



特許協力条約に基づいて公開された国際出願

| | | |
|---|-----------|--|
| <p>(51) 国際特許分類⁴ C08F 8/44</p> | <p>A1</p> | <p>(11) 国際公開番号 WO 87/ 02039</p> <p>(43) 国際公開日 1987年4月9日 (09.04.87)</p> |
| <p>(21) 国際出願番号 PCT / JP85 / 00545 (22) 国際出願日 1985年10月3日 (03.10.85) (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 住友ゴム工業株式会社 (SUMITOMO RUBBER INDUSTRIES, LTD.) [JP / JP] 〒651 兵庫県神戸市中央区筒井町1丁目1番1号 Hyogo, (JP) (72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 松木丈人 (MATSUKI, Taketo) [JP / JP] 〒662 兵庫県西宮市弓場町8-27 Hyogo, (JP) (74) 代理人 弁理士 青山 森, 外 (AOYAMA, Tamotsu et al.) 〒540 大阪府大阪市東区城見2丁目1番61号 ツイン21MIDタワー内 Osaka, (JP) (81) 指定国 AU, GB, US. 添付公開書類 国際調査報告書</p> | | |
| <p>(54) Title: IONOMER RESIN (54) 発明の名称 アイオノマー樹脂 (57) Abstract An ionomer prepared by using sodium-neutralized ionomer, and neutralizing 2 to 30% of unneutralized carboxyl groups with magnesium hydroxide. This ionomer resin has improved reactivity of the magnesium ion and the carboxyl group and improved productivity and physical properties such as moldability. (57) 要約 本発明はナトリウム中和型のアイオノマーの未中和のカルボキシル基の2～30%を水酸化マグネシウムを用いて更に中和したアイオノマー樹脂を提供する。これにより、マグネシウムイオンとカルボキシル基の反応性を改善し、生産性および成形性等の物性を改良する。</p> | | |

(57) 要約

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第1頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

| | | | | | |
|----|-----------|----|-------------|----|--------|
| AT | オーストリア | FR | フランス | MR | モーリタニア |
| AU | オーストラリア | GA | ガボン | MW | マラウイ |
| BB | バルバドス | GB | イギリス | NL | オランダ |
| BE | ベルギー | HU | ハンガリー | NO | ノルウェー |
| BG | ブルガリア | IT | イタリア | RO | ルーマニア |
| BJ | ベナン | JP | 日本 | SD | スーダン |
| BR | ブラジル | KP | 朝鮮民主主義人民共和国 | SE | スウェーデン |
| CF | 中央アフリカ共和国 | KR | 大韓民国 | SN | セネガル |
| CG | コンゴ | LI | リヒテンシュタイン | SU | ソビエト連邦 |
| CH | スイス | LK | スリランカ | TD | チャード |
| CM | カメルーン | LU | ルクセンブルグ | TG | トーゴ |
| DE | 西ドイツ | MC | モナコ | US | 米国 |
| DK | デンマーク | MG | マダガスカル | | |
| FI | フィンランド | ML | マリ | | |

- 1 -

明 細 書

アイオノマー樹脂

技 術 分 野

- 5 本発明はナトリウム中和型アイオノマー樹脂の未中和カルボン酸基をマグネシウムイオンにより更に中和したアイオノマー樹脂に関する。

背 景 技 術

- アイオノマー樹脂はイオン架橋をもったポリマー群を意味し、強靱性および弾性が優れているので種々のゴム製品のカバー材料、包装材料、
- 10 スキー靴底、自動車バンパー等に用いられている。

- アイオノマー樹脂は工業的には溶液法により（特公昭39-6810号公報、特公昭49-31556号公報）製造されている。また押出機での製法としては、特公昭42-15769号公報、特公昭58-38441号公報に記載の方法が知られている。これらの製法での原料は、
- 15 α -オレフィンと α , β -エチレン性不飽和カルボン酸またはそのエステル
- の共重合体を用い、ナトリウム、亜鉛等の金属イオンで中和してい

