

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5976683号  
(P5976683)

(45) 発行日 平成28年8月24日 (2016. 8. 24)

(24) 登録日 平成28年7月29日 (2016. 7. 29)

(51) Int. Cl.	F I
C O 8 L 77/00 (2006. 01)	C O 8 L 77/00
C O 8 L 23/26 (2006. 01)	C O 8 L 23/26
C O 8 J 3/20 (2006. 01)	C O 8 J 3/20 C F G Z

請求項の数 6 (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2013-553513 (P2013-553513)  
(86) (22) 出願日 平成24年2月8日 (2012. 2. 8)  
(65) 公表番号 特表2014-505157 (P2014-505157A)  
(43) 公表日 平成26年2月27日 (2014. 2. 27)  
(86) 国際出願番号 PCT/US2012/024274  
(87) 国際公開番号 W02012/109318  
(87) 国際公開日 平成24年8月16日 (2012. 8. 16)  
審査請求日 平成27年2月5日 (2015. 2. 5)  
(31) 優先権主張番号 61/440, 559  
(32) 優先日 平成23年2月8日 (2011. 2. 8)  
(33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 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19805.  
ウィルミントン、センターロード974.  
ピー・オー・ボックス2915、チェスナ  
ット・ラン・プラザ  
(74) 代理人 100092093  
弁理士 辻居 幸一  
(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】 ポリアミド及びアイオノマーを含有するポリマー組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも1つのアイオノマー (A) と、少なくとも1つのブレンド物と、を含有する、又は、から製造される、組成物であって、  
前記ブレンド物は少なくとも1つのポリアミドと、少なくとも1つのアイオノマー (B) とを含有し、  
前記ブレンド物は前記ポリアミドの連続相中の前記アイオノマー (B) の分散物であり、  
前記ブレンド物は前記アイオノマー (A) の連続相中に分散されている分散相であり、  
前記ブレンド物は 1 ~ 10 の粒径比率を有しており、前記比率は、前記アイオノマー (A) 中に分散されたブレンド物粒子の最長径の、直交するブレンド物粒子の第2最長径に対する比として定義され、  
前記組成物は、前記組成物総重量基準で、10 ~ 60 重量 % の前記アイオノマー (A) を含有しており、  
前記ポリアミドは脂肪族ポリアミドであり、  
前記アイオノマー (B) は、エチレンと、前記アイオノマー (B) の重量基準で 5 ~ 15 重量 % の C<sub>3</sub> ~ C<sub>8</sub> の - エチレン性不飽和カルボン酸と、3 ~ 25 重量 % の少なくとも1つのコモノマーと、0 ~ 30 重量 % の (メタ) アクリル酸アルキルとのコポリマーであり、  
前記コモノマーは、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、無水マレイン酸、マレイン酸の C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> のアルキルハーフエステル、及びこれらの2つ以上の組み合わせからなる群から

10

20

選択されるものであり、

前記（メタ）アクリル酸アルキルは、アクリル酸アルキル、メタクリル酸アルキル、又はこれらの組み合わせであって前記アルキル基は１～８個の炭素原子を有しており、

前記アイオノマー（Ｂ）中に存在する前記カルボン酸官能基は、１つ以上のアルカリ金属カチオン、遷移金属カチオン、アルカリ土類金属カチオン、又はこれらの２つ以上の組み合わせによって、少なくとも部分的に中和されている、組成物。

【請求項２】

前記組成物が、前記組成物総重量基準で、０．１～１重量％の造核剤を含有し、  
前記比率が１～６であり、

前記ブレンド物粒子の前記最長径が２０～６００ｎｍであり、前記ブレンド物の総重量基準で、前記ポリアミドが前記ブレンド物中に３０～６５％存在し、前記アイオノマー（Ｂ）が前記ブレンド物中に７０～３５％存在する、請求項１に記載の組成物。

10

【請求項３】

前記ポリアミドが、ナイロン６、ナイロン１１、ナイロン６６、及びこれらの２つ以上の組み合わせからなる群から選択され、

前記アイオノマー（Ｂ）中の前記カルボン酸が、ナトリウム、亜鉛、リチウム、マグネシウム、カルシウム、又はこれらの２つ以上の組み合わせから選択される金属カチオンによって少なくとも部分的に中和されている、請求項２に記載の組成物。

【請求項４】

請求項１～３のいずれか１項を特徴とする組成物、を含有する、又は、から製造される、物品であり、スキー用ブーツ、スノーボード用ブーツ、スケート用ブーツ、アイススケート用ブーツ、インラインスケート用ブーツ、又は登山用ブーツである、物品。

