



(10) **DE 11 2014 006 770 T5** 2017.06.01

(12)

Veröffentlichung

der internationalen Anmeldung mit der
(87) Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2015/199750**
in deutscher Übersetzung (Art. III § 8 Abs. 2 IntPatÜG)
(21) Deutsches Aktenzeichen: **11 2014 006 770.9**
(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US2014/068786**
(86) PCT-Anmeldetag: **05.12.2014**
(87) PCT-Veröffentlichungstag: **30.12.2015**
(43) Veröffentlichungstag der PCT Anmeldung
in deutscher Übersetzung: **01.06.2017**

(51) Int Cl.: **C08F 210/02** (2006.01)

C08J 5/18 (2006.01)
C08K 5/053 (2006.01)
C08J 3/24 (2006.01)
C08F 8/14 (2006.01)
C08F 220/06 (2006.01)
C08F 220/10 (2006.01)

(30) Unionspriorität:
62/017,711 **26.06.2014** **US**

(71) Anmelder:
E.I. du Pont de Nemours and Company,
Wilmington, Del., US

(74) Vertreter:
Abitz & Partner Patentanwälte mbB, 81925
München, DE

(72) Erfinder:
Schaffer, Alexander W., Orange, Tex., US; Smith,
Charles Anthony, Vienna, W. Va, US; Meerscheidt,
Shannon D., Bridge City, Tex., US; Pesek, Steven,
C., Orange, Tex., US

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Ethylen-Säure-Copolymere, ihre Ionomere und ihre Verwendung in Verpackungsfolien und spritzgegossenen Artikeln**

(57) Zusammenfassung: Es werden neuartige Ethylen-Säure-Copolymere, ihre Ionomere und ihre Verwendung in verschiedenen Artikeln, einschließlich Verpackungsfolien und spritzgegossenen Artikeln, bereitgestellt. Die Ethylen-Säure-Copolymere umfassen copolymerisierte Einheiten von Ethylen, etwa 10 bis etwa 30 Gew.-% copolymerisierte Einheiten einer ersten α,β -ungesättigten Carbonsäure, die 3 bis 10 Kohlenstoffatome aufweist, und etwa 5 bis etwa 15 Gew.-% copolymerisierte Einheiten eines Derivats einer zweiten α,β -ungesättigten Carbonsäure, die 3 bis 10 Kohlenstoffatome aufweist. Bevorzugt Derivate umfassen Ester und insbesondere Alkylester. Diese Ethylen-Säure-Copolymere und -Ionomere weisen verbesserte optische Eigenschaften im Vergleich mit herkömmlichen Ethylen-Acryl- oder -Methacrylsäure-Copolymeren und ihren Ionomeren auf.

Beschreibung**QUERVERWEIS AUF DAMIT IN BEZIEHUNG STEHENDE ANMELDUNGEN**

[0001] Die vorliegende Anmeldung beansprucht die Priorität unter 35 U.S.C. § 119 der vorläufigen US-Anmeldung Nr. 62/017711, die am 26. Juni 2014 eingereicht worden ist und hier unter Bezugnahme in ihrer Gesamtheit eingefügt wird.

GEBIET DER ERFINDUNG

[0002] Es werden neuartige Ethylen-Säure-Copolymere, Ionomere der Ethylen-Säure-Copolymere und die Verwendung dieser Copolymere und Ionomere in verschiedenen Materialien, einschließlich Verpackungsfolien und spritzgegossenen Artikeln, bereitgestellt. Diese Copolymere und Ionomere weisen verbesserte optische Eigenschaften im Vergleich mit herkömmlichen Ethylen-Acryl- oder -Methacrylsäure-Copolymeren und ihren Ionomeren auf.

STAND DER TECHNIK

[0003] Verschiedene Patente, Patentanmeldungen und -veröffentlichungen werden in dieser Beschreibung angegeben, um den Stand der Technik, zu dem diese Erfindung gehört, noch vollständiger zu beschreiben. Die gesamte Offenbarung jedes/jeder dieser Patente, Patentanmeldungen und -veröffentlichungen wird hier unter Bezugnahme eingefügt.

[0004] Ionomere sind Copolymere, die durch teilweises oder vollständiges Neutralisieren der Carbonsäuregruppen von Vorläufer- oder Elternpolymeren hergestellt werden, die Säurecopolymere sind, die copolymerisierte Reste von α -Olefinen und α,β -ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren umfassen. Eine Reihe verschiedener Artikel, die aus Ionomeren durch Spritzgießverfahren hergestellt werden, sind in unserem täglichen Leben verwendet worden.

[0005] Beispielsweise sind Golfbälle mit Ionomer enthaltenden Überzügen durch Spritzgießen hergestellt worden. Siehe z. B. die US-Patentschriften Nr. 4714253; 5439227; 5452898; 5553852; 5752889; 5782703; 5782707; 5803833; 5807192; 6179732; 6699027; 7005098; 7128864; 7201672; und US-Patentanmeldungsveröffentlichungen. Nr. 2006/0043632; 2006/0273485 und 2007/0282069.

[0006] Ionomere sind auch zum Herstellen von spritzgegossenen hohlen Artikeln, wie Behältern, verwendet worden. Siehe z. B. die US-Patentschriften Nr. 4857258; 4937035; 4944906; 5094921; 5788890; 6207761 und 6866158, die US-Patentveröffentlichungen. Nr. 20020180083; 20020175136 und 20050129888, die Europäischen Patentschriften Nr. EP1816147 und EP0855155 und die PCT-Patentveröffentlichungen Nr. WO2004062881; WO2008010597 und WO2003045186.

[0007] Außerdem ist die Verwendung von Ionomeren für Verpackungsfolien, spritzgegossene Artikel und andere Endanwendungen in der Technik allgemein bekannt. Einige Folien sind so konzipiert, dass sie atmungsaktiv sind, um zu gestatten, dass Sauerstoff und/oder Feuchtigkeit hindurchgeht, um elastische Eigenschaften aufzuweisen oder die Materialien, die sie umgeben, zu beschützen. Siehe beispielsweise US-Patentschriften Nr. 7438940 und 7635509 und US-Patentanmeldungsveröffentlichungen Nr. 2006/0094824 und US2010/0272898. Ionomere Materialien können auch zum Herstellen von Blasfolien und thermisch geformten Artikeln verwendet werden. Siehe beispielsweise US-Patentanmeldungsveröffentlichungen Nr. 2011/0028622 und 2009/0099313 und die US-Patentschrift Nr. 8110138.

[0008] Es bleibt jedoch weiterhin ein Bedarf für Polymere bestehen, die verbesserte optische Eigenschaften aufweisen. Beispielsweise haben Behälter, die durch Spritzgießen hergestellt werden, oft dicke Wandstrukturen. Wenn Ionomere beim Bilden derartiger spritzgegossener Behälter verwendet werden, können die optischen Eigenschaften aufgrund der Dicke der Wand leiden. Es besteht insbesondere in der Kosmetikindustrie ein Bedarf, Behälter und Folien zu entwickeln, die aus Ionomerzusammensetzungen hergestellt sind und die verbesserte optische Eigenschaften aufweisen.

ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

[0009] Es wird hier ein Ethylen-Säure-Copolymer bereitgestellt, das copolymerisierte Einheiten von Ethylen, etwa 10 bis etwa 30 Gew.-% copolymerisierte Einheiten einer ersten α,β -ungesättigten Carbonsäure, die 3

bis 10 Kohlenstoffatome aufweist, und etwa 5 bis etwa 15 Gew.-% copolymerisierte Einheiten eines Derivats einer zweiten α,β -ungesättigten Carbonsäure, die 3 bis 10 Kohlenstoffatome aufweist, umfasst. Die Gewichtsprozentsätze der copolymerisierten Einheiten sind auf das Gesamtgewicht des Ethylen-Säure-Copolymers bezogen. Wahlweise ist mindestens ein Teil der Carbonsäuregruppen der copolymerisierten α,β -ungesättigten Carbonsäureeinheiten neutralisiert, um Carboxylatsalze zu bilden.

