

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3540453号

(P3540453)

(45) 発行日 平成16年7月7日(2004.7.7)

(24) 登録日 平成16年4月2日(2004.4.2)

(51) Int. Cl.⁷

F I

C O 8 G 73/00

C O 8 G 73/00

C O 8 K 5/17

C O 8 K 5/17

C O 8 L 23/26

C O 8 L 23/26

// (C O 8 L 23/26

C O 8 L 23/26

C O 8 L 79:02)

C O 8 L 79:02

請求項の数 4 (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平7-226353
 (22) 出願日 平成7年9月4日(1995.9.4)
 (65) 公開番号 特開平9-67437
 (43) 公開日 平成9年3月11日(1997.3.11)
 審査請求日 平成14年8月27日(2002.8.27)

(73) 特許権者 000174862
 三井・デュポンポリケミカル株式会社
 東京都港区東新橋1丁目5番2号
 (74) 代理人 100075177
 弁理士 小野 尚純
 (74) 代理人 100113217
 弁理士 奥貫 佐知子
 (72) 発明者 原 久朗
 千葉県市原市有秋台西2-4-1
 (72) 発明者 板垣 隆史
 千葉県市原市有秋台東1-1

審査官 辰己 雅夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アイオノマー組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

エチレン・不飽和カルボン酸共重合体のアイオノマー(A) 80~99.9重量部及び式(1)

$$H_2 N-[CH_2 RCH_2 NHCH_2 CH(OH)CH_2 NH]_n -CH_2 RCH_2 NH_2 \quad (1)$$

(但しRは2価の脂環族又は芳香族の炭化水素基、nは1~20)

で示されるポリアミン(B) 20~0.1重量部とからなるアイオノマー組成物。

【請求項2】

アイオノマー(A)が、エチレン・(メタ)アクリル酸共重合体のアイオノマーである請求項1記載のアイオノマー組成物。

【請求項3】

アイオノマー(A)が、アルカリ金属アイオノマー又は2価金属アイオノマーである請求項1又は2記載のアイオノマー組成物。

【請求項4】

ポリアミン(B)におけるアミノ基/アイオノマー(A)のカルボキシル基のモル比が、0.05~1である請求項1乃至3の何れかに記載のアイオノマー組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、成形時の発煙が防止され且つ機械的特性の改良されたアイオノマー組成物に関

する。

【0002】

【従来の技術】

エチレン・不飽和カルボン酸共重合体のアイオノマーにポリアミンを配合することによって、その物理的性質や化学的性質の改良する試みは古くからなされている（特公昭46-25624号、特開昭61-9403号、特表昭61-501455号などの各公報）。

【0003】

このような配合物は、ポリアミンの種類によって成形時に発煙したり、臭気を発生することがあり、また成形品に著しい着色が認められることがある。また成形品表面にポリアミンがブリードアウトする場合がある。

10

【0004】

その中でも、特開昭61-9403号公報で提案しているように、ポリアミンとしてビスアミノアルキル基を有する芳香族又は脂環族のポリアミンを使用すると、これらの欠点が少なく、改善された性状のアイオノマー組成物が得られる。しかしながらこのようなポリアミンを用いても、成形時の発煙を完全に防止することができず、その改善が求められていた。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

そこで、本発明者らは、アイオノマーの機械的特性の改良、例えば剛性や硬度の向上を図るとともに、成形時に上記のようなトラブルを生じない改良処方につき検討を行った。

20

【0006】

一般的にみて、成形時の発煙や発臭は、高分子量のポリアミンを用いれば回避できることが予測できるが、アイオノマーに対する配位力や反応性、配合物の熱安定性等はポリアミンの種類により大きく異なることに起因して、得られるアイオノマー組成物の性状も大きく異なり、多くのポリアミンは満足すべき性能のアイオノマー組成物を提供することができなかった。

【0007】

例えばポリエチレンイミンをアイオノマーに配合した場合には、熔融流れの低下が著しい一方で、アイオノマーの機械的特性の改善は不十分であった。

【0008】

またポリアリルアミンを配合した場合には、熱安定性が不十分で、100以下でも分子間の橋かけが起こって不溶化するなど成形性の点で問題である。

30

【0009】

更に、両末端に1級アミノ基を有するポリアミドオリゴマーを用いた場合には、耐熱性の改良には有効であるが、剛性や硬度の顕著な改善は認められなかった。

【0010】

ところが、後記する特定のポリアミンを配合するときに、上記する欠点を有せず、かつ硬度や剛性の改良された組成物が得られることを見出すに至り、本発明に到達した。

【0011】

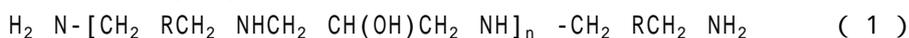
したがって、本発明の目的は、成形時に煙や臭いを発生せず、着色傾向も低減され、成形品からのブリードを起こさない改善された性質のアイオノマー組成物を提供することにある。