20

【請求項５】

少なくとも１つのポリアミドと少なくともアイオノマー（Ｂ）とを混ぜ合わせてブレンド物にすることと、前記アイオノマー（Ｂ）が前記ポリアミドの連続相中の分散相として分散されており、前記ブレンド物がアイオノマー（Ａ）の連続相中の分散相として分散されている組成物を製造するのに効果的な条件下で、前記ブレンド物を少なくとも前記アイオノマー（Ａ）と混合することを含む方法であって、

前記ポリアミドは脂肪族ポリアミドであり、

前記アイオノマー（Ｂ）は、エチレンと、前記アイオノマー（Ｂ）の重量基準で５～１５重量％の $C_3 \sim C_8$ の - エチレン性不飽和カルボン酸と、３～２５重量％の少なくとも１つのコモノマーと、０～３０重量％の（メタ）アクリル酸アルキルとのコポリマーであり、

30

前記コモノマーは、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、無水マレイン酸、マレイン酸の $C_1 \sim C_4$ のアルキルハーフエステル、及びこれらの２つ以上の組み合わせからなる群から選択されるものであり、

前記（メタ）アクリル酸アルキルは、アクリル酸アルキル、メタクリル酸アルキル、又はこれらの組み合わせであって前記アルキル基は１～８個の炭素原子を有しており、

前記アイオノマー（Ｂ）中に存在する前記カルボン酸官能基は、１つ以上のアルカリ金属カチオン、遷移金属カチオン、アルカリ土類金属カチオン、又はこれらの２つ以上の組み合わせによって、少なくとも部分的に中和されている、方法。

40

【請求項６】

前記ポリアミドが、ナイロン６、ナイロン１１、ナイロン６６、及びこれらの２つ以上の組み合わせからなる群から選択され、

前記アイオノマー（Ｂ）中の前記カルボン酸が、ナトリウム、亜鉛、リチウム、マグネシウム、カルシウム、又はこれらの２つ以上の組み合わせから選択される金属カチオンによって少なくとも部分的に中和されている、請求項５に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

50

本発明は、少なくとも１つのポリアミド、及び、少なくとも１つの、ポリアミドとポリオレフィンとのブレンド物、を含有するポリマー組成物に関する。

【背景技術】

【０００２】

スポーツ用品の分野、特にウインタースポーツ用品の分野では、より安全に、よりカスタマイズされた、より速いスポーツ活動を可能にするための、スポーツ用具の機械特性の改良が継続的に求められている。

【０００３】

特に、例えばスキー用ブーツやスケート用ブーツなどのウインタースポーツ用靴を製造する場合、重要な特性は、ブーツのアウターシェルに用いられる材料の曲げ弾性率である。硬すぎる、又は剛直すぎるブーツは、履き心地が悪く、また応答性が悪いため、競技者にあまり受け入れられない。別の表現をすると、ブーツ材料の曲げ弾性率は、 $-20 \sim 20$  の幅広い温度範囲にわたって、適度に低いことが要求される。

【０００４】

このような理由から、ブーツに現在使用されている材料は、比較的低い曲げ弾性率を有し、しなやかで応答性のよいスキー用ブーツを作ることのできる、例えばアイオノマーや熱可塑性ポリウレタン（ＴＰＵｓ）などの「柔らかい」ポリマーである。

【０００５】

しかし、アイオノマーで作られたブーツは、約 $-20 \sim$ 約 $20$  の温度で非常にしなやかな特性を有する一方で、クリープ応力で変形する傾向がある。例えば、日の当たる場所に駐車した車の中では、温度は、現在使用されているアイオノマーが変形又は歪みを生じ始める温度である $50$  又は $70$  へと容易に上昇し得る。これは、冷却後にブーツが着用者の足に意図された状態で合わなくなってしまうことから、もちろん望ましいことではない。加熱と冷却を繰り返すと、この問題は更に悪化する。

【０００６】

熱可塑性ポリウレタンで作られたブーツは、クリープ応力によっては変形しないが、他の欠点を有している。例えば、ＴＰＵｓのしなやかさは、冬に遭遇する約 $-20 \sim$ 約 $20$  の範囲で大幅に変化し得る。ＴＰＵｓのしなやかさは範囲の上方で満足できるものである一方、範囲の下方ではＴＰＵｓは顕著に硬くなる（最大 $400\%$ ）。すなわち、寒くなるほど、ＴＰＵで作られたブーツのしなやかさと快適性が低下する。

