

(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2014-532807

(P2014-532807A)

(43) 公表日 平成26年12月8日(2014.12.8)

(51) Int.Cl.

C08L 23/26 (2006.01)
C08L 23/08 (2006.01)
C08J 3/05 (2006.01)

F 1

C08L 23/26
C08L 23/08
C08J 3/05

テーマコード(参考)

4 F 0 7 0
4 J 0 0 2

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 23 頁)

(21) 出願番号 特願2014-541064 (P2014-541064)
(86) (22) 出願日 平成24年10月1日 (2012.10.1)
(85) 翻訳文提出日 平成26年7月7日 (2014.7.7)
(86) 国際出願番号 PCT/US2012/058304
(87) 国際公開番号 WO2013/070340
(87) 国際公開日 平成25年5月16日 (2013.5.16)
(31) 優先権主張番号 13/290,415
(32) 優先日 平成23年11月7日 (2011.11.7)
(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/ポリオレフィンブレンドの水性分散液を形成する方法

(57) 【要約】

約75～約99.9重量%のアイオノマー組成物、および約0.1～約2.5重量%の、
エチレンアクリレートエステルコポリマー組成物、グラフト化ポリオレフィン組成物もしくはそれらの組合せを含みまたはそれらから本質的になるブレンド組成物を含む、水性分散液を形成する方法であって、この固体ブレンド組成物を、約80～約100の温度に加熱された水と混合する工程を含む方法が開示される。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

水と、

(a) エチレンの共重合単位と、親の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の酸コポリマーを含み、前記酸コポリマーは、2160 g の荷重を用いて 190 で ASTM D1238 に従って測定された、約 200 ~ 約 1000 g / 10 分のメルトフローレート (MFR) を有し、非中和親の酸コポリマーについて計算して前記親の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約 50 % から約 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) および (b) の組合せに基づいて約 75 ~ 約 99.9 重量% のアイオノマー組成物；ならびに

(b) (a) および (b) の組合せに基づいて約 0.1 ~ 約 25 重量% の、(i) エチレンの共重合単位と、エチレンエステルコポリマーの全重量に基づいて、約 10 ~ 約 45 重量% のアルファ, ベータ - エチレン性不飽和カルボン酸エステルの共重合単位とを含む少なくとも 1 種のエチレンエステルコポリマー；(ii) グラフト化ポリオレフィンの全重量に基づいて約 0.1 ~ 約 5 重量% のアルファ, ベータ - エチレン性不飽和カルボン酸もしくは無水物でグラフト化された親のポリオレフィンを含むグラフト化ポリオレフィン組成物；または (iii) 前記エチレンエステルコポリマーおよび前記グラフト化ポリオレフィンの組合せ

を含む、ポリマーの混合物約 0.001 ~ 約 50 重量% を含む水性分散液。

【請求項 2】

前記ポリマーの混合物が、前記アイオノマーおよび少なくとも 1 種のエチレンエステルコポリマーから本質的になる、請求項 1 に記載の水性分散液。

【請求項 3】

前記少なくとも 1 種のエチレンエステルコポリマーが、エチレンメチルアクリレートジポリマーである、請求項 2 に記載の水性分散液。

【請求項 4】

前記ポリマーの混合物が、前記アイオノマーおよび前記グラフト化ポリオレフィンから本質的になる、請求項 1 に記載の水性分散液。

【請求項 5】

前記グラフト化ポリオレフィンが、無水マレイン酸でグラフト化されたメタロセンポリオレフィンである、請求項 4 に記載の水性分散液。

【請求項 6】

前記ポリマーの混合物が、前記アイオノマー、前記エチレンエステルコポリマーおよび前記グラフト化ポリオレフィンから本質的になる、請求項 1 に記載の水性分散液。

【請求項 7】

前記エチレンエステルコポリマーが、エチレンメチルアクリレートジポリマーであり、前記グラフト化ポリオレフィンが、無水マレイン酸でグラフト化されたメタロセンポリオレフィンである、請求項 6 に記載の水性分散液。

【請求項 8】

前記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アイオノマーを含む、請求項 1 に記載の水性分散液。

【請求項 9】

前記カルボン酸塩のカチオンが、カリウムカチオンから本質的になるアイオノマーを含む、請求項 1 に記載の水性分散液。

【請求項 10】

(1) (a) エチレンの共重合単位と、親の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を含む親の酸コポリマーを

10

20

30

40

50

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を有し、非中和親の酸コポリマーについて計算して前記親の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約50%～約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)および(b)の組合せに基づいて約75～約99.9重量%のアイオノマー組成物；ならびに

(b)(a)および(b)の組合せに基づいて約0.1～約25重量%の、(i)エチレンの共重合単位と、エチレンエステルコポリマーの全重量に基づいて約10～約45重量%のアルファ、ベータ-エチレン性不飽和カルボン酸エステルの共重合単位とを含むエチレンエステルコポリマー；(ii)グラフト化ポリオレフィンの全重量に基づいて約0.1～約5重量%のアルファ、ベータ-エチレン性不飽和カルボン酸もしくは無水物でグラフト化された親のポリオレフィンを含むグラフト化ポリオレフィン組成物；または(iii)前記エチレンエステルコポリマーおよび前記グラフト化ポリオレフィンの組合せを含む固体ブレンド組成物を準備する工程と、

(2)前記固体ブレンド組成物を、約80～約100の温度に加熱された水と混合して、加熱水性ブレンド分散液を与える工程と、

(3)前記加熱水性ブレンド分散液を約20～約30の温度に冷却してもよい工程であって、前記ブレンドは、液相中に分散されたままである工程とを含む、アイオノマーと、エチレンエステルコポリマー、グラフト化ポリオレフィン組成物またはそれらの組合せとの混合物を含む、請求項1に記載の水性分散液を製造する方法。