- 2 -

る。

しかしながら、このアイオノマー樹脂のナトリウムタイプのは、
亜鉛もしくはマグネシウム中和タイプのものに比べ反撥弾性は優れてい
るものの、低温耐久性が悪く、 -5°C 以下の温度で割れ等の現象が生ず
5 る恐れがある。この欠点を補うために従来ナトリウム中和アイオノマー
に亜鉛中和アイオノマー樹脂をブレンドして使用することが行なわれて
いた。しかしながら、この方法では混合しうる樹脂の品種が限定される
ため、種々の製品にアイオノマー樹脂を使用した場合、製品設計の自由
度が低くなるという欠点がある。また特公昭58-38441号公報記
10 載の亜鉛、マグネシウムの両イオンを含むアイオノマー樹脂では低温耐
久性は優れているが、反撥弾性が劣る。またその製法には原料として、
酸化亜鉛、酸化マグネシウム、水酸化マグネシウム等の水に不溶な金属
化合物と、酢酸亜鉛、ギ酸マグネシウム等の揮発性有機酸塩とを併用し
ている。しかしながら、この揮発性有機酸塩は押出機のスクリュウを腐
15 食させる為、工業的製法としては好ましいものではない。

また、米国特許第4526375号公報にはナトリウム中和アイオノ

- 3 -

マー樹脂を酸化マグネシウムにより更に中和する方法が提案されている。

この方法で得られたアイオノマー樹脂は低温耐久性等の物性はかなり優れている。しかしその樹脂を抽出押出機で製造する際、ナトリウム中和

アイオノマー樹脂の未中和カルボン酸と酸化マグネシウムとの反応性が

5 低いため、未反応の酸化マグネシウムの粒がアイオノマー樹脂中に残る。

この未反応の酸化マグネシウムは、製品製造時に高温にさらされると、

アイオノマー樹脂と再び反応する。その反応により発生した水が製品の

強度を時として低下させる事がある。それをなくす為には必要以上に中

和反応を実行しなければならず、無駄な手間と労力を必要とする。

10

発明の開示

本発明者は反撥弾性を損わず、極めて優れた低温耐久性を有するアイオノマー樹脂をスクリュートタイプの押出機で容易に製造する方法を見出した。

即ち、本発明はナトリウム型中和アイオノマー樹脂のカルボキシル酸

15 基を水酸化マグネシウムにより更に2～30%中和したアイオノマー樹脂を提供する。

本発明に用いるナトリウム中和型アイオノマー樹脂はモノオレフィンと炭素数 3 ~ 8 の不飽和モノまたはジカルボン酸およびこれらのエステルからなる群から選択される少なくとも 1 種との共重合体（不飽和またはモノまたはジカルボン酸および／またはこれらのエステル 4 ~ 30 重量%含有）をナトリウム金属により中和した熱可塑性樹脂をいう。

このようなアイオノマー樹脂の例としては、三井デュポンポリケミカル社から市販されている各種の「ハイミラン」、例えば 1601, 1605, 1707 が挙げられる。

中和方法は従来公知のロールによる混練またはバンバリーミキシングあるいは押出機による混合等の方法を用いる事ができるが、アイオノマー樹脂は加熱融解時、金属と接着する為、ロール、バンバリー等の使用は好ましくなく、押出機の使用が最も効率が良い。

本発明によるフリーのカルボキシル基とマグネシウムイオンとの中和反応は、反応生成物の赤外吸収スペクトル（フィルム法）の中で、原料アイオノマーの -COOH に基く 1700 cm^{-1} の吸収が小さくなり、 -COOM ($M = \text{Na}, \text{Mg}$) の 1560 cm^{-1} の吸収が大きくなり、かつ

