく粒子のために、単一の塊を形成した。得られた混合物を 99 の温度に 15 分間加熱し、ポリ（ビニルアルコール）塊の大きさに有意な変化はなかった。その時間後、ポリ（ビニルアルコール）は溶解していなかったように見えた。 40

【 0 1 5 2 】

比較例 C 2 2

溶融切断ペレットの形態の 18 グラムの I O N - 8 を、 180 グラムの水中 23 の温度で攪拌した。攪拌混合物の pH は、 5 重量 % 水酸化ナトリウム水溶液の添加によって 9 . 8 の pH に調整した。 2 グラムの P V O H - 6 を攪拌しながら添加し、得られた混合物を 93 の温度に 26 分かけて加熱した。この時間で、 P V O H - 4 は溶解してしまったよう見えたが、 I O N - 8 は元の溶融切断ペレットとして残存し、高温水内に分散していなかった。 93 ~ 100 の温度でさらなる時間攪拌後、 I O N - 8 の相当量が、元の溶融切断ペレットの形態で水中に分散されないままであった。 50

【0153】**実施例13**

この実施例は、固体イオノマー組成物が水性PVOH溶液と接触している実施形態を示す。2グラムのPVOH-6を、23℃の温度で180gの水中で攪拌した。得られた混合物を39℃の温度に13分かけて加熱し、澄んだ水性溶液を形成した。この溶液が96℃の温度に15分で達するまで、加熱を継続し、溶融切断ペレットの形態の9グラムのION-8を攪拌しながら添加した。2分以内に、ION-8は、水内に完全に分散してしまい、さらに溶融切断ペレットの形態の9グラムのION-8を添加した。17分以内に、添加したION-8のすべてが、水中に完全に分散してしまっており、加熱を停止した。

10

【0154】

以下の実施例は、板紙を水性分散液でコーティングすることを実証する。PVOH-6の10重量%水性溶液をION-2の10重量%水性分散液と、80:20、60:40、40:60および20:80(重量:重量)の比で混合することによって、水性イオノマー-PVOH分散液を調製した。比較例は、PVOH-6を用いて同様に調製した。

【0155】

基材は、Rock Tenn Converting Company, Demopolis AL.からCartonMate(登録商標)晒しボール紙として市販されている、印刷適性用にクレーで片面を処理した、381グラム/メートル²の公称坪量を有する0.22インチキャリパの板紙であった。基材の8インチ×11インチ試料に、以下の仕方でクレーコーティングの反対の面にコーティングした。試料を秤量し、次いで、一端にバネ押しクリップを有する平坦な一枚の合板に取り付けた。上記のとおり調製した、約80mlのそれぞれのイオノマー-PVOH分散液を、クリップで留めた端部に塗布し、ワイヤ巻き0036Meyerロッドで一度の動きで塗り伸ばし、平らにして、紙試料の残存部分を被覆した。過剰の分散液をスプレッディング操作(spread ing operation)で除去した。恒量への乾燥の困難さのために、乾燥コーティング重量ピックアップは、試料を直ちに再秤量して、湿潤コーティング重量を決定し、分散液の重量%から、存在するポリマーの量を計算することによって推定した。ロッドの周りに巻き付けられたワイヤの直径に依存して、コーティング重量は、1平方メートル当たり約4グラム～約12グラムであってもよい。これらの実施例において、コーティング重量は、1平方メートル当たり約6グラム～約12グラムであった。

20

【0156】

湿潤コーテッド試料を、強制空気オープンセット中100℃で5分間乾燥させた。乾燥後、試料を室温で冷却させ、次いで、さらなる試験に必要とされるとおりにさらに調整した。イオノマー-PVOHコーティングは、無色、均一で、非コーテッド対照よりもわずかに光沢があるように見えた。結果を表6および表7に要約する。比較例C1は、より濃縮され、より粘性の分散液を用いて調製し、より高いコーティング重量をもたらした。実施例9も、他の実施例と比べてより高いコーティング重量を得た。