【請求項11】

前記ポリマーの混合物が、前記アイオノマーおよび前記少なくとも1種のエチレンエステルコポリマーから本質的になる、請求項10に記載の方法。

【請求項12】

前記ポリマーの混合物が、前記アイオノマーおよび前記グラフト化ポリオレフィンから本質的になる、請求項10に記載の方法。

【請求項13】

前記ポリマーの混合物が、前記アイオノマー、前記エチレンエステルコポリマーおよび前記グラフト化ポリオレフィンから本質的になる、請求項10に記載の方法。

【請求項14】

前記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アイオノマーを含む、請求項10に記載の方法。

【請求項15】

前記カルボン酸塩のカチオンが、カリウムカチオンから本質的になるアイオノマーを含む、請求項10に記載の方法。

【請求項16】

前記酸コポリマーが、約250～約450g/10分のMFRを有する、請求項10に記載の方法。

【請求項17】

(a)エチレンの共重合単位と、親の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の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、約200～約1000g/10分のメルトフローレート(MFR)を有し、非中和親の酸コポリマーについて計算して前記親の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約50%～約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)および(b)の組合せに基づいて約75～約99.9重量%のアイオノマー組成物；ならびに

10

20

30

40

50

(b) (a) および (b) の組合せに基づいて約 0.1 ~ 約 2.5 重量% の、(i) エチレンの共重合単位と、エチレンエステルコポリマーの全重量に基づいて約 1.0 ~ 約 4.5 重量% のアルファ、ベータ - エチレン性不飽和カルボン酸エステルの共重合単位を含む少なくとも 1 種のエチレンエステルコポリマー；(ii) グラフト化ポリオレフィンの全重量に基づいて約 0.1 ~ 約 5 重量% のアルファ、ベータ - エチレン性不飽和カルボン酸もしくは無水物でグラフト化された親のポリオレフィンを含むグラフト化ポリオレフィン組成物；または (iii) 前記エチレンエステルコポリマーおよび前記グラフト化ポリオレフィンの組合せを含むブレンド組成物。

【請求項 18】

前記ポリマーの混合物が、前記アイオノマーおよび少なくとも 1 種のエチレンエステルコポリマーから本質的になる、請求項 17 に記載のブレンド組成物。

【請求項 19】

前記少なくとも 1 種のエチレンエステルコポリマーが、エチレンメチルアクリレートジポリマーである、請求項 18 に記載のブレンド組成物。

【請求項 20】

前記ポリマーの混合物が、前記アイオノマーおよび前記グラフト化ポリオレフィンから本質的になる、請求項 17 に記載のブレンド組成物。

【請求項 21】

前記グラフト化ポリオレフィンが、無水マレイン酸でグラフト化されたメタロセンポリオレフィンである、請求項 20 に記載のブレンド組成物。

【請求項 22】

前記ポリマーの混合物が、前記アイオノマー、前記エチレンエステルコポリマーおよび前記グラフト化ポリオレフィンから本質的になる、請求項 17 に記載のブレンド組成物。

【請求項 23】

前記エチレンエステルコポリマーが、エチレンメチルアクリレートジポリマーであり、前記グラフト化ポリオレフィンが、無水マレイン酸でグラフト化されたメタロセンポリオレフィンである、請求項 22 に記載のブレンド組成物。

【請求項 24】

前記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アイオノマーを含む、請求項 17 に記載のブレンド組成物。

【請求項 25】

前記カルボン酸塩のカチオンが、カリウムカチオンから本質的になるアイオノマーを含む、請求項 17 に記載のブレンド組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、アイオノマーポリオレフィンブレンドを含む水性分散液を形成する方法に関する。

【背景技術】

【0002】

、 - 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 5,688,869 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。

10

20

30

40

50

【0003】

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3,904,569号明細書；米国特許第4,136,069号明細書；米国特許第4,269,937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、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3,389,109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；日本国特許出願特開昭50-084687号公報および特開2009-091426号公報を参照されたい。

10

【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3,553,178号明細書；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。

20

【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5,993,604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7,470,736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2007/0243331号明細書；PCT特許出願国際公開第2011/087478号パンフレット；ならびに特開平10-006640号公報；および特開昭50-135141号公報を参照されたい。

30

【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6,458,897号明細書；日本国出願特開平11-158332号公報；特開平2005-075878号公報；特開平200575879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。

40

【0007】

水性アイオノマー分散液は、高度に中和された、低メルトイントンデックス(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。

【0008】

ポリオレフィンをアイオノマーと一緒に組み入れるブレンドは、公知である。例えば、

50

米国特許第5,179,168号明細書；米国特許第5,445,893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6,100,336号明細書；米国特許出願公開第2008/0132628号明細書；PCT特許出願公開国際公開第2009/072600号パンフレット；ならびに特開平09-040924号公報；特開平09-175592号公報；特開平10-060186号公報；特開平10-316872号公報；特開平11-147288号公報；特開平11-291406号公報；日本特許第2868862号公報；日本特許第3356376号公報；日本特許第3878268号公報；日本特許第3926486号公報；日本特許第3985881号公報；日本特許第4197901号公報；特開2002-012722号公報；特開2002-234975号公報；特開2003-026868号公報；特開2003-291283号公報；特開2004-217759号公報；特開2006-026986号公報；特開2007-138004号公報；特開2007-301797号公報；特開2007-302764号公報；特開2008-138116号公報；特開2008-273998号公報；特開2009-035699号公報；特開2009-084324号公報；特開2009-101677号公報；特開2009-138139号公報；日本特許第2868862号公報；特開平09-040924号公報；特開平09-175592号公報；および日本特許第3599912号公報を参照されたい。
 【0009】