[0010] Ferner werden Verpackungsfolien, spritzgegossene Artikel wie Behälter, Golfbälle und Bestandteile von Golfbällen und andere Gebilde bereitgestellt, die die hier beschriebenen Ethylen-Säure-Copolymere und -Ionomere umfassen.

GENAUE BESCHREIBUNG

[0011] Die folgenden Definitionen treffen auf die Ausdrücke, wie sie in dieser ganzen Beschreibung verwendet werden, zu, es sei denn, sie sind in spezifischen Fällen auf andere Weise eingeschränkt.

[0012] Die technischen und wissenschaftlichen Ausdrücke, die hier verwendet werden, haben die Bedeutung, wie sie allgemein von einem Fachmann auf dem Gebiet der Technik, zu dem diese Erfindung gehört, verstanden werden. Im Fall eines Widerspruchs ist die vorliegende Beschreibung, einschließlich der Definitionen, maßgebend.

[0013] Der Ausdruck „eine begrenzte Menge“, wie er hier verwendet wird, bezieht sich auf eine Menge, die größer als null ist.

[0014] Wie hier verwendet, beziehen sich die Ausdrücke „umfasst“, „umfassend“, „schließt ein“, „einschließlich“, „enthaltend“, „gekennzeichnet durch“, „weist auf“, „aufweisend“ oder irgendeine Variation davon auf einen nicht ausschließlichen Einschluss. Beispielsweise ist ein Verfahren, eine Methode, ein Artikel oder Apparat, das/der eine Liste von Elementen umfasst, nicht unbedingt nur auf diese Elemente beschränkt, sondern kann andere Elemente, die nicht ausdrücklich aufgelistet oder einem derartigen Verfahren, einer derartigen Methode, einem derartigen Artikel oder Apparat inhärent sind, umfassen.

[0015] Der überleitende Ausdruck „bestehend aus“ schließt irgendein Element, einen Schritt oder Bestandteil, der im Anspruch nicht angegeben ist, aus und schließt den Anspruch bezüglich des Einschlusses von Materialien, bei denen es sich nicht um die angegebenen handelt, mit Ausnahme von Verunreinigungen, die normalerweise damit verbunden sind, ab. Wenn der Ausdruck „besteht aus“ in einem Absatz eines Hauptteils eines Anspruchs statt direkt auf den Oberbegriff folgend vorkommt, ist er nur auf das in diesem Abschnitt aufgeführte Element beschränkt; andere Elemente sind von dem Anspruch als Ganzem nicht ausgeschlossen.

[0016] Der überleitende Ausdruck „bestehend im Wesentlichen aus“ beschränkt den Umfang eines Anspruchs auf die spezifischen Materialien oder Schritte und diejenigen, die die grundlegende(n) und neuartige(n) Charakteristik(en) der beanspruchten Erfindung nicht wesentlich beeinflussen. Ein Anspruch, der „im Wesentlichen besteht aus“ nimmt einen Mittelweg zwischen geschlossenen Ansprüchen, die in einem „bestehend aus“-Format geschrieben sind, und völlig offenen Ansprüchen, die in einem „umfassenden“-Format verfasst sind, ein. Wahlweise Zusatzmittel werden hier auf einem Niveau definiert, das für derartige Zusatzmittel angemessen ist, und geringe Verunreinigungen sind aus einer Zusammensetzung durch den Ausdruck „bestehend im Wesentlichen aus“ nicht ausgeschlossen.

[0017] Wenn eine Zusammensetzung, ein Verfahren, ein Gebilde oder ein Teil einer Zusammensetzung, ein Verfahren oder ein Gebilde hier unter Anwendung eines offenen Ausdrucks, wie „umfassend“ hier beschrieben ist, so umfasst die Beschreibung, es sei denn, es wird etwas anderes angegeben, eine Ausführungsform, die „im Wesentlichen besteht aus“ oder „besteht aus“ den Elementen der Zusammensetzung, des Verfahrens, des Gebildes oder des Teils der Zusammensetzung, des Verfahrens oder der Struktur.

[0018] Die unbestimmten Artikel „ein“ und „eine“ und der bestimmte Artikel „der/die/das“ werden im Zusammenhang mit verschiedenen Elementen und Bestandteilen von Zusammensetzungen, Verfahren oder Gebilden, die hier beschrieben sind, verwendet. Dies dient nur der Bequemlichkeit und um einen allgemeinen Eindruck der Zusammensetzungen, Verfahren oder Gebilde zu geben. Eine derartige Beschreibung umfasst „eines oder mindestens eines“ der Elemente oder Bestandteile. Außerdem umfassen Artikel im Singular, wie sie hier verwendet werden, auch eine Beschreibung einer Mehrzahl von Elementen oder Bestandteilen, es sei denn, es ist aus einem spezifischen Zusammenhang offensichtlich, dass der Plural ausgeschlossen ist.

[0019] Der Ausdruck „etwa“ bedeutet, dass Mengen, Größen, Formulierungen, Parameter und andere messbare Größen und Charakteristiken nicht genau sind und es nicht sein müssen, sondern ungefähr und/oder größer oder kleiner, wie erwünscht, sein können, was Toleranzen, Umrechnungsfaktoren, Auf/Abrundungen, Messfehler und dergleichen und andere, den Fachleuten auf dem Gebiet der Technik bekannte Faktoren widerspiegelt. Im Allgemeinen ist eine Menge, Größe, Formulierung, ein Parameter oder andere messbare Größe oder Charakteristik „etwa“ oder „ungefähr“, gleichgültig, ob er/sie als solcher ausdrücklich angegeben ist.

[0020] Der Ausdruck „oder“, wie er hier verwendet wird, ist inklusive; das heißt, die Wortverbindung „A oder B“ bedeutet „A, B oder sowohl A als auch B“. Noch spezifischer entspricht einer Bedingungen „A oder B“ irgendeinem der Folgenden: A ist richtig (oder liegt vor) und B ist falsch (oder liegt nicht vor); A ist falsch (oder liegt nicht vor) und B ist richtig (oder liegt vor); oder sowohl A als auch B sind richtig (oder liegen vor). Ein ausschließliches „oder“ wird hier beispielsweise durch Ausdrücke wie „entweder A oder B“ und „eines von A oder B“ angegeben.

[0021] Außerdem umfassen die hier aufgeführten Bereiche ihre Endpunkte, es sei denn, es wird ausdrücklich etwas anderes angegeben. Ferner ist, wenn eine Menge, Konzentration oder ein anderer Wert oder Parameter als ein Bereich, ein oder mehrere bevorzugten Bereichen oder eine Liste oberer bevorzugter Werte und unterer bevorzugter Werte angegeben wird, dies spezifisch als alle Bereiche offenbarend zu verstehen ist, die von irgendeinem Paar einer oberen Bereichsgrenze oder eines bevorzugten Werts und irgendeiner unteren Bereichsgrenze oder eines bevorzugten Werts gebildet wird, gleichgültig, ob derartige Paare getrennt offenbart werden. Der Umfang der Erfindung ist nicht auf die spezifischen angegebenen Werte beschränkt, wenn sie einen Bereich definieren.

[0022] Wenn Materialien, Verfahren oder Maschinen hier mit dem Ausdruck „den Fachleuten auf dem Gebiet der Technik bekannt“, „herkömmlich“ oder einem Synonym oder einer synonymen Wortverbindung beschrieben werden, bedeutet der Ausdruck, dass Materialien, Verfahren und Maschinen herkömmlicherweise zum Zeitpunkt des Einreichens der vorliegenden Erfindung durch diese Beschreibung umfasst sind. Auch sind Materialien, Verfahren und Maschinen umfasst, die zur Zeit nicht herkömmlich sind, die jedoch im Stand der Technik als für einen ähnlichen Zweck geeignet erkannt sein werden.

[0023] Wenn nicht anderes angegeben, werden alle Prozentsätze, Teile, Verhältnisse und gleiche Mengen durch das Gewicht definiert.