40

【0012】

【課題を解決するための手段】

本発明は、エチレン・不飽和カルボン酸共重合体のアイオノマー（A）80～99.9重量部及び式（1）



（但しRは2価の脂環族又は芳香族の炭化水素基、nは1～20）

で示されるポリアミン（B）20～0.1重量部とからなるアイオノマー組成物に関する

。

50

【0013】

【作用】

本発明は、ポリアミンとして前記式(1)のものを選択し、この特定のポリアミン(B)をエチレン・不飽和カルボン酸共重合体のアイオノマー(A)と組み合わせたことが特徴である。

【0014】

上記式(1)のポリアミンは、ビスアルキルアミンがエピハロヒドリンとの縮合付加で鎖伸張された構造を有するものであり、この特定のポリアミンをエチレン・不飽和カルボン酸共重合体のアイオノマーに組み合わせることにより、アイオノマー組成物の成形の際の発煙や臭の発生を防止しながら、アイオノマー組成物の機械的な特性を改善することができる。

10

【0015】

エチレン・不飽和カルボン酸共重合体のアイオノマーにポリアミンを配合することにより、アイオノマー組成物の曲げ剛性率や硬度が向上することは公知であるが、この組成物は成形時に著しく発煙を生じるため、これを実用に供することはできなかった。

【0016】

これに対して、本発明によれば、上記式(1)のポリアミンをエチレン・不飽和カルボン酸共重合体のアイオノマーに配合することにより、成形時における発煙が防止され、しかも未配合のアイオノマーに比して、曲げ剛性率や硬度を顕著に向上させることができる。

【0017】

一般に、アイオノマーには、エチレン・不飽和カルボン酸共重合体を金属で中和したものと、エチレン・不飽和カルボン酸共重合体をアミンで中和したものと2種類が知られている。本発明のアイオノマー組成物においては、架橋イオン種(カチオン種)として、金属カチオンと、有機アンモニウムイオンとの2種類が共存しており、これが機械的特性の向上に役立っているものと認められる。

20

【0018】

上記式(1)のポリアミンを使用することにより、成形時の発煙が抑制されるという事実は、多数の実験の結果現象として見いだされたものであり、その理由は未だ明らかではないが、ポリアミン重合体鎖中に水酸基が存在すること及び高分子化されていることとの両方が、発煙防止に役立っているものと思われる。

30

【0019】

【発明の好適態様】

アイオノマー(A)のベースポリマーとなるエチレン・不飽和カルボン酸共重合体は、エチレンと不飽和カルボン酸の共重合体であって、任意に他の単量体が共重合されていてもよい。ここに不飽和カルボン酸としては、アクリル酸、メタクリル酸、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸、マレイン酸モノメチル、マレイン酸モノエチル、無水マレイン酸、無水イタコン酸などを例示することができる。

【0020】

また任意に共重合されていてもよい他の単量体としては、不飽和カルボン酸エステル、例えばアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸nブチル、アクリル酸イソオクチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸イソブチル、マレイン酸ジエチルなど；ビニルエステル類、例えば酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルなど；一酸化炭素などを例示することができる。

40

【0021】

エチレン・不飽和カルボン酸共重合体の重合組成としては、エチレンが50~99重量%、好ましくは60~95重量%、不飽和カルボン酸が1~30重量%、好ましくは5~25重量%、他の単量体が0~40重量%、好ましくは0~20重量%である。

【0022】

このような共重合体は、高压法ポリエチレンと同様に、各重合成分を高温、高压下でラジカル共重合することによって製造することができる。

50

【0023】

アイオノマー（A）は、このようなエチレン・不飽和カルボン酸共重合体のカルボキシル基を金属イオンにより部分的又は完全に中和したものである。

【0024】

金属イオンとしては、リチウム、ナトリウム、カリウムなどのアルカリ金属、マグネシウム、カルシウム、亜鉛、コバルト、ニッケル、銅、鉛などの2価金属などが好ましい。とくに好ましい金属はナトリウム及び亜鉛である。

