

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2010-515786

(P2010-515786A)

(43) 公表日 平成22年5月13日(2010.5.13)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C08L 101/00 (2006.01)	C08L 101/00	4F074
C08L 101/12 (2006.01)	C08L 101/12	4G073
C08L 101/10 (2006.01)	C08L 101/10	4J002
C08K 3/34 (2006.01)	C08K 3/34	
C08J 9/33 (2006.01)	C08J 9/33 CES	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 33 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2009-544944 (P2009-544944)
 (86) (22) 出願日 平成20年1月7日 (2008.1.7)
 (85) 翻訳文提出日 平成21年9月7日 (2009.9.7)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2008/000191
 (87) 国際公開番号 W02008/085939
 (87) 国際公開日 平成20年7月17日 (2008.7.17)
 (31) 優先権主張番号 60/878,857
 (32) 優先日 平成19年1月5日 (2007.1.5)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 508007514
 ボード オブ トラスティーズ オブ ミ
 シガン ステイト ユニバーシティ
 BOARD OF TRUSTEES O
 F MICHIGAN STATE UN
 IVERSITY
 アメリカ合衆国 48824-1046
 ミシガン州 イーストラッシング アドミ
 ニストレーション ビルディング246
 246 Administration
 Building, East Lans
 ing, Michigan 48824
 -1046 U. S. A.

(74) 代理人 100058479
 弁理士 鈴江 武彦

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリマー-メソポーラス珪酸塩複合材料

(57) 【要約】

一定の多孔度パラメーターを有する界面活性剤誘型メソポーラス珪酸塩若とメソポーラス層状珪酸塩粘土が、複合材料を製造するためのポリマーのための補強剤として使用される。メソポーラス珪酸塩が、エンジニアリングポリマーの補強のための有機粘土に匹敵することを可能とする多孔度パラメーターの組み合わせは、界面活性剤誘型メソポーラス珪酸塩に対して少なくとも4 nmの、メソポーラス層状珪酸塩粘土に対して少なくとも2 nmの平均メソ細孔径を含む。

【選択図】 図1

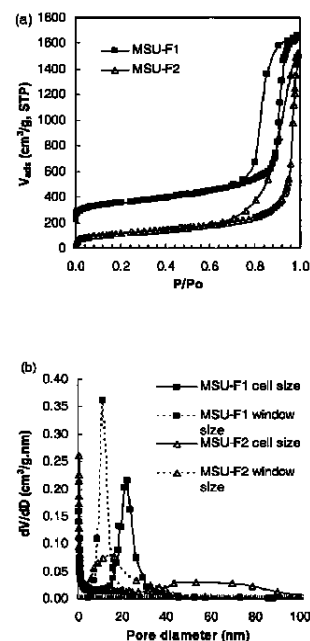


Figure 5

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

有機ポリマーとメソポーラス珪酸塩を含む複合材料組成物であって、珪酸塩に対するポリマーの質量比は、約 99 : 1 ~ 約 50 : 50 であり、メソポーラス珪酸塩は、少なくとも $400 \text{ m}^2 / \text{g}$ の表面積、少なくとも 4 ナノメートルの平均メソ細孔径、少なくとも $1.0 \text{ cm}^3 / \text{g}$ の細孔容積を有し、ここで、合計細孔容積の少なくとも 20 % は、2 ~ 50 nm のサイズのメソ細孔の存在の結果である、複合材料組成物。

【請求項 2】

メソポーラス珪酸塩は、規則性界面活性剤鑄型メソポーラス珪酸塩、不規則性界面活性剤鑄型メソポーラス珪酸塩及びメソポーラス層状珪酸塩粘土の群から選択される、請求項 1 記載の複合材料。

10

【請求項 3】

メソポーラス珪酸塩は、ナノ層の凝集が、辺対面様式で不規則性であり、規則性面対面ナノ層積重ねを欠いているスメクタイト粘土である、請求項 2 記載の複合材料。

【請求項 4】

スメクタイト層上の無機交換カチオンが、有機オニウムイオンにより置き換えられている、請求項 3 記載の複合材料。

【請求項 5】

ポリマーが、エンジニアリングポリマーである、請求項 1 記載の複合材料。

【請求項 6】

メソポーラス珪酸塩が、メソ構造化されている、請求項 1 記載の複合材料。

20

【請求項 7】

メソポーラス珪酸塩が、メソ気泡発泡構造である、請求項 1 記載の複合材料。

【請求項 8】

メソポーラス珪酸塩が、層状構造である、請求項 1 記載の複合材料。

【請求項 9】

メソポーラス珪酸塩が、原子的に規則性である、請求項 1 記載の複合材料。

【請求項 10】

エンジニアリングポリマーが、熱可塑性ポリマーである、請求項 2 記載の複合材料。

【請求項 11】

エンジニアリングポリマーが、熱硬化性ポリマーである、請求項 2 記載の複合材料。

30

【請求項 12】

表面積が $400 \sim 1500 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、細孔径が 4 ~ 50 ナノメートルで、細孔容積が $1 \sim 3.5 \text{ cm}^3 / \text{g}$ である、請求項 1 から 9 何れか 1 項記載の組成物。

【請求項 13】

ポリマーが熱硬化性ポリマーである請求項 1 記載の複合材料の製造方法であって、

- a) プレポリマーをメソポーラス珪酸塩と、必要に応じて、分散を容易にするための溶媒か分散剤の存在下、混合すること、
- b) 随意の溶媒を蒸発させること、及び
- c) プレポリマーとメソポーラス珪酸塩混合物を硬化し、複合材料組成物を形成することを含む方法。

40

【請求項 14】

ポリマーとメソポーラス珪酸塩混合物を溶融配合することを含む、請求項 1 記載の複合材料の製造方法

【請求項 15】

熱可塑性エンジニアリングポリマーとメソポーラス珪酸塩を含む複合材料組成物であって、珪酸塩に対するポリマーの質量比は、約 99 : 1 ~ 約 50 : 50 であり、メソポーラス珪酸塩は、少なくとも $400 \text{ m}^2 / \text{g}$ の表面積、少なくとも 4 ナノメートルの平均メソ細孔径、少なくとも $1.0 \text{ cm}^3 / \text{g}$ の細孔容積を有し、ここで、合計細孔容積の少なくとも 20 % は、2 ~ 50 nm のサイズのメソ細孔の存在の結果であり、メソポーラス珪酸

50

塩が、規則性界面活性剤鑄型メソポーラス珪酸塩を含む、複合材料組成物。

【請求項 16】

表面積が $400 \sim 1500 \text{ m}^2/\text{g}$ 、細孔径が $4 \sim 50$ ナノメートルで、細孔容積が $1 \sim 3.5 \text{ cm}^3/\text{g}$ である、請求項 15 記載の複合材料。

【請求項 17】

0.1～12 重量%のメソポーラス珪酸塩を含む、請求項 15 記載の複合材料。

【請求項 18】

ポリマーが、ポリオレフィンを含む、請求項 15 記載の複合材料。

【請求項 19】

ポリマーが、ポリエステルを含む、請求項 15 記載の複合材料。

10

【請求項 20】

ポリマーが、ポリアミドを含む、請求項 15 記載の複合材料。

【請求項 21】

熱可塑性エンジニアリングポリマーとメソポーラス珪酸塩を含む複合材料組成物であって、珪酸塩に対するポリマーの質量比は、約 99：1～約 50：50 であり、メソポーラス珪酸塩は、少なくとも $400 \text{ m}^2/\text{g}$ の表面積、少なくとも 4 ナノメートルの平均メソ細孔径、少なくとも $1.0 \text{ cm}^3/\text{g}$ の細孔容積を有し、ここで、合計細孔容積の少なくとも 20%は、 $2 \sim 50 \text{ nm}$ のサイズのメソ細孔の存在の結果であり、メソポーラス珪酸塩が、不規則性界面活性剤鑄型メソポーラス珪酸塩を含む、複合材料組成物。

20

【請求項 22】

表面積が $400 \sim 1500 \text{ m}^2/\text{g}$ 、細孔径が $4 \sim 50$ ナノメートルで、細孔容積が $1 \sim 3.5 \text{ cm}^3/\text{g}$ である、請求項 21 記載の複合材料。

【請求項 23】

0.1～12 重量%のメソポーラス珪酸塩を含む、請求項 21 記載の複合材料。

【請求項 24】

ポリマーが、ポリオレフィンを含む、請求項 21 記載の複合材料。

【請求項 25】

ポリマーが、ポリエステルを含む、請求項 21 記載の複合材料。

【請求項 26】

ポリマーが、ポリアミドを含む、請求項 21 記載の複合材料。

30

【請求項 27】

熱可塑性エンジニアリングポリマーとメソポーラス珪酸塩を含む複合材料組成物であって、珪酸塩に対するポリマーの質量比は、約 99：1～約 50：50 であり、メソポーラス珪酸塩は、少なくとも $400 \text{ m}^2/\text{g}$ の表面積、少なくとも 2 ナノメートルの平均メソ細孔径、少なくとも $1.0 \text{ cm}^3/\text{g}$ の細孔容積を有し、ここで、合計細孔容積の少なくとも 20%は、 $2 \sim 50 \text{ nm}$ のサイズのメソ細孔の存在の結果であり、メソポーラス珪酸塩が、メソポーラス層状珪酸塩粘土を含む、複合材料組成物。

【請求項 28】

表面積が $400 \sim 1500 \text{ m}^2/\text{g}$ 、細孔径が $4 \sim 50 \text{ nm}$ で、細孔容積が $1 \sim 3.5 \text{ cm}^3/\text{g}$ である、請求項 27 記載の複合材料。

40

【請求項 29】

0.1～12 重量%のメソポーラス層状珪酸塩粘土を含む、請求項 27 記載の複合材料。

【請求項 30】

ポリマーが、ポリオレフィンを含む、請求項 27 記載の複合材料。

【請求項 31】

ポリマーが、ポリエステルを含む、請求項 27 記載の複合材料。

【請求項 32】

ポリマーが、ポリアミドを含む、請求項 27 記載の複合材料。

【請求項 33】

50

熱可塑性エラストマーエンジニアリングポリマーとメソポーラス珪酸塩を含む複合材料組成物であって、珪酸塩に対するポリマーの質量比は、約 99 : 1 ~ 約 50 : 50 であり、メソポーラス珪酸塩は、少なくとも $400 \text{ m}^2 / \text{g}$ の表面積、少なくとも 2 ナノメートルの平均メソ細孔径、少なくとも $1.0 \text{ cm}^3 / \text{g}$ の細孔容積を有し、ここで、合計細孔容積の少なくとも 20 % は、2 ~ 50 nm のサイズのメソ細孔の存在の結果であり、メソポーラス珪酸塩が、メソポーラス層状珪酸塩粘土を含む、複合材料組成物。

【請求項 34】

表面積が $400 \sim 1500 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、細孔径が 4 ~ 50 nm で、細孔容積が 1 ~ $3.5 \text{ cm}^3 / \text{g}$ である、請求項 33 記載の複合材料。

【請求項 35】

0.1 ~ 12 重量 % のメソポーラス層状珪酸塩粘土を含む、請求項 33 記載の複合材料。

【請求項 36】

ポリマーが、ポリオレフィンブロックコポリマーを含む、請求項 33 記載の複合材料。

【請求項 37】

ポリマーが、ポリエステル-ポリアミドブロックコポリマーを含む、請求項 33 記載の複合材料。

【請求項 38】

ポリマーが、ポリエステル-ポリエーテルブロックコポリマーを含む、請求項 33 記載の複合材料。

【請求項 39】

熱可塑性エラストマーエンジニアリングポリマーとメソポーラス珪酸塩を含む複合材料組成物であって、珪酸塩に対するポリマーの質量比は、約 99 : 1 ~ 約 50 : 50 であり、メソポーラス珪酸塩は、少なくとも $400 \text{ m}^2 / \text{g}$ の表面積、少なくとも 4 ナノメートルの平均メソ細孔径、少なくとも $1.0 \text{ cm}^3 / \text{g}$ の細孔容積を有し、ここで、合計細孔容積の少なくとも 20 % は、2 ~ 50 nm のサイズのメソ細孔の存在の結果であり、メソポーラス珪酸塩が、不規則性界面活性剤鑄型メソポーラス珪酸塩を含む、複合材料組成物。

【請求項 40】

表面積が $400 \sim 1500 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、細孔径が 4 ~ 50 nm で、細孔容積が 1 ~ $3.5 \text{ cm}^3 / \text{g}$ である、請求項 39 記載の複合材料。