[0024] Wie hier verwendet, bezieht sich der Ausdruck „Copolymer“ auf Polymere, die copolymerisierte Einheiten umfassen, die aus der Copolymerisation von zwei oder mehr Comonomeren resultieren. In diesem Zusammenhang kann ein Copolymer hier unter Bezugnahme auf seine konstituierenden Comonomere oder die Mengen der konstituierenden Comonomere, beispielsweise „einem Copolymer, das Ethylen und 15 Gew.-% Acrylsäure umfasst“ oder einer ähnlichen Beschreibung beschrieben werden. Eine derartige Beschreibung kann als zwanglos betrachtet werden, da sie sich nicht auf Comonomere als copolymerisierte Einheiten bezieht, da sie keine spezifische Nomenklatur für das Copolymer, beispielsweise Nomenklatur der International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) umfasst; da dabei keine Produkt-nach-Verfahren-Terminologie verwendet wird, oder aus irgendeinem anderen Grund. Wie hier verwendet, bedeutet eine Beschreibung eines Copolymers unter Bezugnahme auf seine konstituierenden Comonomere oder die Mengen seiner konstituierenden Comonomere, dass das Copolymer copolymerisierte Einheiten (in den angegebenen Mengen, wenn angegeben) der angegebenen Comonomere enthält. Es folgt als logische Folge, dass ein Copolymer nicht das Produkt einer Reaktionsmischung, die vorgegebene Comonomere in vorgegebenen Mengen enthält, ist, es sei denn, dass es ausdrücklich unter beschränkten Umständen angegeben ist, dass es ein solches ist.

[0025] Der Ausdruck „Dipolymer“ bezieht sich auf Polymere, die im Wesentlichen aus zwei Monomeren bestehen, und der Ausdruck „Terpolymer“ bezieht sich auf Polymere, die im Wesentlichen aus drei Monomeren bestehen.

[0026] Der Ausdruck „Säure-Copolymer“, wie er hier verwendet wird, bezieht sich auf ein Polymer, das copolymerisierte Einheiten eines α -Olefins, einer α,β -ethylenisch ungesättigten Carbonsäure und wahlweise eines anderen geeigneten Comonomers/anderer geeigneter Comonomere wie beispielsweise einen α,β -ethylenisch ungesättigten Carbonsäureester umfasst.

[0027] Der Ausdruck „(Meth)acryl“, wie er hier verwendet wird, bezieht sich als solcher oder in kombinierter Form, wie beispielsweise „(Meth)acrylat“ auf Acryl- oder Methacryl-, beispielsweise „Acrylsäure oder Methacrylsäure“ oder Alkylacrylat oder Alkylmethacrylat“.

[0028] Der Ausdruck „Ionomer“, wie er hier verwendet wird, bezieht sich auf ein Polymer, das ionische Gruppen umfasst, die Carboxylatsalze sind, beispielsweise Ammoniumcarboxylate, Alkalimetallcarboxylate, Erdalkalicarboxylate, Übergangsmetallcarboxylate und/oder Kombinationen derartiger Carboxylate. Derartige Polymere werden im Allgemeinen durch teilweises oder vollständiges Neutralisieren der Carbonsäuregruppen des Vorläufers oder der Elternpolymere hergestellt, die Säure-Copolymere, wie hier definiert, sind, beispielsweise durch Reaktion mit einer Base. Ein Beispiel eines Alkalimetallionomers, wie hier verwendet, ist ein gemischtes Zink-Natrium-Ionomer (oder neutralisiertes gemischtes Zink-Natrium-Ionomer), beispielsweise ein Copolymer von Ethylen und Methacrylsäure, wobei alle oder ein Teil der Carbonsäuregruppen der copolymerisierten Methacrylsäureeinheiten in Form von Zinkcarboxylaten und Natriumcarboxylaten vorliegen.

[0029] Schließlich werden geeignete Verfahren und Materialien hier beschrieben, obwohl Verfahren und Materialien, die denjenigen, die hier beschrieben sind, ähnlich oder äquivalent sind, bei der praktischen Durchführung oder dem Testen der Erfindung verwendet werden können. Außerdem sind die Materialien, Verfahren und Beispiele hier nur veranschaulichend und sollen, mit Ausnahme wie spezifisch angegeben, nicht einschränkend sein.

[0030] Bereitgestellt wird hier ein Ethylen-Säure-Copolymer, das copolymerisierte Einheiten von Ethylen, etwa 10 bis etwa 30 Gew.-% copolymerisierte Einheiten einer ersten α,β -ungesättigten Carbonsäure, die 3 bis 10, bevorzugt 3 bis 8, Kohlenstoffatome aufweist, und etwa 5 bis etwa 15 Gew.-% copolymerisierte Einheiten eines Derivats einer zweiten α,β -ungesättigten Carbonsäure, die 3 bis 10, bevorzugt 3 bis 8 Kohlenstoffatome aufweist, umfasst. Bei einigen bevorzugten Ethylen-Säure-Copolymeren beträgt die Menge an copolymerisierter Säure/copolymerisierten Säuren etwa 15 bis etwa 25 Gew.-% oder etwa 20 bis etwa 24 Gew.-% oder etwa 22 Gew.-%. Bei einigen bevorzugten Ethylen-Säure-Copolymeren beträgt die Menge an copolymerisiertem Säurederivat/copolymerisierten Säurederivaten etwa 8 bis etwa 12 Gew.-% oder etwa 10 Gew.-%. Bei einigen bevorzugten Ethylen-Säure-Copolymeren beträgt die Summe der Gewichtsprozentsätze der copolymerisierten Säure und des copolymerisierten Säurederivats etwa 20 bis etwa 45 Gew.-%. Die Gewichtsprozentsätze der copolymerisierten Einheiten beziehen sich auf das Gesamtgewicht des Ethylen-Säure-Copolymers und die Summe der Gewichtsprozentsätze der copolymerisierten Einheiten beträgt 100 Gew.-%. Wahlweise wird mindestens ein Teil der Carbonsäuregruppen der copolymerisierten Einheiten der α,β -ungesättigten Carbonsäureeinheiten neutralisiert, um Carboxylatsalze zu bilden.

[0031] Geeignete erste α,β -ethylenisch ungesättigte Säure-Comonomere umfassen ohne Einschränkung Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure, Maleinsäure, Fumarsäure und Mischungen von zwei oder mehreren davon. Bei einem bevorzugten Copolymer wird die α,β -ethylenisch ungesättigte Carbonsäure unter Acrylsäure, Methacrylsäure und Mischungen von zwei oder mehreren davon ausgewählt. Bei einem anderen bevorzugten Copolymer ist die α,β -ethylenisch ungesättigte Carbonsäure Methacrylsäure.

