

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4369224号
(P4369224)

(45) 発行日 平成21年11月18日(2009.11.18)

(24) 登録日 平成21年9月4日(2009.9.4)

(51) Int. Cl.		F I	
CO8L 23/20	(2006.01)	CO8L 23/20	
B60C 5/14	(2006.01)	B60C 5/14	A
CO8K 9/04	(2006.01)	CO8K 9/04	
CO8L 25/16	(2006.01)	CO8L 25/16	
CO8L 25/18	(2006.01)	CO8L 25/18	

請求項の数 21 (全 16 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2003-503686 (P2003-503686)	(73) 特許権者	599134676
(86) (22) 出願日	平成14年5月29日 (2002.5.29)		エクソンモービル・ケミカル・パテント・
(65) 公表番号	特表2004-530032 (P2004-530032A)		インク
(43) 公表日	平成16年9月30日 (2004.9.30)		アメリカ合衆国、テキサス州 77520
(86) 国際出願番号	PCT/US2002/016794		-5200、ベイタウン、ベイウエイ・ド
(87) 国際公開番号	W02002/100923		ライブ 5200
(87) 国際公開日	平成14年12月19日 (2002.12.19)	(74) 代理人	100071010
審査請求日	平成17年4月27日 (2005.4.27)		弁理士 山崎 行造
(31) 優先権主張番号	60/296, 873	(74) 代理人	100104086
(32) 優先日	平成13年6月8日 (2001.6.8)		弁理士 岩橋 越夫
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100121762
			弁理士 杉山 直人
		(74) 代理人	100126767
			弁理士 白銀 博

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 低透過性ナノ複合体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも第1及び第2の相を含むナノ複合体であって、第1の相はC₄~C₇イソモノオレフィン由来単位、パラ-メチルスチレン由来単位及びパラ-(ハロメチルスチレン)由来単位を含有するインターポリマーの混合物並びにアルキルアミン-剥離粘土を含み、第2の相は少なくとも1の熱可塑性エンジニアリング樹脂並びにアルキルアミン-剥離粘土を含み、

さらに、ナノ複合体中には、10~40重量%のインターポリマーと、50~90重量%の熱可塑性エンジニアリング樹脂と、

0.5~10重量%のアルキルアミン-剥離粘土が存在し、

インターポリマーがパラ-メチルスチレン由来単位及びパラ-(ハロメチルスチレン)由来単位を20モル%以下で含む、ナノ複合体。

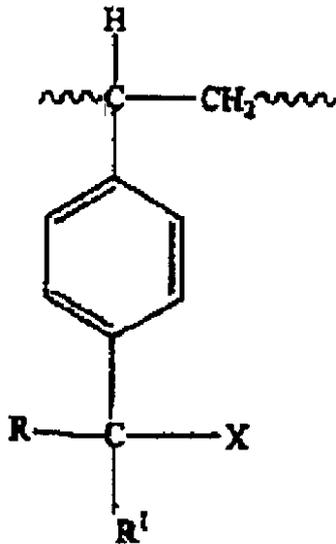
【請求項 2】

少なくとも2相を含有するナノ複合体であって、以下を含み：

a) 少なくとも1の熱可塑性エンジニアリング樹脂と、アルキルアミン-剥離粘土とを含む第1の相；及び

b) アルキルアミン-剥離粘土とポリマー鎖に沿ってランダムに間隔を置いて位置する以下の芳香族モノマー単位を20モル%以下で含むC₄~C₇イソモノオレフィンのインターポリマーのブレンドを含むもう一方の相；

【化 1】



10

ここで、R 及び R¹ はそれぞれ別個に、水素、C₁ ~ C₄ アルキルまたは第 1 級または第 2 級ハロゲン化アルキルであり、X は水素またはハロゲン；カルボン酸；カルボン酸塩；カルボン酸エステル、アミド及びイミド；ヒドロキシ；アルコキシド；フェノキシド；チオラート；チオエーテル；キサントゲン酸塩；シアン化物；シアン酸塩；アミノ及びこれらの混合物から選択される官能基であり；

20

さらに、ナノ複合体中には、10 ~ 40 重量%のインターポリマーと、

50 ~ 90 重量%の熱可塑性エンジニアリング樹脂と、

0.5 ~ 10 重量%のアルキルアミン - 剥離粘土が存在する、ナノ複合体。

【請求項 3】

熱可塑性エンジニアリング樹脂がポリアミド、ポリイミド、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリスルホン、ポリラクトン、ポリアセタール、アクリロニトリル/ブタジエン/スチレンコポリマー樹脂、ポリフェニレンオキシド、ポリフェニレンスルフィド (PPS)、ポリスチレン、スチレン/アクリロニトリルコポリマー樹脂、スチレン/無水マレイン酸コポリマー樹脂、芳香族ポリケトン及びこれらの混合物からなる群より選択される、請求項 1 または 2 に記載のナノ複合体。

30

【請求項 4】

アルキルアミン - 剥離粘土がジメチルタロー (tallow) アルキルオクチルアンモニウムメチルサルフェート - 剥離粘土である、請求項 1 から 3 のいずれか 1 項に記載のナノ複合体。

【請求項 5】

アルキルアミン - 剥離粘土がジメチルジヒドロゲナートタローアルキルアンモニウムクロリド - 剥離粘土である、請求項 1 または 2 に記載のナノ複合体。

【請求項 6】

さらに硬化剤を含む、請求項 1 または 2 に記載のナノ複合体。

40

【請求項 7】

硬化剤が亜鉛、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸、硫黄またはこれらの混合物を含む、請求項 6 に記載のナノ複合体。

【請求項 8】

ナノ複合体が粒子の分散体であり、ブレンド中の該粒子の数平均サイズが AFM で測定して 0.30 ~ 0.65 ミクロンである、請求項 1 または 2 に記載のナノ複合体。

【請求項 9】

ナノ複合体の酸素透過性が 2.0×10^{-8} cc - ミル / m² - 24 h - mmHg (1 ミル = 0.0254 ミリメートル) 未満の範囲である、請求項 1 または 2 に記載のナノ複合

50

体。

【請求項 1 0】

請求項 1 または 2 のナノ複合体を含有するタイヤのインナーライナー。

【請求項 1 1】

ナノ複合体を形成する方法であって、以下を含む：アルキルアミン - 剥離粘土と $C_4 \sim C_7$ イソモノオレフィン由来単位、パラ - メチルスチレン由来単位及びパラ - (ハロメチルスチレン) 由来単位のインターポリマーの第 1 の相を形成する工程；及び第 1 の相を熱可塑性エンジニアリング樹脂とさらにアルキルアミン - 剥離粘土も含む少なくとも第 2 の相とブレンドする工程。