【請求項 41】

0.1 ~ 12 重量 % のメソポーラス珪酸塩を含む、請求項 39 記載の複合材料。

【請求項 42】

ポリマーが、ポリオレフィンブロックコポリマーを含む、請求項 39 記載の複合材料。

【請求項 43】

ポリマーが、ポリエステル-ポリアミドブロックコポリマーを含む、請求項 39 記載の複合材料。

【請求項 44】

ポリマーが、ポリエステル-ポリエーテルブロックコポリマーを含む、請求項 39 記載の複合材料。

【請求項 45】

熱可塑性エラストマーエンジニアリングポリマーとメソポーラス珪酸塩を含む複合材料組成物であって、珪酸塩に対するポリマーの質量比は、約 99 : 1 ~ 約 50 : 50 であり、メソポーラス珪酸塩は、少なくとも $400 \text{ m}^2 / \text{g}$ の表面積、少なくとも 4 ナノメートルの平均メソ細孔径、少なくとも $1.0 \text{ cm}^3 / \text{g}$ の細孔容積を有し、ここで、合計細孔容積の少なくとも 20 % は、2 ~ 50 nm のサイズのメソ細孔の存在の結果であり、メソポーラス珪酸塩が、規則性界面活性剤鑄型メソポーラス珪酸塩を含む、複合材料組成物。

【請求項 46】

表面積が $400 \sim 1500 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、細孔径が 4 ~ 50 nm で、細孔容積が 1 ~ 3.5

10

20

30

40

50

cm^3/g である、請求項45記載の複合材料。

【請求項47】

0.1～12重量%のメソポーラス珪酸塩を含む、請求項45記載の複合材料。

【請求項48】

ポリマーが、ポリオレフィンブロックコポリマーを含む、請求項45記載の複合材料。

【請求項49】

ポリマーが、ポリエステル-ポリアミドブロックコポリマーを含む、請求項45記載の複合材料。

【請求項50】

ポリマーが、ポリエステル-ポリエーテルブロックコポリマーを含む、請求項45記載の複合材料。

10

【請求項51】

熱硬化性エンジニアリングポリマーとメソポーラス珪酸塩を含む複合材料組成物であって、珪酸塩に対するポリマーの質量比は、約99：1～約50：50であり、メソポーラス珪酸塩は、少なくとも $400\text{m}^2/\text{g}$ の表面積、少なくとも4ナノメートルの平均メソ細孔径、少なくとも $1.0\text{cm}^3/\text{g}$ の細孔容積を有し、ここで、合計細孔容積の少なくとも20%は、2～50nmのサイズのメソ細孔の存在の結果であり、メソポーラス珪酸塩が、不規則性界面活性剤鑄型メソポーラス珪酸塩を含む、複合材料組成物。

【請求項52】

表面積が $400\sim 1500\text{m}^2/\text{g}$ 、細孔径が4～50nmで、細孔容積が $1\sim 3.5\text{cm}^3/\text{g}$ である、請求項51記載の複合材料。

20

【請求項53】

0.1～12重量%のメソポーラス珪酸塩を含む、請求項51記載の複合材料。

【請求項54】

熱硬化性ポリマーが、硬化エポキシ樹脂を含む、請求項51記載の複合材料。

【請求項55】

熱硬化性ポリマーが、ポリウレタンを含む、請求項39記載の複合材料。

【請求項56】

熱硬化性ポリマーが、シリコンを含む、請求項39記載の複合材料。

【請求項57】

熱硬化性エンジニアリングポリマーとメソポーラス珪酸塩を含む複合材料組成物であって、珪酸塩に対するポリマーの質量比は、約99：1～約50：50であり、メソポーラス珪酸塩は、少なくとも $400\text{m}^2/\text{g}$ の表面積、少なくとも4ナノメートルの平均メソ細孔径、少なくとも $1.0\text{cm}^3/\text{g}$ の細孔容積を有し、ここで、合計細孔容積の少なくとも20%は、2～50nmのサイズのメソ細孔の存在の結果であり、メソポーラス珪酸塩が、規則性界面活性剤鑄型メソポーラス珪酸塩を含む、複合材料組成物。

30

【請求項58】

表面積が $400\sim 1500\text{m}^2/\text{g}$ 、細孔径が4～50nmで、細孔容積が $1\sim 3.5\text{cm}^3/\text{g}$ である、請求項57記載の複合材料。

【請求項59】

0.1～12重量%のメソポーラス珪酸塩を含む、請求項57記載の複合材料。

40

【請求項60】

熱硬化性ポリマーが、硬化エポキシ樹脂を含む、請求項57記載の複合材料。

【請求項61】

熱硬化性ポリマーが、ポリウレタンを含む、請求項57記載の複合材料。

【請求項62】

熱硬化性ポリマーが、シリコンを含む、請求項57記載の複合材料。

【請求項63】

熱硬化性エンジニアリングポリマーとメソポーラス珪酸塩を含む複合材料組成物であって、珪酸塩に対するポリマーの質量比は、約99：1～約50：50であり、メソポーラ

50

ス珪酸塩は、少なくとも $400 \text{ m}^2/\text{g}$ の表面積、少なくとも 2 ナノメートルの平均メソ細孔径、少なくとも $1.0 \text{ cm}^3/\text{g}$ の細孔容積を有し、ここで、合計細孔容積の少なくとも 20% は、2～50 nm のサイズのメソ細孔の存在の結果であり、メソポーラス珪酸塩が、メソポーラス層状珪酸塩粘土を含む、複合材料組成物。

【請求項 64】

表面積が $400 \sim 1500 \text{ m}^2/\text{g}$ 、平均メソ細孔径が 4～50 nm で、細孔容積が $1 \sim 3.5 \text{ cm}^3/\text{g}$ である、請求 63 記載の複合材料。

【請求項 65】

0.1～12 重量% のメソポーラス珪酸塩を含む、請求項 63 記載の複合材料。

【請求項 66】

熱硬化性ポリマーが、硬化エポキシ樹脂を含む、請求項 63 記載の複合材料。

【請求項 67】

熱硬化性ポリマーが、ポリウレタンを含む、請求項 63 記載の複合材料。

【請求項 68】

熱硬化性ポリマーが、シリコンを含む、請求項 63 記載の複合材料。

【請求項 69】

有機ポリマーとメソポーラス珪酸塩を含む複合材料組成物であって、珪酸塩に対するポリマーの質量比は、約 99：1～約 50：50 であり、メソポーラス珪酸塩は、少なくとも $400 \text{ m}^2/\text{g}$ の表面積、少なくとも 2 ナノメートルの平均メソ細孔径、少なくとも $1.0 \text{ cm}^3/\text{g}$ の細孔容積を有し、ここで、合計細孔容積の少なくとも 20% は、2～50 nm のサイズのメソ細孔の存在の結果であり、メソポーラス珪酸塩が、メソポーラス層状珪酸塩粘土を含む、複合材料組成物。

【請求項 70】

細孔容積が、少なくとも $1.5 \text{ cm}^3/\text{g}$ である、請求項 69 記載の複合材料。

【請求項 71】

表面積が $400 \sim 1500 \text{ m}^2/\text{g}$ 、平均細孔径が 2～50 nm で、細孔容積が $1 \sim 3.5 \text{ cm}^3/\text{g}$ である、請求項 69 記載の複合材料。

【請求項 72】

有機ポリマーが熱可塑性ポリマーを含む、請求項 69 記載の複合材料。

【請求項 73】

有機ポリマーが、熱硬化性ポリマーを含む、請求項 69 記載の複合材料。

【請求項 74】

有機ポリマーとメソポーラス珪酸塩を含む複合材料組成物であって、珪酸塩に対するポリマーの質量比は、約 99：1～約 50：50 であり、メソポーラス珪酸塩は、少なくとも $400 \text{ m}^2/\text{g}$ の表面積、少なくとも $1.0 \text{ cm}^3/\text{g}$ の細孔容積を有し、ここで、合計細孔容積の少なくとも 20% は、2～50 nm のサイズのメソ細細孔の存在の結果であり、メソポーラス珪酸塩が、4 nm 以上の平均細孔径を有する界面活性剤鑄型メソポーラス珪酸塩若しくは 2 nm 以上の平均細孔径を有するメソポーラス珪酸塩粘土から選択される、複合材料組成物。

【請求項 75】

細孔容積が、少なくとも $1.5 \text{ cm}^3/\text{g}$ である、請求項 74 記載の複合材料。

【請求項 76】

表面積が $400 \sim 1500 \text{ m}^2/\text{g}$ 、平均細孔径が 2～50 nm で、細孔容積が $1 \sim 3.5 \text{ cm}^3/\text{g}$ である、請求項 74 記載の複合材料。

【請求項 77】

有機ポリマーが熱可塑性ポリマーを含む、請求項 69 記載の複合材料。

【請求項 78】

有機ポリマーが、熱硬化性ポリマーを含む、請求項 69 記載の複合材料。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

20

30

40

50

【0001】

関連出願の相互参照

本出願は、2007年1月5日に出願された米国特許仮出願第60/878,857号の利益を主張している。上記出願の開示は、参照により、ここに組み込まれる。

【0002】

背景技術

複合材料は、ポリマー材料の発明以来ほぼ、存在してきた。通常の複合材料は、ポリマーを補強するか、体積を単純に充填するために、粘土、ガラス繊維及び炭素繊維のようなミクロン規模のフィラーを使用する。通常の複合材料は、弾性率を改善することはできるが、通常、顕著に弱められた強度と破断時伸びを示す。複合材料製造における新たに出現した技術は、ナノ複合材料と呼ばれ、そこでは、フィラーが固有のナノメートルサイズを有するか、ナノ粒子へと強制的に引き離されている。通常の複合材料と比べて、ナノ複合材料は、ポリマーマトリックスとフィラーとの間の向上した分散性、大きな接触表面積と、より良好な相互作用を有する。したがって、低いフィラー配合量でさえも、材料特性における改善が、これらナノ複合材料で達成することができる。次の内容において、我々は、主として、本発明をナノ複合材料アプローチと比較するだろう。

【0003】

ナノ複合材料に使用される通常のフィラーは、ス멕タイト粘土鉱物である。天然粘土鉱物は、積重ねナノ層形態を有する。それらは、ナノ複合材料調製中の剥離を容易にするために、イオン交換反応を介して長鎖アルキルアンモニウムカチオンのような有機カチオンにより変性され、粘土層間のギャラリー間隔を拡張する必要がある。エンジニアリングポリマーマトリックス中のナノ層剥離のために適切な有機粘土は、20重量%以上の有機変性剤を含むことができる。ポリオレフィンに対しては、ポリマー-粘土適合性を改善し、その結果ポリマー補強を達成するために、ポリマーマトリックスのための追加の変性が必要とされる。しかしながら、有機変性剤は、変性剤がポリマーよりはるかに低い分子量を通常有することから、複合材料の強度と熱安定性を減じることによって、粘土の利点を損なう。変性剤の使用は、製造コストを増加し、ナノ複合材料系を構築することをより複雑にまたより困難にする。

【0004】

もう一つの広範に研究されているポリマー補強のためのナノ粒子は、カーボンナノチューブである。カーボンナノチューブは、機械的特性、電気伝導性と熱安定性及び伝導性における最上の特性を有する。しかしながら、ポリマー複合材料へのその適用は、高品質で低コストで均一なカーボンナノチューブを大規模に合成することができないことと、鏡像異性と壁厚及び管長寸法を制御することができないことにより、現在は制限されている。カーボンナノチューブは、大部分のポリマーと適合するために有機変性を必要とする。しかしながら、チューブの表面変性の必要のないカーボンナノチューブによるポリマー補強複合材料製造のための効果的な戦略が、これから見出される必要がある。

【0005】

シリカと珪酸塩も、ポリマーを補強するために使用されてきた。一般的には、これらシリカと珪酸塩は、粒子の分散とポリマー補強を達成するための表面有機変性或いは集中的加工方法を必要とする非多孔性球形シリカナノ粒子か、小細孔サイズを有するメソポーラスシリカ及び珪酸塩の何れかである。

【0006】

メソポーラスシリカを補助剤として使用するポリマーの機械的及び透過特性を改善するためのこれまでの試みは、意味のある補強を達成するためには、30モルパーセントまでの有機表面変性剤と28重量%の粒子添加を必要とした。

【0007】

とりわけ、三次元メソ構造化されたシリカをポリマー補助剤として使用するこれまでの試みは、剥離された有機粘土で達成されるものと同等の機械的改善を示してはこなかった。例えば、高水準の35% (w/w) のFSMで示されるメソ構造化されたシリカ（僅か2

10

20

30

40

50

． 7 nmの細孔サイズ）を含むナイロン6,6複合材料は、弾性率で二倍の増加を示しただけであった。超臨界CO₂により調製されたMCM-41（直径4 nm未満の平均細孔サイズ）で充填されたポリプロピレン複合材料が、報告されてきたが、ほんの数パーセントの補強が、引張特性で観察されただけであった。

【0008】

球形シリカナノ粒子（非多孔）も、ポリマーを補強するために使用されてきた。しかしながら、機械的特性における限定された改善だけが、非常に低いシリカ配合量（0.75 vol%）で観察され、より高いシリカ配合量では、特性は低下した。