【０００７】

近年、熱硬化性発泡体を用いることで、購入後、ブーツの発泡ライナーを着用者の足に合わせることによってスキー用ブーツをカスタマイズする試みがなされてきた。しかし、この方法は、ポリマーシェルを軟化するために必要な温度のため、ブーツのポリマーアウターシェルを着用者の骨格に合わせられないという点で限界であった。

【０００８】

ＴＰＵｓやポリアミドのようなポリマーは、十分に柔らかくなるために、最大 $200$  という非常に高温を必要とするが、使用者は調整作業の間ブーツを履いている必要があることから、このことは、ブーツの調整を不可能にしている。

【０００９】

他方、アイオノマーは $50$  前後の温度で調整できるブーツのシェルに好適であり得るが、これらはクリープ変形に関する上述の変形の問題を有している。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【００１０】

したがって、幅広い温度範囲にわたって適切なしなやかさを有し、スポーツ用の靴に使用することができ、熱応力によって上述の変形の問題が生じない、火傷の危険なく着用者の骨格に合わせることができる、ポリマー組成物に対する高い要求が存在している。

【課題を解決するための手段】

【００１１】

上述の課題は、少なくとも1つのアイオノマー（A）、及び、少なくとも1つのポリアミドと少なくとも1つのアイオノマー（B）とを含有する少なくとも1つのブレンド物、を含有する組成物であって、ポリアミドは脂肪族ポリアミドであり、ブレンド物のアイオノマー（B）は、（a）エチレンと、（b）ブレンド物のアイオノマー（B）の重量基準で5～15重量%の、 $\text{C}_3 \sim \text{C}_8$ の不飽和カルボン酸と、（c）ブレンド物のアイオノマーの重量基準で0.5～12重量%の、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、無水マレイン酸、マレイン酸の $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ のアルキルハーフエステルからなる群から選択されるエチレン性不飽和ジカルボン酸又はその誘導体である少なくとも1つのモノマーと、（d）ブレンド物のアイオノマーの重量基準で0～30重量%の、アルキル基が1～12個の炭素原子を有するアクリル酸アルキル及びメタクリル酸アルキルから選択されるモノマーと、の共重合体であって、少なくとも1つのアイオノマー（B）中に存在するカルボン酸官能基は、1つ以上のアルカリ金属、遷移金属、又はアルカリ土類金属カチオンによって、少なくとも部分的に中和されている、組成物を提供することによって解決することができる。

10

#### 【0012】

更に、本発明は、最初に少なくとも1つの脂肪族ポリアミドと少なくとも1つのアイオノマー（B）とを混合してブレンド物にし、その後前記ブレンド物を少なくとも1つのアイオノマー（A）に混合することによって得られる、上述のような組成物を提供する。

#### 【0013】

本発明は、上述のような組成物を含有する物品も提供する。

20

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0014】

【図1】本明細書に開示の組成物の形態を表す図である。

【図2】粒子の最長径と第2最長径を示す図である。

#### 【発明を実施するための形態】

#### 【0015】

全ての商標又は商品名は大文字で示されている。

#### 【0016】

ポリマー組成物は、少なくとも1つのアイオノマー（A）、及び、少なくとも1つの脂肪族ポリアミドと特定の群のアイオノマーから選択される少なくとも1つのアイオノマー（B）とを含有するブレンド物、を含有する完全混和物とすることができ、100未満の温度で良好な成形性を有すると共に、比較的低温で高い機械的剛性が必要とされる用途に非常に適している、新材料を提供することができる。この新材料は、望ましい特性のほとんどを保持しつつ、ポリアミドとアイオノマーの両方の複数の主な欠点を克服することができる。

30

#### 【0017】

組成物は、少なくとも1つのアイオノマー（A）を、組成物の総重量基準で、10～60重量%、好ましくは20～40重量%、又は20～30重量%含有することができる。

#### 【0018】

アイオノマー（A）は、Eがエチレンであり、Xが $\text{C}_3 \sim \text{C}_8$ の、エチレン性不飽和カルボン酸であり、Yがアクリル酸アルキル、メタクリル酸アルキル、又はその両方から選択されるモノマーである、E/X/Yコポリマーから選択される。

40

#### 【0019】

$\text{C}_3 \sim \text{C}_8$ の、エチレン性不飽和カルボン酸Xは、アイオノマー（A）の重量基準で2～30%、好ましくは5～15%存在させることができる。好適な $\text{C}_3 \sim \text{C}_8$ の、エチレン性不飽和カルボン酸Xとしては、メタクリル酸、アクリル酸、又は両方から選択することができる、メタクリル酸が好ましい。