[0032] Das Ethylen-Säure-Copolymer umfasst ferner copolymerisierte Einheiten von einem oder mehreren zusätzlichen Monomer(en), wie beispielsweise einer zweiten α,β -ethylenisch ungesättigten Carbonsäure, die 3 bis 10 oder bevorzugt 3 bis 8 Kohlenstoffe aufweist, oder Derivate davon. Geeignete Säurederivate umfassen Säureanhydride, Amide und Ester. Ester sind bevorzugt und Alkylester sind am bevorzugtesten. Spezifische Beispiele bevorzugter Ester von ungesättigten Carbonsäuren umfassen ohne Einschränkung Methylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat, Ethylmethacrylat, Propylacrylat, Propylmethacrylat, Isopropylacrylat, Isopropylmethacrylat, n-Butylacrylat, n-Butylmethacrylat, Isobutylacrylat, Isobutylmethacrylat, tert-Butylacrylat, tert-Butylmethacrylat, Octylacrylat, Octylmethacrylat, Undecylacrylat, Undecylmethacrylat, Octadecylacrylat, Octadecylmethacrylat, Dodecylacrylat, Dodecylmethacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat, Isobornylacrylat, Isobornylmethacrylat, Laurylacrylat, Laurylmethacrylat, 2-Hydroxyethylacrylat, 2-Hydroxyethylmethacrylate, Glycidylacrylat, Glycidylmethacrylat, Poly(ethylenglycol)acrylat, Poly(ethylenglycol)methacrylat, Poly(ethylenglycol)methyletheracrylat, Poly(ethylenglycol)methylethermethacrylat, Poly(ethylenglycol)behenyletheracrylat, Poly(ethylenglycol)behenylethermethacrylat, Poly(ethylenglycol)-4-nonylphenyletheracrylat, Poly(ethylenglycol)-4-nonylphenylethermethacrylat, Poly(ethylenglycol)phenyletheracrylat, Poly(ethylenglycol)phenylethermethacrylat, Dimethylmaleat, Diethylmaleat, Dibutylmaleat, Dimethylfumarat, Diethylfumarat, Dibutylfumarat, Dimethylfumarat, Vinylacetat, Vinylpropionat und Mischungen von zwei oder mehreren davon. Bei einem bevorzugten Copolymer werden die geeigneten zusätzlichen Comonomere unter Methylacrylat, Methylmethacrylat, n-Butylacrylat, n-Butylmethacrylat, Isobutylacrylat, Isobutylmethacrylat, Glycidylmethacrylat, Vinylacetat und Mischungen von zwei oder mehreren davon ausgewählt. Bei einem anderen bevorzugten Ethylen-Copolymer ist die erste α,β -ethylenisch ungesättigte Carbonsäure die gleiche wie die zweite α,β -ethylenisch ungesättigte Carbonsäure; bei noch einem anderen bevorzugten Ethylen-Copolymer sind die erste und die zweite α,β -ethylenisch ungesättigte Carbonsäure jedoch verschieden.

[0033] Geeignete Ethylen-Säure-Copolymere weisen eine Schmelzfließrate (MFR) von etwa 1 bis etwa 4000 g/10 min oder etwa 1 bis 1000 g/10 min oder etwa 20 bis etwa 400 g/10 min, wie dem ASTM-Verfahren D1238-89 bei 190°C und 2,16 kg entsprechend bestimmt, auf.

[0034] Schließlich können geeignete Ethylen-Säure-Copolymere, wie beispielsweise in den US-Patentschriften Nr. 3404134; 5028674; 6500888; 6518365; 8334033 oder 8399096 beschrieben, synthetisiert werden. In einer Ausführungsform wird ein Verfahren, das in der US-Patentschrift Nr. 8399096 beschrieben ist, verwendet, und ein ausreichend hohes Niveau und eine komplementäre Menge des Derivats der zweiten α,β -ethylenisch ungesättigten Carbonsäure liegen in der Reaktionsmischung vor.

[0035] Um die Ionomere zu erhalten, werden die Ethylen-Säure-Copolymere teilweise durch Reaktion mit einer oder mehreren Basen neutralisiert. Ein Beispiel eines geeigneten Verfahrens zum Neutralisieren der Ethylen-Säure-Copolymere ist in den US-Patentschriften Nr. 3404134 und 6518365 beschrieben. Nach Neutralisieren sind etwa 1% bis etwa 90% oder etwa 10% bis etwa 60% oder etwa 20% bis etwa 55% oder etwa 20 bis etwa 30% der Wasserstoffatome von Carbonsäuregruppen, die in dem Ethylen-Säure-Copolymer vorliegen, durch andere Kationen ersetzt. Anders ausgedrückt sind etwa 1% bis etwa 90% oder etwa 10% bis etwa 60% oder etwa 20% bis etwa 55% oder etwa 20 bis etwa 30% des Gesamtgehalts der Carbonsäuregruppen, die in dem Ethylen-Säure-Copolymer vorliegen, neutralisiert. Einer anderen alternativen Ausdrucksweise entsprechend werden die Säuregruppen auf ein Niveau von etwa 1% bis etwa 90% oder etwa 10% bis etwa 60% oder etwa 20% bis etwa 55% oder etwa 20 bis etwa 30%, auf den Gesamtgehalt von Carbonsäuregruppen, die in den Ethylen-Säure-Copolymeren vorliegen, bezogen, wie für die nicht neutralisierten Ethylen-Säure-Copolymere berechnet oder gemessen, neutralisiert. Das Neutralisationsniveau kann für die spezifische Endanwendung zugeschnitten werden.

[0036] Die Ionomere umfassen Kationen als Gegenionen zu den Carboxylatanionen. Geeignete Kationen umfassen irgendwelche positiv geladenen Spezies, die unter den Bedingungen, unter denen die Ionomerzusammensetzung synthetisiert, verarbeitet und verwendet wird, beständig sind. Geeignete Kationen können in Kombination von zwei oder mehreren verwendet werden. Bei einigen bevorzugten Ionomeren sind die Kationen Metallkationen, die einwertig, zweiwertig, dreiwertig oder mehrwertig sein können. Nützliche einwertige Metallkationen umfassen, sind jedoch nicht darauf beschränkt, Kationen von Natrium, Kalium, Lithium, Silber, Quecksilber, Kupfer und dergleichen. Nützliche zweiwertige Metallkationen umfassen, sind jedoch nicht darauf beschränkt, Kationen von Beryll, Magnesium, Calcium, Strontium, Barium, Kupfer, Cadmium, Quecksilber, Zinn, Blei, Eisen, Kobalt, Nickel, Zink und dergleichen. Nützliche dreiwertige Metallkationen umfassend, sind jedoch nicht darauf beschränkt, Kationen von Aluminium, Scandium, Eisen, Yttrium und dergleichen. Nützliche Mehrwertige Metallkationen umfassen, sind jedoch nicht darauf beschränkt, Kationen von Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Tantal, Wolfram, Chrom, Cer, Eisen und dergleichen. Wenn das Metallkation mehrwertig ist, können komplexbildende Mittel wie Stearat-, Oleat-, Salicylat- und Phenolatradikale, wie in der US-Patentschrift Nr. 3404134 beschrieben ist, integriert werden. Bei einer anderen bevorzugten Zusammensetzung sind die verwendeten Metallkationen einwertige oder zweiwertige Metallkationen. Bevorzugte Metallkationen sind Natrium, Lithium, Magnesium, Zink, Kalium und Kombinationen von zwei oder mehreren dieser Metallkationen. Bei einer noch bevorzugteren Zusammensetzung sind die Kationen Natriumkationen, Zinkkationen und Kombinationen von Natrium- und Zinkkationen.

[0037] Das resultierende neutralisierte Ionomer weist einen Schmelzindex, wie im ASTM-Verfahren D1238-89 bei 190°C und 2,16 kg bestimmt, auf, der geringer ist als derjenige des entsprechenden Ethylen-Säure-Copolymers. Der Schmelzindex des Ionomers hängt von einer Anzahl von Faktoren, einschließlich dem Schmelzindex des Ethylen-Säure-Copolymers, der Menge copolymerisierter Säure, dem Neutralisationsniveau, der Identität des Kations und seiner Wertigkeit, ab. Außerdem kann der erwünschte Wert des Schmelzindex des Ionomers durch seine beabsichtigte Endanwendung bestimmt werden. Bevorzugt weist das Ionomer jedoch einen Schmelzindex von etwa 1000 g/10 min oder weniger, etwa 750 g/10 min oder weniger, etwa 500 g/10 min oder weniger, etwa 250 g/10 min oder weniger, etwa 100 g/10 min oder weniger, etwa 50 g/10 min oder weniger, etwa 25 g/10 min oder weniger oder etwa 20 g/10 min oder weniger oder etwa 10 g/10 min oder weniger oder etwa 5 g/10 min oder weniger oder etwa 0,7 bis etwa 7,5 g/10 min, wie dem ASTM-Verfahren D1238-89 bei 190°C und 2,16 kg entsprechend bestimmt, auf.