概してポリオレフィンのための分散剤として機能する、主要部分のポリオレフィンを小量部分のアイオノマーと一緒に組み入れる水性分散液は、公知である。例えば、米国特許第3,296,172号明細書；米国特許第3,356,629号明細書；米国特許第3,896,065号明細書；米国特許第4,174,335号明細書；米国特許第4,336,210号明細書；米国特許第4,440,908号明細書；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7,439,276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2005/0271888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2007/0144697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2008/0009586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2008/0073046号明細書；米国特許出願公開第2008/0076844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2008/0230195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2008/0295985号明細書；米国特許出願公開第2009/0202829号明細書；米国特許出願公開第2009/0253321号明細書；PCT特許出願公開国際公開第2007/008633号パンフレット；国際公開第2008/052122号パンフレット；国際公開第2009/055275号パンフレット；国際公開第2009/064993号パンフレットおよび日本国特許出願日本特許第2958102号公報；特開2001-1355185号公報を参照されたい。
 【0010】

主要部分のポリオレフィンを小量部分のアイオノマーと一緒に組み入れる水性分散液は、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、高剪断プロセス条件下で水の沸点を超える温度で水溶液中にポリオレフィンおよびアイオノマーを分散させる

10

20

30

40

50

ことによっても製造されている。例えば、米国特許出願公開第2005/0100754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2008/0118728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2008/0292833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2010/0048784号明細書；米国特許出願公開第2010/0137501号明細書；およびPCT特許出願公開国際公開第2005/021638号パンフレット；国際公開第2008/005501号パンフレット；国際公開第2009/045731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号パンフレットを参照されたい。

10

【0011】

主要部分のアイオノマーおよび小量部分の極性ポリオレフィンを組み入れる水性分散液は、例えば、それぞれの成分の前形成分散液を混合することによって製造された。例えば、英國特許第1243303号明細書；歐州特許出願第EP1163276号明細書；および特開2000328046号公報を参照されたい。

【0012】

主要部分のアイオノマーおよび小量部分の極性ポリオレフィンを組み入れる水性分散液は、例えば、酸コポリマーと極性ポリオレフィンとの固体ブレンドを調製し、そのブレンドを加熱アンモニア水溶液で処理することによって、製造された（PCT特許出願公開国際公開第2011/058119号パンフレット）。

20

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0013】

本発明は、

(a) エチレンの共重合単位と、親の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の酸コポリマーを含み、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、非中和親の酸コポリマーについて計算してこの親の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約50%～約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、約75～約99.9重量%のアイオノマー組成物；ならびに

30

(b) (a)および(b)の組合せに基づいて約0.1～約25重量%の、(i)エチレンの共重合単位と、エチレンエステルコポリマーの全重量に基づいて約10～約45重量%のアルファ、ベータ-エチレン性不飽和カルボン酸エステルの共重合単位とを含む少なくとも1種のエチレンエステルコポリマー；(ii)グラフト化ポリオレフィンの全重量に基づいて、約0.1～約5重量%のアルファ、ベータ-エチレン性不飽和カルボン酸もしくは無水物でグラフト化された親のポリオレフィンを含むグラフト化ポリオレフィン組成物；または(iii)このエチレンエステルコポリマーおよびこのグラフト化ポリオレフィンの組合せ

40

を含む、またはそれから本質的になるブレンド組成物に関する。

【0014】

本発明は、アイオノマーと、エチレンエステルコポリマー、グラフト化ポリオレフィン組成物またはそれらの組合せとの混合物を含む水性分散液を製造する方法であって、

(1) 上に記載された組成物を含むまたはそれから本質的になる固体ブレンド組成物を準備する工程と、

(2) この固体ブレンド組成物を、約80～約100の温度に加熱された水と混合して（低剪断条件下）、加熱水性ブレンド分散液を与える工程と、

(3) この加熱水性ブレンド分散液を約20～30の温度に冷却してもよい工程であって、このブレンドは、液相中に分散されたままである工程と

50

を含む、またはそれらから本質的になる方法を提供する。

【0015】

一実施形態では、(2)は、(i)前形成固体ブレンド組成物から形成された物品を約20～30で水に添加して、固体ブレンド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100の温度に加熱する工程とを含む。

【0016】

別の実施形態では、(2)は、前形成固体ブレンド組成物から形成された物品を、約80～約100の温度に予熱された水に添加する工程を含む。

【0017】

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。

10

【発明を実施するための形態】

【0018】

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。

【0019】

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。

【0020】

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。

20

【0021】

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、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。

30

【0022】

「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。

【0023】

本明細書で使用される場合、「含む (comprises)」、「含んでる (comprising)」、「含む (includes)」、「含んでる (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。

40

【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

50

するよりも解釈されるべきである。

【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。

【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もあるが、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。

10

【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。

20

【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透明な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。

20

【0029】

ある種のアイオノマー・ポリオレフィンブレンド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、ある種の組成物特性を有するある種のアイオノマー・ポリオレフィンブレンドが、低剪断条件下で高温水と混合される場合、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。

30

【0030】

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出しプロセスに開示されたものに比べて、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もたらす。

【0031】

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の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の酸コポリマーは、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。

40

【0032】

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。

50

【0033】

本明細書で使用される親の酸コポリマーは、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。

【0034】

本明細書で使用される親の酸コポリマーは、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、親の酸コポリマーは、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。親の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の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の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。

10

【0035】

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。

20

【0036】

本明細書で開示されるアイオノマーは、非中和親の酸コポリマーについて計算して、親の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、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を有するカルボン酸塩を形成する。親の酸コポリマーは、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アイオノマーが注目に値する。

30

【0037】

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。上記親の酸コポリマーのメルトフローレートと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。