【0025】

これら金属イオンによる中和度は、成形性、組成物の物性等を勘案すると、好ましくは10～90モル%、一層好ましくは20～80モル%である。

10

【0026】

また組成物の機械的強度や成形性を考慮すると、190、2160g荷重に基づくメルトフローレートが0.1～500g/10分、好ましくは0.2～50g/10分のものを用いるのが好ましい。

【0027】

アイオノマー（A）は、重合組成や金属種の異なる2種以上のものを混合使用してもよい。アイオノマー（A）はまた、上記エチレン・不飽和カルボン酸共重合体を中和して製造したもののみならず、エチレン・不飽和カルボン酸エステル共重合体を部分的あるいは完全にけん化して製造されたものも使用することができる。

【0028】

本発明で用いられるポリアミン（B）は、式（1）で示されるものであり、このようなポリアミンは、式（2）

20



で示されるジアミンとエピクロルヒドリンの反応によって得ることができる。

【0029】

上記式中、Rとしては、1,3-シクロヘキセニレン基、1,4-シクロヘキセニレン基などの2価の脂環族炭化水素基、1,2-フェニレン基、1,3-フェニレン基、1,4-フェニレン基などの2価の芳香族炭化水素基を例示することができる。

【0030】

また、nは1～20、好ましくは2～10である。勿論、nが異なる2種以上の混合物を用いてもよく、その場合はnの平均が2～10程度に調節するのが好ましい。nが小さすぎると成形時の発煙等を完全に回避することが難しく、またその値が大きすぎると、アイオノマーに対する配位が起こり難く、物性改良効果があまり期待できないのみならず、均一分散のために大きな混練力が必要となってくる。

30

【0031】

このようなポリアミン（B）の使用において、ジアミンとエピクロルヒドリンの反応において少量の原料ジアミンが残存したものの、すなわち上記式でnが0のものが混入しているものを使用してもよいが、その量はできるだけ少なくすることが望ましい。

【0032】

アイオノマー（A）とポリアミン（B）の配合割合は、（A）及び（B）の種類によっても異なるが、両者の合計量を100重量部とするときに、（A）が80～99.9重量部、好ましくは90～99重量部に対し、（B）が20～0.1重量部、好ましくは10～1重量部である。

40

【0033】

両者の配合比率はまた、アイオノマー（A）のカルボキシル基（中和されているものも含む）とポリアミン（B）のアミノ基（分子末端の1級アミノ基と分子内の2級アミノ基の双方）の比率（モル比）が0.05～1、好ましくは0.1～0.8である。

【0034】

ポリアミンの使用量が少なすぎるとアイオノマーの物性改良効果が不十分であり、またその量が多すぎると過剰のポリアミンは単なる希釈剤として作用することになり、却って物

50

性等に悪影響を及ぼしたり、あるいはブリードアウトの要因ともなるので、過剰の使用も避けるのが望ましい。

【0035】

アイオノマー(A)とポリアミン(B)の配合は、アイオノマーの融点以上、例えば100~350、好ましくは150~250の温度で、押出機、ロールなどを用い、両者を溶融混練することによって容易に得ることができる。

【0036】

この場合、アイオノマー(A)とポリアミン(B)を直接配合する方法が一般的であるが、勿論、(A)の原料であるエチレン・不飽和カルボン酸共重合体と、アイオノマーの金属イオンを構成する金属の化合物と、ポリアミンとを同時に配合し、アイオノマーを製造しつつ、ポリアミンを配合する方法を採用することもできる。この場合、金属化合物とポリアミンを予め配合しておいてもよい。

10

【0037】

このような金属化合物としては、例えば、ギ酸塩、酢酸塩、硝酸塩、炭酸塩、炭酸水素酸塩、酸化物、水酸化物、アルコキシドなどが使用できる。

【0038】

本発明のアイオノマー組成物の構造に関して検討するに、特公昭39-22588号公報には、イオン化されていないエチレン・不飽和カルボン酸共重合体にアミンを添加すると、共重合体中のカルボン酸基とアミンとの間でイオン化反応(中和反応)が起り、カルボン酸イオンとアンモニウムイオンとの錯体(塩)が形成されることが記載されているが、本発明に係るアイオノマー組成物についても、その赤外吸収スペクトルの解析、特に-COOH、-COO⁻の吸収ピークの測定から、上記のアンモニウムイオン・カルボン酸イオン錯体構造とは別に、アミンが金属イオンに配位結合した構造を形成していることが解析される。