#### 【0020】

モノマーYは、アイオノマー（A）の重量基準で0.1～40%、好ましくは10～30%存在させることができ、アルキル基は1～8個の炭素原子を有していてもよい。好

50

適なアルキル基としては、例えば、メチル、エチル、プロピル、及び、*n*-ブチル、*sec*-ブチル、イソブチル、*tert*-ブチルなどのブチルから選択することができ、ブチルが好ましい。

#### 【0021】

アイオノマー（A）中に存在するカルボン酸官能基は、例えば、ナトリウム、亜鉛、リチウム、マグネシウム、及びカルシウム由来などの、1つ以上のアルカリ金属、遷移金属、又はアルカリ土類金属のカチオンによって、少なくとも部分的に中和されており、より好ましくは亜鉛又はマグネシウムであり、亜鉛が最も好ましい。

#### 【0022】

ブレンド物は、少なくとも1つの脂肪族ポリアミドと少なくとも1つのアイオノマー（B）とを含有することができる。

10

#### 【0023】

ブレンド物は、組成物の総重量基準で、40～90重量%、好ましくは60～80重量%、より好ましくは70～80重量%、組成物中に存在することができる。

#### 【0024】

ブレンド物中の脂肪族ポリアミドは、ブレンド物の総重量基準で、20～65重量%、好ましくは30～65重量%、より好ましくは55～65重量%、存在していてもよい。

#### 【0025】

ブレンド物中の脂肪族ポリアミドは、例えば、ラクタム若しくはアミノ酸（例えばポリイブシロンカプロラクタム（PA6）又はPA11）から得られるポリアミド、又は、ヘキサメチレンジアミンなどのジアミンと、コハク酸、アジピン酸、若しくはセバシン酸などの二塩基酸との縮合によって得られるポリアミドから選択することができる。これらのポリアミドのコポリマー及びターポリマーも含まれる。好ましくは、脂肪族ポリアミドは、ポリイブシロンカプロラクタム（PA6）、ポリヘキサメチレンジアジポアミド（PA6, 6）、PA11、PA12、PA12, 12、並びに、PA6/6, 6、PA6, 10、PA6, 12、PA6, 6/12、PA6/6, 6/6, 10、PA6/6Tなどのコポリマー及びターポリマーから選択することができる。より好ましくは、ポリアミドは、ポリイブシロンカプロラクタム（PA6）、PA6, 10、又はポリヘキサメチレンジアジポアミド（PA6, 6）であり、ポリイブシロンカプロラクタム（PA6）が最も好ましい。

20

30

#### 【0026】

ブレンド物中のアイオノマー（B）は、ブレンド物の総重量基準で、35～80重量%、好ましくは35～70%、より好ましくは35～45%、存在していてもよい。

#### 【0027】

アイオノマー（B）は、例えば、例えば無水マレイン酸及びマレイン酸エチル水素などの、エチレン性不飽和ジカルボン酸コモノマー由来の、ジカルボン酸部分を多く含有し、カルボン酸部分が、1つ以上のアルカリ金属、遷移金属、又はアルカリ土類金属のカチオンによって少なくとも部分的に中和されている、アイオノマーから選択することができる。

#### 【0028】

アイオノマー（B）は、エチレンと、 $C_3 \sim C_8$ の、 $\alpha, \omega$ -エチレン性不飽和カルボン酸と、エチレン性不飽和ジカルボン酸である少なくとも1つのコモノマーと、のコポリマー（又はターポリマー）とすることができる。

40

#### 【0029】

エチレン性不飽和ジカルボン酸は、アイオノマー（B）の総重量基準で3～25重量%、好ましくは4～10重量%、存在していてもよい。

#### 【0030】

好適なエチレン性不飽和ジカルボン酸コモノマーとしては、例えば、無水マレイン酸（MAH）、マレイン酸エチル水素（別名マレイン酸モノエチルエステル、MAHE）などのマレイン酸の $C_1 \sim C_4$ のアルキルハーフエステル、イタコン酸（ITA）、フマル酸を

50

挙げることができる。少なくとも1つのアイオノマー（B）は、例えばアルキル基が1～8個の炭素原子を有する（メタ）アクリル酸アルキルなどの、追加的なコモノマーを含有することもできる。（メタ）アクリル酸アルキルには、アクリル酸アルキル、メタクリル酸アルキル、又はその両方が含まれ得る。