40

【0038】

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。

【0039】

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 enhancer)、滑剤、顔料、染料、難燃剤、耐衝撃性改良剤、核形成剤、プロッキング防止剤(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。

50

【0040】

エチレンエステルコポリマー組成物

本明細書で用いられるエチレンエステルコポリマーは、エチレンの共重合単位と、エチレンエステルコポリマーの全重量に基づいて、約10～約45重量%のアルファ、ベータ-エチレン性不飽和カルボン酸エステルの共重合単位とを含む、またはそれから本質的になる。好ましくは、エチレンエステルコポリマーは、コポリマーの全重量に基づいて、約15～約40重量%、より好ましくは約20～約35重量%のアルファ、ベータ-エチレン性不飽和カルボン酸エステルを含む。注目すべきは、エチレンの共重合単位と、アルファ、ベータ-エチレン性不飽和カルボン酸エステルとから本質的になるジポリマーである。

10

【0041】

アルファ、ベータ-エチレン性不飽和カルボン酸エステルコモノマーとしては、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、メタクリル酸プロピル、アクリル酸イソプロピル、メタクリル酸イソプロピル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸ブチル、アクリル酸イソブチル、メタクリル酸イソブチル、アクリル酸^{tert}-ブチル、メタクリル酸^{tert}-ブチル、アクリル酸オクチル、メタクリル酸オクチル、アクリル酸ウンデシル、メタクリル酸ウンデシル、アクリル酸オクタデシル、メタクリル酸オクタデシル、アクリル酸ドデシル、メタクリル酸ドデシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸イソボルニル、メタクリル酸イソボルニル、アクリル酸ラウリル、メタクリル酸ラウリル、アクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、ポリ(エチレングリコール)アクリレート、ポリ(エチレングリコール)メタクリレート、ポリ(エチレングリコール)メチルエーテルアクリレート、ポリ(エチレングリコール)ベヘニルエーテルアクリレート、ポリ(エチレングリコール)ベヘニルエーテルメタクリレート、ポリ(エチレングリコール)4-ノニルフェニルエーテルアクリレート、ポリ(エチレングリコール)4-ノニルフェニルエーテルメタクリレート、ポリ(エチレングリコール)フェニルエーテルアクリレート、ポリ(エチレングリコール)フェニルエーテルメタクリレート、マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジエチル、マレイン酸ジブチル、フマル酸ジメチル、フマル酸ジエチル、フマル酸ジブチル、フマル酸ジメンチルなど、およびそれらの組合せが挙げられるがこれらに限定されない。好ましいアルファ、ベータ-エチレン性不飽和カルボン酸エステルコモノマーとしては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸ブチルおよびそれらの組合せが挙げられるがこれらに限定されない。より好ましくは、アルファ、ベータ-エチレン性不飽和カルボン酸エステルコモノマーは、アクリル酸メチルである。

20

【0042】

グラフト化ポリオレフィン組成物

グラフト化ポリオレフィン組成物は、グラフト化ポリオレフィンの全重量に基づいて、約0.1～約5重量%のアルファ、ベータ-エチレン性不飽和カルボン酸または無水物でグラフト化された親のポリオレフィンを含む。

30

【0043】

親のポリオレフィンは、エチレン系ポリマー、例えば、ポリエチレンおよびエチレン-アルファオレフィンコポリマー、プロピレン系ポリマー、例えば、ポリプロピレンおよびプロピレン-アルファオレフィンコポリマー、ならびにプロピレン-エチレンコポリマーを含んでもよい。例えば、親のポリオレフィンは、ポリプロピレン、ポリエチレン、ならびにそれらのコポリマー、およびそれらのブレンドに加えて、エチレン-プロピレン-ジエンターポリマーであってもよい。親のポリオレフィンとしては、米国特許第3,645,992号明細書に記載された均一系ポリマー；米国特許第4,076,698号明細書に記載されたとおりの高密度ポリエチレン(HDPE)；不均一に分岐した直鎖状低密度ポリエチレン(LLDPE)；不均一に分岐した直鎖状超低密度ポリエチレン(ULDPE)

40

50

E) ; 均一に分岐した、直鎖状エチレン / アルファ - オレフィンコポリマー ; 均一に分岐した、実質的に直鎖状のエチレン / アルファ - オレフィンポリマー (これは、例えば、それらの開示が参照により本明細書に組み込まれる、米国特許第 5,272,236 号明細書および米国特許第 5,278,272 号明細書に開示された方法によって調製され得る) ; ならびに低密度ポリエチレン (LDPE) などの高圧フリーラジカル重合エチレンポリマーおよびコポリマーが挙げられる。米国特許第 6,566,466 号明細書、米国特許第 6,538,070 号明細書、米国特許第 6,448,341 号明細書、米国特許第 6,316,549 号明細書、米国特許第 6,111,023 号明細書、米国特許第 5,869,575 号明細書、米国特許第 5,844,045 号明細書、または米国特許第 5,677,383 号明細書に記載された親のポリオレフィン組成物も、一部の実施形態に適している。ポリマーのブレンドも同様に用いることができる。一部の実施形態において、ブレンドは、2種の異なるチーグラー - ナッタポリマーを含む。他の実施形態において、ブレンドは、チーグラー - ナッタポリマーと、メタロセンポリマーとのブレンドを含み得る。さらに他の実施形態において、本明細書で使用されるポリマーは、2種の異なるメタロセンポリマーのブレンドである。他の実施形態において、シングルサイト触媒が用いられてもよい。