30

【0157】

【表6】

表6

例	重量比		乾燥ピックアップ				
	PVOH-6	ION-2	乾燥重量	湿潤重量	g	%	g/m ²
C23	0	100 (13 % 分散液)	24.71	30.88	0.802	3.25	12.37
C24	0	100 (10 % 分散液)	29.69	24.29	0.540	2.22	8.47
C25	100	0	25.0	30.01	0.501	2.00	7.64
14	80	20	24.76	28.21	0.345	1.39	5.3
15	80	20	24.44	28.29	0.385	1.58	6.0
16	60	40	24.44	27.57	0.313	1.28	4.9
17	60	40	25.51	28.18	0.267	1.05	4.0
18	40	60	25.41	28.26	0.285	1.12	4.3
19	40	60	25.04	28.21	0.317	1.27	4.8
20	20	80	24.76	29.09	0.433	1.75	6.7
21	20	80	23.62	26.77	0.315	1.33	5.1
22	20	80	27.81	37.48	0.967	3.48	13.2

【0158】

水蒸気透過度 (M V T R) は、水蒸気に対する材料の透過性の尺度である。非コーテッドおよびコーテッド基材の M V T R を、37.8 で A S T M D 6 7 0 1 - 0 1 に従つて Mocon Permatran - W (登録商標) 101K 装置で測定した。コーテッド基材は、より高い水分 (moisture) に向けてコーテッド面で試験した。非コーテッド基材のクレー処理面と非処理面の両方を、より高い水分に面して試験した。透過度の単位は、1日当たり 1 平方メートル当たりグラムである。

【0159】

コーテッド試料を、耐グリース性について K i t 試験 (T A P P I T 5 5 9) で試験した。K i t 試験は、粘度および表面張力が減少する順で、1 (100% ヒマシ油) から 12 (トルエン / n - ヘプタンの比 45 / 55) まで番号を付けた、一連の混合溶媒 (ヒマシ油、n - ヘプタンおよびトルエンの組合せ) を用いる。報告した番号は、接触 15 秒後に試験材料を汚染する兆候をまったく示さない最高の番号の溶媒である。

【0160】

コーティング試料は、耐水性についてコップ試験 (T A P P I T 4 4 1) で試験した。この試験は、標準条件下で水吸収による增量を測定する。コップ試験時間は、紙の種類によって変わり得る。本明細書で用いた試験は、100 平方センチメートルを囲む輪の下にクランプ固定した紙試料の上に 100 ml の水を注ぎ、2 分曝露後に、水を捨てるこことによって行った。增量に 100 を掛けて、グラム / 平方メートル単位で結果を報告する。

【0161】

M V T R , K i t および C o b b 試験の結果は、表 7 に要約する。

【0162】

10

20

30

40

【表7】

表7

例	Kit 試験	2 分 Cobb 試験, 吸収された水 (g/m ²)	MVTR, 2 または 3 試料の平均 (g/m ² /日)
			2324 (処理側) 2394 (非処理側)
非コーテッド基材	0	36	
C23	4	4.2	
C24	6	5	
C25	11	35.8	
14 および 15	11+	56	1811.9
16 および 17	11+	46	1722.5
18 および 19	11+	25	1567.4
20 および 21	7	6	
	22		1008.7

10

20

30

【0163】

非コーテッド基材は、Kit 試験において耐グリース性について非常に不良な結果、および Cobb 試験において比較的高い水吸収性を示した。ION - 2 単独の水性分散液でコーティングした基材（比較例 C23 および C24）は、Kit 試験と Cobb 試験の両方ともにおいて非コーテッド基材を上回る改善を示した。PV OH - 6 単独でコーティングした基材（比較例 C25）は、Kit 試験においてイオノマーでコーティングしたものよりも良好な結果を示したが、より多くの水を吸収した。イオノマーと PV OH - 6 との水性分散液でコーティングした実施例 14 ~ 22 は、Kit 試験において高い点数で示されるとおりに、優れた耐グリース性を与えた。Kit 試験結果は、意外なことに、イオノマーまたは PV OH - 6 単独でコーティングした基材の加重平均から予想されるものよりも優れている。Cobb 試験で実証されるとおりの水吸収抵抗性は、イオノマーの量が増加するにつれて、改善を示した。一般に、優れた耐グリース性は、最良の水吸収抵抗性を与える一方で、約 10 : 90 ~ 約 40 : 60 の PV OH : イオノマー比で得ることができる。