-COOMg 特有の吸収ピークが 1600 cm^{-1} に新しく現わされる事により確認できる。

また中和反応が完全に終了した場合、樹脂は未反応時の白濁状態から透明に変化し、メルトインデックス値が小さくなる。そしてX線マイク

5 ロアナライザーによりマグネシウムイオンが均一に分散している事が確認できる。

本発明に用いる水酸化マグネシウムは短時間で急速に反応し、かつスクリーシリンダー等を腐食させない。

種々のマグネシウム化合物を検討した結果、マグネシウム化合物の中和反応速度に顕著な差のある事を見出した。化合物単独の反応性は酢酸
10 マグネシウム > 水酸化マグネシウム > 酸化マグネシウムであった。

この内、酢酸マグネシウムは腐食性があるので好ましくない。酸化マグネシウムは前述のように反応が乏しく好ましくない。水酸化マグネシウ

ムを用いる事により、押出機を1回通すだけで本発明のアイオノマー樹

15 脂改質品のペレットを製造できる。水酸化マグネシウムは、ナトリウム中和型アイオノマー樹脂のカルボン酸基を更に2~30%中和するのに

- 十分な量を添加すれば良い。例えばナトリウム中和型アイオノマー樹脂 100部に対し 0.2～1.5重量部混合するのが望ましい。具体的には、水酸化マグネシウムの添加量は、ベースのアイオノマー樹脂100部に対しわずか、約0.3部程度でもよい。
- 5 本発明方法では水酸化マグネシウムの他に種々添加剤、例えば、顔料、滑剤および分散剤、酸化防止剤、安定剤、紫外線吸収剤等を添加し、中和反応と同時に樹脂のカラーリングが行なえる。
- 水酸化マグネシウムをナトリウム中和アイオノマー樹脂の一部と混合、反応させマスターバッチを形成して用いてもよい。
- 10 また、反応性の高い酢酸マグネシウム等の揮発性有機酸塩を単独又は酸化マグネシウムあるいは水酸化マグネシウムと併用して用いても、ナトリウム中和型アイオノマー樹脂の改質自体は行える。

産業上の利用可能性

- 上述のようにして得られたアイオノマー樹脂は種々のスポーツ用品の
- 15 材料として極めて好適である。

例えば、ゴルフボール用コアを被覆するカバーとして用いる場合には、

前記樹脂を予め半球角状に成型した 2 枚のカバーでコアを包み、加熱加圧成形する。また、カバー用組成物を射出成形してコアを包みこむことも可能である。

- 本発明アイオノマー樹脂でカバーしたゴルフボールは、極めて低温耐久性が優れ、 -30°C の温度でも割れが生じない。また耐久性も優れ、耐カット性が高い、また耐老化性も極めて優れている。

発明を実施するための最良の形態

本発明を実施例によりさらに詳細に説明する。

実施例 1

- 10 ハイミラン 1605, 1707 (三井デュポンポリケミカル社製) を用いた。この樹脂に所定量の水酸化マグネシウム及び酸化マグネシウムをブレンドし、スクリュートタイプのベント式押出機に投入した。226 $^{\circ}\text{C}$ の樹脂温度で押し出し (50 mm ϕ 、L/D: 28、真空度 680 mmHg)、ペレット化した。このペレットを用い、射出成形機にてラージサイズのツーピースボールを成形した。改質した樹脂のメルトインデックス値、および得られたボールの物性を表-1に示す。

比較の為、マグネシウムイオンの中和を行わないハイミラン1605
及び1605と1707のブレンド品で、ツーピースゴルフボールを同
様の試験を行なった。(試験ボール数は12個)

また、ハイミラン1605のマグネシウムイオンで中和していないも
5 のと中和したものの赤外吸収スペクトルを第1図に示す。図中、実線は、
マグネシウム中和のハイミラン1605を示し、点線はマグネシウム中
和していないハイミラン1605を示す。