10

【0044】

エチレン - アルファオレフィンコポリマーの例は、エチレンと、C₄ ~ C₂₀直鎖状、分岐状または環状ジエン、および式 H₂C = C HR (式中、R は、C₁ ~ C₂₀直鎖状、分岐状もしくは環状アルキル基または C₆ ~ C₂₀アリール基である) で表される化合物からなる群から選択される少なくとも1つのコモノマーとのアルファ - オレフィンインターポリマーを含む。コモノマーの例としては、プロピレン、1 - ブテン、3 - メチル - 1 - ブテン、4 - メチル - 1 - ペンテン、3 - メチル - 1 - ペンテン、1 - ヘプテン、1 - ヘキセン、1 - オクテン、1 - デセン、および1 - ドデセンが挙げられる。一部の実施形態において、エチレンのインターポリマーは、約 0.92 g / cc 未満の密度を有する。

20

【0045】

プロピレン - アルファオレフィンコポリマーの例は、プロピレンと、C₄ ~ C₂₀直鎖状、分岐状または環状ジエン、および式 H₂C = C HR (式中、R は、C₁ ~ C₂₀直鎖状、分岐状もしくは環状アルキル基または C₆ ~ C₂₀アリール基である) で表される化合物からなる群から選択される少なくとも1つのコモノマーとのアルファ - オレフィンインターポリマーを含む。コモノマーの例としては、エチレン、1 - ブテン、3 - メチル - 1 - ブテン、4 - メチル - 1 - ペンテン、3 - メチル - 1 - ペンテン、1 - ヘプテン、1 - ヘキセン、1 - オクテン、1 - デセン、および1 - ドデセンが挙げられる。

30

【0046】

用いられてもよい親のポリオレフィンのさらなる例としては、典型的にはポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ - 1 - ブテン、ポリ - 3 - メチル - 1 - ブテン、ポリ - 3 - メチル - 1 - ペンテン、ポリ - 4 - メチル - 1 - ペンテン、エチレン - プロピレンコポリマー、エチレン - 1 - ブテンコポリマー、およびプロピレン - 1 - ブテンコポリマーで表されるとりの、オレフィン、例えば、エチレン、プロピレン、1 - ブテン、3 - メチル - 1 - ブテン、4 - メチル - 1 - ペンテン、3 - メチル - 1 - ペンテン、1 - ヘプテン、1 - ヘキセン、1 - オクテン、1 - デセン、および1 - ドデセンのホモポリマーおよびコポリマー (エラストマーを含む) ; 典型的にはエチレン - ブタジエンコポリマーおよびエチレン - エチリデンノルボルネンコポリマーで表されるとおりの、アルファ - オレフィンと共に役または非共役ジエンとのコポリマー (エラストマーを含む) ; ならびに典型的にはエチレン - プロピレン - ブタジエンコポリマー ; エチレン - プロピレン - ジシクロペンタジエンコポリマー、エチレン - プロピレン - 1,5 - ヘキサジエンコポリマー、およびエチレン - プロピレン - エチリデンノルボルネンコポリマーで表されるとおりの、2種以上のアルファ - オレフィンと共に役または非共役ジエンとのコポリマーなどのポリオレフィン (エラストマーを含む) が挙げられる。

40

【0047】

50

好ましくは、グラフト化ポリオレフィンは、約0.1～約5重量%のアルファ、ベータ-エチレン性不飽和カルボン酸または無水物でグラフト化された、約0.92g/ccの密度(ASTM D792)を有する、エチレンと3～20個の炭素を有するアルファ-オレフィンとから作られた親のポリオレフィンから製造される。グラフト化ポリオレフィンは、アルファ、ベータ-エチレン性不飽和カルボン酸または無水物を親のポリオレフィン上にグラフト化することによって製造される。

【0048】

好ましくは、グラフト化ポリオレフィンは、約0.92g/cc以下、もしくは約0.90g/cc以下、約0.88g/cc以下、または約0.88～約0.84g/ccの密度(ASTM D-792)を有する親のポリオレフィンから製造される。

10

【0049】

好ましくは、親のポリオレフィンは、エチレンおよびアルファ-オレフィンコモノマーを含むポリオレフィンコポリマーである。親のポリオレフィンコポリマーは、少なくとも2種のモノマーを含むが、2種を超えるコモノマーを組み入れてもよく、例えば、ターポリマー、テトラポリマーなどがある。好ましくは、親のポリオレフィンコポリマーは、約5重量%、約15重量%、約20重量%または約25重量%の下限から、約35重量%、約40重量%、約45重量%または約50重量%の上限を含む(すべて、親のポリオレフィンコポリマーの全重量に基づく)。

【0050】

アルファ-オレフィンコモノマーは、3～20個の炭素を有し、直鎖状、分岐状または環状アルファ-オレフィンであってもよい。好ましいアルファ-オレフィンは、プロパン、1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、3-シクロヘキシル-1-プロパン、ビニルシクロヘキサンなど、およびそれらの混合物からなる群から選択される。アルファ-オレフィンコモノマーは、好ましくは3～10個の炭素を有する。アルファ-オレフィンコモノマーの密度は、一般に組み入れられるアルファ-オレフィンのタイプおよびレベルに依存する。

20

【0051】

親のポリオレフィンコポリマーは、小量の他のオレフィンコモノマー；例えば、ノルボルネンなどの環状オレフィン；スチレン；ジシクロペンタジエン、エチリデンノルボルネンおよびビニルノルボルネンなどのジエンなど、およびそれらの混合物を任意選択的に組み入れてもよい。含まれる場合、任意選択のコモノマーは、親のポリオレフィンコポリマーの全重量に基づいて、約15重量%以下のレベルで組み入れられてもよい。