【0009】

もう一つの面では、まず、ナイロン-6ポリマーに対して実証されたポリマー-スメクチック粘土ナノ複合材料が、過去数十年間にわたり研究興味を非常に惹きつけてきた。粘土ナノ層が、ポリマーマトリックス中に完全に分散すると、機械的強度、熱安定性、バリア特性と他の特性における顕著な改善を、低い粘土配合量（<10重量%）で実現することができる。天然産スメクタイト粘土は、水不溶性ポリマー或いはポリマー前駆体と組み合わせると、相容れない表面極性の結果、貧弱な湿潤性を有する。ポリマーマトリックス中の粘土ナノ層の剥離を達成するために、粘土基底面上の無機交換カチオンをアルキルアンモニウム或いは他の有機カチオンで置き代える必要がある。有機カチオンは、積み重なったナノ層間のギャラリー間隔を広げ、表面極性を低下し、ナノ層間へのポリマーの挿入を可能とする。適正ではあるが時に厳しい加工条件下で、ポリマーマトリックス中へのナノ層の完全な剥離を達成することができる。

【0010】

もう一つの粘土有機変性の欠点は、有機変性剤の限定された熱安定性と、引張特性を損ない得る可塑剤として機能する変性剤の性質である。変性剤の熱的不安定性は、ポリマーマトリックス中へ粘土粒子を分散するための加工温度を制限する。通常の加工温度より低い温度を必要とする変性剤は、配合期間を長期化する可能性があり、そのため製造効率の減少をもたらす。熱分解が避けられてさえも、変性剤は、可塑剤として機能し、ポリマーのガラス転移温度を低下する可能性がある。

【0011】

概要

種々の具体例において、複合材料を製造するために、ポリマー補強のための一定の多孔度パラメーターを有する界面活性剤鑄型メソポーラス珪酸塩とメソポーラス層状珪酸塩粘土を使用する組成物と方法が提供される。メソポーラス珪酸塩が、エンジニアリングポリマーの補強のための有機粘土と競合することを可能とする、多孔度パラメーターの組み合わせは、

- ・界面活性剤鑄型メソポーラス珪酸塩に対して少なくとも4 nm及びメソポーラス層状珪酸塩粘土に対して少なくとも2 nmの平均メソ細孔サイズ
 - ・少なくとも400 m²/gの比表面積、及び
 - ・少なくとも1.0 cm³/gの合計細孔容積
- である。

【0012】

有機粘土に匹敵するポリマー補強を提供する無機メソポーラス珪酸塩は、界面活性剤鑄型珪酸塩に対しては、1.0 cm³/g以上の細孔容積、少なくとも400 m²/gの表面積、4 nm以上の平均細孔径によって、また、不規則性ナノ層凝集を有するメソポーラス珪酸塩粘土に対しては、2 nm以上の平均細孔径により特徴付けられる。加えて、合計細孔容積の少なくとも20%は、2～50 nmの直径を有するメソ細孔の存在の結果である。驚くべきことに、このようなメソポーラス珪酸塩は、低水準で（例えば、1～12重量%）エンジニアリングポリマーに配合することができ、有機変性剤を使用する必要もなく、通常の有機粘土補強剤で充填された複合材料に匹敵する向上した引張特性を有する複合材料を提供することが見出された。

【0013】

種々の具体例において、ここで有益なメソポーラス珪酸塩は、ミセル界面活性剤鑄型の存在下で合成され、界面活性剤ミセルがメソポロゲンとして機能する「界面活性剤鑄型珪酸塩」として知られるメソポーラスシリカ組成物を含む。「作られたままの」形態において、メソポーラス珪酸塩は、細孔中に界面活性剤を含む。引き続き溶媒抽出或いは焼成による界面活性剤の除去は、界面活性剤のないメソポーラス形態の珪酸塩を生じる。

【0014】

界面活性剤鑄型珪酸塩は、規則性或いは不規則性であるメソ細孔のネットワークを有する。三次元的に連結するメソ細孔のネットワークは、一次元或いは二次元であるメソ細孔のネットワークよりも好ましい。

【0015】

適切な界面活性剤鑄型メソポーラス珪酸塩は、メソ気泡発泡構造メソポーラスシリカ（例えば、MSU-Fシリカ）、虫食い穴状構造メソポーラスシリカ（例えば、MSU-Jシリカ；HMSシリカ）とラメラメソポーラスシリカ（例えば、MSU-V；MSU-G）を含み、ここで、細孔のネットワークは、ラメラに平行にだけでなく、ラメラに浸透する表面鑄型細孔のせいで、ラメラに直交して広がっている。更になお、六方晶系或いは立方晶系細孔ネットワークを有する規則性メソポーラス珪酸塩は、本発明に記載するとおりのメソ細孔サイズ、表面積と合計細孔容積の適切な組み合わせを有するならば、ポリマー補強剤として適している。一般的には、細孔ネットワークの対称性は、鑄型として使用される界面活性剤の性質とメソポーラス珪酸塩を生成するために使用される反応条件により決定される。

【0016】

他の具体例では、適切な珪酸塩は、また、メソポーラス合成層状珪酸塩粘土を含み、メソ細孔は、珪酸塩ナノ層の不規則性凝集により生成され、ナノ層は、スメクタイト粘土に類似する仕方で原子的に秩序付けられる（結晶）。しかしながら、ナノ層が、層上層式に積み重なり、顕著なメソ多孔度を欠くカードデッキ（deck-of-cards）構造を有するタクトイドを形成する通常の粘土とは異なり、メソポーラス層状珪酸塩粘土は、ナノ層積重ねを犠牲にして、辺-面に配列された層を含むナノ層の不規則性凝集によりタクトイドを形成する。この「カードハウス（cardhouse）」ナノ層配列は、ポリマー補強特性を提供する上で有益なメソ多孔度と表面積を生み出す。

【0017】

合成珪酸塩粘土ナノ層の不規則性凝集により生成した界面活性剤鑄型メソポーラス珪酸塩とメソポーラス珪酸塩粘土は、細孔構造と細孔壁の性質の点で、更に特徴付けられる。例えば、いくつかの界面活性剤鑄型メソポーラス珪酸塩は、使用する界面活性剤の性質と合成方法に依存して、興味のある水路様の細孔を有する「虫食い穴状（wormhole）」メソ構造により特徴付けられ、一方、他のものは、窓により接続された籠様細孔を有するメソ気泡発泡珪酸塩として分類することができる。他方、メソポーラス層状珪酸塩粘土は、上記検討したカードハウス様の細孔を有する。種々の具体例では、界面活性剤鑄型メソポーラス珪酸塩は、原子的に不規則性である（無定形）細孔壁を有し、合成メソポーラススメクタイト粘土の細孔壁は、原子的に規則性（結晶）である。細孔特性と構造の多様性にもかかわらず、珪酸塩材料の両者の型は、細孔内部でのポリマーの挿入にそれらを容易に調和させる一連の多孔度特性を共有する。

【0018】

必須ではないが、メソ細孔は、三次元的に内部連結していることが好ましく、これは、ポリマー或いはポリマー前駆体（プレポリマー）によるメソ細孔のより容易な浸透と、細孔壁とポリマーの相互作用による良好な補強を可能とするからである。したがって、有機変性剤を使用することなく、大いなる補強を、複合材料で達成することができる。

【0019】

種々の具体例では、ここに記載したとおりのメソポーラス珪酸塩の使用は、一以上の以下の利点を提供する：

- ・ポリマーマトリックス中のスメクタイト粘土ナノ層の分散のために使用されるものと類

10

20

30

40

50

似する有機変性剤の必要性をなくす。したがって、複合材料の加工は、より簡単で費用対効果がよくなる。スメクタイト粘土は、エンジニアリングポリマー中での分散のための20重量%以上の変性剤を必要とするが、本発明のメソポーラス珪酸塩は、分散を容易にするために通常の有機燐酸塩と有機シラン顔料とフィラー分散剤を1~2重量%水準で使用する事ができるが、有機変性剤は必要としない。

【0020】

・ポリオレフィンのような熱可塑性ポリマーとメソポーラス珪酸塩を基礎とする複合材料は、溶融配合により得ることができ、工業的複合材料加工標準に適合する。

【0021】

・（エポキシのような）熱硬化性ポリマーと珪酸塩を基礎とする複合材料は、単純な混合と硬化により得ることができる。

10

【0022】

・メソポーラス珪酸塩は、有機粘土と類似するポリマーの機械的特性への補強を提供するが、有機変性剤の費用及び加工制限を回避する。いくつかの場合では、ポリマーの性質に依存して、メソポーラス珪酸塩或いはシリカの分散を促進するために、分散剤の形で有機表面変性剤を使用することが有利かもしれないが、一般的には、必要とする有機変性剤の量は、ポリマーマトリックス中に通常の粘土鉱物を分散するために必要とされる量よりもはるかに低いだろう。

【0023】

・複合材料は、熱安定性と透過性における改善を示す。

20

【0024】

・適切なメソポーラス珪酸塩は、製品形態の調節により大規模に簡単に合成することができる。

【0025】

・シリカとケイ酸塩は、軽い材料（低密度）である。したがって、シリカとケイ酸塩の添加は、ポリマーに重量を追加しないだろう。

【0026】

・シリカとケイ酸塩は、環境に優しい。

【0027】

ここに記載された方法と複合材料は、多くのエンジニアリング熱可塑性及び熱硬化性樹脂、特に、高強度高弾性複合材料に適用することができる。これら複合材料は、自動車、建築材料等に有望な用途を有する。これら複合材料は、膜製造に使用されてもよい。

30

【図面の簡単な説明】

【0028】

【図1】図1は、a) 合成されたままのMSU-Fの、100℃24時間の合成後水熱処理から調製された焼成MSU-Fシリカ発泡体に対する窒素吸脱着等温線と、b) 吸脱着ブランチから得られた対応するセルサイズ（実線）と窓サイズ（破線）の分布を、夫々、示す。

【図2】図2は、100℃で合成された焼成MSU-Fメソ気泡シリカ発泡体に対する二種の倍率での透過型電子顕微鏡（TEM）画像を示す。

40

【図3】図3は、（a）90℃で結晶化された合成メソポーラスナトリウムサポナイト粘土（SAP）と（b）200℃で製造された非メソポーラス合成サポナイト粘土の広角hk l X線反射を示す。

【図4】図4は、（a）辺（暗い高コントラスト領域）対面（明るい低コントラスト領域）を通じて、ナノ層の積重ねとナノ層の不規則性凝集が殆どない、90℃で調製された合成メソポーラスサポナイトと、（b）ナノ層が、規則性面对面の積重ねを通じて凝集する、200℃で調製された同じ組成の合成サポナイトのTEM画像を示す。

【図5】図5（a）は、MSU-F1とMSU-F2のN₂吸脱着等温線である。曲線は、明確にするために200だけずらされている。図5（b）は、夫々、吸脱着等温曲線から得られたMSU-F1とMSU-F2のセルサイズ（実線）と窓サイズ（破線）の分布

50

である。分布は、B J Hモデルを適用することにより測定された。

【図6】図6は、(a) M S U - F 1 と (b) M S U - F 2 の T E M 画像を示す。

【図7】図7は、メソポーラス (A) 六方晶系 M S U - H - 3 3 3 と (B) 六方晶系 M S U - H - 3 3 3 P シリカの焼成形態の T E M 画像を示し、界面活性剤鑄型立体網状細孔 (framework pore) に加えて、界面活性剤鑄型メソポーラスシリカ領域の内部成長により形成された組織メソ-及びマクロ細孔を示す。界面活性剤鑄型立体網状メソ細孔のサイズ、比表面積と合計細孔容積は、夫々、(A) 10.2 nm 、 $870 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $1.25 \text{ cm}^3/\text{g}$ と (B) 11.9 nm 、 $530 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $1.35 \text{ cm}^3/\text{g}$ である。これらの画像の組織構造上の細孔は、約 $10 \text{ nm} \sim 250 \text{ nm}$ の範囲である。

【図8】図8は、平均メソ細孔サイズが 59 nm であり、比表面積が $408 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、合計細孔容積が $3.23 \text{ cm}^3/\text{g}$ であり、合計細孔容積の少なくとも 20% が、 $2 \sim 50 \text{ nm}$ のサイズのメソ細孔の存在によるものであるメソ気泡発泡シリカの窒素等温線を示す。

【図9】図9は、平均細孔サイズが 4.6 nm であり、比表面積が $557 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、合計細孔容積が $1.12 \text{ cm}^3/\text{g}$ である、階層型小気泡形態を有するラメラメソポーラス M S U - G シリカの T E M 画像である。