【請求項 1 2】

熱可塑性エンジニアリング樹脂がポリアミド、ポリイミド、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリスルホン、ポリラクトン、ポリアセタール、アクリロニトリル/ブタジエン/スチレンコポリマー樹脂、ポリフェニレンオキシド、ポリフェニレンスルフィド、ポリスチレン、スチレン/アクロトニトリルコポリマー樹脂、スチレン/無水マレイン酸コポリマー樹脂、芳香族ポリケトン及びこれらの混合物から選択される、請求項 1 1 に記載の方法。

10

【請求項 1 3】

インターポリマーがナノ複合体中に 1 0 ~ 4 0 重量% 存在する、請求項 1 1 に記載の方法。

【請求項 1 4】

熱可塑性エンジニアリング樹脂がナノ複合体中に 3 0 ~ 9 0 重量% 存在する、請求項 1 1 に記載の方法。

20

【請求項 1 5】

アルキルアミン - 剥離粘土がジメチルタローアルキルオクチルアンモニアメチルサルフェート - 剥離粘土である、請求項 1 1 に記載の方法。

【請求項 1 6】

アルキルアミン - 剥離粘土がナノ複合体中 0 . 5 ~ 1 0 重量% 存在する、請求項 1 1 に記載の方法。

【請求項 1 7】

アルキルアミン - 剥離粘土がジメチルジヒドロゲナートタローアルキルアンモニアクロリド - 剥離粘土である、請求項 1 1 に記載の方法。

30

【請求項 1 8】

さらに硬化剤を含む、請求項 1 1 に記載の方法。

【請求項 1 9】

硬化剤が亜鉛、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸、硫黄またはこれらの混合物を含む、請求項 1 8 に記載の方法。

【請求項 2 0】

熱可塑性エンジニアリング樹脂相もアルキルアミン - 剥離粘土を含む、請求項 1 1 に記載の方法。

【請求項 2 1】

請求項 1 1 の方法で形成されたナノ複合体を含むタイヤのインナーライナー。

40

【発明の詳細な説明】

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

発明の技術分野

本発明は、加硫または未加硫の、熱可塑性物質及びエラストマーのブレンドである低透過性ナノ複合体を提供し、エラストマー成分は粘土 (clays) のようなナノ充填剤を含む。

【0 0 0 2】

発明の背景

50

ナノ組成物はナノメートル範囲で少なくとも1次元の無機粒子を含むポリマー系である。いくつかの例は、米国特許第6,060,549号、第6,103,817号、第6,034,164号、第5,936,023号、第5,883,173号、第5,807,629号、第5,665,183号、第5,576,373号、及び第5,576,372号に開示されている。ナノ複合体において使用される無機粒子の一般的なタイプはフィロケイ酸塩 (phyllোসilicates)、いわゆる“ナノクレイ”または“粘土”の一般分類からの無機物質である。理想的には、インターカレーション(挿入)がナノ複合体中に起こるべきであり、ポリマーが粘土の表面間の空間または空隙 (gallery)の中へ挿入する。最終的に、剥離することが望ましく、ポリマーが各々ナノメートルサイズの粘土プレートレット (clay platelets) で十分に分散される。粘土が存在する場合種々のポリマーブレンドの空気バリア性が全体的に高まるので、低空気透過性を有するナノ複合体、特にタイヤの製造に使用される動的加硫熱可塑性ナノ複合体は望ましい。

10

【0003】

動的加硫熱可塑性組成物はポリアミド及び様々な種類の公知のエラストマーを含む。例えば、米国特許第4,173,556号、米国特許第4,197,379号、米国特許第4,207,404号、米国特許第4,297,453号、米国特許第4,338,413号、米国特許第4,348,502号、米国特許第4,419,499号及び米国特許第6,028,147号を参照されたい。“動的加硫”の語はここでは、高剪断条件下でブレンド成分を加硫する加硫方法を意味するために用いる。結果として、加硫可能なエラストマーは同時に架橋及び樹脂マトリックス内で“マイクロゲル”の微粒子として分散される。

20

【0004】

動的加硫は、例えばロールミル、バンバリー(商標)ミキサー、連続ミキサー、ニーダーまたは例えばツインスクリュウ押し出し機のような混合押し出し機のような高剪断を与える装置内で、エラストマーと熱可塑性樹脂をポリマーの硬化温度以上の温度で混合することより達成される。動的加硫組成物の独特な特徴は、ポリマー成分が十分硬化されるという事実にもかかわらず、組成物は押し出し、射出成形、圧縮成形等のような従来のゴム処理技術により処理及び再処理できるということである。スクラップまたは水流 (flashing) は回収及び再処理できる。

30

【0005】

米国特許第6,060,549号 (Lietal.) に開示されているような高衝撃プラスチックマトリックスとしてのナイロンに調合された剥離した粘土の利用は公知である。特にLiらはナイロン及びC₄~C₇イソモノオレフィン及びパラ-メチルスチレン及びパラ-(ハロメチルスチレン)のような熱可塑性樹脂のブレンドを開示し、該ブレンドは高衝撃物質として使用される剥離粘土を含んだナイロンを含む。さらに、特開2000-160024号(原ら)はガスバリアとして使用できる熱可塑性エラストマー組成物を開示している。原らのナノ複合体はLiらが開示したものに類似するブレンドである。その他の開示としては米国特許第6,036,765号及び欧州特許第1055706Aが挙げられる。

40

【0006】

空気バリアに適したナノ複合体、特に、C₄~C₇イソモノオレフィン及びパラ-メチルスチレン及びパラ-(ハロメチルスチレン)のコポリマーを混合した空気バリアの達成には依然として問題がある。ポリアミドのようなプラスチックが衝撃特性や磨耗耐性を高める一方、このポリマーはポリアミドのみやその他の低透過性プラスチックのものとは比べて空気バリア性に劣る傾向がある。ナイロンのような熱可塑性樹脂とコポリマーのブレンドが空気バリアとして適したナノ複合体を形成することが必要である。