#### 【0031】

（メタ）アクリル酸アルキルコモノマーは、アイオノマー（B）の重量基準で0～30重量％、好ましくは0～15重量％、存在していてもよい。好適な（メタ）アクリル酸アルキルとしては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-ブチル（nBA）などの、1～8個の炭素原子を有するアルキル基を有する（メタ）アクリル酸アルキルから選択することができ、アクリル酸n-ブチル（nBA）が好ましい。

10

#### 【0032】

アイオノマー（B）の例としては、エチレンと、メタクリル酸と、マレイン酸エチル水素とのコポリマー（E/MAA/MAME）及び、エチレンと、アクリル酸と、無水マレイン酸とのコポリマー（E/AA/MAH）を挙げることができる。アイオノマー（B）中に存在するカルボン酸官能基は、例えばリチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、バリウム、鉛、スズ、亜鉛、アルミニウム、又はこのようなカチオンの組み合わせ、由来などの1つ以上のアルカリ金属、遷移金属、又はアルカリ土類金属のカチオンによって、少なくとも部分的に、又は10～99.5％、通常10～70％、中和されていてもよい。好ましくは、少なくとも1つのアイオノマー（B）中に存在するカルボン酸官能基は、ナトリウム、亜鉛、リチウム、マグネシウム、及びカルシウムから選択される少なくとも1つの金属カチオンによって35～約70％中和されていてもよく、亜鉛が最も好ましい。

20

#### 【0033】

中和は、当該技術分野で知られているように、最初にアイオノマーを合成し、それをアルカリ金属、アルカリ土類金属、又は遷移金属のカチオンを有する無機塩基で処理することによって、行うことができる。

#### 【0034】

本発明のポリマー組成物は、可塑剤、安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、加水分解防止剤、帯電防止剤、染料又は顔料、フィラー、難燃剤、潤滑剤、ガラス繊維やガラスフレークなどの補強材、加工助剤、ブロッキング防止剤、離型剤、造核剤、及び/又はこれらの組み合わせを含む、ポリマー材料に用いられている従来の添加剤などの任意的な材料を、追加的に約0.0001～約50％（組成物総重量基準で）含有することができる。

30

#### 【0035】

組成物が造核剤を含有する場合、造核剤は組成物総重量基準で、0.1～1重量％存在していてもよい。

#### 【0036】

少なくとも1つのアイオノマー（A）、及び、少なくとも1つのポリアミドと少なくとも1つのアイオノマー（B）とを含有する少なくとも1つのブレンド物、を含有する組成物は、1段階混合処理又は2段階混合処理によって得ることができ、2段階混合処理が好ましい。

40

#### 【0037】

1段階目では、少なくとも1つのポリアミドと少なくとも1つのアイオノマー（B）を、適切な混合装置へ、例えばペレット状などの固形状で供給し、混合することができる。

#### 【0038】

適切な混合装置は、混合スクリューを有する二軸押出機、ブラベンダー型ミキサー、インターナルミキサー、ファレル連続ミキサー、又はブスコニーダーから選択することができる。好ましくは、混合装置は260～300の温度で作動する、混合スクリューを有する二軸押出機である。

#### 【0039】

混合工程の際、アイオノマー（B）は、ポリアミド（連続相を形成する）中に、非常に

50

狭い粒子径分布を有する極めて微細な粒子として分散することができる。熔融混合後、ブレンド物が押出機のダイを通り、その後切断されることで、ポリアミド/アイオノマーブレンド物の、例えばペレットなどの固体粒子が得られる。

【0040】

2段階目では、1段階目で製造されたアイオノマー(B)とポリアミドとのブレンド物が、引き続いて、適切な混合装置中で、少なくとも1つのアイオノマー(A)と混ぜ合わせられる。固体ペレットを用いる場合、混合装置は260~300の温度で作動する、混合スクリュウを有する二軸押出機などの、上で開示したものと同一のものであってもよい。あるいは、アイオノマー(B)とポリアミドとの熔融ブレンド物、及び、熔融アイオノマー(A)を、熔融状態で金型に同時に射出することで、2つの成分を混合してもよい。好ましくは、混合装置は二軸押出機である。

10

【0041】

2段階混合処理の後、本発明にかかる組成物を保管のために例えばペレットなどの様々な形状に加工してもよい。

【0042】

2段階混合処理の1段階目は、ポリアミド連続相中のアイオノマー(B)分散物(ブレンド物)を製造する効果を有する。ブレンド物がアイオノマー(A)と混ぜ合わされる2段階目は、ブレンド物自体がアイオノマー(A)の連続相に分散している組成物を製造し、「分散物中の分散物」/ {アイオノマー(A)中に分散された[アイオノマー(B)中のポリアミド分散物]} が得られる効果を有する。

