

(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2014-525509
(P2014-525509A)

(43) 公表日 平成26年9月29日(2014.9.29)

(51) Int.Cl.

C08J 3/05 (2006.01)

F 1

C08J 3/05 CES

テーマコード(参考)

4 F 0 7 0

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願2014-528655 (P2014-528655)
 (86) (22) 出願日 平成24年8月31日 (2012.8.31)
 (85) 翻訳文提出日 平成26年2月26日 (2014.2.26)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2012/053402
 (87) 国際公開番号 WO2013/033570
 (87) 国際公開日 平成25年3月7日 (2013.3.7)
 (31) 優先権主張番号 61/529,947
 (32) 優先日 平成23年9月1日 (2011.9.1)
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(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、デラウエア州、ウイルミ
 ントン、マーケット・ストリート 100
 7
 (74) 代理人 100092093
 弁理士 辻居 幸一
 (74) 代理人 100082005
 弁理士 熊倉 穎男
 (74) 代理人 100084663
 弁理士 箱田 篤

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】アイオノマーの水性分散液を形成する方法

(57) 【要約】

固体アイオノマー組成物を約80～約90の温度に加熱された水と混合する工程を含み、この固体アイオノマー組成物は、親酸コポリマーの全重量に基づいて、約18～約30重量%のアクリル酸またはメタクリル酸の共重合単位を含むエチレン酸コポリマーを含み、この酸コポリマーは、約200～約1000g/10分のメルトフローレートを有し、このコポリマーの全カルボン酸基の約50%～約70%は、ナトリウムカチオンを含むカルボン酸塩に中和されている、アイオノマー組成物の水性分散液を形成する方法が開示される。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

アイオノマー組成物を含む水性分散液を製造する方法であって、

(a) エチレンの共重合単位、及び親酸コポリマーの全重量に基づいて約18～約30重量%のアクリル酸またはメタクリル酸の共重合単位を含む親酸コポリマーを含み、前記親酸コポリマーは、2160gの荷重を用いて190でASTM D1238に従って測定された、約200～約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、前記親酸コポリマーのカルボン酸基の約50%～約70%は、ナトリウムカチオンを含むカルボン酸塩に中和されている、固体アイオノマー組成物を与える工程と；

(b) 前記固体アイオノマー組成物を、約80～約90の温度に加熱された水と低剪断条件下で混合して、加熱水性アイオノマー分散液を与える工程と；

(c) 前記加熱水性アイオノマー分散液を約20～30の温度に冷却してもよい工程であって、前記アイオノマーは、液相中に分散されたままである工程とを含む方法。

【請求項 2】

前記アイオノマー組成物が、前記水性分散液の約0.001～約20重量%を構成する、請求項1に記載の方法。

【請求項 3】

前記アイオノマー組成物が、約1～約20g/10分のMFRを有する、請求項1または2に記載の方法。

【請求項 4】

前記親酸コポリマーが、約250～約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方法。

【請求項 5】

前記親酸コポリマーが、約18～約25重量%の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である、請求項1～4のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 6】

前記アイオノマー組成物が、少なくとも11重量%のメタクリル酸塩を含み、かつ少なくとも1g/10分のMFRを有する、請求項1～5のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 7】

前記コポリマーの全カルボン酸基の約55%～約60%がカルボン酸塩に中和され、かつ前記加熱が、約80～約85の温度までである、請求項1～6のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 8】

(b) が、(i)前形成された前記固体アイオノマー組成物から形成された物品を約20～30の温度で水に添加して、固体アイオノマーと水との混合物を形成する工程と；その後、(ii)前記混合物を約80～約90の温度に加熱する工程とを含む、請求項1～7のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 9】

(b) が、前形成された前記固体アイオノマー組成物から形成された物品を、約80～約90の温度に予熱された水に添加する工程を含む、請求項1～7のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 10】