[0038] Die Ethylen-Säure-Copolymere und -Ionomere, die hier beschrieben sind, können zu Zusammensetzungen formuliert werden, die ferner Zusatzmittel umfassen, die innerhalb des Stands der Technik bekannt sind. Die Zusatzmittel umfassen, sind jedoch nicht darauf beschränkt, Verarbeitungshilfsmittel, strömungsbessernde Zusatzmittel, Gleitmittel, Pigmente, Farbstoffe, Flammverzögerungsmittel, Schlagzähigkeitsverbesserungsmittel, Keimbildner, Antiblockmittel wie Siliciumdioxid, thermische Stabilisatoren, UV-Absorptionsmit-

tel, UV-Stabilisatoren, Dispergierhilfsmittel, Tenside, Chelatbildner, Haftmittel, Verstärkungszusatzmittel wie Glasfaser, Füllstoffe und dergleichen. Allgemeine Informationen bezüglich geeigneter Zusatzmittel, geeigneter Niveaus der Zusatzmittel in den Ethylen-Säure-Copolymeren und -Ionomeren und Verfahren zum Integrieren der Zusatzmittel in die Ethylen-Säure-Copolymere und -Ionomere sind in Bezugstexten wie beispielsweise Kirk Othmer Encyclopedia, the Modern Plastics Encyclopedia, McGraw-Hill (New York, 1995) oder Wiley Encyclopedia of Packaging Technology, zweite Ausgabe, A. L. Brody und K. S. Marsh, Verfasser, Wiley-Interscience (Hoboken, 1997) zu finden. Vier Typen von Zusatzmitteln sind zur Verwendung bei ionomerischen Polymeren gut bekannt, insbesondere thermische Stabilisatoren, UV-Absorptionsmittel, gehinderte Aminlichtstabilisatoren (HALS) und Silanhaftmittel. Weitere Informationen bezüglich dieser vier Typen von Zusatzmitteln, wie beispielsweise bevorzugte Beispiele und geeignete Niveaus ionomerischer Polymere, sind beispielsweise in den oben angegebenen Bezugstexten und in der US-Patentschrift Nr. 7641965 zu finden.

[0039] Bei einigen bevorzugten Zusammensetzungen sind die Ethylen-Säure-Copolymere oder -Ionomere vernetzt. Mehrere Verfahren zum Reduzieren des Schmelzflusses von Ethylen-Säure-Copolymeren und ihren Ionomeren sind bekannt und beispielsweise in der US-Patentanmeldungsveröffentlichung Nr. 2009/0126859 von Cadwallader et al. beschrieben. Organische Peroxide sind insbesondere als Vernetzungsmittel für Ethylen-Säure-Copolymere und ihre Ionomere verwendet worden. Bei einigen bevorzugten Zusammensetzungen umfasst die Copolymerzusammensetzung jedoch ein Hydroxyl enthaltendes Vernetzungsmittel und ein oder mehrere Silanhilfsmittel. Diese Vernetzungssysteme sind im Einzelnen in den vorläufigen US-Anmeldungen Nr. 61/739,557; 61/739,562 und 61/739,572, die am 19. Dezember 2012 von Pesek et al. eingereicht worden sind und in den internationalen Patentanmeldungsveröffentlichungen Nr. WO2014/100301, WO2014/100309 und WO2014/100313, ebenfalls von Pesek et al., beschrieben. Kurz gesagt bezieht sich der Ausdruck „Hydroxyl enthaltendes Vernetzungsmittel“ jedoch auf irgendein Molekül, das mit dem Ethylen-Copolymer mischbar ist und das zwei oder mehr Hydroxylgruppen aufweist. Bevorzugte Beispiele geeigneter Hydroxyl enthaltender Vernetzungsmittel umfassen ohne Einschränkung Diole wie beispielsweise 1,4-Butandiol, 1,3-Propandiol und 1,6-Hexandiol. 1,4-Butandiol wird besonders vorgezogen.

[0040] Das Hydroxyl enthaltende Vernetzungsmittel ist in der Säure-Copolymer-Zusammensetzung in einer Menge von bis zu etwa 5 Gew.-%, bevorzugt etwa 2 Gew.-% oder weniger oder etwa 1,5 Gew.-% oder weniger, noch bevorzugt etwa 1 Gew.-% oder weniger, 0,5 Gew.-% oder weniger oder 0,25 Gew.-% oder weniger oder 0,1 Gew.-%, auf das Gesamtgewicht der Säure-Copolymer-Zusammensetzung bezogen, eingeschlossen.

[0041] Die Fachleute auf dem Gebiet der Technik sind in der Lage, ein geeignetes Niveau an Vernetzung auf der Basis der physikalischen Eigenschaften zu bestimmen, die in der vernetzten Zusammensetzung erwünscht sind. Beispielsweise korrelieren höhere Niveaus an Vernetzung mit einem höheren Biegemodul, einer besseren Hochtemperaturhaftung, niedrigeren Schmelzindizes und besserer Hitzebeständigkeit. Das Vernetzungsniveau muss jedoch so eingestellt werden, dass die erwünschte Endanwendungsleistung erhalten wird. Die Fachleute auf dem Gebiet der Technik sind sich auch gewahr, dass die Zeit, die zum Erhalten eines erwünschten Vernetzungsniveaus erforderlich ist, direkt von der Konzentration von Carbonsäuregruppen und Hydroxyl enthaltenden Gruppen abhängt. Desgleichen kann die Zeit, die zum Erhalten eines erwünschten Vernetzungsniveaus erforderlich ist, umgekehrt von der Temperatur, bei der die Vernetzungsreaktion ausgeführt wird und auch umgekehrt oder in einem anderen negativen logarithmischen Verhältnis vom Schmelzindex der Polymerblende abhängen. Ferner können in diesem Zusammenhang die Vernetzungsreaktionen Wärme erfordern, die Reaktion kann jedoch auch unter Anwendung von Katalyse oder durch Verwenden einer Kombination von Wärme und Katalyse ausgeführt werden. Beispielsweise sind Veresterungsreaktionen dafür bekannt, dass sie durch saure Katalysatoren und basische Katalysatoren katalysiert werden.

[0042] Das Hydroxyl enthaltende Vernetzungsmittel kann dem Ionomer auf irgendeine geeignete Weise zugegeben werden. Eine besonders nützliche Art besteht darin, das Mittel der Ionomerflocke, dem Ionomerpellet oder Ionomergranulaten in der Vormischungskammer eines Extruders zuzugeben. Eine andere Art des Einführens dieses Mittels erfolgt durch eine Injektionsöffnung. Während diese Materialien im Allgemeinen durch Taumeln oder Mischen in einer Schneckenpresse vor Einführen in den Extruder gemischt werden, wird das Vernetzungsmittel in die Polymerzusammensetzung integriert und kann so reagieren, dass das Vernetzen in dem Ionomer, während es extrudiert wird, erfolgt. Alternativ kann die Vernetzungsreaktion während des Schmelzmischens oder der Extrusion der Schmelze stattfinden.

[0043] Die vernetzbare Polymerzusammensetzung kann wahlweise ein oder mehrere Hilfsmittel umfassen. Beispiele geeigneter Hilfsmittel umfassen Silane. Wenn Silane verwendet werden, können sie in Mengen zwischen 0,025 Gew.-% und 0,1 Gew.-%, 0,25 Gew.-%, 0,5 Gew.-%, 0,75 Gew.-% oder 1,0 Gew.-%, auf das Gesamtgewicht der Polymerzusammensetzung bezogen, zugegeben werden. Nichteinschränkende Beispiele

bevorzugter Silane umfassen N-(2-Aminoethyl-3-aminopropyl)trimethoxysilan, 3-Glycidoxypropyltrimethoxysilan und Kombinationen davon. Die Hilfsmittel können gleichzeitig und auf die gleiche Weise wie das Hydroxyl enthaltende Vernetzungsmittel oder durch irgendein anderes Verfahren zugegeben werden.

[0044] Katalysatoren können ebenfalls integriert werden, wie beispielsweise durch Erzeugen von entweder sauren oder basischen Bedingungen zum Katalysieren der Vernetzungsreaktion. Alternativ kann ein spezifischer Katalysator, wie beispielsweise Dibutylzinnoxid oder eine ähnliche Verbindung verwendet werden.