20

【0043】

図1は、本発明にかかる組成物の形態を示す、非限定的で典型的な図を示している。

【0044】

ブレンド物粒子の大きさは、少なくとも1つのアイオノマー(A)中に分散されているブレンド物粒子の最長径と、直交するブレンド粒子の第2最長径とを定義することで、特徴づけることができる。最長径と第2最長径との比率は、約1(球状粒子)~約10であり、より好ましくは1~約6(楕円体、「ツェッペリン」形、又は「シガー」形の粒子)とすることができる。

【0045】

図2は、粒子の最長径と第2最長径を示す非限定的で典型的な図を示している。

30

【0046】

ブレンド物粒子の最長径は200~約600nmとすることができ、ブレンド物の第2最長径は40~120nmとすることができる。

【0047】

本発明にかかる組成物は、例えば自動車部品、又は、例えばスキー用ブーツ、スノーボード用ブーツ、スケート用ブーツ、アイススケート用ブーツ、インラインスケート用ブーツ、若しくは登山用ブーツ、のアウトershellのようなスポーツ用品、などの様々な物品の製造に使用することができる。特に、スポーツ用品は、熱成形によって使用者の骨格に合わせることでできる物品とすることができる。例えばスキー用ブーツの場合、これは、硬いアウトershellを本発明の組成物で製造した場合に、ASTM D1525-09で定義されるアイオノマー(A)のピカット軟化点まで加熱し、その後、使用者の足の骨格に合わせることを意味する。

40

【0048】

加熱されたアウトershellの調整は、例えばa) オープン中にアウトershellを置く、b) 軟化点までアウトershellを加熱する、c) オープンからアウトershellを取り出す、d) アウトershellにブーツのライナーを再挿入する、e) ブーツを履く、f) まだ柔らかいブーツを、ポンプと接続された、ブーツの輪郭とぴったり合う中空のバッグで覆う、g) 真空にする、又は加圧してバッグをブーツに押し付けると同時に軟化したブーツのシェルを使用者の足に押し付ける、h) 軟化したシェルが冷却して固化するまで真空又は加圧を維持する、ことにより行うことができる。

50

## 【0049】

これまでは、高温での調整処理のために、多大な経済的負担を負って熱に強い使用者の足の複製をつくる必要があったが、この調整処理の間は、使用者はブーツを履いたままでいることができる。

## 【0050】

上述のスポーツ用品及び／又はアウターシェルは、本発明の組成物を金型に射出成形することによって、又はアイオノマー（A）とブレンド物とを金型に同時に射出することによって、製造することができる。あるいは、本発明の組成物は、予めブレンドした組成物を回転成形又は射出ブロー成形することによって、スポーツ用品に成形することができる。

## 【実施例】

## 【0051】

## 比較例

商標ULTRAMID B3の、BASF社から入手できるナイロン6を4.4kgと、エチレンと11重量%のメタクリル酸と有効酸部分の40%が亜鉛カチオンで中和されている6重量%の無水マレイン酸モノエチルエステルとを含有するアイオノマー（B）を2.5kgと、商標SURLYN 9320の、E. I. Du Pont de Nemours & Co（アメリカ、デラウェア州、Du Pont）社から入手できる、エチレンとメタクリル酸とn-アクリル酸ブチルとを主成分とする亜鉛アイオノマーを3kgと、商標BRUGGOLLEN P22の、Brueggemann Chemical社から入手できる造核剤を0.1kgとを、L/D比が29で285の温度で作動する、Werner Pfleiderer 30mm2軸押出機の中で同時に混合することによって、組成物を製造した。

## 【0052】

## 実施例1

商標ULTRAMID B3の、BASF社から入手できるナイロン6を5.9kgと、エチレンと11重量%のメタクリル酸と有効酸部分の40%が亜鉛カチオンで中和されている6重量%の無水マレイン酸モノエチルエステルとを含有するアイオノマー（B）を4kgと、商標BRUGGOLLEN P22の、Brueggemann Chemical社から入手できる造核剤を0.1kgとを、L/D比が29で285の温度で作動する、Werner Pfleiderer 30mm2軸押出機の中で混合することによって、最初のブレンド物を製造した。得られた7kgのブレンド物を、その後、商標SURLYN 9320の、Du Pont社から入手できる、エチレンとメタクリル酸とn-アクリル酸ブチルとを主成分とする亜鉛アイオノマー3kgと、L/D比が29で285の温度で作動するWerner Pfleiderer 30mm2軸押出機の中で混合した。