【0007】

発明の概要

本発明の実施形態は、粘土と前もって混合した熱可塑性樹脂エンジニアリング樹脂とC

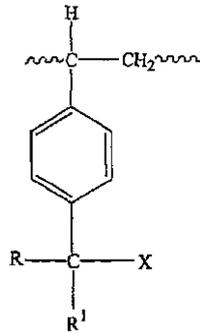
50

$C_4 \sim C_7$ イソモノオレフィン、パラ - メチルスチレン及びパラ - (ハロメチルスチレン) のインターポリマーのブレンド、すなわちナノ複合体を形成するブレンドを含む。該樹脂はインターポリマーとブレンドする前に粘土を含んでいても含んでいなくてもよい。他の実施形態において、インターポリマーは粘土と前もって混合されない。インターポリマー / 粘土混合物は本発明のナノ複合体ブレンドにおいて異なる相を形成する。本発明のブレンドは空気バリア性を向上するものである。

【0008】

本発明の1の実施形態は少なくとも2相を有するナノ複合体であって、a) 1相は少なくとも1の熱可塑性エンジニアリング樹脂であり；及びb) もう1相はアルキルアミン - 剥離粘土とポリマー鎖に沿ってランダムに間隔を置いて位置する以下の芳香族モノマー単位を20モル%以下で含む $C_4 \sim C_7$ イソモノオレフィンのインターポリマーとのブレンドである：

【化1】



ここで、R及び R^1 はそれぞれ別個に、水素、 $C_4 \sim C_7$ アルキルまたは第1級または第2級ハロゲン化アルキルであり、Xは水素またはハロゲン；カルボン酸；カルボン酸塩；カルボン酸エステル、アミド及びイミド；ヒドロキシ；アルコキシド；フェノキシド；チオラート；チオエーテル；キサントゲン酸塩；シアン化物；シアン酸塩；アミノ及びこれらの組み合わせからなる群より選択される官能基である。

【0009】

発明の詳細な説明

本発明の実施に適した熱可塑性エンジニアリング樹脂は単独または組合わせて使用でき、窒素、酸素、ハロゲン、硫黄を含み、またはハロゲンまたは酸性基のような芳香族化合物の官能基と相互作用できるその他の基を含む樹脂である。1の実施形態において該樹脂はナノ複合体中にナノ複合体の30～90重量%で存在し、他の実施形態においては40～80重量%、及びさらに別の実施形態においては50～70重量%である。さらに別の実施形態において、樹脂はナノ複合体の40重量%以上のレベルで存在し、他の実施形態において60重量%以上のレベルで存在する。

【0010】

適当なエンジニアリング樹脂としては、ポリオレフィン（ポリプロピレン、ポリエチレン等）、ポリアミド、ポリイミド、ポリカーボネート、ポリアエステル、ポリスルホン、ポリラクトン、ポリアセタール、アクリロニトリル - ブタジエン - スチレン樹脂（ABS）、ポリフェニレンオキシド（PPO）、ポリフェニレンスルフィド（PPS）、ポリスチレン、スチレン - アクロトニトリル樹脂（SAN）、スチレン - 無水マレイン酸樹脂（SMA）、芳香族ポリケトン（PEEK、PED及びPEKK）及びこれらの組み合わせから選択される樹脂を含む。他の実施形態において、適当なエンジニアリング樹脂としては、ポリアミド、ポリイミド、ポリカーボネート、ポリアエステル、ポリスルホン、ポリラクトン、ポリアセタール、アクリロニトリル - ブタジエン - スチレン樹脂（ABS）、ポリフェニレンオキシド（PPO）、ポリフェニレンスルフィド（PPS）、ポリスチレン、スチレン - アクロトニトリル樹脂（SAN）、スチレン - 無水マレイン酸樹脂（SMA）、芳香族ポリケトン（PEEK、PED及びPEKK）及びこれらの組み合わせから選択され

る樹脂を含む。

【0011】

適当な熱可塑性ポリアミド(ナイロン)はポリマー鎖内に再硬化性(recurring)アミド単位を有するコポリマー及びターポリマーなどの結晶性または樹脂性の高分子量固体ポリマーを含む。ポリアミドはカプロラクタム、ピロリジオン、ラウリルラクタム及びアミノウンデカンラクタムのような1以上のラクタム、またはアミノ酸の重合により、または二塩基酸とジアミンの縮合により調製できる。繊維形成及び成形グレードナイロンは適している。このようなポリアミドの例としては、ポリカプロラクタム(ナイロン-6)、ポリラウリルラクタム(ナイロン-12)、ポリヘキサメチレンアジパミド(ナイロン-6,6)、ポリヘキサメチレンアゼラミド(ナイロン-6,9)、ポリヘキサメチレンsebacamide(ナイロン-6,10)、ポリヘキサメチレンイソフタルアミド(ナイロン-6,IP)及び11-アミノ-ウンデカン酸(ナイロン-11)の縮合生成物がある。好ましい(特に275以下の軟化点を有する)ポリアミドのさらなる例は16 Chemical Technology 1-105(John Wiley & Sons 1968)、Concise Encyclopedia of Polymer Science and Engineering 748-761(John Wiley & Sons 1990)、及び10 Encyclopedia of Polymer Science and Technology 392-414(John Wiley & Sons 1968)に記載されている。市販の熱可塑性ポリアミドは、160~260の軟化点または融点を有するのが好ましい直鎖結晶性ポリアミドを用いる本発明の実施での使用に有利である。

10

20

【0012】

使用できる適当な熱可塑性ポリマーは単独または混合物としての脂肪族または芳香族無水ポリカルボン酸エステルと単独または混合物としてのジオールのポリマー反応生成物を含む。好ましいポリエステルの例は、ポリ(トランス-1,4-シクロヘキシレン)、ポリ(トランス-1,4-シクロヘキシレンサクシネート(琥珀酸))及びポリ(トランス-1,4-シクロヘキシレンアジペート)のような C_{2-6} アルカンジカルボキシレート;ポリ(シス-1,4-シクロヘキサン-ジ-メチレン)シュウ酸(oxalate)及びポリ(シス-1,4-シクロヘキサン-ジ-メチレン)サクシネートのようなポリ(シスまたはトランス-1,4-シクロヘキサンジメチレン)アルカンジカルボキシレート、ポリエチレンテレフタレート及びポリテトラメチレンテレフタレートのようなポリ(C_{2-4} アルキレンテレフタレート)、ポリエチレンイソフタレート及びポリテトラメチレン-イソフタレートのようなポリ(C_{2-4} アルキレンイソテレフタレート)及びその類似物質である。好ましいポリエステルはナフタル酸(naphthalenic)またはフタル酸のような芳香族ジカルボン酸及びポリエチレンテレフタレート及びポリブチレンテレフタレートのような C_{2-4} ジオールから得られる。好ましいポリエステルは融点が160~260の範囲である。