30

【0052】

親のポリオレフィンは、任意の公知の方法で製造されてもよく、例えば、ラジカル-、チーグラー-ナッタ-またはメタロセン-触媒重合などの任意の公知の重合触媒で触媒されてもよい(例えば、米国特許第3,645,992号明細書、米国特許第5,026,798号明細書、米国特許第5,055,438号明細書、米国特許第5,057,475号明細書、米国特許第5,064,802号明細書、米国特許第5,096,867号明細書、米国特許第5,132,380号明細書、米国特許第5,231,106号明細書、米国特許第5,272,236号明細書、米国特許第5,278,272号明細書、米国特許第5,374,696号明細書、米国特許第5,420,220号明細書、米国特許第5,453,410号明細書、米国特許第5,470,993号明細書、米国特許第5,703,187号明細書、米国特許第5,986,028号明細書、米国特許第6,013,819号明細書、米国特許第6,159,608号明細書、および欧州特許第514828号明細書)。

40

【0053】

2種以上の親のポリオレフィンコポリマーのブレンドが、必要に応じて用いられてもよい。

【0054】

50

グラフト化ポリオレフィンは、親のポリオレフィンにグラフト化されたアルファ、ベータ-エチレン性不飽和カルボン酸または無水物を含む。グラフト化ポリマーでは、アルファ、ベータ-エチレン性不飽和カルボン酸または無水物部分に当初含まれた原子は、ポリマー主鎖に全く含まれない。アルファ、ベータ-エチレン性不飽和カルボン酸または無水物は、好ましくは無水マレイン酸、マレイン酸、フマル酸、アクリル酸、メタクリル酸、無水イタコン酸、イタコン酸、シトラコン酸、無水シトラコン酸、クロトン酸、無水クロトン酸、メチルクロトン酸、桂皮酸、エンド-ビシクロ-[2.2.1]-5-ヘプテン-2,3-ジカルボン酸無水物、シス-4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸、シス-4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸無水物など、およびそれらの混合物からなる群から選択される。上記酸の金属塩、無水物、エステル、アミドまたはイミドも、用いられてもよい。より好ましくは、アルファ、ベータ-エチレン性不飽和カルボン酸または無水物は、無水マレイン酸である。

10

【0055】

アルファ、ベータ-エチレン性不飽和カルボン酸または無水物は、任意の公知の方法によって親のポリオレフィン上にグラフト化されてもよい。例えば、アルファ、ベータ-エチレン性不飽和カルボン酸または無水物は、米国特許第3,236,917号明細書、米国特許第3,932,368号明細書、米国特許第4,612,155号明細書、米国特許第4,888,394号明細書、米国特許第4,950,541号明細書、米国特許第5,194,509号明細書、米国特許第5,346,963号明細書、米国特許第5,523,358号明細書、米国特許第5,705,565号明細書、米国特許第5,744,250号明細書、米国特許第5,955,547号明細書、米国特許第6,545,091号明細書、米国特許第7,408,007号明細書、米国特許出願公開第2008/0078445号明細書、米国特許出願公開第2008/0115825号明細書および欧州特許第0266994号明細書に開示された方法によって親のポリオレフィン上にグラフト化されてもよい。

20

【0056】

親のポリオレフィン上にグラフト化されたアルファ、ベータ-エチレン性不飽和カルボン酸または無水物のレベルは、好ましくはグラフト化ポリオレフィンの全重量に基づいて、約0.1～5重量%である。アルファ、ベータ-エチレン性不飽和カルボン酸または無水物のレベルは、グラフト化ポリオレフィンの全重量に基づいて、約0.3～4重量%または約0.5～2重量%であってもよい。

30

【0057】

ブレンド組成物

ブレンド組成物は、約75～約99.9重量%のアイオノマー組成物と、約0.1～約2.5重量%の、エチレンエステルコポリマー組成物、グラフト化ポリオレフィン組成物またはその組合せとを含む、またはそれらから本質的になる。ブレンド組成物は、好ましくは約80～約99重量%、より好ましくは約90～約99重量%、最も好ましくは約95～約99重量%のアイオノマー組成物と、好ましくは約20～約1重量%、より好ましくは約10～約1重量%、最も好ましくは約5～約1重量%の、エチレンアクリレートエステルコポリマー組成物、グラフト化ポリオレフィン組成物またはそれらの組合せとを含む、またはそれらから本質的になる。

40

【0058】

注目すべきは、ブレンドが約3～約15重量%のエチレンエステルコポリマーまたは約3～約15重量%の2種の異なるエチレンエステルコポリマーの組合せを含むように、アイオノマーおよび少なくとも1種のエチレンエステルコポリマーから本質的になるブレンド組成物である。また注目すべきは、アイオノマーおよびグラフト化ポリオレフィンから本質的になるブレンド組成物である。また注目すべきは、ブレンド組成物が約3～約5重量%のエチレンエステルコポリマーおよび約3～約6重量%のグラフト化ポリオレフィンを含むように、アイオノマー、エチレンエステルコポリマーおよびグラフト化ポリオレフ

50

インから本質的になるブレンド組成物である。

【0059】

ブレンドを製造するプロセスは、当技術分野で知られた任意の高剪断の強力溶融混合プロセスによって行うことができる。好ましくは、このようなプロセスは、溶融アイオノマー組成物と、エチレンアクリレートエステルコポリマー組成物、グラフト化ポリオレフィン組成物またはそれらの組合せとの強力な混合を含む。例えば、強力な混合は、静的ミキサー、ゴムミル、プラベンダーミキサー、バスニーダー、単軸押出機または二軸押出機によって与えられてもよい。押出機は、それらの高いスループット、可能なモジュール構造および組み立ての容易さ、多くの混合スクリューの選択、ならびにプロセス温度の管理および維持の容易さのために、使用に最も都合がよい。