20

【0039】

例えば、エチレン・メタクリル酸共重合体のZn⁺⁺アイオノマーにおいては、-COOHの吸収ピーク(1700cm⁻¹)とZn⁺⁺イオン化に基づく-COO⁻の吸収ピーク(1580cm⁻¹)とが観測されるが、このZn⁺⁺アイオノマーのm-キシレンジアミンとエピクロルヒドリンとの重合体を配合した組成物では、ベースポリマーであるZn⁺⁺アイオノマーと比較して-COOHの吸収ピークが減少しかつZn⁺⁺イオン化-COO⁻の吸収ピークも減少する。と同時に、新たにアンモニウムイオン化に基づく-COO⁻の吸収とアミン配位のZn⁺⁺イオン化に基づくと推定される-COO⁻の吸収とが重なり合ったピーク(1550~1500cm⁻¹)が現れる。

30

【0040】

このことは、本発明に係るアイオノマー組成物において、アイオノマーの金属種がアミンに配位し得る金属の場合には、単にアンモニウムイオン・カルボン酸イオン錯体構造あるいはアミンが金属イオンに配位結合した構造のいずれか一方の構造を形成しているのではなく、両者が共存している構造を形成していることを示している。

【0041】

本発明のアイオノマー組成物は、その物性を実質的に損わない範囲内で、他の熱可塑性樹脂あるいは熱硬化性樹脂と混合して使用することができ、また必要に応じて、酸化防止剤、安定剤、滑剤、粘着剤、増粘剤、着色剤などが適宜添加されて使用される。

40

【0042】

【実施例】

次に、実施例を挙げて本発明を具体的に説明する。なお実施例において用いた配位イオン性エチレン系エチレン系共重合体を構成する各成分の種類及び物性の測定法は次の通りである。

【0043】

1. 原料樹脂及びポリアミン化合物

(1) エチレンメタクリル酸共重合体のアイオノマー

50

H 1 7 0 6 Z n アイオノマー MFR : 0 . 7 (g / 1 0 分)

H 1 7 0 2 Z n アイオノマー MFR : 1 4 . 0 (g / 1 0 分)

H 1 7 0 7 N a アイオノマー MFR : 0 . 9 (g / 1 0 分)

三井・デュボンポリケミカル(株)製「ハイミラン」

(2) ポリアミン化合物

・ガスカミン G 3 2 8 S

三菱ガス化学(株)製

メタキシレンジアミンとエピクロルヒドリンの反応物で未反応物を除去したもの(n の平均 約 7、平均分子量約 1 4 8 0)

【 0 0 4 4 】

2 . 得られたアイオノマー組成物の物性測定法

溶融指数 : JIS K-7210-1976に準拠 ; 温度 1 9 0 、荷重 2 1 6 0 g

曲げ剛性率 : ASTM D-747-70に準拠 ; 試験片 1 0 0 * 2 0 * 3 mm

硬度(ショア D) : JIS K-7215-1979に準拠 ; 試験片 5 0 * 2 0 * 3 mm

【 0 0 4 5 】

実施例 1

2 軸スクリーウ押出機(スクリーウ径 3 0 mm、L / D = 3 2) を用い、後記表 1 に示されるように、アイオノマー樹脂 H 1 7 0 6 に 4 重量%のカズカミン G 3 2 8 を、ポンプで押出機中に添加するようにして配合した後、溶融温度 2 2 0 、スクリーウ回転数 1 5 0 r p m、の条件下で溶融混練した。

得られたアイオノマー組成物を所定形状に加圧成形し、溶融指数および機械的特性を次の測定方法によって測定すると共に、加工成形状況を調べた。結果を表 1 に示す。

【 0 0 4 6 】

実施例 2

実施例 1 において、ガスカミン G 3 2 8 を 6 重量%用い、他は実施例 1 と同様にしてアイオノマー組成物を調製した。得られた結果を表 1 に示す。

【 0 0 4 7 】

実施例 3、4

実施例 1、2 において、アイオノマー樹脂を H 1 7 0 2 を用い、他は実施例 1 と同様にしてアイオノマー組成物を調製した。得られた結果を表 1 に示す。

【 0 0 4 8 】

実施例 5

実施例 1 において、アイオノマー樹脂として H 1 7 0 7 を用い、他は実施例 1 と同様にしてアイオノマー組成物を調製した。得られた結果を表 1 に示す。