30

【0013】

本発明に従って用いることができるポリ(フェニレンエーテル)(PPE)熱可塑性エンジニアリング樹脂は公知であり、アルキル置換フェノールの酸化カップリング重合により製造される市販の物質である。これらは通常、190~235のガラス転移温度を有する直鎖、非晶質ポリマーである。これらのポリマーの調製方法及びポリスチレンとのブレンドはさらに米国特許第3,383,435号に記載されている。

40

【0014】

使用できる他の熱可塑性樹脂としては、セグメント化ポリ(エーテルコフタレート)のような上述したポリエステル、ポリカーボネート類似体;ポリカプロラクトンポリマー;スチレンと50モル%以下のアクリロニトリルのコポリマー(SAN)及びスチレン、アクリロニトリル及びブタジエンの樹脂コポリマー(ABS)のようなスチレン樹脂;ポリフェニルスルホンのようなスルホンポリマー;エチレン及び C_{2-8} の-オレフィンのコポリマー及びホモポリマーが挙げられ、1の実施形態においてプロピレン由来単位のホ

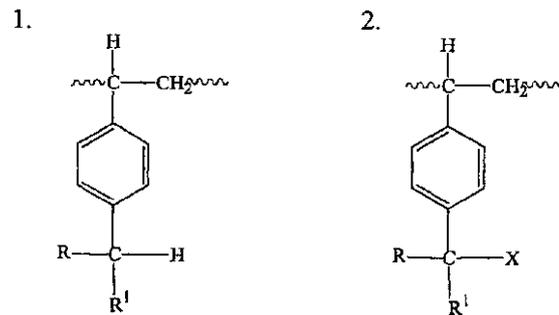
50

モノマー、及び他の実施形態においてエチレン由来単位及びプロピレン由来単位のランダムコポリマーまたはブロックコポリマーを含み、及び同様のエンジニアリング樹脂が当業界に公知である。

【0015】

1の実施形態における本発明の組成物に適したインターポリマーは、イソブチレンとパラ-アルキルスチレンモノマーのような $C_4 \sim 7$ イソモノオレフィンのランダムエラストマーコポリマー、好ましくは少なくとも80重量%、より好ましくは少なくとも90重量%のパラ異性体を含むパラ-メチルスチレンであり、及びスチレンモノマー単位中に存在する少なくともいくつかのアルキル置換基がベンジルハロゲンまたはその他の官能基を含んだ機能性インターポリマーも含む。本発明の他の実施形態において、インターポリマーはエチレンまたは $C_3 \sim 6$ の-オレフィンとパラ-アルキルスチレンモノマーのランダムエラストマーコポリマー、好ましくは少なくとも80重量%、より好ましくは少なくとも90重量%のパラ異性体を含むパラ-メチルスチレンであり、及びスチレンモノマー単位中に存在する少なくともいくつかのアルキル置換基がベンジルハロゲンまたはその他の官能基を含んだ機能性インターポリマーも含む。好ましい物質はポリマー鎖に沿ってランダムに間隔を置いて位置する以下のモノマー単位を含むインターポリマーとして特徴付けられる：

【化2】



ここで、R及び R^1 はそれぞれ別個に、水素、低級アルキル、好ましくは $C_1 \sim C_7$ アルキル及び第1級または第2級ハロゲン化アルキルであり、Xはハロゲンのような官能基である。好ましくはR及び R^1 はそれぞれ水素である。1の実施形態において上記機能性構造(2)はインターポリマー構造中に存在するパラ-置換スチレンが60モル%以下であり、他の実施形態において0.1~5モル%である。

【0016】

官能基Xはベンジルハロゲンの求核置換によりカルボン酸；カルボン酸塩；カルボン酸エステル；アミド及びイミド；ヒドロキシ；アルコキシド；フェノキシド；チオラート；チオエーテル；キサントゲン酸塩；シアン化物；シアン酸塩；アミノ及びこれらの混合物のような他の基と組み込まれるハロゲンまたはその他の官能基である。これらの機能性イソモノオレフィンコポリマー、それらの調製方法、機能化方法及び硬化については米国特許第5,162,445号に特に詳細に開示されている。

【0017】

このような機能性物質の最も有用なものはイソブチレンとパラ-メチルスチレンのエラストマーランダムインターポリマーであり、0.5~20モル%のパラ-メチルスチレンを含む。ここでベンゼン環上に存在する60モル%以下のメチル置換基は酸またはエステル官能基付加形態であるだけでなく、臭素または塩素原子を含み、好ましくは臭素原子を含む(パラ-(プロモメチルスチレン))。

【0018】

好ましい実施形態において、官能性は、ポリマー成分を高温で混合した際、マトリックスポリマー中に存在する官能基と反応または極性結合を形成できるように選択され、例えば、酸、アミノまたはヒドロキシ官能基である。

【0019】

これらの機能性インターポリマーは実質的に均一な組成分布を有し、少なくとも95重量%のポリマーが平均パラ-アルキルスチレン含量を該ポリマーの10%内で含む。また、望ましいインターポリマーは5以下の狭い分子量分布(Mw/Mn)により特徴付けられ、より好ましくは2.5であり、好ましい粘度平均分子量は200,000~2,000,000の範囲であり、好ましい数平均分子量はゲル浸透クロマトグラフィーで測定して25,000~750,000の範囲である。

【0020】

インターポリマーはルイス酸触媒を用いてモノマー混合物のスラリー重合により調製でき、続いてハロゲン及び熱及び/または光及び/または化学的開始剤のようなラジカル開始剤の存在下、溶液中でハロゲン化、好ましくは臭素化を行う。さらに任意で、異なる官能基を用いて臭素の求電子置換を行う。