## 【0053】

## 実施例2

商標ULTRAMID B3の、BASF社から入手できるナイロン6を4.95kgと、エチレンと11重量%のメタクリル酸と有効酸部分の40%が亜鉛カチオンで中和されている6重量%の無水マレイン酸モノエチルエステルとを含有するアイオノマー（B）を4.95kgと、商標BRUGGOLLEN P22の、Brueggemann Chemical社から入手できる造核剤を0.1kgとを、L/D比が29で285の温度で作動する、Werner Pfleiderer 30mm2軸押出機の中で混合することによって、最初のブレンド物を製造した。得られた7kgのブレンド物を、その後、商標SURLYN 9320の、Du Pont社から入手できる、エチレンとメタクリル酸とn-アクリル酸ブチルとを主成分とする亜鉛アイオノマー3kgと、L/D比が29で285の温度で作動するWerner Pfleiderer 30mm2軸押出機の中で混合した。

## 【0054】

このようにして得られた組成物を、その後、フレックスバーの形状に成形し、24時間

10

20

30

40

50



、相対湿度 50 %、25 の条件にし、ASTM D790 に従って 25 での曲げ弾性率を試験した。結果は表 1 に示されており、( % は重量基準である )、ASTM D790 に準拠して測定された、キロポンド毎平方インチ ( K s i ) での曲げ弾性率が示されている。

#### 【 0055 】

表 1 から分かるように、3 つの成分 ( ナイロン 6、アイオノマー ( B )、SURLYN 9320 ) を同時に混合すると、本発明に従って得られた組成物と比較して、より大きい曲げ弾性率 ( 又は硬さ ) を示す組成物が得られた。組成物の曲げ弾性率が低いほど硬くない。

#### 【 0056 】

##### 【 表 1 】

	ナイロン6(%)	アイオノマー(B) (%)	SURLYN 9320(%)	曲げ弾性率 (Ksi)	処理
比較例	44	26	30	82.1	1段階
実施例1	42	28	30	61	2段階
実施例2	35	35	30	41	2段階

次に、本発明の好ましい態様を示す。

1 . 少なくとも 1 つのアイオノマー ( A ) と、少なくとも 1 つのブレンド物と、を含有する、又は、から製造される、組成物であって、

前記ブレンド物は少なくとも 1 つのポリアミドと、少なくとも 1 つのアイオノマー ( B ) とを含有し、

前記ポリアミドは脂肪族ポリアミドであり、

前記アイオノマー ( B ) は、エチレンと、アイオノマー ( B ) の重量基準で 5 ~ 15 重量 % の  $C_3 \sim C_8$  の エチレン性不飽和カルボン酸と、3 ~ 25 重量 % の少なくとも 1 つのコモノマーと、0 ~ 30 重量 % の ( メタ ) アクリル酸アルキルとのコポリマーであり、

前記コモノマーはエチレン性不飽和ジカルボン酸又はその誘導体であり、

前記 ( メタ ) アクリル酸アルキルは、アクリル酸アルキル、メタクリル酸アルキル、又はこれらの組み合わせであって前記アルキル基は 1 ~ 8 個の炭素原子を有しており、

前記アイオノマー ( B ) 中に存在する前記カルボン酸官能基は、1 つ以上のアルカリ金属カチオン、遷移金属カチオン、アルカリ土類金属カチオン、又はこれらの 2 つ以上の組み合わせによって、少なくとも部分的に中和されている、組成物。

2 . 前記コモノマーが、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、無水マレイン酸、マレイン酸の  $C_1 \sim C_4$  のアルキルハーフエステル、及びこれらの 2 つ以上の組み合わせからなる群から選択される、前記 1 に記載の組成物。

3 . 前記ブレンド物が、前記ポリアミドの連続相中の前記アイオノマー ( B ) の分散物であり、前記ブレンド物は前記アイオノマー ( A ) の連続相中に分散された分散相であり、前記ブレンド物は約 1 ~ 10 の粒径比率を有しており、前記粒径比率は、前記アイオノマー ( A ) 中に分散されたブレンド物粒子の最長径の、直交するブレンド物粒子の第 2 最長径に対する比として定義される、前記 1 又は 2 に記載の組成物。

4 . 前記組成物が、前記組成物総重量基準で、10 ~ 60 重量 % の前記アイオノマー ( A ) を含有する、前記 1 ~ 3 のいずれか 1 に記載の組成物。