【図10】図10は、 4.5 nm の平均直径と $900 \text{ m}^2/\text{g}$ の表面積を有する界面活性剤鑄型立体網状メソ細孔に加えて、(低倍率画像での矢印により、またより高倍率画像での暗いコントラスト領域により、同定された) 組織構造上のメソ細孔を含む虫食い穴状立体網状構造を有するメソポーラスシリカの二種の倍率での T E M 画像を示す。この例の合計細孔容積 ($1.67 \text{ cm}^3/\text{g}$) は、立体網状細孔 ($0.67 \text{ cm}^3/\text{g}$) と組織メソ細孔 (textural mesopores) ($1.0 \text{ cm}^3/\text{g}$) との間に分布している。

【図11】図11は、(A) 650°C での焼成後の図10に記載された焼成メソポーラス虫食い穴状メソポーラスシリカに対する窒素吸脱着等温線と (B) 1000°C での焼成後の同じメソポーラスシリカに対する窒素吸脱着等温線を示し、この焼成温度での虫食い穴状立体網状細孔容積の崩壊と組織メソ細孔の一部の保持を示す。

【0029】

詳細な説明

雑誌文献と同様に、本発明で使用される用語の定義が、以下に与えられる：

珪酸塩：四個の酸素中心に共有結合して、四面体 SiO_4 サブユニットを形成する珪素を含む固体化合物。サブユニットの一以上の酸素原子は、化合物中で一以上の金属中心に架橋してもよい。したがって、一以上の他の元素は酸素及び珪素と結合して珪酸塩を形成し得る。固体は、原子的に規則性（結晶）か不規則性（無定形）である。水和形態（実験式 $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 、ここで、 x は、組成物の水含量の当量を指す数である。）か、脱水形態（実験式 SiO_2 ）のシリカが、この用語の定義に含まれる。

【0030】

原子的に規則性の或いは結晶固体：原子が、 2 nm 未満の基底間隔に対応する、固体の X 線粉末回折パターンの広角領域でのブラッグ反射を生み出すのに有効な長さ規模にわたって格子点上に配置されている固体を指す。原子的に不規則性の或いは無定形の固体は、結晶固体の広角回折特性を欠いている。

【0031】

広角回折：一以上の 2 nm 未満の大きさの基底間隔に対応する X 線粉末回折パターンの二シータ領域に出現するブラッグ回折特性を指す。回折パターンのこの領域のブラッグ反射は、原子が格子点に位置する、原子的に規則性の（結晶性の）ものの存在を示す。

【0032】

多孔性固体と規則性或いは不規則性細孔を有する固体：多孔性固体は、一以上の分子規模のゲスト種による収着力によりアクセスされ占有されることができる開放空間（細孔）を含む。前記細孔は、固体の単一粒子内部或いは粒子凝集物間に含まれ得る。細孔は、空間内で規則性であってよく、固体が、「規則性」細孔材料であると言われる場合には、X 線粉末回折パターンの小角領域での一以上のブラッグ反射を生じる。規則性細孔が、 $2 \sim$

50 nmのメソ細孔範囲の平均直径を有するならば、固体は、「規則性メソポーラス固体」或いは「メソ構造化された」と言われ、規則性細孔は、「立体網状」メソ細孔であると言われる。固体が、メソポーラスであって、ブラッグ反射が、化合物のX線粉末回折パターンの小角領域で存在しないならば、固体は、「不規則性メソポーラス固体」であり、不規則性メソ細孔は、「組織メソ細孔」とあると言われる。

【0033】

合計細孔容積：本発明のために、メソポーラス固体のグラムあたりの合計細孔容積（比細孔容積としても知られる。）は、液体窒素の沸点で、0.99の分圧で、細孔を満たす液体窒素の容積と等しいものと解される。この条件下の細孔容積は、細孔から吸収された水を除く目的のために24時間150℃で真空下（ 10^{-6} トール）で脱ガスされた後の、固体の窒素吸脱着等温線の吸着ブランチから取られる。窒素の沸点での1立方センチメートルの液体窒素は、標準温度圧力（STP）での645立方センチメートルの気体窒素と等しい。

【0034】

表面積：メソポーラス固体のグラムあたりの表面積（比表面積としても知られる）は、ブルナウアー-エメット-テラーすなわちBET式を窒素の沸点での固体の窒素吸着等温線に合わせることににより得られる。

【0035】

平均メソ細孔サイズ：メソポーラス固体の平均メソ細孔サイズは、ホーバート-カワゾエ（Horvath - Kawazoe）すなわちHKモデル（Horvath, G.; Kawazoe, K. J. J. Chem. Eng. Jpn. 1983, 16, 470）若しくはメソ細孔充填のためのバレット-ジョイナー-ハレンダ（the Barrret-Joyner-Halenda）すなわちBJHモデル [Barrett, E. P.; Joyner, L. G.; Halenda, P. P. J. Am. Chem. Soc. 1951, 73, 373]を使用する窒素吸脱着等温線の吸着ブランチから得られる細孔サイズ分布から決定される。メソ気泡発泡シリカの場合には、修正ブレコフ-デボエ（Broekhoff-deBoer）モデル（BdB-FHH2）[W. W. Lukens, P. Schmidt-Winkel, D. Y. Zhao, J. L. Feng, G. D. Stucky, Langmuir 1999, 15, 5403]と同様にBJHモデルが、メソ細孔サイズ分布と平均メソ細孔サイズ分布を得るために使用される。要求される種々の正確度で窒素吸着等温線から細孔サイズを得るための多くの代替モデルが存在するが、上記モデルは、通常文献で使用されており、合理的な近似的メソ細孔サイズである。

【0036】

メソポーラス固体：メソポーラス固体は、2.0～50 nmの平均直径を有する細孔を含むものである。メソポーラス固体は、また、2.0 nm未満の平均直径を有する、いわゆるマイクロ細孔と同様に、50 nmより大きい平均直径を有する、いわゆるマクロ細孔を含み得る。本発明の目的のために、少なくとも20%の合計細孔容積が、平均直径2.0～50 nmを有する細孔の存在の結果であるならば、固体は、メソポーラスである。

【0037】

メソ構造化：その構造要素が、2～50 nm間のメソメートル長さ規模で反復し、固体の小角X線粉末回折パターンにおける少なくとも一つのブラッグ反射の存在を生じる、固体の構造化された形態を指す。構造の反復要素は、原子的に規則性である（結晶）か不規則性（無定形）であり得る。規則性メソポーラスな（メソ構造化された）固体の場合には、細孔と細孔壁は、固体の小角X線粉末回折パターンにおけるブラッグ反射を生じる構造要素を意味する。

【0038】

小角回折：一以上の2 nm未満の大きさの基底間隔に対応するX線粉末回折パターンのニシータ領域でのブラッグ回折特性を指す。

【0039】

メソ気泡シリカ発泡体：多孔性が、窓（細孔開口）により連結された籠様細孔を規定する珪酸塩壁体の存在から生じ、窓の平均直径は、籠の平均直径より小さいものである界面活性剤鋳型メソポーラス珪酸塩組成物。例は、科学文献におけるMCFシリカとMSU-

10

20

30

40

50

Fシリカを意味するシリカを含む。

【0040】

虫食い穴状立体網状或いは虫食い穴状メソ構造：多孔性が、固体の小角X線粉末回折パターンで少なくとも一つのブラッグ反射特性を与えるのに有効な細孔-細孔相関距離を有する交差する水路様粒子内細孔の存在から生じる界面活性剤鑄型メソ構造固体。例は、文献において、HMSシリカとMSU-Jシリカとして示されるシリカを含む。

【0041】

メソポーラス層状珪酸塩粘土：メソ細孔が、約1nmの厚さの積み重なっていない粘土ナノ層の不規則性凝集により形成された合成結晶性層状珪酸塩粘土鉱物組成物。

【0042】

規則性メソポーラス層状珪酸塩：小角ブラッグ反射が、構造のラメラ単位から生じ、メソ多孔性が、部分的に層間の細孔と層を貫通する細孔の存在から生じる界面活性剤鑄型珪酸塩。細孔ネットワークを型取りするために使用される界面活性剤に応じて、いくつかの派生物中の層は、それ自体閉鎖し、単層及び多層小気泡壁を有する階層的小気泡を生じる。メソポーラス層状珪酸塩の例は、MSU-GとMSUVシリカを含む。

【0043】

エンジニアリングポリマー：一つの面で、可塑的或いは硬質形態の有機ポリマー組成物を指し、ここで、組成物は、膜、板、ペレット或いは構造部品に成形可能である。

【0044】

一つの具体例では、有機ポリマーとメソポーラス珪酸塩を含む複合材料組成物が提供される。複合材料における珪酸塩に対するポリマーの質量比は、約99：1～約50：50である。メソポーラス珪酸塩は、有機変性剤を使用せずに、複合材料に向上した物理的特性を与え、複合材料を単純に製造することを可能とするメソ多孔度パラメーターにより特徴づけられる。したがって、メソポーラス珪酸塩は、少なくとも4nmの平均細孔径、少なくとも $1.0\text{ cm}^3/\text{g}$ の細孔容積と少なくとも $400\text{ m}^2/\text{g}$ の表面積により特徴付けられ、さらに、合計細孔容積の少なくとも20%は、直径2～50nmである細孔（「メソ細孔」）の存在の結果である。例えば、表面積は、 $400\sim1500\text{ m}^2/\text{g}$ 、細孔径は、4～50nmで、細孔容積は、 $1\sim3.5\text{ cm}^3/\text{g}$ である。加えて、スメクタイト粘土中間層の不規則性凝集により形成されるメソポーラス珪酸塩は、平均細孔径が少なくとも2nmであることを除いて、同じ多孔度パラメーターにより特徴付けられる。

【0045】

有機ポリマーは、好ましくは、エンジニアリングポリマーであり、熱可塑性エラストマー（例えば、ポリオレフィンブロックコポリマー、ポリエステル-ポリアミドブロックコポリマー、ポリエーテル-ポリエステルブロックポリマー）、熱可塑性ポリマー（例えば、ポリオレフィン、ポリカーボネート、ポリアセタール）と熱硬化性ポリマー（例えば、エポキシ、ウレタン、硬化性エラストマー、シリコーン及び架橋ポリマー）から選択される。

【0046】

種々の具体例では、メソポーラス珪酸塩は、規則性界面活性剤鑄型メソポーラス珪酸塩、不規則性界面活性剤鑄型メソポーラス珪酸塩及びメソポーラス層状珪酸塩粘土から選択される。後者は、ナノ層の凝集が、辺対面様式で不規則性であり、規則性正しい面対面ナノ層積重ねを欠いているスメクタイト粘土を含む。種々の具体例では、スメクタイト層上の無機交換カチオンが、有機オニウムイオンにより置き換えられている。

【0047】

種々の具体例では、複合材料は、熱可塑性ポリマー成分（熱可塑性或いは熱硬化性エラストマー）とメソポーラス珪酸塩とを、好ましくは、溶融配合型の操作で熱可塑性成分の溶融或いは軟化（ T_g ）点超で、一緒に混合することにより製造される。有利には、方法は、高水準の有機変性剤もなく、高圧力或いは均質な混合物を提供するための他の技術の使用もせずに、実行することができる。

【0048】

ポリマーが熱硬化性であるときは、複合材料は、必要に応じて、溶媒或いは分散剤（分散剤として機能する高水準の有機変性剤は、必要としないが、それでも配合を容易にするために、低水準の、例えば、0.1～3%を準備することが有利かもしれない。）のような他の成分の存在下、プレポリマーとメソポーラス珪酸塩とを併用することにより製造することができる。次いで、溶媒が、必要に応じて除去され或いは蒸発させられ、プレポリマーとメソポーラス珪酸塩の混合物は、硬化され、複合材料を生成する。プレポリマーは、製造条件下で硬化し、複合材料の熱硬化性ポリマーを生成するであろう成分である。

【0049】

界面活性剤鑄型メソポーラス珪酸塩は、細孔ネットワークの集成に向くメソポロゲン鑄型としての界面活性剤ミセルの存在下で調製される。焼成或いは溶媒抽出による界面活性剤ポロゲンの除去は、細孔を型取りするために使用される界面活性剤ミセルのサイズに応じて、制御可能なメソ細孔サイズを有する開放メソポーラス珪酸塩を与える。また、界面活性剤鑄型メソポーラス珪酸塩の表面積は、剥離された粘土より更に高いが、粒子形態は、2Dラメラよりむしろ等方性である傾向にある。

【0050】

界面活性剤鑄型珪酸塩は、メソ細孔とメソ細孔壁が、2nm超隔たる規則的に反復する基底平面の存在に対応するX線粉末パターンの小角領域での一以上のブラッグ反射の存在を規定するために十分なほど規則性ならば、「規則性」或いは「メソ構造化された」と言われる。一以上の低角ブラッグ反射の存在は、細孔サイズと細孔壁が、ブラッグ散乱を規定するのに有効な距離を超えて規則的で、反復可能であることを意味する。すなわち、小角ブラッグ散乱を生じる細孔壁間の間隔である。細孔壁は、小角ブラッグ散乱を生じるために結晶性（原子的に規則性）である必要はなく、単に、厚さが規則的で、均一なサイズの細孔により規則的に分離されている必要がある。