水性分散液であって、水と、エチレンの共重合単位、及び親酸コポリマーの全重量に基づいて、約18～約30重量%のアクリル酸またはメタクリル酸の共重合単位を含む親酸コポリマーを含むアイオノマー組成物とを含み、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、約200～約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、前記コポリマーの全カルボン

10

20

30

40

50

酸基の約 50% ~ 約 70% は、ナトリウムカチオンを含むカルボン酸塩に中和されている、水性分散液。

【請求項 1 1】

前記アイオノマー組成物が、前記水性分散液の約 0.001 ~ 約 20 重量% を構成する、請求項 1 0 に記載の水性分散液。

【請求項 1 2】

前記アイオノマー組成物が、約 1 ~ 約 20 g / 10 分の MFR を有する、請求項 1 0 または 1 1 に記載の水性分散液。

【請求項 1 3】

前記酸コポリマーが、約 250 ~ 約 400 g / 10 分の MFR を有する、請求項 1 0 ~ 1 2 のいずれか一項に記載の水性分散液。

【請求項 1 4】

前記酸コポリマーが、約 18 ~ 約 25 重量% の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である、請求項 1 0 ~ 1 3 のいずれか一項に記載の水性分散液。

【請求項 1 5】

前記アイオノマー組成物が、少なくとも 11 重量% のメタクリル酸を含み、かつ少なくとも 1 g / 10 分の MFR を有する、請求項 1 0 ~ 1 4 のいずれか一項に記載の水性分散液。

【請求項 1 6】

前記コポリマーの全カルボン酸基の約 55% ~ 約 60% が、カルボン酸塩に中和されている、請求項 1 0 ~ 1 5 のいずれか一項に記載の水性分散液。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、アイオノマーを含む水性分散液を形成する方法に関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

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アイオノマーは、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。

【0 0 0 3】

ア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 01-009338 号公報および特開平 05-075769 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、継いで、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 50-084687 号公報および

20

30

40

50

特開2009-091426号公報を参照されたい。

【0004】

水性アイオノマー分散液は、酸コポリマー前駆体またはアイオノマーを熱アンモニア水および他の中和剤中で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4,400,400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；日本国特許出願特開平06-000872号公報；および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。

10

【0005】

水性ア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4,775,713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2007/0137810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2007/0243331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；同第2008/0073045号明細書；米国特許出願公開第2008/0073046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2008/0176968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2008/0230195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2011/058525号パンフレット；ならびに日本国特許出願特許第2958102号公報；特開平10-006640号公報；および特開昭50-135141号公報を参照されたい。

20

【0006】

水性ア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、ア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

30

40

50

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11-158332号公報；特開2000-328046号公報；特開平2005-075878号公報；およびPCT特許出願公開国際公開第1999/10276号パンフレットを参照されたい。

【0007】

水性アイオノマー分散液は、高度に中和された、高メルトイインデックス(MI)ア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。10

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明は、アイオノマー組成物を含む水性分散液を製造する方法であって、

(a) エチレンの共重合単位と、親酸コポリマーの全重量に基づいて約18～約30重量%のアクリル酸もしくはメタクリル酸の共重合単位と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、約200～約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約50%～約70%は、ナトリウムカチオンを含むカルボン酸塩に中和されている、固体アイオノマー組成物を与える工程と；20

(b) この固体アイオノマー組成物を、約80～約90の温度に加熱された水と混合して(低剪断条件下)、加熱水性アイオノマー分散液を与える工程と；

(c) この加熱水性アイオノマー分散液を約20～30の温度に冷却してもよい工程であって、このアイオノマーは、液相中に分散されたままである工程とを含む、またはそれから本質的になる方法を提供する。

【0009】

一実施形態では、(b)は、(i)前形成固体アイオノマー組成物から形成された物品を約20～30で水に添加して、固体アイオノマーと水との混合物を形成する工程と、その後、(ii)この混合物を約80～約90の温度に加熱する工程とを含む。30