10

【0021】

好ましいBIMSポリマーは、ポリマー中のモノマー由来単位の全量に対して通常0.1~5モル%のプロモメチルスチレン基を含む臭素化ポリマーである。他の実施形態において、プロモメチル基は0.2~3.0モル%であり、さらに別の実施形態において0.3~2.8モル%、及びさらに別の実施形態において0.4~2.5モル%、さらに別の実施形態において0.3~2.0モル%であり、望ましい範囲はいかなる上限及び下限の組合わせであってもよい。言い換えると、好ましいコポリマーはポリマーの重量に基づいて0.2~10重量%の臭素を含み、他の実施形態において0.4~6重量%、他の実施形態において0.6~5.6重量%を含み、ポリマー主鎖中ハロゲン環またはハロゲンを実質的に含まない。本発明の1の実施形態において、インターポリマーはC₄~C₇イソオレフィン(またはイソモノオレフィン)由来単位、パラ-メチルスチレン由来単位及びパラ-(ハロメチルスチレン)由来単位のコポリマーであり、ここでパラ-(ハロメチルスチレン)単位はインターポリマー中にパラ-メチルスチレンの全数量に基づいて0.4~3.0モル%存在し、1の実施形態においてパラ-メチルスチレン由来単位はポリマーの全重量に基づいて3~15重量%存在し、他の実施形態において4~10重量%存在する。他の実施形態において、パラ-(ハロメチルスチレン)はパラ-(プロモメチルスチレン)である。

20

【0022】

エラストマー機能性インターポリマーはプラスチックマトリックスの衝撃特性を高める十分なレベルでナノ複合体に混合され、例えば1の実施形態において組成物の全ポリマー含量に基づいて一般に0.5~60重量%、他の実施形態において5~50重量%、さらに他の実施形態において10~40重量%であり、またはナノ複合体を熱可塑性エラストマーとするのに十分なレベルで混合され、すなわち、一般に1の実施形態において35~99.5重量%、または他の実施形態において40~80重量%、及びさらに他の実施形態において45~75重量%である。

30

【0023】

本発明の目的に適した膨潤性層状粘土物質は天然または合成のフィロケイ酸塩、特にモントモリトナイト、ノントロナイト、バイデライト、ボルコンスコアイト、ラポナイト、ヘクトライト、サポナイト、ソーコナイト、マガダイト、ケニヤアイト、スチープンサイトのようなスメクタイト(smectitic)粘土及びその類似物並びにパーミキュライト、ハロイサイト、アルミナートオキシド、ハイドロタルサイト及びその類似物が挙げられる。これらの層状粘土は一般に4オングストローム以下の間隔の中間層で互いに固く結合した厚さ8~12オングストロームのケイ酸プレートレットを多数含んだ粒子を含有し、中間層表面に存在するNa⁺、Ca⁺²、K⁺またはMg⁺²のような交換可能なカチオンを含む。

40

【0024】

層状粘土は層状ケイ酸塩の中間層表面に存在するカチオンとイオン交換反応を受けることが出来る有機分子(様々な膨張剤または剥離剤または剥離添加物)を用いる処理により

50

挿入される。この処理を代わりに“剥離作用”と呼ぶ。適当な剥離剤はアンモニウム、アルキルアミンまたはアルキルアンモニウム（第1級、第2級、第3級及び第4級）、脂肪族、芳香族またはアリアル脂肪族アミンのホスホニウムまたはスルホニウム誘導体、ホスフィン及びスルフィドのような陽イオン性界面活性剤を含む。

【0025】

本発明で有用な膨張剤として粘土をブレンドまたは“剥離”するのに有用な望ましいアミン添加物（または対応するアンモニウムイオン）は構造 $R^2 R^3 R^4 N$ を有するものであり、ここで $R^2 R^3$ 及び R^4 は同じまたは異なる $C_1 \sim C_{20}$ のアルキルまたはアルケンである。1の実施形態において剥離剤はいわゆる長鎖第3級アミンであり、少なくとも R^2 が $C_{14} \sim C_{20}$ のアルキルまたはアルケンである。

10

【0026】

剥離添加物 (exfoliating additives) の他の種類としては、中間層表面に共有結合できるものである。これは構造 $Si(R^5)_2 R^6$ のポリシランを含み、ここで R^5 は各存在において同じまたは異なり、アルキル、アルコキシまたはオキシシランから選択され、 R^6 は複合体のマトリックスポリマーと適合性のある有機ラジカルである。

【0027】

その他の適当な剥離添加物は2～30の炭素原子を含むプロトン化アミノ酸及びその塩が挙げられ、12-アミノドデカン酸、 ϵ -カプロラクタム及びその類似物質などがある。層状ケイ酸を挿入する適当な膨張剤及び方法は米国特許第4,472,538号、第4,810,734号、第4,889,885号、及びWO92/02582に開示されている。

20

【0028】

ここで記載する剥離添加物は望ましい特性を達成する量で組成物中に存在する。例えば、添加物はターポリマー及び硬化剤 (curatives) のようなその他の添加剤とブレンドでき、1の実施形態において0.1～30 phr、及び他の実施形態において0.2～20 phr、さらに他の実施形態において0.3～15 phrである。つまり、本発明のナノ複合体に組み込まれる剥離粘土の量はナノ複合体の機械的特性、例えば、曲げ弾性率及び引張強度を改善するために十分である。好ましい量は通常、ナノ複合体のポリマー含量に基づいて、1の実施形態において0.5～10重量%であり、他の実施形態において1～5重量%である。1の実施形態において、剥離粘土はアルキルアミン-剥離粘土である。

30

【0029】

剥離添加物はいつの段階に組成物に添加してもよい；例えば、添加物をインターポリマーに添加して続いて粘土を添加、またはインターポリマーと粘土の混合物に添加してもよい；または他の実施形態において添加物は粘土に最初にブレンドしてもよく、続いてインターポリマーをブレンドしてもよい。望ましくは、粘土をターポリマー及び熱可塑性樹脂へ添加する前に剥離添加物を用いて前処理する。

【0030】

上述の膨張添加剤を用いた処理は層を結合するイオン力減少の結果として層状プレートレットの挿入をもたらす、4オングストローム以上、好ましくは9オングストローム以上の距離で間隔を置く働きをする層間に分子の導入をもたらす。この分離は層状ケイ酸塩がより素早く層間で重合可能なモノマー物質及びポリマー物質に吸着することを可能とし、挿入物をマトリックスポリマー物質と剪断混合してポリマーマトリックス内に剥離物層の均一な分散をもたらす場合、さらに層間剥離を促進する。

40

【0031】

本発明の組成物は任意でブレンドの機能性エラストマーコポリマー成分を硬化させて加硫性組成物を提供することができる硬化系 (curative systems) を含むことができる。本発明のエラストマーコポリマー成分の適当な硬化系は有機過酸化物、ステアリン酸亜鉛またはステアリン酸を混合した亜鉛酸化物及び任意で1以上の以下の促進