【0051】

界面活性剤鑄型珪酸塩は、小角ブラッグ回折ピークを示さないならば、そのときは、メソポーラス珪酸塩は、「不規則性」或いは「メソ構造化されていない」と言われる。これは、細孔サイズと細孔壁の厚さが、小角ブラッグ反射を生じるに十分なほど規則性でも、反復可能ではないことを意味する。「不規則性」メソポーラス珪酸塩は、（例えば、界面活性剤鑄型サイズの変動の結果である）細孔サイズの変動により、不均一な反応条件の結果の細孔壁の厚さの変動により、若しくは細孔サイズと細孔壁の厚さの双方の変動により生じる可能性がある。しかしながら、不規則性メソポーラス珪酸塩の細孔は、細孔頸部が全ての細孔容積への分子のアクセス可能性を制限することができるシリカゲルのようなメソポーラス珪酸塩の他の形態よりも、そのサイズ分布においてはるかにより均一である。界面活性剤鑄型メソポーラス珪酸塩の重要な利点と有用性は、分子規模で細孔頸部がないことと、細孔表面に容易にアクセスできる分子の能力に存する。

【0052】

メソポーラス珪酸塩の鑄型にするために使用される界面活性剤の性質次第で、異なる対称性と多孔度パラメータの細孔ネットワークが可能である。生じる平均細孔サイズと細孔容積は、ポリマー補強のためにここで適切であることが見出された値未満ではあるが、4級アンモニウムイオン界面活性剤のようなイオン性界面活性剤が、典型的には、MCM-41、MCM-48のような六方或いは立方対称及び必要に応じてMCM-50のようなラメラ構造を有する規則性細孔ネットワークを提供する。プルロニック（登録商標）ジ-及びトリ-ブロックポリエチレンオキシド（PEO）及びポリプロピレンオキシド（PEO）界面活性剤のようなある種の電氣的に中性な界面活性剤は、SBA-15とSBA-11のような規則性六方晶系或いは立方晶系細孔ネットワーク、MSU-Xのような虫食い穴状メソ細孔ネットワークと同様にMCF及びMSU-Fシリカとして知られる不規則性メソ気泡発泡構造を提供することができ、これら全ては、ポリマー補強のためにここで適切であることが見出されたものの範囲内の多孔度パラメーターを有する。電氣的に中性なアミン界面活性剤は、典型的には、適切な多孔度パラメーターを有する虫食い穴状細孔ネットワークの鑄型になる。これらの例は、HMS（規則性構造）、MSU-J（これ

10

20

30

40

50

も規則性) 或いはMSU-G及びMSU-Vのようなラメラシリカを含む。細孔ネットワークが規則性であるか不規則性であるかは、メソポーラス珪酸塩を生成するために使用される界面活性剤の形状(パッキングパラメーター)と反応条件に依存する。

【0053】

ある具体例では、複合材料は、作られたままのアミン挿入MSU-Jメソ構造化珪酸塩により例示されるメソポーラス珪酸塩を含む。これらメソ構造化珪酸塩は、疎水性部分としてポリプロピレンオキシドを、親水性ヘッド基として2、3個のアミノ基を含む界面活性剤を鋳型とすることができる。界面活性剤は、例えば、ジェファーミン(登録商標)の登録商標名で、市販されている。有利には、界面活性剤が、エポキシ硬化剤として好適なものとするアミン官能基を含むと、アミンポロゲンは、「作られたままの」生成物の合成後その場に残り、その場で硬化剤として使用され、補強されたエポキシ複合材料を生成することができる。他の具体例は、プレフォーム熱可塑性ポリマーの直接挿入によるか、界面活性剤ポロゲンとして機能しない熱硬化性プレポリマーの挿入によって複合材料を製造するために、界面活性剤不含有メソポーラス珪酸塩(ポロゲンを抽出することにより、或いは、ポロゲンを焼成するために作られたままの生成物を加熱することにより製造される。)の使用に注意が引かれる。限定的でない具体例では、界面活性剤不含有焼成型MSU-Jが、エポキシ複合材料配合に混合される。三次元虫食い穴状ネットワーク(平均細孔サイズ5.3nm)と高表面積($\sim 950\text{ m}^2/\text{g}$)のMSU-J珪酸塩が、ポリマーの引張特性を実質的に改善することが示される。また、我々は、作られたままのMSU-Jメソ構造に由来する複合材料組成物に対する酸素透過特性での予期し得ない向上を報告する。酸素透過性において観察された向上は、メソ構造化型シリカを基礎とする複合材料膜の設計のための使用を見出し得る。

【0054】

適切な多孔度パラメーターを有する界面活性剤鋳型メソポーラス珪酸塩は、文献で知られ、上記に例示されている。虫食い穴状立体網状構造を有する典型的なメソポーラス珪酸塩は、既知のMSU-J珪酸塩により例示され、ジェファーミンD2000界面活性剤ポロゲンを、珪酸ナトリウム溶液の水酸基含量に等しいある量のHCl水溶液と混合し、珪酸ナトリウム溶液をポロゲン溶液に加え、混合物を25℃で約20時間硬化することにより製造される。作られたままのMSU-Jの生成のための典型的な反応化学量論は、 $1.0\text{ SiO}_2 : 0.83\text{ NaOH} : 0.125\text{ ジェファーミンD2000} : 0.83\text{ HCl} : 230\text{ H}_2\text{O}$ である。ポロゲン挿入された作られたままのメソ構造化生成物は、ろ過により回収され、雰囲気温度で空気中で乾燥される。ポロゲン不含メソ構造類似体は、作られたままのMSU-Jの600℃4時間の焼成により得られる。メソ構造の出来上がった状態で焼成された形態は、好ましくは、使用に先立って粉末へと粉砕される。反応化学量論、反応温度、反応時間を変更することは、メソポーラス珪酸塩生成物の多孔特性を変更する。

【0055】

適切な多孔度パラメーターを有するメソポーラス珪酸塩は、ポリマー補強のために適していることが見出された。非限定的具体例では、虫食い穴状立体網状構造を有する作られたままの焼成された形態の大細孔(4nm、例えば、5.3nmより大な)メソ構造化珪酸塩(例えば、MSU-J)は、1.0~12重量%の珪酸塩を含むゴム状エポキシメソ複合材料を生成するために使用される。作られたままの焼成された形態のMSU-Jシリカから生成されたメソ複合材料のための引張弾性率、強度、靱性と破断点伸びは、純粋なエポキシポリマーと比べて、夫々、4.8~5.7、1.6及び8.5倍までに体系的に補強される。

【0056】

複合材料は、メソ構造化珪酸塩粒子により提供される補強の利益が、同じ添加量での剥離性の有機粘土ナノ層により提供されるものに匹敵する、第1の例を表わす。更に、補強の利益は、シリカ表面の有機変性の必要もなく実現され、引張特性の増加は、光学的透明性或いは熱安定性の犠牲が殆どない。

10

20

30

40

50

【0057】

更なる例では、作られたままのMSU-Jシリカから調製されたメソ複合材料の酸素透過性は、 $\geq 5.0\%$ (W/W) の配合量で劇的に増加し、メソ構造の焼成された形態から製造された組成物は、シリカ配合量への透過依存性を示さない。例えば、作られたままのMSU-Jシリカを 12% (W/W) 含むメソ複合材料の酸素透過性は、シリカを含まないエポキシ膜の6倍より高い。陽電子消滅寿命分光法は、メソ複合材料中の自由体積の不在を証明し、それゆえ、シリカの立体網状細孔を通じた容易な酸素拡散の可能性を防止する。

【0058】

酸素透過性の増加は、作られたままのメソ構造と液体プレポリマーとの間で硬化剤が分割することと相関し、シリカ粒子の近くでの減少した鎖架橋を有する透過性ポリマーのコロナをもたらす。メソ構造化シリカの焼成された形態から製造されたメソ複合材料は、硬化剤が分割することを許さず、酸素透過性は、シリカ添加により、顕著には影響されない。

10

【0059】

もう一つの面では、我々は、ゴム状及びガラス状エポキシポリマーの補強のためのメソポーラス合成粘土 (SAP-90として示されるサポナイト) の特性を報告する。注目すべきことに、有機モンモリロナイトより優れた補強特性は、ポリマーのガラス転移温度超及び未満の温度での引張強度、弾性率及び靱性の改善により示されるとおりに、表面有機変性剤の必要もなく、達成することができる。横方向 $\sim 50\text{ nm}$ 以下で厚さ 1 nm の粘土ナノ層の不規則性凝集は、ポリマー補強のために有効なBET表面積、平均細孔サイズ及び細孔容積を有する凝集されたタクトイドを生じる。典型的なメソポーラス珪酸塩粘土は、 $920\text{ m}^2/\text{g}$ のBET表面積、 2.5 nm の平均BJH細孔サイズ及び $1.98\text{ m}^3/\text{g}$ の細孔容積を有する。これら三つの多孔度パラメーターは、合成温度、反応pH、反応時間、攪拌速度等の媒介により上方或いは下方に調整することができる。メソポーラス層状珪酸塩粘土の独自の組織構造上の特性は、タクトイドのポリマーマトリックス中への分散を容易にし、有機変性剤がなくともポリマーマトリックスの補強を可能とする。

20

【0060】

したがって、我々は、エンジニアリングポリマーの補強のための不規則に凝集したナノ層形態での合成メソポーラススメクタイト粘土 (サポナイト) の特性を開示する。ナノ層の不規則性凝集は、ポリマー挿入と補強のために適する三次元メソポーラス構造を形成する。不規則性粘土タクトイドの超音波処理は、凝集した小板の領域サイズを減少し、ポリマー中への粘土粒子の分散を容易にする。更に、アルキルアンモニウムイオンでのイオン交換による粘土表面の有機変性を必要とせず、粘土凝集物の分散が達成される。したがって、アルキルアンモニウムイオンの可塑化効果と 200°C 超の温度でのこのようなイオンのホフマン分解により引き起こされる複雑化を回避しつつ、ポリマーの補強を達成することが可能である。しかしながら、メソポーラススメクタイト粘土の基底平面上の無機交換カチオンの、アルキルアンモニウム或いは他のオニウムイオンによる置き代えは、特に、複合材料に関する可塑化効果が望まれるならば、有益であり得る。

30

【0061】

エポキシ-粘土ナノ複合材料が集中的に研究されてきたが、ガラス状エポキシ誘導体の機械的強度を改善することが、課題として残っている。我々は、本発明の合成メソポーラス粘土が、ゴム状及びガラス状のエポキシマトリックス両者の引張特性を実質的に改善することを示す。

40

【0062】

種々の具体例では、複合材料を形成する方法は、有意な量の有機変性剤の存在なしで、有利に実行される。一つの具体例では、有機プレポリマーは、必要に応じて、分散を容易にするための溶剤或いは分散剤の存在下、メソポーラス珪酸塩と混合される。プレポリマーは、最終硬化エンジニアリングポリマーを生成するために硬化することのできる組成物である。一つの具体例では、プレポリマーは、珪酸塩がプレポリマーに添加された後に、互いに反応し、硬化ポリマーを生成する成分の混合物である。他の具体例では、プレポリ

50

マーは、メソポーラス珪酸塩の添加前後か同時に硬化組成物と反応する分子種を含む。溶媒が存在するならば、溶媒は、次いで、通常蒸発させられる。その後、プレポリマーとメソポーラス珪酸塩から製造された混合物は、複合材料組成物を生成するために硬化される。他の具体例では、複合材料組成物を形成する方法は、ポリマーとメソポーラス珪酸塩を溶融配合により混合することを含む。

【0063】

メソポーラス珪酸塩

適切なメソポーラス珪酸塩材料の非限定的な例は、電氣的に中性な界面活性剤ポロゲンから集成されるメソポーラス構造を含む。適切な多孔度パラメーターを有する材料は、公開された手順により調製することができる。例えば、界面活性剤鑄型ラメラ珪酸塩は、米国特許7,132,165; 6,946,109; 及び 6,528,034に記載されており、その開示は、説明として有益であり、参照によりここに組み込まれる。界面活性剤鑄型虫食い穴状珪酸塩は、米国特許5,800,800; 5,795,559; 5,785,946; 5,672,556; 及び 5,622,684に記載されており、その開示は、説明として有益であり、参照によりここに組み込まれる。

【0064】

他の具体例では、本発明の複合材料組成物のために適切なメソポーラス珪酸塩材料は、メソポーラス、メソ気泡発泡組成物を含む。適切なメソ気泡発泡組成物は、米国特許6,641,659及び 6,506,485に記載されるものを含み、その開示は、説明として有益であり、参照によりここに組み込まれる。