10

【0060】

アイオノマー組成物、エチレンエステルコポリマー組成物および/またはグラフト化ポリオレフィン組成物は、任意の混合工程の前に乾燥させ得る。ブレンド組成物樹脂は、溶融混合プロセスへの供給前に、通常は「ペレットブレンド」とも呼ばれる、乾燥ブレンドとして混合され得る。代替として、ブレンド組成物樹脂は、2つ以上の異なるフィーダーによって共供給され得る。押出プロセスにおいて、ブレンド組成物樹脂は、典型的には押出機の後方の供給部分に供給される。しかしながら、ブレンド組成物樹脂は独立して、有利には押出機の2つの異なる位置に供給され得る。例えば、アイオノマー組成物は、押出機の後方供給部分に加えることができるが、一方でエチレンエステルコポリマー組成物、グラフト化ポリオレフィン組成物またはそれらの組合せは、ダイプレート近くの押出機の前方で供給される。押出機温度プロファイルは、ブレンド組成物を処理条件下で溶融させるように調整される。スクリュー設計も、それが溶融ブレンド組成物樹脂を混合するときに、樹脂に応力、そして次に、熱を与える。一般に、ブレンド成分の溶融処理温度は、約50 ~ 約300 の範囲内である。しかしながら、正確な処理条件は、用いられるブレンド成分樹脂の化学組成に依存する。代替として、エチレンエステルコポリマー組成物、グラフト化ポリオレフィン組成物またはそれらの組合せは、上に記載されたとおりに、親の酸コポリマー中和プロセスの一部としてブレンドされて、アイオノマー組成物を形成することができる。例えば、炭酸ナトリウムなどの中和化合物およびエチレンエステルコポリマーを含む組成物は、押出機中でアイオノマーの酸コポリマー前駆体と混合され得る。

20

【0061】

ブレンド組成物が溶融ブレンドされた後、それは混合機から取り出され、固体に冷却される。例えば、溶融ブレンドは、ダイを通って押し出され、ペレットに切断され、冷却浴中でクエンチされる。

30

【0062】

エチレンエステルコポリマー組成物、グラフト化ポリオレフィン組成物またはそれらの組合せは、アイオノマーブレンド成分の非存在下で以下に記載される分散方法によって高温水に分散性でない。エチレンエステルコポリマー組成物、グラフト化ポリオレフィン組成物またはそれらの組合せを含むペレットまたは他の物品も、分散性アイオノマー組成物を含むペレットまたは他の物品の存在下でさえも高温水に分散性でない。理論に拘束されることなく、エチレンエステルコポリマー組成物、グラフト化ポリオレフィン組成物またはそれらの組合せは、全ブレンドの自己分散性を可能にするために、溶融配合プロセス (melt compounding process) によって十分に小さい粒径を与えなければならない。エチレンエステルコポリマー組成物、グラフト化ポリオレフィン組成物またはそれらの組合せのレベルは、有利には、全ブレンド組成物内の分散相としてそれを維持するように、上に記載されたとおりに、低い。重要なことには、エチレンエステルコポリマー組成物、グラフト化ポリオレフィン組成物またはそれらの組合せは、必要とされる小さい粒径を与えるために必要な、アイオノマーブレンド成分との相溶性を与える。

40

【0063】

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

50

あまりエネルギーを必要とせずに、大気圧下で、低い剪断（例えば、高温水と固体ブレンド組成物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ブレンド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）、水性水酸化カリウムまたはアンモニアなどの強塩基の回避を可能にすることによって、前形成ブレンド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。

【0064】

分散方法は、ブレンド組成物を含む物品を水と約80～約100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。驚くべきことに、本明細書で記載されるブレンドは、従来技術に基づいて予想されるものよりも低い、80～100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、ブレンドがその温度範囲で分散するとしても、それらは約100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。

10

【0065】

ブレンド組成物物品は、所望の任意の物理的形態、例えば、粉末、ペレット、溶融切斷ペレット、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。ブレンド分散液は、任意の適切な容器、例えば、タンク、バット、ペールなどの内で製造されてもよい。分散が進むときにバルクブレンド物品（複数可）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分以下で製造される。ブレンド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。

20

【0066】

一実施形態において、ブレンド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100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。

30

【0067】

別の実施形態において、ブレンド組成物を含む物品は、約80～約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、ブレンド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。

【0068】

水性ブレンド分散液は、好ましくは、ブレンド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%の上限のブレンド組成物を含む。

40

【実施例】

【0069】

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。マルトフローレート（MFR）は、2160g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。

【0070】

	メタクリル酸 (重量 %)	MFR (g/10 分)
ACR-1	1 9	4 0 0
ACR-2	1 5	2 0 0
ACR-3	1 9	1 8 0
ACR-4	1 9	6 0
ACR-5	2 1. 7	3 0
ACR-6	1 9	2 5 0
ACR-7	2 3	2 7 0

10

【 0 0 7 1 】

アイオノマー

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由来のアイオノマーについて要約する。水分散性は、以下の一般手順に従って決定した。

【 0 0 7 2 】

一般手順は、非中和酸コポリマーまたはアイオノマーの加熱水への添加を示す。手順は、水と10重量%の固体負荷（水への添加前に秤量して）の混合物を生成した。加熱マンタ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90の温度に0mega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。

20

【 0 0 7 3 】

分散液を形成しなかった材料は、以下に表2で「否」として示す。分散液を形成した材料（表2で「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透明液体である分散液が、初期の冷却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液体としてのままであった。

30

【 0 0 7 4 】

表 2

試料	ベース コポリマー	イオン	中和 レベル (%)	MFR (g/10分)	90 °Cでの 分散性
C 1	ACR-1	—	0	—	否
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-6	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

10

20

30

40

【0075】

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（アイオノマー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（アイオノマーION-3、ION-4およびION-6）。アイオノマー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。それぞれ、60のMFRを有し、および1未満のMFRを有する親の酸コポリマーに由来する、ION-5およびION-12は、分散液を形成しなかった。しかしながら、それぞれ、400のMFRを有し、および1を超えるMFRを有する親の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。