【0010】

別の実施形態では、(b)は、前形成固体アイオノマー組成物から形成された物品を、約80～約90の温度に予熱された水に添加する工程を含む。

【0011】

本発明はまた、上に記載されたとおりのアイオノマー組成物の水性分散液を提供する。この水性分散液は、上に記載された方法を用いて製造され得る。

【発明を実施するための形態】

【0012】

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。40

【0013】

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。

【0014】

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。

【0015】

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

10

20

30

40

50

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、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。

【0016】

「約」という用語が、値または範囲の端点を記載する際に使用される場合、その開示は、言及された具体的な値または端点を含むことが理解されるべきである。

10

【0017】

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。

20

【0018】

「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。

30

【0019】

「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。

40

【0020】

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も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。

【0021】

「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。

50

【0022】

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(80~90)の水に容易に分散することを意味する。

【0023】

アイオノマーを含む水性分散液を製造する方法が、本明細書で開示される。驚くべきことに、本発明者らは、ある種の組成的特性を有するアイオノマーが、高温水と低剪断条件下で混合される場合、水性分散液を容易に形成することを見出した。対照的に、従来方法は、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。

【0024】

この分散方法は、従来技術の分散方法、例えば、高圧、高剪断のオートクレーブプロセスまたは押し出しプロセスに開示されたものと比べてエネルギーをあまり必要としないプロセス簡易化を与える。

【0025】

アイオノマー組成物

本明細書で使用されるアイオノマーは、エチレンの共重合単位と、約18~約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、約19~約25重量%、より好ましくは約19~約23重量%の、-エチレン性不飽和カルボン酸を含む。

10

20

30

30

40

【0026】

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、-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。

【0027】

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得る。

【0028】

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、約200~約1000グラム/10分のメルトフローレート(MFR)を有する。同様のISO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アイオノマーを与える。約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アイオノマーは、最低の高温水自己分散性を有するが、一方で約1000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アイオノマーは、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。

【0029】

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約18~約30重量%であり、ブレンドのメルトフローレートが、約200~約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。

【0030】

本明細書で開示されるアイオノマーは、親酸コポリマーから製造され、非中和親酸コポ

50

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約50～約70%、好ましくは約55～約60%、例えば、約60%が中和されて、ナトリウムイオンを有する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。

【0031】

重要なことには、アイオノマー組成物では、高温水中で自己分散性である特性と、熱可塑性であり、商業の多くの物品への溶融製作を可能とすることとともに組み合わされている。好ましくは、本明細書で使用されるアイオノマーは、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、約1～約20グラム/10分のメルトフローレート(MFR)を有する。より好ましくは、アイオノマー組成物は、約1～約10グラム/10分のMFRを有し、最も好ましくは約1～約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ナトリウム中和レベルの組合せは、高温水中で容易に自己分散性である特性と、商業の物品に容易に溶融製作される特性とが組み合わされているアイオノマーを与える。

10

【0032】

好ましくは、アイオノマー組成物は、少なくとも11重量%のメタクリル酸塩を含み、少なくとも1g/10分のMFRを有する。

【0033】

一部の実施形態において、2種以上のアイオノマーのブレンドが用いられてもよいが、但し、ブレンドの凝集体成分および特性が、アイオノ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。

20

【0034】

ア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 enhancing 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。

【0035】

分散方法

本明細書で記載される分散方法は、驚くべきことに、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、大気圧で、低い剪断(例えば、高温水とアイオノマーとの混合物を単に攪拌する)および低い温度(水の沸点未満)などの非常に温和なプロセス条件下で、水性アイオノマー組成物分散液の製造を可能にする。この分散方法はさらに、分散プロセスの間に、水性水酸化ナトリウム(苛性)などの強塩基の回避を可能にすることによって、前形成アイオノマー組成物の使用を介して、本質的により安全な分散プロセスを提供する。