5 . 前記組成物が、前記組成物総重量基準で、0 . 1 ~ 1 重量 % の造核剤を含有する、前記 1 ~ 4 のいずれか 1 に記載の組成物。

6 . 前記比率が約 1 ~ 約 6 である、前記 3 ~ 5 のいずれか 1 に記載の組成物。

7 . 前記ブレンド物粒子の前記最長径が 20 ~ 約 600 nm 又は 20 ~ 約 120 nm である、前記 3 ~ 6 のいずれか 1 に記載の組成物。

8 . 前記ブレンド物の総重量基準で、前記ポリアミドが前記ブレンド物中に 30 ~ 65 % 存在し、前記アイオノマー ( B ) が前記ブレンド物中に 70 ~ 35 % 存在する、前記 1 ~ 7 のいずれか 1 に記載の組成物。

9．前記ポリアミドが、ナイロン6、ナイロン11、ナイロン66、及びこれらの2つ以上の組み合わせからなる群から選択される、前記1～8のいずれか1に記載の組成物。

10．前記アイオノマー（B）中の前記カルボン酸が、ナトリウム、亜鉛、リチウム、マグネシウム、カルシウム、又はこれらの2つ以上の組み合わせからなる群から選択される金属カチオンによって少なくとも部分的に中和されている、前記1～9のいずれか1に記載の組成物。

11．前記1～10のいずれか1を特徴とする組成物、を含有する、又は、から製造される、物品であり、スキー用ブーツ、スノーボード用ブーツ、スケート用ブーツ、アイススケート用ブーツ、インラインスケート用ブーツ、又は登山用ブーツである、物品。

12．少なくとも1つのポリアミドと少なくともアイオノマー（B）とを混ぜ合わせてブレンド物にすることと、前記アイオノマー（B）が前記ポリアミドの連続相中の分散相として分散されており、前記ブレンド物がアイオノマー（A）の連続相中の分散相として分散されている組成物を製造するのに効果的な条件下で、前記ブレンド物を少なくとも前記アイオノマー（A）と混合することを含む方法であって、前記アイオノマー（B）と前記ポリアミドはそれぞれ前記1～10のいずれか1に記載のものとそれぞれ同じである、方法。

10

【図1】

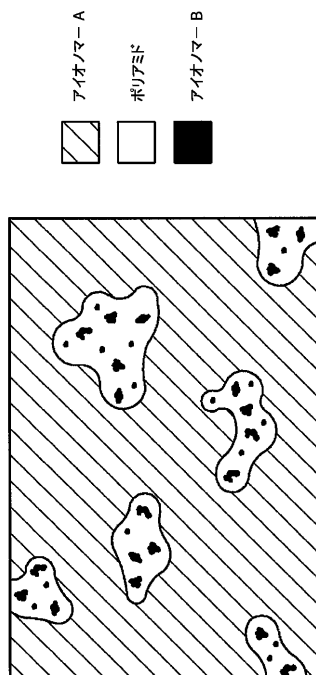


FIG. 1

【図2】

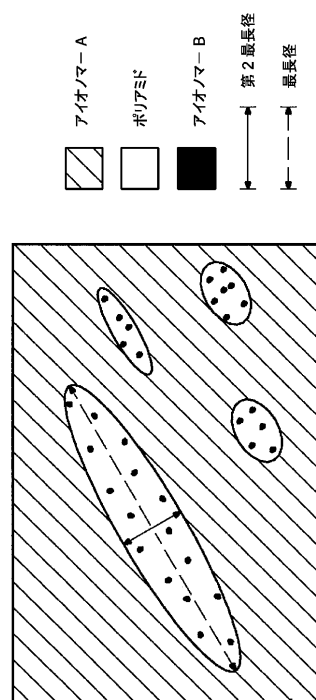


FIG. 2

## 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
- (74)代理人 100147588  
弁理士 渡辺 浩司
- (72)発明者 ハウスマン カールハインツ  
スイス ツェーハー 2012 オヴェルニエ アベス 21
- (72)発明者 チョー リチャード ティー  
アメリカ合衆国 デラウェア州 19707 ホッケシン トンプソン ドライヴ 173
- (72)発明者 ベンドラー ハーバート ヴァーノン  
アメリカ合衆国 デラウェア州 19808 ウィルミントン クロスフォーク ドライヴ 29  
01 アpartment 3ビー

審査官 柳本 航佑

- (56)参考文献 特表2008-519147(JP,A)  
米国特許出願公開第2006/0142489(US,A1)  
特表2013-500356(JP,A)  
米国特許出願公開第2011/0020573(US,A1)  
特表2006-526684(JP,A)  
米国特許出願公開第2005/0020762(US,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08L 1/00 - 101/14  
C08K 3/00 - 13/08  
C08J 3/20