【0065】

組成物

種々の具体例では、複合材料組成物中の珪酸塩に対するポリマーの質量比は、約99:1～約50:50である。すなわち、珪酸塩は、ポリマープラス珪酸塩の100部につき、約1～50部である。種々の具体例では、より低いシリカの添加量が使用される。例えば、種々の具体例では、複合材料組成物において、ポリマープラス珪酸塩の合計の100部につき、約1～20、好ましくは、約1～10部の珪酸塩を使用することが好ましい。種々の具体例では、メソポーラス珪酸塩は、作られたままの形態、例えば、珪酸塩材料とその製造で使用されるポロゲンのようなポリマー材料を含む形態で提供される。他の具体例では、作られたままのメソポーラス珪酸塩材料は、本発明の複合材料組成物を配合するために使用される前に、有機材料を除去するために焼成される。

【0066】

種々の具体例では、本発明の組成物は、限定するものではないが、着色剤、抗酸化剤、繊維状補強フィラー、潤滑剤、粒子分散剤等のような通常の添加物を含む。

【0067】

本発明は、種々の好ましい具体例について説明されてきた。更なる、非限定的開示は、以下の例で提供される。

【発明を実施するための形態】

【0068】

例1

この例は、エポキシ-シリカメソ複合材料合成のための、虫食い穴状メソ細孔ネットワークを有する、作られたままのアミン界面活性剤-挿入MSU-Jメソ構造化シリカの特性を実証する。作られたままの生成物は、規則性メソポーラスシリカを型取りするための界面活性剤として、また、ゴム状エポキシナノ複合材料生成のための硬化剤として機能する挿入されたアミン界面活性剤（ジェファーミンD2000）を含む。比較の目的のために、我々は、また、エポキシ複合材料生成のための焼成された界面活性剤不含有焼成版MSU-Jシリカを使用した。5.3nmの平均メソ細孔径、 $1.41\text{ cm}^3/\text{g}$ の合計細孔容積と $947\text{ m}^2/\text{g}$ の大表面積を有するMSU-Jシリカの三次元虫食い穴状（J.Lee, S.Yoon, S. M.Oh, C. H.Shin, Hyeon, T. Adv. Mater. 2000, 12, 359 及びJ.Lee, S.Han, T.Hyeon, J. Mater. Chem. 2004, 14, 478参照。）細孔ネットワークは、ポリマーの引張特性を実質的に改善することが示される。また、この例は、作られたままのMSU-Jメ

ソ構造に由来する複合材料組成物のための酸素透過特性の予期しない向上を立証する。酸素透過性における観察された向上は、シリカのメソ構造化された形態を基礎とする複合材料膜の設計のための使用を見出し得る。

【0069】

エポキシ-MSU-J複合材料のために、予め決められた量の、作られたままの或いは焼成されたMSU-Jシリカが、エポキシ樹脂に添加され、50℃で10分間混合された。

1:1の全NH:エポキシ化学量論を達成するために必要とされる量のジェファーミンD2000硬化剤が、次いで、混合物に添加され、50℃で更に10分間混合された。作られたままのメソ構造から調製された複合材料のために、メソ構造の細孔中に存在するジェファーミンD2000が、硬化プロセスに貢献するものとして計算された。得られた懸濁液は、真空下、脱ガスされ、アルミニウム型に移された。ナノ複合材料の前硬化は、窒素ガス気流下で75℃3時間実行され、引き続き、架橋を完成するために、125℃で3時間の追加的硬化がなされた。

【0070】

表1は、メソポーラスMSU-Jシリカにより補強された複合材料と比べた、初期状態のエポキシポリマーの引張、熱安定性及び酸素透過特性を提供する。アミン硬化剤が、シリカのメソ細孔中に予め挿入されていようがいが、初期状態ポリマーと比べて、弾性率、強度及び靱性の実質的な改善が、MSU-Jメソ複合材料に対して達成された（例えば、表1。）これらの改善は、エポキシマトリックスとシリカメソ相との間の強力な内部相互作用と接着の結果である。引張弾性率、強度及び破断点伸びにおける同様の改善が、ゴム状エポキシ-有機ナノ複合材料に対して観察される（T.Lan, T. J. Pinnavaia, Chem. Mater. 1994, 6, 2216; H. Z. Shi, T. Lan, T. J. Pinnavaia, Chem. Mater. 1996, 8, 1584; 及び Z. Wang, T. J. Pinnavaia, Chem. Mater. 1998, 10, 1820参照。）。

【0071】

12% (w/w) MSU-J添加での弾性率の4~5.5倍の増加は、同等の添加量での有機粘土ナノ粒子により与えられる弾性率での6倍の利益に匹敵する。しかしながら、メソポーラス虫食い穴状シリカによる補強は、シリカ表面の有機変性の必要もなく与えられることに留意することが重要である。更に、引張特性での利点は、透過率での犠牲は殆どない。さらになお、1.5%の重量減を引き起こすのに必要なより高い温度、すなわち、初期状態のポリマーの269℃に対して、12重量%の複合材料の320℃から判断され

【0072】

表1. 初期状態のエポキシポリマーとメソポーラスMSU-Jシリカから製造された複合材料の、引張、熱安定性及び酸素透過特性

【表 1】

試料	シリカ 添加量 (wt%)	引張 弾性率 (MPa)	引張 強度 (MPa)	破断点 伸び (%)	靱性 (kJ/m ³)	熱 安定性 (°C) ^a	酸素透過度 (cc*mil/m ² / 日 ⁻¹ /10 ⁴)
初期状態の ポリマー	0	2.96	0.60	21.1	71	269	2.3
出来上がった 状態の MSU-J 複合材料	1	5.74	1.10	22.1	132		2.4
	2	6.93	1.40	24.9	195		2.3
	3						2.2
	5	8.24	2.02	30.2	337		9.3
	7	9.84	2.63	32.1	477		12
	10						12
	12	11.9	3.41	33.8	601	320	14
焼成された MSU-J 複合材料	1	6.09	0.98	20.9	115		2.8
	2	5.17	1.01	25.9	137		2.8
	3						2.4
	5	8.37	1.66	29.5	259		2.8
	7	10.2	2.23	28.8	331		2.6
	10						3.0
	12	14.7	3.42	29.9	539		2.0

10

20

【0073】

^a 1. 5%の重量減を達成するために必要な温度

例 2

この例は、MSU-Fで示される、界面活性剤誘導メソ気泡発泡シリカによる、極性熱硬化性ポリマー（エポキシ）の補強を実証する

メソ気泡発泡構造は、非常に大きな平均セルサイズ（典型的には25～35nm）と窓サイズ（典型的には7～18nm）と3.5cm³/gまでの高い細孔容積を示す。発泡構造を構築するために使用される反応条件次第で（P. Schmidt-Winkel, W. W. Lukens, D. Y. Zhao, P. D. Yang, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, J. Am. Chem. Soc. 1999, 121, 254; J. S. Lettow, Y. J. Han, P. Schmidt-Winkel, P. D. Yang, D. Y. Zhao, G. D. Stucky, J. Y. Ying, Langmuir 2000, 16, 8291; 及び S. S. Kim, T. R. Pauly, T. J. Pinnavaia, Chem. Commun. 2000, 1661参照。）、窓サイズに対するセルサイズの比は、いわゆる「開口セル形態」に対応する約1.5から、いわゆる「閉鎖セル」派生物に代表されるより大きい比まで変わることができる。MSU-Fで示される珪酸ナトリウムから調製されたメソ気泡発泡シリカは、これらの低い密度形態が、有機表面変性剤を必要とすることなくポリマーマトリックス中に容易に分散することができることから、部分的には、ポリマー補強のために、特に有望である。

30

40

【0074】

MSU-Fで示される開口セルメソシリカ発泡体は、以前に記載された方法（A. Karkamkar, S. S. Kim, T. J. Pinnavaia, Chem. Mater. 2003, 15, 11参照。）による、珪酸ナトリウム、構造を誘導するポロゲンとしてのトリブロックプルロニックP123と助界面活性剤としてのメシチレンから構築される。図1は、600℃での焼成後のMSU-Fシリカの窒素吸脱着等温線と細孔サイズ分布を表わす。セルサイズ（26.5nm）と窓サイズ（14.9nm）は、BdB-FHH2モデル（W. W. Lukens, P. Schmidt-Winkel, D. Y. Zhao, J. L. Feng, G. D. Stucky, Langmuir 1999, 15, 5403参照。）を使用する等温線の吸脱着ブランチから得られた。細孔サイズ分布は、2～50nmのメソ細孔範囲

50

を超えてマクロ細孔範囲に広がるが、合計細孔容積の20%超は、メソ細孔範囲であることに留意されたい。

【0075】

合計細孔容積とBET表面積は、夫々、 $2.2 \text{ cm}^3/\text{g}$ と $540 \text{ m}^2/\text{g}$ である。図2は、発泡形態の透過型電子顕微鏡写真(TEM)を提供する。

【0076】

エポキシ-MSU-F複合材料のために、予め決められた量の、焼成されたMSU-F気泡シリカが、エポキシ樹脂(EPON828)に添加され、 50°C で10分間混合された。化学量論量のジェファミンD2000硬化剤が、次いで、混合物に添加され、 50°C で更に10分間混合された。得られた懸濁液は、真空下、脱ガスされ、アルミニウム型に移された。ナノ複合材料の前硬化は、窒素ガス気流下で 75°C 3時間実行され、引き続き、架橋を完成するために、 125°C で3時間の追加的硬化がなされた。個々に成形された犬の骨状の試料の引張測定が、SFM-20 United Testing Systemを使用するASTM 標準 D3039により、雰囲気温度で実行された。

【0077】

表2は、1~9重量%の添加量のMSU-Fシリカ添加により提供されたエポキシポリマーの引張特性と靱性における顕著な改善を提供する。ゴム状メソ複合材料の引張弾性率、引張強度、破断点伸び及び靱性は、シリカ不含有ポリマーと比べて、比較的低いシリカ添加量(≤ 9 重量%)で、夫々、3.7、6.8、2.2及び20.6倍まで規則正しく向上した。引張強度での6~8倍の増加は、剥離した有機的に変性されたモンモリロナイト粘土-エポキシナノ複合材料により同じシリカ添加量で与えられる改善(5.3倍増加。)より高い。また、MSU-Fシリカの等方性粒子形態にもかかわらず、破断点伸びにおける2倍の増加が、3~9重量%の添加量で観察されたことは注目すべきである。破断点伸びにおけるこの増加は、メソ複合材料に追加的靱性を提供する。

【0078】

表2. 初期状態のゴム状エポキシポリマーとゴム状エポキシMSU-Fメソ複合材料の、引張及び熱特性

【表2】

シリカ 添加量 (wt%)	引張 強度 (MPa)	引張 弾性率 (MPa)	破断点 伸び (%)	靱性 (kJ/m ³)	熱 安定性 ($^\circ\text{C}$) ^a
0	0.60	2.96	21.1	71	362
1	0.75	2.99	36.5	199	
3	1.13	3.57	42.9	394	
5	2.14	6.01	48.2	839	
7	2.92	7.96	48.9	1140	
9	4.05	11.0	45.7	1460	362

【0079】

^a 最大分解速度での温度は、対応するTG曲線の一次導関数から決定された。

【0080】

例3

この例は、エポキシポリマーの補強のための合成メソポーラス層状珪酸塩粘土(サポナイト、スメクタイト粘土、X. Kornmann, H. Lindberg, L. A. Berglund, Polymer 42 (2001) 1303 及びJ. T. Klopogge, J. Breukelaar, J. B. H. Jansen, J. W. Geus, Clays

Clay Miner. 41 (1993) 103参照。) の特性を実証する。この例で使用された合成粘土のメソ多孔度は、規則的なナノ層の対面面積重ねがない、直径約 50 nm 以下の 1 nm 厚の結晶性ナノ層の不規則性対面凝集から生じる。通常のス멕タイト粘土のナノ層は、規則的なナノ層の対面面積重ねにより主として凝集し、エンジニアリングポリマーの有効な補強に必要なメソ多孔度を欠いている。

【0081】

エポキシプレポリマーにおける粘土凝集物の分散は、アルキルアンモニウムイオンによるイオン交換を通じたナノ層表面の有機カチオン変性を必要とせずに達成される。したがって、アルキルアンモニウムイオンの可塑化効果 (C. S. Triantafillidis, P. C. LeBaron, T. J. Pinnavaia, Chem. Mater. 14 (2002) 4088 及び J. Park, S. C. Jana, Macromolecules 36 (2003) 8391参照。) と 200 °C より大きい温度でのこのようなイオンのホフマン分解により引き起こされる複雑化 (M. Zanetti, G. Camino, P. Reichert, R. Mulhaupt, Macromol. Rapid Commun. 22 (2001) 176 及び W. Xie, Z. M. Gao, W. P. Pan, D. Hunter, A. Singh, R. Vaia, Chem. Mater. 13 (2001) 2979参照。) を回避しつつ、ポリマーの補強を達成することが可能である。しかしながら、ナノ層の基底表面上の無機交換カチオンの置き換えを通じたメソポーラスス멕タイト粘土の表面極性を改変するオプションは、マトリックス中の粒子の分散を改善するために、エンジニアリングポリマーマトリックスの極性に補強粒子の極性を適合させるもう一つの有益なアプローチを提供することから、部分的には、本発明の具体例として残っている。