30

【0036】

この分散方法は、アイオノマー組成物を含む物品を水と約80～約90の温度で接触させることを含む。一部の実施形態において、温度は、約85～約90の範囲であるが、他の実施形態においては、温度は、好ましくは約80～約85の範囲である。驚くべきことに、本明細書で記載されるアイオノマーは、従来技術に基づいて予想されるものよりも低い、80～90で水に分散させることができ、かつ有意にエネルギーをあまり必要としない。しかしながら、アイオノマーがその温度範囲で分散するとしても、それらは、90を超える温度で分散させることもできることが理解され得る。

40

【0037】

アイオノマー組成物の物品は、所望された任意の物理的形態、例えば、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、成形品などを取ってもよい。アイオノマー分散液は、任意の適切な容器、例えば、タンク、バット、ペールなどで製造されてもよい。バルクアイオノマー物品と水との有効な接触を与えるために、攪拌が有用である。好ましくは、分散液は、約1時間以下、例えば、約30分または約20分以下で製

50

造される。アイオノマー組成物を含む物品の、驚くほど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、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するパイプライン内で、プロセスが進行し得ることがさらに企図される。例えば、物品は、水と混合し、例えば、静的ミキサーを通して、追加の混合とともにまたはそれなしで、加熱帯域を通過させてもよい。あるいは、物品は、高温水と混合し、例えば、静的ミキサーを通して、追加の混合とともにまたはそれなしで、パイプラインを通過させてもよい。

【0038】

一実施形態において、アイオノマー組成物を含む物品は、室温（約20～25）で水と低剪断条件下で混合され、温度は約80～約90に上昇される。別の実施形態において、アイオノマー組成物を含む物品は、室温で水と低剪断条件下で混合され、温度は約85～約90に上昇される。

10

【0039】

別の実施形態において、アイオノマー組成物を含む物品は、約80～約90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、アイオノマー組成物を含む物品は、約85～約90の温度に予熱された水と低剪断条件下で混合される。

【0040】

非常に好ましい実施形態において、アイオノマー組成物を含む物品は、室温で水と低剪断条件下で混合され、温度は約80～約85に上昇され、ここで、アイオノマー組成物は、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含有量に基づいて、ナトリウムイオンによって約55～約60%のレベルに中和される。

20

【0041】

別の非常に好ましい実施形態において、アイオノマー組成物を含む物品は、約80～約85の温度に予熱された水と低剪断条件下で混合され、ここで、アイオノマー組成物は、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含有量に基づいて、ナトリウムイオンによって約55～約60%のレベルに中和される。

【0042】

水性アイオノマー分散液は、好ましくは、アイオノマー組成物と水の合計重量に基づいて、約0.001または約1%の下限～約10、約20、約30または約50重量%の上限のアイオノマー組成物を含む。

30

【実施例】

【0043】

表1は、表2のア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。アイオノマーは、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。表2は、エチレンメタクリル酸ジポリマー由来のアイオノマーを要約するものであり、カルボン酸基の示されたパーセントが水酸化ナトリウムで中和されてナトリウム塩を形成している。メタクリル酸ナトリウム塩の重量%は、非中和親酸コポリマー中に存在するメタクリル酸コモノマーの量に基づいて計算し、示されたパーセントのカルボン酸基は、遊離の酸からナトリウム塩に変化した。メルトフローレート(MFR)は、2160グラムの荷重を用いて190でASTM D1238に従って測定した。同様のISO試験は、ISO1133である。

40

【0044】

表1

メタクリル酸(重量%)		MFR(g/10分)
ACR-1	1.9	400
ACR-2	1.5	200
ACR-3	1.9	180
ACR-4	1.9	60
ACR-5	21.7	30
ACR-6	1.9	250
ACR-7	2.3	270