表 1

| カバ ー の 物 性 | 銘柄 | 実施例 1 | | 比 較 例 | | | |
|-------------------------------|-------------|----------------|--------------------|----------------|-----------------|--------------------|--------------------|
| | | 1605 | 1605/1707 60/40 | 1605 | 1605 | 1605/1707 60/40 | 1557/1706 50/50 |
| ベースの アイオノマ | 含有金属イオン | Na | Na/Na | Na | Na | Na | Zn/Zn |
| 添加Mg イオン | カルボン酸中含量(%) | 29 | 41 | 29 | 29 | 29 | 58 |
| (樹脂100に対して) | 水酸化マグネシウム | 0.75 | 0.51 | | | | |
| Mg イオンによるカルボン酸の中含量(%) | 酸化マグネシウム | 15 | 10 | | 0.51 | | |
| メルトインデックス | M. I | 1.2 | 1.0 | 2.8 | 1.4 | 2.9 | |
| 反撥係数 | | 0.785 | 0.784 | 0.784 | 0.783 | 0.767 | |
| 低温耐久性 | | 30°Cで 割れず | 30°Cで 割れず | 10°Cで 2ヶ割れた | 20°Cで 2ヶ割れた | 10°Cで 2ヶ割れた | -30°Cで 割れず |
| 60°C、14日熱履歴後のゴルフボール の低温耐久性 | | 30°Cで 1ヶ割れた | 10°Cで 割れず | 10°Cで 全て割れた | 10°Cで 全て割れた | 1ヶ割れた | -30°Cで 割れず |
| | | | 20°Cで 2ヶ割れた | | -30°Cで 4ヶ割れた | | |

- 10 -

[試験方法]

反撥係数 ; ボールに 198.4g の円筒物を 45 m/sec の速度で
衝突させた時のボール速度から算出する。

低温耐久性; ボールを所定の温度に一昼夜保管後、45 m/sec の速
5 度で衝突板に5回打撃した後、再度所定の温度まで冷却
し、さらに5回打撃し、これを5回くり返し行なった。

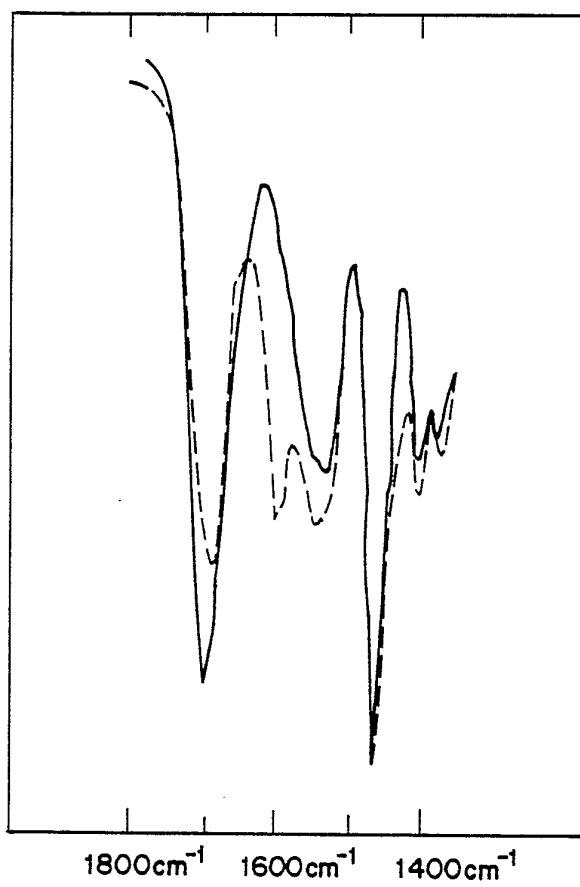
図面の簡単な説明

第1図は、ハイミラン1605のマグネシウムイオンで中和していな
いものと中和したものの赤外吸収スペクトルを示す。図中、実線はマグ
10 ネシウムを中和していないハイミラン1605を示し、点線はマグネシ
ウム中和のハイミラン1605を示す。

請 求 の 範 囲

1. ナトリウムイオン中和型アイオノマー樹脂に、該アイオノマー樹脂の未中和のカルボキシル基の2～30%を中和するのに十分な量の水酸化マグネシウムを配合し、150～260℃の温度で混練し、ナトリウムタイプのアイオノマー樹脂中の未中和のカルボキシル基をマグネシウムイオンにより更に中和することにより形成されたアイオノマー樹脂。
2. 水酸化マグネシウムの添加量がナトリウム中和型アイオノマー樹脂100重量部に対し0.2～1.5重量部である第1項記載のアイオノマー樹脂。
3. 特許請求の範囲第1項から得られるアイオノマー樹脂をゴルフボールコアに被覆したゴルフボール。