[0045] Die vorliegende Erfindung umfasst auch ein Produkt des Vernetzens der Ethylen-Säure-Copolymer- oder -Ionomerzusammensetzung, so dass mindestens ein Teil der Carbonsäuregruppen von einem oder mehreren Ethylen-Säure-Copolymer-(oder -Ionomer-)Molekülen mit mindestens zwei Hydroxylgruppen des Hydroxyl enthaltenden Vernetzungsmitteln reagiert werden, wodurch Vernetzungen zwischen oder innerhalb der Ethylen-Säure-Copolymer-(oder -Ionomer-)Moleküle gebildet werden. In einer Ausführungsform wird mindestens ein Teil der Carbonsäuregruppen von zwei oder mehr Ethylen-Säure-Copolymer-(oder -Ionomer-)Molekülen mit mindestens zwei Hydroxylgruppen des Hydroxyl enthaltenden Vernetzungsmittels reagiert, wodurch Vernetzungen zwischen den Ethylen-Säure-Copolymer-(oder Ionomer-)Molekülen gebildet werden.

[0046] Die resultierende vernetzte Polymerzusammensetzung kann eine MFR von 25 g/10 min oder weniger oder etwa 20 g/10 min oder weniger oder etwa 10 g/10 min oder weniger oder etwa 5 g/10 min oder weniger oder etwa 0,7 bis etwa 5 g/10 min oder bis etwa 7,5 g/10 min, wie dem ASTM-Verfahren D1238-89 bei 190°C und 2,16 kg entsprechend bestimmt, aufweisen.

[0047] Ohne an die Theorie gebunden sein zu wollen, glaubt man, dass die Ethylen-Säure-Copolymere und -Iomere, die hier beschrieben sind, überraschend gut zur Verwendung mit den Polyhydroxylvernetzungsmitteln und Silanhilfsmitteln geeignet sind. Insbesondere weist die Kriechfestigkeit der Copolymere und Iomere, die hier beschrieben sind, vorteilhafte Auswirkungen auf, wenn sie vernetzt werden, im Vergleich mit herkömmlichen Ethylen-Säure-Copolymeren und -Iomeren, die unter Anwendung desselben Systems vernetzt werden. Insbesondere weisen die vernetzten Säure-Copolymere und -Iomere, die hier beschrieben sind, eine stärkere Dehnung mit Integrität im Vergleich mit Platten oder Folien aus vorher bekannten Säure-Copolymeren und -Iomeren, die unter Anwendung desselben Systems vernetzt worden sind, auf. Der Ausdruck „Dehnung mit Integrität“, wie er hier benutzt wird, bezieht sich auf die Fähigkeit einer Folie, sich um 10% oder mehr zu strecken, ohne irgendwelche Fehler zu erleiden, die die Leistung einschränken würden. Nicht einschränkende Beispiele derartiger Fehler umfassen Brechen, Strecken und Einkerbung bis auf eine dünne, faserähnliche Konstruktion und Material, das unfähig ist, sein eigenes Gewicht zu tragen.

[0048] Ferner werden Artikel, die die Ethylen-Säure-Copolymere und -Iomere, die hier beschrieben sind, umfassen und Artikel, die die Produkte des Vernetzens der Ethylen-Säure-Copolymere und -Iomere, die hier beschrieben sind, umfassen, bereitgestellt. Noch spezifischer sind Polymere und Zusammensetzungen, die hier beschrieben sind, zur Verwendung in verschiedenen Dingen, einschließlich Verpackungsfolien oder -platten und spritzgegossenen oder thermisch geformten Artikeln geeignet. Dementsprechend werden Platten und Folien hier bereitgestellt, die die Polymerzusammensetzung umfassen oder daraus hergestellt sind. Ferner werden Platten und Folien bereitgestellt, die ein Produkt des Vernetzens der Polymerzusammensetzung umfassen oder daraus hergestellt sind.

[0049] Der Unterschied zwischen einer Folie und einer Platte besteht aus der Dicke; jedoch gibt es keine festgelegte Industriennorm, wann eine Folie eine Platte wird. Wie hier verwendet, bezieht sich der Ausdruck „Folie“ auf ein Gebilde, das eine Dicke von etwa 20 mil (0,50 mm) oder weniger aufweist und der Ausdruck „Platte“ bezieht sich auf ein Gebilde, das eine Dicke von mehr als etwa 20 mil (0,50 mm) aufweist. Jedoch können Polymerzusammensetzungen, wenn sie in Plattenform vorliegen, irgendeine nützliche Dicke aufweisen. Beispielsweise können diese Polymerzusammensetzungen, wenn sie als Verpackungsfolien verwendet werden, eine Dicke zwischen etwa 0,4 mil und etwa 20 mil (etwa 10 bis etwa 500 Mikrometer) und bevorzugt zwischen etwa 0,9 und etwa 6 mil (etwa 25 bis etwa 150 Mikrometer) aufweisen. Die Verpackungsfolien können mehr als eine Schicht umfassen.

[0050] Platten, die die Polymerzusammensetzungen umfassen, können durch irgendein geeignetes Verfahren, einschließlich, ohne Einschränkung, Tauchbeschichten, Lösungsgießen, Formpressen, Spritzgießen, Laminieren, Schmelzextrusionsgießen, Blasfolie, Extrusionsbeschichten, Tandemextrusionsbeschichten oder durch irgendeine Kombination von zwei oder mehreren dieser Verfahren gebildet werden. Bevorzugt werden die Platten durch ein Extrusionsverfahren, wie beispielsweise Schmelzextrusionsgießen, Schmelzcoextrusionsgießen, Schmelzextrusionsbeschichten oder Tandemschmelzextrusionsbeschichtungsverfahren gebildet.

[0051] In einer anderen Ausführungsform ist der Artikel eine Folie oder Platte, die durch irgendein herkömmliches Verfahren wie beispielsweise Tauchbeschichten, Lösungsgießen, Laminieren, Schmelzextrusion, Blasfolie, Extrusionsbeschichten, Tandemextrusionsbeschichten oder irgendeine andere Vorgehensweise hergestellt werden kann, die den Fachleuten auf dem Gebiet der Technik bekannt sind. In gewissen Ausführungsformen werden die Folien oder Platten durch Schmelzextrusion, Schmelzcoextrusion, Schmelzextrusionsbeschichten, ein Blasfolienverfahren oder Tandemschmelzextrusionsbeschichtungsverfahren gebildet.

[0052] Alternativ ist der Artikel, der die Polymerzusammensetzung umfasst, die hier beschrieben ist, ein geformter Artikel, der durch irgendein herkömmliches Formungsverfahren, wie Formpressen, Spritzgießen, Extrusionsformen, Blasformen, Spritzblasen, Injektionsdehnungsblasformen, Extrusionsblasformen und dergleichen hergestellt werden kann. Artikel können auch durch Kombinationen von zwei oder mehrerer dieser Verfahren gebildet werden, wie beispielsweise wenn ein Kern, der durch Formpressen gebildet ist, durch Spritzgießen umspritzt wird.

[0053] Informationen bezüglich dieser Fertigungsverfahren sind in Bezugstexten wie beispielsweise Kirk Othmer Encyclopedia, the Modern Plastics Encyclopedia, McGraw-Hill (New York, 1995) oder the Wiley Encyclopedia of Packaging Technology, zweite Ausgabe, A. L. Brody und K. S. Marsh, Verfasser, Wiley-Interscience (Hoboken, 1997) zu finden.

[0054] In einer Alternative ist der Artikel, der die hier offenbarte Polymerzusammensetzung umfasst, ein spritzgegossener Artikel, der eine Mindestdicke (d. h. die Dicke in der kleinsten Dimension des Artikels) von mindestens etwa 1 mm aufweist. Alternativ kann der spritzgegossene Artikel eine Dicke von etwa 1 mm bis 100 mm oder 2 mm bis 100 mm oder 3 bis etwa 100 mm oder etwa 3 bis etwa 50 mm oder etwa 5 bis etwa 35 mm aufweisen.