10

【0045】

表2

例	ベースコポリマー	中和レベル(%)	中和後のメタクリル酸塩(重量%)	MFR(g/10分)	アイオノマー
C1	ACR-1	0	0	—	—
C2	ACR-2	51	9.4	4	ION-1
C3	ACR-2	70	12.8	0.9	ION-2
C4	ACR-1	40	9.7	12.7	ION-3
C5	ACR-3	45	10.7	3.7	ION-4
C6	ACR-4	50	11.6	0.8	ION-5
C7	ACR-5	40	11.1	0.7	ION-6
1	ACR-1	50	11.6	5.3	ION-7
2	ACR-1	60	13.9	1.5	ION-8
3	ACR-1	65	15.0	1.4	ION-9
4	ACR-6	60	13.9	1.4	ION-10
5	ACR-6	65	15.0	1.1	ION-11
6	ACR-1	70	16.2	1.0	ION-12
7	ACR-7	55	15.4	1.4	ION-13

20

30

【0046】

実施例1～7および比較例C1～C7

これらの実施例は、以下の一般手順に従って非中和酸コポリマーまたはアイオノマーを加熱水へ添加することを例証する。この手順により、水と10重量%の固体負荷(水への添加前に秤量したとおりの)との混合物が生成される。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ラ(3-パドルプロペラ式スターラ)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、パドルスターラと金属缶表面の間で水面より下に位置付けた。パドルスターラを、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、蒸留水を以下の表3に記した温度にOmega温度制御器によって加熱した。次いで、表2に示した非中和酸コポリマー樹脂ACR-1またはアイオノマー(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。

40

【0047】

示した温度で分散液を形成しなかった材料は、以下に、表3で「否」として示した。示した温度で分散液を形成した実施例(表3中「良」として示す)について、分散液は概して10分未満で形成され、室温に冷却された後でも安定であった。本明細書で使用される場合、「安定な」は、目に見える固体がない自由流動性液体である分散液が、初期の冷却

50

後にまたは室温での貯蔵時に目に見える変化をまったく示さなかったことを意味する。実施例の分散液は、室温で数週間以上の期間保存後に沈殿がない透明な液体としてのままであつた。

【0048】

表3
分散性

例	80°C	90°C
C1	—	否
C2	—	否
C3	—	否
C4	—	否
C5	—	否
C6	—	否
C7	—	否
1	否	良
2	良	良
3	否	良
4	良	良
5	否	良
6	—	良
7	—	良

10

20

30

40

50

【0049】

表2および表3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アイオノマーが、高い中和レベルによっても、この手順を用いて水性分散液を形成しなかったことを示す（比較例C2およびC3）。50%未満の中和レベルを有するアイオノマーは、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。（比較例C4、C5およびC7）。比較例C6および実施例1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たが、異なるメルトフローを有する酸コポリマーを含んだ。60のMFRを有する親酸コポリマーに由来し、1未満のMFRを有する比較例C6は、分散液を与えたかった。しかしながら、400のMFRを有する親酸コポリマーに由来し、1を超えるMFRを有する実施例1は、分散液を与えた。より高い中和レベルの同じ親エチレン酸コポリマーをベースとした同等の組成物（それぞれ、実施例3および実施例5）が同じ利点を実証しなかったにもかかわらず、実施例2および実施例4は、80のより低い温度で分散液を形成する非常に好ましい実施形態を実証する。

【0050】

実施例8

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ラ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た（約170rpmであると推定される）。熱電対を、パドルスターラと金属缶表面の間で水面より下に位置付けた。次いで、蒸留水を90mlに、その温度へのOmega温度制御器によって加熱した。次いで、ION-8（125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で20分間攪拌して、分散液を形成させた。次いで、得られた分散液を室温に冷却させた。分散液は、室温に冷却後でも安定であった。