第 1 図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No. PCT/JP85/00545

| | | | | |
|---|--|-------------------------------------|--|--|
| I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (If several classification symbols apply, indicate all) ³ | | | | |
| According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC | | | | |
| Int. Cl ⁴ C08F 8/44 | | | | |
| II. FIELDS SEARCHED | | | | |
| Minimum Documentation Searched ⁴ | | | | |
| Classification System | Classification Symbols | | | |
| IPC | C08F 8/44, A63B 37/00 | | | |
| Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched ⁵ | | | | |
| | | | | |
| III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ¹⁴ | | | | |
| Category [*] | Citation of Document, ¹⁶ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹⁷ | Relevant to Claim No. ¹⁸ | | |
| A | JP, B2, 53-5716 (Asahi-Dow Limited) 1. March. 1978 (01.03.78), Column 1, lines 18 to 30 & DE, A1, 2249578 & AU, A1, 4757772 & US, A, 3789035 & CA, A1, 978697 | 1 | | |
| A | JP, A, 59-135078 (Sumitomo Rubber Industries, Ltd.) 3. August. 1984 (03.08.84), Page 1, lower left column, line 1 to Page 2, upper right column, line 19 & GB, A1, 2134799 | 1-2 | | |
| <p>[*] Special categories of cited documents: ¹⁵</p> <table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; border: none;"> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </td> <td style="width: 50%; border: none;"> <p>"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</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"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</p> <p>"&" document member of the same patent family</p> </td> </tr> </table> | | | <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> | <p>"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</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"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</p> <p>"&" document member of the same patent family</p> |
| <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> | <p>"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</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"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</p> <p>"&" document member of the same patent family</p> | | | |
| IV. CERTIFICATION | | | | |
| Date of the Actual Completion of the International Search ² | Date of Mailing of this International Search Report ² | | | |
| November 1, 1985 (01.11.85) | November 25, 1985 (25.11.85) | | | |
| International Searching Authority ¹ | Signature of Authorized Officer ²⁰ | | | |
| Japanese Patent Office | | | | |

| | | |
|--|--|---|
| I. 発明の属する分野の分類 | | |
| 国際特許分類 (IPC) Int. Cl. ⁴ | | |
| C08F 8/44 | | |
| II. 国際調査を行った分野 | | |
| 調査を行った最小限資料 | | |
| 分類体系 | 分類記号 | |
| I P C | C08F 8/44 , A63B 37/00 | |
| 最小限資料以外の資料で調査を行ったもの | | |
| III. 関連する技術に関する文献 | | |
| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 請求の範囲の番号 |
| A | JP, B2, 53-5716 (旭メウ株式会社) 1.3月.1978(01.03.78), 第1欄第18-30行 & DE, A1, 2249578 & AU, A1, 4757772 & US, A, 3789035 & CA, A1, 978697 | 1 |
| A | JP, A, 59-135078 (住友ゴム工業株式会社) 3.8月.1984(03.08.84), 第1頁下段左欄第1行- 第2頁上段右欄第19行 & GB, A1, 2134799 | 1-2 |
| <p>*引用文献のカテゴリー</p> <p>「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの</p> <p>「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの</p> <p>「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)</p> <p>「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献</p> <p>「T」 国際出願日又は優先日の後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</p> <p>「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの</p> <p>「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの</p> <p>「&」 同一パテントファミリーの文献</p> | | |
| IV. 認 証 | | |
| 国際調査を完了した日 | 国際調査報告の発送日 | |
| 01.11.85 | 25.11.85 | |
| 国際調査機関 | 権限のある職員 | 4 J 7 1 6 7 |
| 日本国特許庁 (ISA/JP) | 特許庁審査官 高 梨 操 |  |