【0082】

エポキシ-粘土ナノ複合材料は、集中的に研究されてきたが、ガラス状エポキシ誘導体の機械的強度を改善することは、達成されない課題として残った。しかしながら、本発明の合成メソポーラス粘土が、ゴム状及びガラス状の両方のエポキシマトリックスの引張特性を実質的に改善する。

【0083】

合成メソポーラスサポナイトは、水ガラス溶液 (27 重量% シリカ、14 重量% NaOH)、 $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 、 $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ と塩基源としての尿素を、水 400 モルあたり 3.6 : 0.40 : 3.0 : 1.0 の Si : Al : Mg : 尿素モル比で使用して、以前に記載された方法 (R. J. M. J. Vogels, M. J. H. V. Kerkhoffs, J. W. Geus, Stud. Surf. Sci. Catal. 91, 1153参照。) により、90 °C で調製された。24 時間の結晶期間後に、混合物は、残存する無定形シリカを全て除去し、粘土のカチオン交換位置上のナトリウムイオンの存在を確実にするために、水性水酸化ナトリウムで処理された。作られたままの粘土は、所望のナトリウムイオン形態であることを確実にするために塩化ナトリウム水溶液でイオン交換され、SAP であることが示された。C16-SAP を意味する有機イオン誘導体は、セチルトリメチルアンモニウムブロマイド (CTAB) と SAP のイオン交換反応により調製された。比較の目的で、SAP-200 °C を意味するサポナイトの十分結晶化した試料が、合成温度を 200 °C まで増加することにより得られた (J. T. Klopogge, J. Breukelaar, J. B. H. Jansen, J. W. Geus, Clays Clay Miner. 41 (1993) 103参照。)。

【0084】

90 °C で調製されたメソポーラスサポナイト粘土 (SAP) の広角 X 線粉末パターンは、結晶性ナノ層と一致するいくつかのブラッグ反射を示した (図 3a)。比較の目的を含んで、200 °C で調製された十分に結晶化されたサポナイト (SAP-200 °C) のための XRD パターンが、図 3b にある。小板積重ね方向に沿う 001 反射は、SAP に対しては存在せず、面対面相互作用による不規則性ナノ層凝集と規則的なナノ層の積重ねの不在を示し、ここで、積重ね反射は、SAP-200 °C に対して十分に表現された。したがって、SAP-200 °C は、通常ナノ層積重ねを示した。層積重ねにおける相違の証明は、図 4 で示される透過型電子顕微鏡写真により提供される。SAP のためのナノ層の不規則性面-面凝集 (カードハウス配置) の更なる指標は、窒素吸着により測定されたとおり、粘土の広い BET 表面積 ($920 \text{ m}^2/\text{g}$)、5.0 nm の平均 BJH 細孔サイズと

1. $98 \text{ cm}^3/\text{g}$ の細孔容積により与えられる。比較として、SAP-200℃は、 $270 \text{ m}^2/\text{g}$ の表面積と、わずかに $0.10 \text{ cm}^3/\text{g}$ の低い細孔容積を有した。モンモリロナイトナトリウムから天然に生じるナトリウム交換型は、 $<10 \text{ m}^2/\text{g}$ の表面積を有し、実質的に細孔容積がない。

【0085】

ガラス状及びゴム状エポキシは、化学量論量の EPON 826 樹脂とジェファーミン D 230 かジェファーミン D 2000 の何れかの硬化剤から調製され、夫々、雰囲気温度超及び未満のガラス転移温度を有するガラス状及びゴム状複合材料を生じた。比較の目的のために、モンモリロナイトナトリウム (NaMMT) と C16-SAP 粘土も、ガラス状及びゴム状複合材料を製造するために使用された。ガラス状エポキシ複合材料は、まず、粘土を酢酸エチル中に懸濁し、ブランソン 102C デジタルラボラトリー超音波処理機を使用して、懸濁液を 10 分間超音波処理にかけることにより得られた。EPON 樹脂は、超音波処理された粘土懸濁液に添加され、混合物は、換気フード中で一晚中攪拌され、次いで、真空下 50°C で 4 時間加熱して、溶媒蒸発を完了した。次いで、硬化剤が、エポキシ-粘土混合物に添加され、混合物は、 75°C で 10 分間攪拌され、室温で 20 分間脱気され、次いで、シリコン型に注入され、引張試験片を得た。比較の目的のために、いくつかのガラス状エポキシ/粘土複合材料が、超音波処理工程なしで、調製された。複合材料は、 75°C で 3 時間、部分的に硬化され、次いで、 125°C で 3 時間、完全に硬化された。

【0086】

メソポーラス SAP、非メソポーラス天然産モンモリロナイトナトリウム (NaMMT で示される) から調製されたガラス状エポキシ複合材料及び非メソポーラス SAP-200 複合材料の引張特性が、表 3 で提供される。SAP 複合材料の引張特性の改善は、ポリマーマトリックス中へのこれらの粒子の例外的な分散に相関している。他方、NaMMT と SAP-200 は、エポキシマトリックス中で貧弱な分散を示し、対応する複合材料は、典型的な通常の複合材料の機械的特性を示した。弾性率は、NaMMT と SAP-200 の添加で改善されているが、引張強度と破断点伸びは、粘土添加を増加すると、劇的に減少した。対照的に、SAP 複合材料は、改善された弾性率に加えて、改善された引張強度と破断点伸びを示した。破断点伸びの増加は、実質的に靱性を改善する。例えば、靱性の 45% の増加は、9.4 重量% の SAP の添加で達成された。

【0087】

改善された貯蔵弾性率も、初期状態のエポキシと比べて、ガラス状エポキシ/SAP ナノ複合材料で実現された (表 4)。追加的に、複合材料のガラス転移温度は、初期状態のエポキシに匹敵する。すなわち、補強剤は、ポリマーのガラス転移温度を低めない。

【0088】

C16-SAP を意味する、セチルトリメチルアンモニウムカチオンでのイオン交換により形成されたメソポーラス層状珪酸塩粘土のオニウムイオン変性形態は、元素分析から決定されるとおり約 20 重量% の有機成分を含むが、変性剤の可塑化効果の結果、ポリマーのガラス転移温度が低下する原因となる。しかしながら、エンジニアリングポリマーの有益な補強が、達成された。

【0089】

軟質ポリマーマトリックス中の硬質無機粒子の分散から期待されるとおり、引張強度、弾性率及び破断点伸びのはるかにより大きい改善が、ゴム状エポキシ/SAP ナノ複合材料で観察された (例えば、表 5)。強度の 730% の増加、弾性率の 360% の増加及び破断点伸びの 86% の増加が、15.0 重量% の SAP の添加で観察された。

【0090】

表 3. 合成メソポーラス SAP 粘土、非多孔モンモリロナイトナトリウム粘土 (NaMMT) 及び合成 SAP-200 粘土により補強されたガラス状エポキシ複合材料の引張特性

【表 3】

粘土	粘土 添加量 ^a (wt%)	引張 強度 (MPa)	引張 弾性率 (GPa)	破断点 伸び(%)	靱性 (MJ/m ³)
初期状態	0.0	66.1	2.9	4.3	2.1
SAP	2.1	67.8	3.1	5.7	3.0
	5.4	70.2	3.1	8.9	4.9
	9.4	72.5	3.8	5.4	3.1
NaMMT	7.2	34.8	5.1	0.8	0.2
	12.4	29.4	5.2	0.6	0.1
SAP-200	10	54.5	3.3	1.8	0.5

10

【0091】

^a 粘土添加量は、珪酸塩ベースである：全ての値の標準偏差は、破断点伸びの値を除いて、～3%であり、SAP複合材料の靱性の場合、標準偏差は、～30%である。

20

【0092】

表4. SAPとC16-SAP粘土により充填されたガラス状エポキシ複合材料の機械力学的分析(40℃)であって、ここで、粘土の基底表面上のナトリウム交換カチオンは、有機トリメチルヘキサデシルアンモニウムイオンにより置き換えられた。

【表 4】

粘土	添加量 (wt%)	T _g (°C)	貯蔵弾性率 (GPa)
初期状態	0.0	87.2	2.7
SAP	5.2	86.9	3.0
	10.3	87.6	3.3
C16-SAP	4.1	84.2	2.9
	8.6	84.0	3.2

30

【0093】

表5. SAP粘土ナノ粒子により補強されたゴム状エポキシ複合材料の引張特性

【表 5】

粘土 添加量 ^a (wt%)	引張 強度 (MPa)	引張 弾性率 (GPa)	破断点伸び (%)
0	0.6	2.8	24.9
2.1	1.2	3.8	38.7
5.5	1.8	5.6	38.0
10.9	2.7	7.7	39.2
15.0	5.0	12.9	46.4

10

【0094】

例 4

この例は、ポリオレフィン熱可塑性樹脂の補強のための異なる細孔サイズ分布を有する 2 種の MSU-F メソ気泡発泡シリカの特性を記載している。MSU-F シリカは、20 nm より大きい細孔サイズと電氣的に中性な表面を有し、シリカ或いはポリマーの表面変性剤なしでさえ、ポリマーを容易に挿入することを可能にする。低密度ポリエチレン (LDPE) と高密度ポリエチレン (HDPE) の両者の補強が、実証される。複合材料の引張強度及び弾性は、ポリエチレン-有機粘土ナノ複合材料に対して報告された最良の値に匹敵するが、MSU-F 補強複合材料を生成するために、有機相溶剤を必要とはしなかった。

20

【0095】

MSU-F 1 と MSU-F 2 で示され、表 6 で定義される、異なるメソ多孔度を有する 2 種のメソ気泡発泡シリカが、以前に記載された方法 (S. S.Kim, T. R.Pauly, T. J.Pinnavaia, Chem. Comm. 2000, 17, 1661 及び Karkamkar, A.; Kim, S. S.; Pinnavaia, T. J. Chem. Mater. 2003, 15, 11-13 参照。その開示は説明として有益であり、参照によりここに組み込まれる。) を使用して調製された。MSU-F 1 と MSU-F 2 の表面特性は、N₂ 吸脱着等温線を使用して分析された。等温線曲線と細孔サイズ分布は、図 5 に示され、表面特性は、表 7 に挙げられる。MSU-F 1 のセルサイズは、約 20 nm に中心があり、MSU-F 2 のセルサイズは、約 60 nm より大きい広い範囲に中心がある。MSU-F 2 の平均細孔サイズは、メソ細孔範囲を超過し、少なくとも 20 % の合計細孔容積は、50 nm 未満のメソ細孔範囲で生じる。両補強剤に対するメソ気泡発泡組織は、MSU-F 1 と MSU-F 2 両者の TEM 画像で示される (図 6)。

30

【0096】

メソ気泡発泡シリカ (MSU-F) により補強された低密度ポリエチレン (LDPE) と高密度ポリエチレン (HDPE) は、溶融配合により調製された。LDPE 及び HDPE ペレットと焼成形態の MSU-F シリカは、前もって、75 °C でオープン乾燥された。所望の量のポリマーペレットと MSU-F 補強剤は、ミニ二軸実験室押し出し機に添加され、185 °C (LDPE) 或いは 195 °C (HDPE) で 10 分間押し出された。ホットメルトは、すぐに押し出し機と同じ温度でシリンダーに移送され、引張試験のための犬の骨形状の試料を作成するために、75 °C で金属型に射出された。

40

【0097】

表 7 のデータにより示されるとおり、メソ気泡発泡シリカは、LDPE 及び HDPE 両者に機械的特性の実質的な補強を与える。LDPE に対しては、8.3 重量 % の MSU-F 1 の添加が、夫々、55 % と 100 % の強度と弾性率を改善した。表 8 で提供される比

50

較に示されるとおり、引張特性におけるこれらの改善は、有機粘土を含む他のナノ粒子により与えられる改善と同等であるか或いは優れている。MSU-F1の大きい細孔サイズは、細孔内部でのポリマーの挿入を許容し、その結果、ポリマーへの補強を与える。同様の改善は、MSU-F1より大きい細孔サイズを有するMSU-F2を使用して、達成され、シリカの細孔サイズの更なる拡張は、補強に関して無視できる影響を有することを示している。HDPEに対しては、強度と弾性率は、8.6重量%と同様に低い4.2重量%のMSU-F1の添加により、夫々、40%と60%改善された。