50

剤または加硫剤を含む：Permalux（ジカテコールボレートのジ - オルト - トリルグアニジン塩）、HVA - 2（m - フェニレンビスマレイミド）、Zisnet（2, 4, 6 - トリメルカプト - 5 - トリアジン）、ZDEDC（亜鉛ジエチルジチオカルバメート）及びその他のジチオカルバメート、Tetrone A（ジペンタメチレンチウラムヘキサスルフィド）、Vultac - 5（アルキル化フェノールジスルフィド）、SP1045（フェノールホルムアルデヒド樹脂）、SP1056（臭素化アルキルフェノールホルムアルデヒド樹脂）、DPPD（ジフェニルフェニレンジアミン）、サリチル酸（o - ヒドロキシ安息香酸）、ウッドロジン（アビエチン酸）、及び硫黄と混合したTMTDS（テトラメチルチウラムジスルフィド）。組成物は紫外線光または電子線照射を用いて硬化することもできる。

10

【0032】

本発明の組成物はその他の従来の添加剤も含むこともでき、例えば、染料、色素、酸化防止剤、熱及び光安定剤、可塑剤、油及び当業者に公知のその他の成分を含むことができる。本発明の組成物は第2のゴムまたは“汎用ゴム”を含むこともでき、例えば、天然ゴム、ポリブタジエンゴム、ニトリルゴム、シリコンゴム、ポリイソブレンゴム、ポリ（スチレン - ブタジエン）ゴム、ポリ（イソブレン - ブタジエン）ゴム、スチレン - イソブレン - ブタジエンゴム、エチレン - プロピレンゴム、臭素化ブチルゴム、塩素化ブチルゴム、ハロゲン化イソブレン、ハロゲン化イソブチレンコポリマー、ポリクロロブレン、星型分枝ポリイソブチレンゴム、星型分枝臭素化ブチルゴム、ポリ（イソブチレン - イソブレン）ゴム、ハロゲン化ポリ（イソブチレン - メチルスチレン）及びこれらの混合物である。

20

【0033】

成分のブレンドはポリマー成分と挿入形態の粘土をバンバリー（Banbury（商標））ミキサー、ブラベンダー（brabender（商標））ミキサーまたは好ましくは混合/押し出し機のような適当な混合装置中で混合することにより行い、120 ~ 300の範囲の温度で、挿入粘土が剥離し、ナノ複合体を形成するためにポリマー内で均一分散するのに十分な剪断条件下で混合する。または、粘土はエンジニアリング樹脂またはエラストマーと溶融混合により別個に混合され、次いでブレンドまたはナノ複合体の押し出しを行う。樹脂とエラストマーコポリマーを緊密に混合する前または後に混合物を動的加硫する場合、1またはそれ以上の硬化剤を添加する。加硫温度180 ~ 300における加熱及び咀嚼は加硫を達成するために0.10 ~ 10分が通常適当である。

30

【0034】

動的加硫組成物の調製のより詳細な説明はWO92/02582に記載され、該開示の内容をここに引用するものとする。

【0035】

本発明の組成物は押し出し、圧縮成形、ブロー成形、または射出成形により繊維、フィルムや自動車部品、家庭用電気器具、消費者製品、包装等の工業部品の様々な形状の物品となる。得られた物品は高衝撃強度及び低水蒸気透過性の両方を示す。

【0036】

従って、本発明は少なくとも第1及び第2の相を含むナノ複合体であって、第1の相はC₄ ~ C₇イソモノオレフィン由来単位、パラ - メチルスチレン由来単位及びパラ - （ハロメチルスチレン）由来単位とアルキルアミン - 剥離粘土を含むインターポリマーの混合物であり；及び第2の相は熱可塑性エンジニアリング樹脂である。この相は当該技術分野のAFMに基づいて測定可能なサイズを有する“粒子”の分散を生じる。本発明は粒子の形状には限定されない。該組成物は上述の用途に有用であり、特に空気式タイヤ部品、例えばインナーライナー、インナーチューブのような空気バリア及び空気袋（bladders）等のようなその他の空気バリアに有用である。

40

【0037】

該組成物の1の実施形態において、第2の相もアルキルアミン - 剥離粘土を含む。本発明の有用な膨張剤として、粘土をブレンドまたは“剥離”するのに有用な望ましいアルキ

50

ルアミン化合物（または対応するアンモニウムイオン）は構造 $R^2 R^3 R^4 N$ を有するものであり、ここで $R^2 R^3$ 及び R^4 は同じまたは異なる $C_1 \sim C_{20}$ のアルキルまたはアルケンである。1の実施形態において剥離剤はいわゆる長鎖第3級アミンであり、少なくとも R^2 が $C_{14} \sim C_{20}$ のアルキルまたはアルケンである。

【0038】

望ましい実施形態において、アルキルアミン - 剥離粘土はジメチルタロー (tallow) アルキルオクチルアンモニアメチルサルフェート - 剥離粘土であり、他の実施形態においてジメチルジヒドロゲナートタローアルキルアンモニアクロリド - 剥離粘土である；及び他の実施形態においてアルキルアミン - 剥離粘土はナノ複合体中に 0.5 ~ 10 重量% 存在する。

10

【0039】

1の実施形態において、熱可塑性樹脂はポリオレフィン、ポリアミド、ポリイミド、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリスルホン、ポリラクトン、ポリアセタール、アクリロニトリル/ブタジエン/スチレンコポリマー樹脂、ポリフェニレンオキシド、ポリフェニレンスルフィド、ポリスチレン、スチレン/アクリロニトリルコポリマー樹脂、スチレン/無水マレイン酸コポリマー樹脂、芳香族ポリケトン及びこれらの混合物から選択される。

【0040】

1の実施形態において、インターポリマーがナノ複合体中に 10 ~ 40 重量% 存在する。

20

【0041】

他の実施形態において、熱可塑性エンジニアリング樹脂がナノ複合体中に 30 ~ 90 重量% 存在する。

【0042】

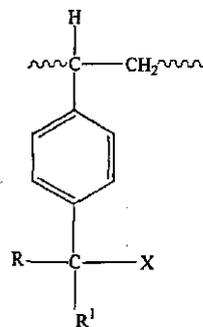
他の実施形態において、組成物が金属、金属酸化物及び亜鉛、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸、硫黄のような金属 - カルボン酸 (脂肪酸) 化合物及びこれらの混合物から選択される 1 以上の硬化剤を含む。