【 0 0 4 9 】

比較例 1 ~ 3

実施例 1 ~ 5 において、アイオノマーにポリアミンを配合しなかった。得られた結果を表 1 に示す。

【 0 0 5 0 】

比較例 4

実施例 1 において、ポリアミンの代わりにモノマーアミンであるメタキシレンジアミンを用いた他は実施例 1 と同様にして、アイオノマー組成物を調製した。得られた結果を表 1 に示す。

【 0 0 5 1 】

【 表 1 】

10

20

30

40

| | 実施例 1 | 実施例 2 | 実施例 3 | 実施例 4 | 実施例 5 | 比較例 1 | 比較例 2 | 比較例 3 | 比較例 4 |
|-------------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|----------------|----------------|----------------|-------------------|
| アイオノマー種類 | H1706 (96wt%) | H1706 (94wt%) | H1702 (96wt%) | H1702 (94wt%) | H1707 (96wt%) | H1706 (100wt%) | H1702 (100wt%) | H1707 (100wt%) | H1706 (96wt%) |
| アミン種類 | ガスカミン G328 (4wt%) | ガスカミン G328 (6wt%) | ガスカミン G328 (4wt%) | ガスカミン G328 (6wt%) | ガスカミン G328 (4wt%) | 無し | 無し | 無し | メタキリンジ アミン (6wt%) |
| 発煙の有無 | 無し | 無し | 無し | 無し | 無し | 無し | 無し | 無し | 有り |
| MFR (g/10分) | 0.3 | 0.2 | 0.3 | 0.05 | 2.0 | 0.7 | 16.0 | 0.9 | 4.3 |
| 曲げ剛性率 (MPa) | 315 | 318 | 276 | 338 | 377 | 274 | 124 | 272 | 414 |
| 硬度 (シヨアD) | 60 | 61 | 59 | 60 | 65 | 59 | 55 | 62 | 64 |
| COOH, COO ⁻ モル数 | 0.167 | 0.164 | 0.167 | 0.164 | 0.167 | - | - | 0.174 | 0.164 |
| アミンモル数 | 0.043 | 0.065 | 0.043 | 0.065 | 0.043 | - | - | 0 | 0.088 |
| 7ミ/(COOH + COO ⁻) | 0.257 | 0.396 | 0.257 | 0.396 | 0.257 | - | - | - | 0.538 |

注1)

注2)

注3)

注1) アイオノマーのモル数 / アミン配合物100g当たりのZn又はNaで中和されたCOO⁻と未中和のCOOHのモル数の合計

注2) アイオノマーのモル数 / アミン配合物100g当たりに含まれる1級アミンと2級アミンのモル数の合計 (注2) / (注1)

注3) 7ミ/(COOH + COO⁻) (注1)

【0052】

【発明の効果】

本発明に係るアイオノマー組成物は、機械的特性(特に剛性)、流れ性および熱安定性のいずれの点においてもすぐれており、特に成形時における発煙や臭いの発生を防止することができる。

【0053】

機械的特性に関していえば、本来アイオノマー樹脂自体が比較的高い剛性を有しており、その特性を活用して自動車のモール、ゴルフボールの表皮、スキー靴、スキー用風防眼鏡

、ドライバーなどの工具の柄、筆箱などの用途に用いられているが、例えば光物モールでは強靱性との関係で、またゴルフボールでは飛距離との関係で更に剛性の高いものが望まれているが、本発明に係るアイオノマー組成物はかかる要求を十分に満足させることができる。

【 0 0 5 4 】

溶融指数によって示される流れ性については、アイオノマー樹脂のそれと比較して若干低下するが実用上問題なく、このことは本発明のアイオノマー組成物の熱可塑性樹脂としての利用範囲を十分に確保させているといえる。

また、このアイオノマー組成物は、成形加工時の発煙、臭気および成形品の着色の点からみて、熱安定性の点においてもすぐれており、従って作業環境および成形品の品質をいずれも悪化させず、また成形品表面にアミンブリードアウト現象もみられない。

10

【 0 0 5 5 】

こうした好ましい性質を同時に有する本発明のアイオノマー組成物は、押出成形法、射出成形法などにより、フィルム、シート、合せガラス中間膜を始め前記したような各種用途に好適に使用することができる。

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開昭60-038430(JP,A)
特開昭61-133221(JP,A)
特開昭61-281145(JP,A)
特表昭61-501455(JP,A)
特開昭62-022841(JP,A)
国際公開第89/004853(WO,A1)
特開平02-140253(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷,DB名)

C08G 73/00 -73/26
C08L 23/00 -23/36
C08L 79/00 -79/08
CAPLUS(STN)
REGISTRY(STN)