【0051】

実施例9～12は、アイオノマーを冷水に添加し、続いて以下の一般手順に従って加熱することを例証する。

【0052】

加熱マントル要素中に置かれた 1 クオート (9 4 6 . 4 m l) の金属缶中に、 5 0 0 m l の蒸留水を加えた。オーバーヘッドパドル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た。次いで、熱電対を、パドルスターと金属缶表面と間で水面より下に位置付けた。次いで、溶融切断ペレットの形態のアイオノマーを一度に添加した。次いで、得られた攪拌混合物を 9 0 ℃ に、その温度に設定した O m e g a 温度制御器によって加熱した。分散が終了した後、混合物を室温に冷却させた。分散液は、室温に冷却した後でも安定であった。

【 0 0 5 3 】

実施例 9

I O N - 8 (5 5 . 5 グラム) を一度に添加した。温度が 9 0 ℃ に近づくにつれて、混合物は、水性分散液に完全に変化した。 10

【 0 0 5 4 】

実施例 1 0

I O N - 8 (2 6 . 3 グラム) を一度に添加した。温度が 8 8 ℃ に近づくにつれて、混合物は、水性分散液に完全に変化した。

【 0 0 5 5 】

実施例 1 1

I O N - 8 (1 2 . 8 グラム) を一度に添加した。温度が 8 8 ℃ に近づくにつれて、混合物は、水性分散液に完全に変化した。

【 0 0 5 6 】

実施例 1 2

金属缶の中央部に位置付けたオーバーヘッドパドルスターにスイッチを入れて、 1 7 0 r p m の速度を与えた。次いで、 I O N 8 (5 5 . 5 グラム) を一度に添加した。 9 0 ℃ の温度に到達後 2 分以内に、混合物は水性分散液に完全に変化した。 20

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2012/053402

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C08J3/05 C08F8/44 C08L23/08 C08L33/08 C08L33/10
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C08J C08F C08L

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	"ASTM D 1238-65T. Tentative method of measuring flow rates of thermoplastics by extrusion plastometer", ASTM DESIGNATION, ASTM INTERNATIONAL, US, vol. D 1238-65T, 1 January 1965 (1965-01-01), pages 453-464, XP009096826, the whole document -----	1-16
X	US 4 181 566 A (ALLEN JAMES A [US] ET AL) 1 January 1980 (1980-01-01) cited in the application examples 1,2; table II column 3, line 23 - line 33 column 3, line 62 - column 4, line 3 column 4, line 36 - line 44 -----	1-16
Y	----- -/-	1-16

Further documents are listed in the continuation of Box C.

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

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

13 November 2012

20/11/2012

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

olde Schepen, Bernd

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2012/053402

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 3 321 819 A (WALTER ANDREW T ET AL) 30 May 1967 (1967-05-30) cited in the application column 4, line 20 - line 72; examples 1-8; tables I-IX the whole document -----	1-16
Y	US 3 472 825 A (WALTER ANDREW T ET AL) 14 October 1969 (1969-10-14) cited in the application column 4, line 51 - column 5, line 34; examples 1-8; tables I-IX the whole document -----	1-16
X		1-16
Y		1-16

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/US2012/053402

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
US 4181566	A 01-01-1980	NONE		
US 3321819	A 30-05-1967	BE 674246 A	15-04-1966	
		DE 1469500 A1	23-01-1969	
		FR 1463242 A	08-03-1967	
		GB 1131939 A	30-10-1968	
		NL 6516900 A	27-06-1966	
		US 3321819 A	30-05-1967	
		US 3472825 A	14-10-1969	
US 3472825	A 14-10-1969	BE 674246 A	15-04-1966	
		DE 1469500 A1	23-01-1969	
		FR 1463242 A	08-03-1967	
		GB 1131939 A	30-10-1968	
		NL 6516900 A	27-06-1966	
		US 3321819 A	30-05-1967	
		US 3472825 A	14-10-1969	

フロントページの続き

(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,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RW,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN

(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 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

(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

F ターム(参考) 4F070 AA13 AA29 AB24 AC14 CA03 CA16 CB12