【0043】

他の実施形態において、ナノ複合体は少なくとも 2 相を有し、ここで 1 の相は少なくとも 1 の熱可塑性エンジニアリング樹脂を含み；もう 1 相はアルキルアミン - 剥離粘土とポリマー鎖に沿ってランダムに間隔を置いて位置する以下の芳香族モノマー単位を 20 モル% 以下で含む $C_4 \sim C_7$ イソモノオレフィンのインターポリマーとのブレンドを含む：

30

【化3】



40

ここで R 及び R^1 はそれぞれ別個に、水素、 $C_1 \sim C_4$ アルキルまたは第 1 級または第 2 級ハロゲン化アルキルであり、 X は水素またはハロゲン；カルボン酸；カルボン酸塩；カルボン酸エステル、アミド及びイミド；ヒドロキシ；アルコキシド；フェノキシド；チオラート；チオエーテル；キサントゲン酸塩；シアン化物；シアン酸塩；アミノ及びこれらの組み合わせからなる群より選択される官能基である。他の実施形態において、熱可塑性樹脂相はアルキルアミン - 剥離粘土も含む。

【0044】

50

本発明の組成物は1の実施形態においてブレンドが粒子の分散であるという特徴を有し、ブレンド中の粒子の数平均サイズはAFMで測定して1の実施形態において0.30~0.65ミクロンであり、他の実施形態において0.35~0.60ミクロンである。

【0045】

ナノ複合体はさらに上述の試験方法で測定して改善された空気バリア性を有すること特徴とし、エラストマー/熱可塑性樹脂ブレンドの酸素透過性が1の実施形態において 3.0×10^{-8} cc-ミル/m²-24h-mmHg未満(60において)であり、他の実施形態において 2.0×10^{-8} cc-ミル/m²-24h-mmHg未満であり、さらに他の実施形態において、 3.0×10^{-8} cc-ミル/m²-24h-mmHg~ 0.5×10^{-8} cc-ミル/m²-24h-mmHgである(1ミル=0.0254ミリメートル)。

10

【0046】

本発明はナノ複合体を形成する方法も含み、以下の工程を含む：アルキルアミン-剥離粘土及びC₄~C₇イソモノオレフィン由来単位、パラ-メチルスチレン由来単位及びパラ-(ハロメチルスチレン)由来単位のインターポリマーの第1の相を形成する工程；そして第1の相と熱可塑性エンジニアリング樹脂を含んだ少なくとも第2の相とブレンドする工程。第1の相はブラベンダー(商標)またはバンバリー(商標)または物質の分散が達成されるその他の適当な混合機中でブレンドするような適当な方法によって形成される。第1及び第2の相はここに記載する適当な方法によってブレンドされる。

【0047】

20

以下の実施例は本発明を具体的に説明するものである。

【0048】

試験方法及び実施例

実施例においてブレンド中で使用する物質を表1に示す。一連の処方表は表2に示した様々なレベル(phr)で存在するポリアミド樹脂及び臭素化イソブチレン/パラ-メチルスチレンエラストマー(BIMS)を混合することにより調製し、それから表3に示した様々な量(重量%)のナイロンとブレンドした。表2におけるphr(ゴム100部に対する配合量(parts per hundred rubber))の値は、各値を全成分量、ここでは124、で割ることにより重量%に換算できる。従って、表2において、重量%で示したBIMSの値と等しい値は100/124またはBIMS/粘土相である0.806(80.6重量%)である。

30

【0049】

透過性試験。全ての試料を穏やかに冷却しながら圧縮成形し、欠陥のないパッドを得た。圧縮機及び硬化プレスを用いて、圧縮成形パッドの一般的な厚さは15ミル前後である。アーバプレスを用いて、それから透過性試験のために2"直径ディスクを成形パッドから打ち出した。これらのディスクを測定する前に60の真空オーブンで一晩調整した。酸素透過性測定は、R.A.Pasternak et al. in 8 Journal of Polymer Science: Part A-2 467(1970)の原理に基づいて、Mocon OX-TRAN 2/61透過性試験機を用いて60で行った。調製したディスクはテンプレート上に標本にし、真空油で密封した。ディスクの一方の側を10psiの窒素で維持し、これに対し、もう一方の側は10psiの酸素とした。窒素側に酸素センサーを用い、窒素側の酸素濃度増加が経時的に観測できた。酸素がディスクを透過するのに必要な時間または窒素側において酸素濃度が一定の値に到達するのに必要な時間を記録し、酸素透過性を測定するために用いる。特に記載しない限り、透過性の値は10⁸で乗じて表に示す。

40

【0050】

タッピング(tapping)相の原子間力顕微鏡検査。全ての試料を試料の応力緩和防止のため低温表面仕上げ(cryofacing)後8時間以内に分析した。低温表面仕上げの間、試料を-150に冷却し、Reichert極低温マイクロトーム中でダイヤモンドナイフを用いて切断した。これらをそれから、乾燥窒素気流の下、圧縮せずに

50

室温まで温めるため分析器具中に保管した。最後に、表面仕上げされた試料をAFM分析用小型のスチール万力(vice)中に取り付けた。AFM測定は長方形Siカンチレバーを用いてナノスコープ・ディメンション3000走査プローブ顕微鏡(デジタル計器)上、空気中で行った。全ての試料のAFM相画像はTIFFフォーマットに変換し、フォトショップ(商標)(Adobe Systems社)を用いて処理した。画像処理ツールキット(Reindeer Games社)を画像測定に活用した。画像測定の結果はEXCEL(商標)を用いて処理した結果のデータをテキストファイルに書き込んだ。

【0051】

最終的なナノ複合体の第1の相を形成し、硬化するためにBIMSとCloisite粘土をバンバリー(商標)ミキサーを用いて混合した。任意の数の硬化剤または添加剤を使用できることは当然のことであり、そのことは本発明を限定するものではない。これらの混合物の組成は表2に記載する。全てのBIMSブレンドを硬化させ、Moccon透過性試験機を用いる透過性測定用のパッドを調製した。60における酸素透過性値をこれらの硬化パッドについて測定した。BIMS試料の透過性値(cc-ミル/m²-24h-mmHg)は20.5であり、一方、試料BIMS-1~BIMS-3の値は23~14の範囲であり、若干の減少を示した。試料BIMS-4~BIMS-6の値は17.3~18.6の範囲であり、従って表2のブレンドの空気透過性において全体的により大きな減少を示した。20phrの粘土の添加はBIMSゴムの透過性を10~30%低下させる。これらの粘土含有BIMSゴムのTEM画像により、粘土分散状態の混合物が非分散粘土、挿入粘土及びほとんど剥離されていない粘土を含んで存在するということが明らかとなった。