[0055] In noch einer anderen Alternative ist der Artikel ein spritzgegossener Artikel in Form eines mehrschichtigen Gebildes (wie beispielsweise eines umspritzten Artikels), wobei mindestens eine Schicht der mehrschichtigen Struktur im Wesentlichen die oben offenbarte Ionomerzusammensetzung umfasst oder daraus besteht und diese Schicht eine Mindestdicke von mindestens etwa 1 mm aufweist. Bevorzugt weist die mindestens eine Schicht des mehrschichtigen Artikels eine Dicke von etwa 1 bis etwa 100 mm oder 2 mm bis 100 mm oder 3 bis etwa 100 mm oder etwa 3 bis etwa 50 mm oder etwa 5 bis etwa 35 mm auf.

[0056] In noch einer anderen Alternative ist der Artikel ein spritzgegossener Artikel in Form einer Platte, eines Behälters (z. B. einer Flasche oder Schüssel), einer Kappe oder eines Stopfens (z. B. für einen Behälter), eines Abdichtmittels für einen Behälter (eine Flaschenkappenauskleidung), einer Schale, einer medizinischen Vorrichtung oder eines medizinischen Instruments (z. B. einer automatisierten oder tragbaren Defibrillatoreinheit), eines Griffs, eines Knopfs, einer Drucktaste, eines dekorativen Artikels, eines Paneels, einer Konsolenbox oder eines Schuhwerkteils (z. B. einer Fersenkappe, einer Zehenkappe oder einer Sohle).

[0057] In noch einer anderen Alternative ist der Artikel ein spritzgegossener Zwischenartikel zur Verwendung bei weiteren Gestaltungsvorgängen. Beispielsweise kann der Artikel eine Preform oder ein Vorformling sein, die/der zur Verwendung bei einem Blasformverfahren zum Bilden eines Behälters (z. B. eines Kosmetikbehälters) geeignet ist. Der spritzgegossene Zwischenartikel kann in Form eines mehrschichtigen Gebildes, wie demjenigen, das oben beschrieben ist, vorliegen, und er kann daher einen Behälter bilden, der eine mehrschichtige Wandstruktur aufweist.

[0058] Bei noch einer anderen Alternative ist der Artikel ein spritzgegossener Artikel in Form eines Golfballs oder eines Unterteils eines Golfballs, beispielsweise eines Kerns oder einer Umhüllung eines Golfballs.

[0059] Spritzgießen ist ein allgemein bekanntes Formungsverfahren. Wenn der hier offenbarte Artikel in Form eines spritzgegossenen Artikels vorliegt, kann er durch irgendein geeignetes Spritzgießverfahren hergestellt werden. Geeignete Spritzgießverfahren umfassen beispielsweise gleichzeitiges Spritzgießen und Umspritzen (auch als Zweischiß- oder Mehrschiß-Formungsverfahren bezeichnet).

[0060] Wenn der spritzgegossene Artikel durch ein Umspritzungsverfahren hergestellt wird, kann die Polymerzusammensetzung als Substratmaterial, das Umspritzungsmaterial oder beides verwendet werden. Bei gewissen Artikeln kann, wenn ein Umspritzungsverfahren verwendet wird, die hier offenbarte Polymerzusammensetzung an einem Glas- oder Metallbehälter umspritzt werden. Alternativ können die Polymerzusammensetzungen an irgendwelchen anderen Artikeln (wie beispielsweise Haushaltsartikeln, medizinischen Vorrichtungen oder Instrumenten, elektronischen Vorrichtungen, Fahrzeugteilen, architektonischen Gebilden, Sport-

artikeln und so weiter) unter Bildung eines sich weich anfühlenden und/oder schützenden Überzugs überspritzt werden. Wenn das Überspritzungsmaterial die hier beschriebene Polymerzusammensetzung umfasst, beträgt der Schmelzindex der Polymerzusammensetzung bevorzugt 0,75 bis zu etwa 25 g/10 min, wie ASTM D1238 bei 190°C und 2,16 kg entsprechend bestimmt.

[0061] Bei Herstellungsverfahren, bei denen eine Form von Blasformen, wie beispielsweise Spritzblasformen, Spritzstreckblasformen und Extrusionsblasformen integriert wird, kann die Polymerzusammensetzung insbesondere ein Ionomer umfassen, das Zinkkationen aufweist. Auch weist das Vorläufer-Säure-Copolymer bevorzugt einen Schmelzindex von etwa 10 bis etwa 100 g/10 min oder etwa 10 bis 70 g/10 min, wie ASTM D1238 bei 190°C und 2,16 kg entsprechend bestimmt, auf. Außerdem weist das Zinkionomer einen Schmelzindex von etwa 0,1 bis etwa 2,0 g/10 min, wie ASTM D1238 bei 190°C und 2,16 kg entsprechend bestimmt, auf.

[0062] Die Polymerzusammensetzung kann bei einer Schmelztemperatur von etwa 120°C bis etwa 250°C oder etwa 130°C bis etwa 210°C geformt werden. Im Allgemeinen können langsame bis mäßige Füllraten unter Drucken von etwa 30 bis etwa 210 MPa oder etwa 69 bis etwa 110 MPa angewendet werden. Die Schmelztemperaturen können im Bereich von etwa 5°C bis etwa 50°C liegen. Auf der Basis der Polymerzusammensetzung und dem Verfahrenstyp, die verwendet werden sollen, wäre ein Fachmann auf dem Gebiet der Technik in der Lage, die richtigen Formungsbedingungen, die zum Herstellen eines spezifischen Typs Artikel erforderlich sind, zu bestimmen.

[0063] Ein bevorzugter spritzgegossener Artikel ist ein Golfball. Beispielsweise können die Spritzgießbedingungen ohne Einschränkung Temperaturen, Drucke und Zykluszeiten, wie sie in Tabelle A angegeben sind, umfassen.

Tabelle A

	Temperatur (°C)	Spritzgießdruck (mPa)	Zykluszeiten (sec)
Schmelze	160–260	Packen 25–180	Einfüllen und Packen 40–90
Form Vorderseite/Rückseite	10–30	Halten 5–15	Halten 15–30
			Kühlzeit 50–100
			Schneckenrückzug 5–50

[0064] Die hier beschriebenen Zusammensetzungen können bei irgendeinem Typ Ballkonstruktion verwendet werden. Sie können im Kern, der Bedeckung oder irgendeiner oder mehreren Zwischenschichten eines Golfballs verwendet werden. Geeignete Golfballkonstruktionen, einschließlich aus einem Stück bestehende Golfbälle, aus zwei Stücken bestehende Golfbälle, aus drei Stücken bestehende Golfbälle und aus mehreren Stücken bestehende Golfbälle sind in den US-Patentschriften Nr. 8044136 und 8202925, die beide an de Gavilla ausgegeben wurden, und den darin aufgeführten Literaturangaben beschrieben.

[0065] Die folgenden Beispiele werden bereitgestellt, um die Erfindung in weiteren Einzelheiten zu beschreiben. Diese Beispiele, die einen bevorzugten Modus, der zurzeit zum Durchführen der Erfindung in Betracht gezogen wird, aufführen, sollen die Erfindung veranschaulichen und nicht einschränken.

BEISPIELE

A. MATERIALIEN

[0066] Die Säure-Copolymer-Harze und ihre Ionomere wurden von DuPont unter den Handelsbezeichnungen Nucrel®, Surlyn® oder SentryGlas® erhalten. Alternativ wurden die Polymere durch Verfahren, die in der US-Patentschrift Nr. 8399096 beschrieben sind, synthetisiert. Die erste α,β -ethylenisch ungesättigte Carbonsäure war Acrylsäure oder Methacrylsäure. Wie oben beschrieben, lag ein ausreichend hohes Niveau und eine komplementäre Menge des Derivats der zweiten α,β -ethylenisch ungesättigten Carbonsäure (hier i-Butylacrylat oder n-Butylacrylat) in der Reaktionsmischung vor. Die Zusammensetzungen der synthetisierten Polymere, die in Tabelle 1 aufgeführt sind, wurden durch Kernmagnetresonanz-(NMR-)Spektroskopie, Titrierung oder Massenbilanzverfahren bestimmt. Die Gegenionen der Ionomere waren Natriumkationen.