【0164】

MVTR 試験の結果は、非コーテッド基材と比較してコーテッド基材について水分透過の低下を示した。

【0165】

表7に要約した結果は、イオノマーと PV OH との水性ブレンドが、紙および板紙基材に優れた耐グリース性および改善された耐水性を与えるコーティングとして使用され得ることを示す。比較的少量の PV OH のイオノマー分散液への添加は、耐グリース性を劇的に改善することができる。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No PCT/US2013/028191									
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C08L23/08 C09D123/08 ADD. C08L29/04											
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) C08L C09D											
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 practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data											
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Category*</th> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="padding: 2px;">X</td> <td style="padding: 2px;">DATABASE CA [Online] CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; "Adhesives for joining veneers", XP002697188, retrieved from STN Database accession no. 1985:505965 cited in the application abstract -& JP 60 072973 A (NIPPON KASEI K. K., IWAKI, JAPAN) 25 April 1985 (1985-04-25) ----- A</td> <td style="padding: 2px;">1-15</td> </tr> <tr> <td style="padding: 2px;"></td> <td style="padding: 2px;">EP 1 941 993 A1 (MITSUBISHI PLASTICS INC [JP]) 9 July 2008 (2008-07-09) paragraph [0015]; claims; examples ----- -/-</td> <td style="padding: 2px;">1</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X	DATABASE CA [Online] CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; "Adhesives for joining veneers", XP002697188, retrieved from STN Database accession no. 1985:505965 cited in the application abstract -& JP 60 072973 A (NIPPON KASEI K. K., IWAKI, JAPAN) 25 April 1985 (1985-04-25) ----- A	1-15		EP 1 941 993 A1 (MITSUBISHI PLASTICS INC [JP]) 9 July 2008 (2008-07-09) paragraph [0015]; claims; examples ----- -/-	1
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.									
X	DATABASE CA [Online] CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; "Adhesives for joining veneers", XP002697188, retrieved from STN Database accession no. 1985:505965 cited in the application abstract -& JP 60 072973 A (NIPPON KASEI K. K., IWAKI, JAPAN) 25 April 1985 (1985-04-25) ----- A	1-15									
	EP 1 941 993 A1 (MITSUBISHI PLASTICS INC [JP]) 9 July 2008 (2008-07-09) paragraph [0015]; claims; examples ----- -/-	1									
<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 application or patent 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											
Date of the actual completion of the international search 16 May 2013		Date of mailing of the international search report 03/06/2013									
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Enrique de Los Arcos									

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/US2013/028191

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2003 049035 A (MITSUI DU PONT POLYCHEMICAL) 21 February 2003 (2003-02-21) cited in the application paragraphs [0045], [0048]; examples; table 2 -----	1
2		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2013/028191

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 60072973 EP 1941993	A 25-04-1985 A1 09-07-2008	EP 1941993 A1 EP 2537673 A1 KR 20080039930 A US 2009214854 A1 WO 2007026751 A1	09-07-2008 26-12-2012 07-05-2008 27-08-2009 08-03-2007
JP 2003049035	A 21-02-2003	NONE	

フロントページの続き

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
C 0 9 D 123/04	(2006.01)	C 0 9 D 123/04
C 0 9 D 133/02	(2006.01)	C 0 9 D 133/02
C 0 9 D 5/02	(2006.01)	C 0 9 D 5/02
C 0 8 F 8/44	(2006.01)	C 0 8 F 8/44

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

(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

(74)代理人 100137626

弁理士 田代 玄

(72)発明者 エヒト エリオット

アメリカ合衆国 デラウェア州 19810 ウィルミントン バーウィン ロード 2526

(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 77706 ボーモント ベルヴェディア ドライブ 630

F ターム(参考) 4F100 AB01B AK21A AK70A AL05A AT00B BA02 DG10B DG12B DG15B DJ02B

DJ03B JA06A JB07

4J002 BB23W BE02X FD010 GG01 GG02 GT00 HA04

4J038 CB061 CB161 CE021 CG011 MA10 MA14 NA09 NA11 NA12 NA25

NA26 PC02 PC09 PC10

4J100 AA02P AJ02Q BA17H BA17Q CA04 DA09 HA31 HB39 HE05 HE12

JA58