【0052】

透過性のさらなる減少はBIMSと低透過性ナイロン6/66と粘土を含むまたは含まないブレンドにより達成され、該ナイロンは得られたナノ複合体の他のまたは第2の相を形成する。表2に記載した粘土を含むまたは含まないBIMSゴムを細長い一片にカットし、ブラベンダー(商標)ミキサーに220で投入した。BIMS中の硬化剤の存在により、60rpmでブラベンダー(商標)ミキサーでブレンド中、動的加硫が5分間起こった。微細なBIMS分散物がAFM及び画像処理により観測された。同等の直径のBIMS分散物の数平均サイズは0.37~0.57ミクロンの範囲である。AFMによりBIMS/粘土相及びナイロン相に起因するナノ複合体中の2相の存在を確認する。動的加硫ブレンド組成物を表3に記載し、その透過性値を表4に集計する。表4に示すように、粘土を含まない30/70比のBIMSとナイロンの混合物は92%の透過性減少を与えることができた。また、本発明の他の実施形態においてナイロン相に粘土を加えることは望ましい。ナイロン及びBIMSの両方に粘土を加えることにより、97%の透過性減少を実現できた。

【0053】

本発明の最終的なナノ複合体の実施形態は空気バリアとして有用であり、例えば自動車のインナーライナー製造での使用に有用である。特に、ナノ複合体はトラックタイヤ、バスタイヤ、旅客自動車、オートバイタイヤ、オフロードタイヤ及びそれらの類似物のような物品中のインナーライナーに有用である。このインナーライナー組成物の熱老化耐性の向上は特にタイヤの再生(retreading)可能性を高めるためにトラックタイヤへの使用に適している。

【0054】

本発明は特定の実施形態を参照することにより記載及び説明されているが、本発明はここに説明されているものだけでなく多くの異なるバリエーションに適合できることを当業者は当然理解するであろう。かかる理由により、本発明の実際の範囲を決定する目的においてのみ請求の範囲を参照するものとする。

【0055】

全ての先行技術文献は引用が認められる全ての法域においてここに全体を引用するものとする。さらに、ここに引用した試験手順を含む全ての文献は引用が認められる全ての法

10

20

30

40

50

域においてここに全体を引用するものとする。

【 0 0 5 6 】

【表 1】

表 1. 物質の説明

記号表示	説明	物質
BIMS	BIMS 89-4 ゴム, 45 ML ¹ , 0.75 mol % Br, 5 wt% PMS	EXXPRO 89-4 エクソンモービルケミカル
6/66	80/20 wt% ナイロン 6 と 66 のコポリマー	Ube 5034B, Ube Industries, Inc.
6/66C	80/20 wt% 2 wt% の剥離モントモリロナイト粘土を含んだナイロン 6 とナイロン 66 のコポリマー	Ube 5034C2, Ube Industries, Inc.
6A	ジメチルジヒドロゲナートタローアルキルアンモニオクロリドで処理したモントモリロナイト粘土	Cloisite 6A, サザンクレイ
25A	ジメチルタローアルキルオクチルアンモニオメチルサルフェートで処理したモントモリロナイト粘土	Cloisite 25 A, サザンクレイ

1. ML は 125°C 及び 1 s⁻¹ で測定したムーニー粘土(1+8)。

【 0 0 5 7 】

【表 2】

表 2. 粘土を含む BIMS エラストマー

成分 (phr)	BIMS	BIMS-1	BIMS-2	BIMS-3	BIMS-4	BIMS-5	BIMS-6
BIMS	100	100	100	100	100	100	100
6A	0	5	10	20	0	0	0
25A	0	0	0	0	5	10	20
ZnO	1	1	1	1	1	1	1
ステアリン酸 ZN	1	1	1	1	1	1	1
ステアリン酸	2	2	2	2	2	2	2

【 0 0 5 8 】

10

20

30

【表 3】

表 3. BIMS/ナイロンブレンド

成分 (wt%)	B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7	B8	B9	B10	B11	B12	B13	B14
6/66	70	70	70	70	70	70	70	0	0	0	0	0	0	0
6/66C	0	0	0	0	0	0	0	70	70	70	70	70	70	70
BIMS	0	0	0	0	0	0	30	0	0	0	0	0	0	30
BIMS1	30	0	0	0	0	0	0	30	0	0	0	0	0	0
BIMS2	0	30	0	0	0	0	0	0	30	0	0	0	0	0
BIMS3	0	0	30	0	0	0	0	0	0	30	0	0	0	0
BIMS4	0	0	0	30	0	0	0	0	0	0	30	0	0	0
BIMS5	0	0	0	0	30	0	0	0	0	0	0	30	0	0
BIMS6	0	0	0	0	0	30	0	0	0	0	0	0	30	0

10

【 0 0 5 9 】

【表 4】

表 4. BIMS/ナイロンブレンドの透過性値

ブレンド	透過性 ¹
B1	1.681
B2	1.500
B3	1.281
B4	1.821
B5	1.398
B6	0.911
B7	1.732
B8	0.772
B9	0.857
B10	0.644
B11	0.852
B12	0.709
B13	0.690
B14	1.131

20

30

1. 透過性値は単位 cc・ミル/m²・24h・mmHg

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 8 L 101/00 (2006.01) C 0 8 L 101/00

(74)代理人 100122839

弁理士 星 貴子

(74)代理人 100118647

弁理士 赤松 利昭

(72)発明者 ツォウ、アンディ・エイチ

アメリカ合衆国、テキサス州 7 7 0 5 9、ヒューストン、プレーリー・ノール・コート 3 0 0
7

(72)発明者 ディアス、アンソニー・ジェイ

アメリカ合衆国、テキサス州 7 7 0 6 2、ヒューストン、ノーブル・スプリングス・ロード 9
1 8

審査官 中島 芳人

(56)参考文献 国際公開第02/031048(WO,A1)

米国特許第06060549(US,A)

国際公開第00/078540(WO,A1)

特開平03-054237(JP,A)

特開平11-199713(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl.,DB名)

C08L 1/00~101/14