B. VERFAHREN

[0067] Die Säure-Copolymere und -Ionomere wurden einer Differentialscanningkalorimetrieanalyse ASTM D3418 entsprechend und wie in der US-Patentschrift Nr. 8399096 beschrieben unterzogen. Die Kristallisationsenthalpien sind in Tabelle 1 aufgeführt. Die Ergebnisse zeigen, dass die Kristallisationsenthalpien von jedem der Ionomere, die hier beschrieben sind (Beispiele 2 und 3) weniger als 7 J/g betragen, während das Ionomer des Stands der Technik beim gleichen Neutralisationsniveau (Vergleichsbeispiel CE2) eine Kristallisationsenthalpie von mehr als 15 J/g aufweist.

[0068] Die Säure-Copolymere und -Ionomere werden auch zu Platten geformt, die wiederum als Zwischenschichten in Glaslaminaten verwendet werden. Wiederum sind die Verfahren in der US-Patentschrift Nr. 8399096 aufgeführt.

[0069] Wie durch das Vergleichsbeispiel CE2 gezeigt, hängt das Trübe-Niveau von Glaslaminaten, die eine Ionomer-Zwischenschichtplatte des Stands der Technik umfassen, stark von der Kühlrate ab, unter der das Laminat erhalten wird. Im Allgemeinen erhöhen langsamere Kühlraten die Trübe der Lamine. Wie in Tabelle 1 veranschaulicht, neigen Glaslaminat, die Zwischenschichten umfassen, die aus den Säure-Copolymeren und -Ionomeren hergestellt sind, die hier beschrieben sind (Beispiele 1, 2 und 3) jedoch dazu, geringere Trübe aufzuweisen als diejenigen, die Säure-Copolymer- und -Ionomer-Zwischenschichtplatten (Vergleichsbeispiele CE1 und CE2) des Stands der Technik aufweisen. Außerdem wurden die Trübe-Niveaus von Laminaten der Beispiele 2 und 3 in wesentlich geringerem Ausmaß als die Vergleichsbeispiele CE2 2 durch die Kühlrate, mit der die Lamine erhalten wurden, beeinflusst.

TABELLE 1

Beispiel Nr.	Zusammensetzung			Kristallisationsenthalpie, J/g	Trübe (%) bei einer Kühlrate (C/min)				
	Gew.-% Säure	Gew.-% Alkylacrylat	Neutr. %		0,1	0,2	0,3	0,4	Schnell
CE1	21,8	0	0	38,82	52,4	35,2	27,0	24,0	2,0
CE2	21,8	0	25,7	17,58	8,6	4,7	4,1	3,2	0,8
CE3	22,1	0	53,0	0,00	0,6	0,2	0,3	0,3	0,2
1	22	10*	0	11,50	19,8	8,1	2,7	2,4	0,4
2	22	10*	25,0	6,97	1,6	0,4	0,3	0,3	0,3
3	22	10**	25,7	6,60	2,9	1,5	0,9	0,7	0,7

Anmerkungen: *enthält i-Butylacrylat; **enthält n-Butylacrylat

[0070] Während gewisse der bevorzugten Ausführungsformen dieser Erfindung beschrieben und oben spezifisch exemplifiziert worden sind, ist es nicht beabsichtigt, dass die Erfindung auf derartige Ausführungsformen beschränkt ist. Verschiedene Modifikationen können ausgeführt werden, ohne vom Umfang und Geist der Erfindung, wie sie in den folgenden Ansprüchen aufgeführt sind, abzuweichen.

Patentansprüche

1. Ethylen-Säure-Copolymer, das copolymerisierte Einheiten von Ethylen, etwa 10 bis etwa 30 Gew.-% copolymerisierte Einheiten einer ersten α,β -ungesättigten Carbonsäure, die 3 bis 10 Kohlenstoffatome aufweist, und etwa 5 bis etwa 15 Gew.-% copolymerisierte Einheiten eines Derivats einer zweiten α,β -ungesättigten Carbonsäure, die 3 bis 10 Kohlenstoffatome aufweist, umfasst, wobei die Gewichtsprozentsätze der copolymerisierten Einheiten auf das Gesamtgewicht des Ethylencopolymers bezogen sind und die Summe der Gewichtsprozentsätze der copolymerisierten Einheiten 100 Gew.-% beträgt.

2. Ionomer, das das Produkt des Neutralisierens des Ethylen-Säure-Copolymers nach Anspruch 1 ist, wobei mindestens ein Teil der Carbonsäuregruppen der ersten α,β -ungesättigten Carbonsäure neutralisiert wird, um Carboxylatgruppen zu bilden, die Gegenionen aufweisen, und wobei bevorzugt etwa 5% bis etwa 90% der Carbonsäuregruppen, die in dem Ethylencopolymer vorliegen, neutralisiert worden sind.

3. Ethylen-Säure-Copolymer nach Anspruch 1 oder -Ionomer nach Anspruch 2, wobei das Ethylencopolymer etwa 20 Gew.-% bis etwa 24 Gew.-% copolymerisierte Einheiten der ersten α,β -ethylenisch ungesättigten Carbonsäure umfasst.
4. Ethylen-Säure-Copolymer nach Anspruch 1 oder -Ionomer nach Anspruch 2 oder Anspruch 3, wobei das Ethylencopolymer etwa 8 Gew.-% bis etwa 12 Gew.-% copolymerisierte Einheiten des Derivats der zweiten α,β -ethylenisch ungesättigten Carbonsäure umfasst.
5. Ethylen-Säure-Copolymer nach Anspruch 1 oder -Ionomer nach einem der Ansprüche 2 bis 4, wobei die Summe der Gewichtsprozentsätze der copolymerisierten Säure und des copolymerisierten Säurederivats etwa 20 bis etwa 45 Gew.-% beträgt.
6. Ethylen-Säure-Copolymer nach Anspruch 1 oder -Ionomer nach irgendeinem der Ansprüche 2 bis 5, wobei die α,β -ethylenisch ungesättigte Carbonsäure eine Acrylsäure, Methacrylsäure oder eine Kombination von Acrylsäure und Methacrylsäure ist.
7. Polymerzusammensetzung umfassend das Ethylen-Säure-Copolymer nach Anspruch 1 oder -Ionomer nach irgendeinem der Ansprüche 2 bis 6 und ein Hydroxyl enthaltendes Vernetzungsmittel.
8. Polymerzusammensetzung nach Anspruch 7, wobei das Hydroxyl enthaltende Vernetzungsmittel ein Diol ist.
9. Polymerzusammensetzung nach Anspruch 7 oder Anspruch 8, ferner ein Hilfsmittel umfassend ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus N-(2-Aminoethyl-3-aminopropyl)trimethoxysilan, 3-Glycidoxypropyltrimethoxysilan und Kombinationen davon in Mengen zwischen etwa 0,025 und 2,0 Gew.-%.
10. Produkt des Vernetzens der Polymerzusammensetzung nach irgendeinem der Ansprüche 7, 8 und 9.
11. Folie oder Platte umfassend das Ethylen-Säure-Copolymer nach Anspruch 1, das -Ionomer nach irgendeinem der Ansprüche 2 bis 6 oder die Polymerzusammensetzung nach irgendeinem der Ansprüche 7 bis 10.
12. Folie nach Anspruch 11, die eine Blasfolie ist.
13. Spritzgegossener Artikel umfassend das Ethylen-Säure-Copolymer nach Anspruch 1, das Ionomer nach einem der Ansprüche 2 bis 6 oder die Polymerzusammensetzung nach einem der Ansprüche 7 bis 10.
14. Golfball umfassend das Ethylen-Säure-Copolymer nach Anspruch 1, das -Ionomer nach einem der Ansprüche 2 bis 6 oder die Polymerzusammensetzung nach einem der Ansprüche 7 bis 10.
15. Verpackung umfassend die Platte oder Folie nach Anspruch 11 oder Anspruch 12.

Es folgen keine Zeichnungen