【0076】

実施例1～4および比較例C2

以下の表3に記載される溶融押出配合ブレンドを生成し、一般手順で上に記載されたとおりに加熱水中の分散性について試験し、以下の表3に要約した結果を得た。EMA-1は、20のMFRを有する、24重量%のメチルアクリレートコモノマーを組み入れているポリ（エチレン-c0-メチルアクリレート）であった。LDPEは、低密度ポリエチレンであった。EMA-2は、3のMFRを有する、35重量%のメチルアクリレートを組み入れているポリ（エチレン-c0-メチルアクリレート）であった。GPOは、0.9重量%の無水マレイン酸でグラフト化されたメタロセンポリオレフィンであった。

【0077】

表3

例	成分	ブレンド組成物 (重量 %)	MFR (g/10 分)	90 ℃での 水分散性	
1	ION-14	95.3	6.7	良	10
	EMA-1	4.7			
2	ION-14	90.4	8.3	良	20
	EMA-1	9.6			
	ION-14	90.4	8.1	否	
C2	EMA-1	4.4			30
	LDPE	5.2			
	ION-14	90.4	8.3	良	
3	EMA-1	4.4			40
	EMA-2	5.2			
	ION-14	90.4	6.3	良	
4	EMA-1	4.4			50
	GPO	5.2			

【0078】

実施例5

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、300ml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、ゆっくりとした混合を与えた(約170rpmであると推定される)。熱電対を、パドルスターと金属缶表面の間で水面より下に位置づけた。次いで、蒸留水を90℃に、その温度へOmega温度制御器によって加熱した。次いで、実施例1からのブレンド(129グラム、溶融切断ペレットの形態の)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、粘性分散液を形成した。次いで、得られた分散液を室温に冷却させた。分散液は、室温に冷却された後でも安定であった。

【0079】

実施例6

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、300ml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、ゆっくりとした混合を与えた(約170rpmであると推定される)。熱電対を、パドルスターと金属缶表面の間で水面より下に位置づけた。次いで、蒸留水を90℃に、その温度へOmega温度制御器によって加熱した。次いで、実施例2からのブレンド(129グラム、溶融切断ペレットの形態の)を一度に添加し、得られた混合物を合計で7分間攪拌して、粘性分散液を形成した。次いで、得られた分散液を室温に冷却させた。分散液は、室温に冷却された後でも安定であった。

【0080】

実施例7～実施例12および比較例C3は、ブレンドを冷水に添加し、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。

【0081】

加熱マントル要素中に置いた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ブレンドを一度に添加した。次いで、得られた攪拌混合物を90℃に、その温度に設定したOmega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。

【0082】

比較例C3

10

20

30

40

50

上に記載したION-14のペレット(52.9グラム)およびEMA-1のペレット(2.6グラム)を、それぞれ一度に添加した。90で10分後、ION-14は、水性分散液に完全に変化したが、EMA-1のペレットは、完全には分散されないままであった。

【0083】

実施例7

上に記載した実施例1からのブレンド(55.5グラム)を一度に添加した。温度が90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。

【0084】

実施例8

上に記載した実施例2からのブレンド(55.5グラム)を一度に添加した。温度が90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。

【0085】

実施例9

上に記載した実施例3からのブレンド(55.5グラム)を一度に添加した。温度が90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。

【0086】

実施例10

上に記載した実施例4からのブレンド(55.5グラム)を一度に添加した。温度が90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。

【0087】

実施例11

上に記載した実施例1からのブレンド(26.3グラム)を一度に添加した。温度が87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。

【0088】

実施例12

上に記載した実施例1からのブレンド(125グラム)を一度に添加した。温度が90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

20

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/US2012/058304

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C08L23/08 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) 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.
Y	WO 2011/058119 A1 (AKZO NOBEL COATINGS INT BV [NL]; CHAUDHERY RIAZ AHMAD [GB]) 19 May 2011 (2011-05-19) cited in the application example 4 -----	1-25
X	US 2010/055273 A1 (CHEN JOHN CHU [US]) 4 March 2010 (2010-03-04) examples 5-7 -----	17-19
X	US 2010/272898 A1 (CHEN JOHN CHU [US] ET AL) 28 October 2010 (2010-10-28) table I -----	17-19,25
Y	WO 96/07677 A1 (CHEVRON CHEM CO [US]) 14 March 1996 (1996-03-14) example 3 -----	1-25



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
-----------------------------------------------------------	----------------------------------------------------

10 January 2013

17/01/2013

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
--------------------------------------	--------------------

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Schmidt, Helmut

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2012/058304

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)			Publication date
WO 2011058119	A1 19-05-2011	AU 2010317946 A1	CA 2778364 A1	CN 102639610 A	31-05-2012 19-05-2011 15-08-2012
		EP 2499187 A1	KR 20120116405 A	US 2012220699 A1	19-09-2012 22-10-2012 30-08-2012
		WO 2011058119 A1	WO 2011058121 A1		19-05-2011 19-05-2011
US 2010055273	A1 04-03-2010	US 2010055273 A1	WO 2010027733 A1		04-03-2010 11-03-2010
US 2010272898	A1 28-10-2010	CN 102414021 A	EP 2421709 A1	JP 2012524833 A	11-04-2012 29-02-2012 18-10-2012
		US 2010272898 A1	US 2010273380 A1	WO 2010124051 A1	28-10-2010 28-10-2010 28-10-2010
		WO 2010124054 A1			28-10-2010
WO 9607677	A1 14-03-1996	AU 3716595 A	WO 9607677 A1		27-03-1996 14-03-1996

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,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

(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) 4F070 AA13 AA29 AA32 AB03 AC12 CA04 CB02

4J002 BB072 BB212 BB231 HA06