【0098】

ポリエチレンの補強のために使用される他の無機フィラー材料と比べると、界面活性剤鑄型大細孔シリカは、いくつかの利点を提供する。第一に、シリカ或いはポリマーのために、表面変性は必要なく、第二に、機械的特性の補強は、非多孔球形シリカ粒子から作成された複合材料をはるかに凌駕し、第三に、MSU-Fのメソポーラス構造に対する補強の利益は、PE-有機粘土ナノ複合材料で報告される最良のもののいくつかと同等であり、第四に、MSU-F多孔系の等方性は、繊維状及び板状フィラーに共通する望ましくないことが多い性質である、成形中の粒子の配向の発生がない。

【0099】

表6. MSU-F1及びMSU-F2メソ気泡発泡シリカの表面特性

【表6】

	BET S.A (m ² /g)	セルサイズ (nm)	窓サイズ (nm)	細孔容積 (cm ³ /g)
MSU-F1	544	22	11	2.24
MSU-F2	410	~60	16	2.34

【0100】

BET表面積の相対標準偏差は、1%未満である。

【0101】

表7. LDPEとHDPE-MSUメソ複合材料の引張特性

【表7】

		添加量 (wt%)	引張 強度 (MPa)	引張 弾性率 (GPa)	破断点 伸び (%)
LDPE	なし	-	14.1	119.7	104.0
	MSU-F1	5.5	15.8 (+12%)	156.8 (+31%)	42.3
		8.3	21.8 (+54%)	240.3 (+100%)	32.2
	MSU-F2	3.0	13.7	164.6	49.5
		7.4	20.3 (+44%)	243.7 (+104%)	41.1(-61%)
HDPE	なし	-	21.9	733	830
	MSU-F1	4.2	26.8 (+22%)	891 (+22%)	670 (-20%)
		8.6	31.1(+42%)	1165 (+60%)	28 (-96%)

【0102】

表8. 異なるものにより与えられる熱可塑性オレフィン補強

10	
20	
30	
40	
50	

【表 8】

Ref #	複合材料系	フィラー 添加量	引張強度 (MPa)	引張弾性 率(MPa)	破断点 伸び(%)
Example 4	LDPE	なし	14.08	119.7	104.0
	MSU-F	5.5 wt% (2.4 vol%)	15.79	156.8	42.3
		8.3 wt% (3.8 vol%)	21.80	240.3	32.2
	HDPE	-	30.5	1076	600
	配向炭素繊維	50 vol%	317	3.1×10^4	-
	LLDPE	-	10.4	74	34
	ガラス繊維	20 wt%	8.9	79	26
	HDPE	-	29	870	440
	シリカ	0.75 vol%	30	900	440
	PBA-シリカ	0.75 vol%	29	1100	330
	LLDPE	-	11.9	109	620
	有機粘土、 グラフト LLDPE マスターバッチ	2 wt%	13.1	120	800
		5 wt%	14.3	150	920
	LLDPE	-	11.8	190	>400
	有機粘土	5 wt%	15.1	413	>400
		7 wt%	15.3	435	>400
	有機粘土、 グラフト LLDPE マスターバッチ	5 wt%	17.5	480	>400
		7 wt%	18.8	569	221

【0103】

例 5

この例は、シリコーン熱硬化性ポリマー中に分散されたメソポーラス層状珪酸塩粘土により与えられるバリヤ特性を記載している。シリコーンポリマー-メソポーラスSAP複合材料を調製するために、SAP-90型の合成鉱物が、酢酸エチル中に分散され、懸濁液は、PVMQシリコーンプレポリマーに添加された。混合物は、シンキーブラネタリー遠心機上で混合された。溶媒は、室温で蒸発させられ、得られた混合物（25重量%のSAPを含む）は、2個のロールミル上で過酸化水素硬化剤と混合され、175℃で15分間硬化され、樹脂フィルムが得られた。硬化したフィルムは、純粋なポリマーの透過性よりも10%低いヘリウム透過性を示した。

【0104】

例 6

この例は、ポリマー補強剤として適切な四つの追加的界面活性剤鋳型メソ構造を明らかにする。各メソ構造は、少なくとも4ナノメートルの平均メソ細孔サイズ、少なくとも400m²/gの比表面積、少なくとも1.0cm³/gの合計細孔容積を有し、ここで、少なくとも20%の合計細孔容積は、2~50nmのサイズのメソ細孔の存在の結果である

。

【0105】

A. 図7のTEM画像で示されるとおりの界面活性剤鋳型立体網状細孔に加えて、組織メソ細孔とマクロ細孔を有するメソポーラス六方晶系MSU-Hシリカ(S.S.Kim et al, J. Phys. Chem. B 2001, 105, 7663)。

【0106】

B. 図8での窒素等温線から決定されるとおりの、平均細孔サイズが50nm超であり、少なくとも20%の合計細孔容積が、2~50nmのサイズのメソ細孔の結果であるメソ気泡発泡シリカ(A.Karkamkar, Ph.D. Thesis, 2003, Michigan State University、参照として、ここに組み込まれる。)。 10

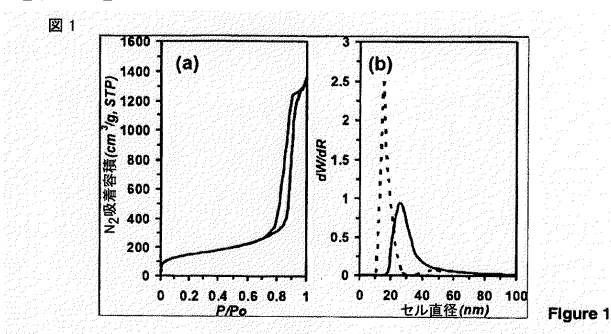
【0107】

C. 図9のTEM画像で示されるとおりの、階層的小泡形態を有するラメラ状メソポーラスMSU-Gシリカ(A. Karkamkar, et al. Adv. Func. Mater. 2004,14(5), 507、参照として、ここに組み込まれる。)。 20

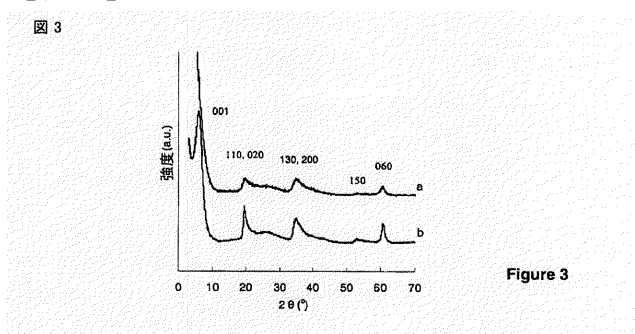
【0108】

D. 図10のTEM画像で示されるとおりの、立体網状メソ細孔に加えて、組織メソ及びマクロ細孔を含む虫食い穴状メソポーラスシリカ(W. Zhang,T. R. Pauly, T. J. Pinnavaia, Chem. Mater. 9(11), 2491、その開示は、参照として、ここに組み込まれる。)。 図11の窒素等温線は、ポリマー補強特性を与えることに有益であるメソ多孔度を示す。4nmの立体網状メソ細孔は、1000℃での焼成で崩壊することに注意されたい。また、4nmの立体網状メソ細孔は、 $\sim 2.3 \text{ cm}^3/\text{g}$ の合計細孔容積(メソ多孔度)に、少なくとも20%($\sim 1 \text{ cm}^3/\text{g}$)寄与することに注意されたい。

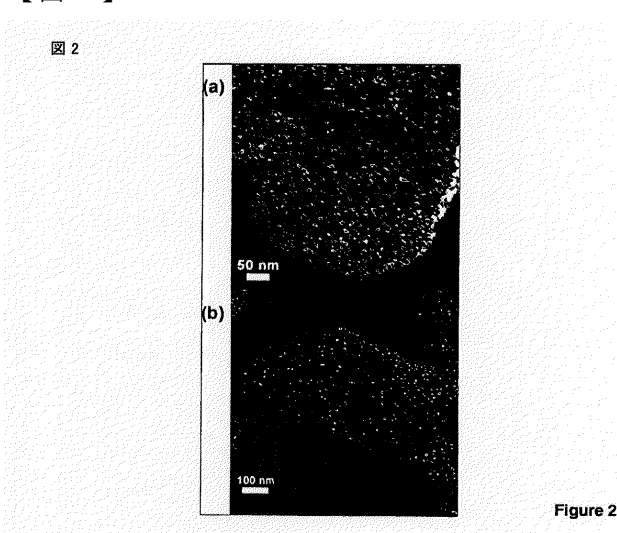
【図1】



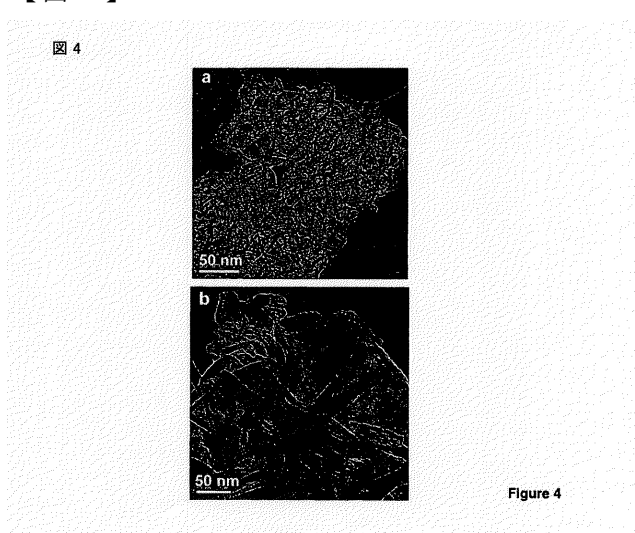
【図3】



【図2】



【図4】



【図 5】

図 5

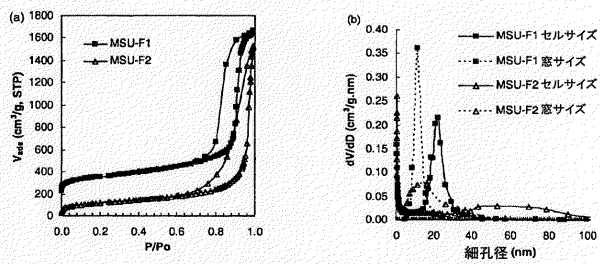


Figure 5

【図 6】

図 6

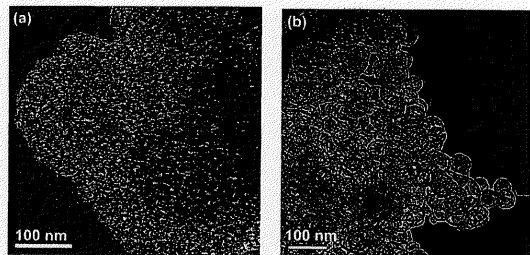


Figure 6 (a) and (b)

【図 7】

図 7



Figure 7 A and B

【図 8】

図 8

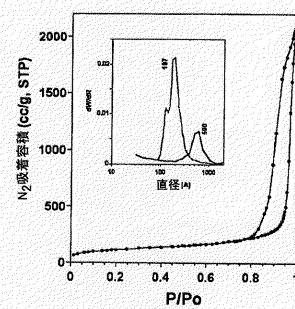


Figure 8

【図 9】

図 9

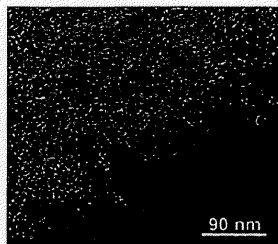


Figure 9

【図 11】

図 11

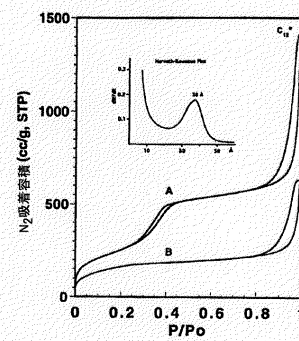


Figure 11

【図 10】

図 10

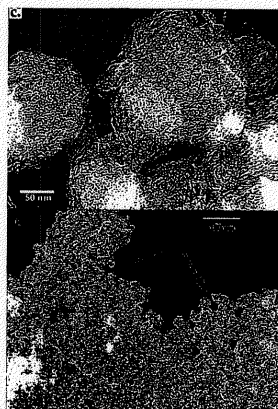


Figure 10

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/US2008/000191

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C08K3/00 C08K3/34 C08K3/36 C08K7/26		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08K		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 01/78925 A (UNIV MICHIGAN [US]) 25 October 2001 (2001-10-25) page 12, line 10 - line 20; claims; examples 1-6; table 1 -----	1,2,6-9, 12
A	DE 36 32 865 A1 (TOYODA CHUO KENKYUSHO KK [JP] TOYOTA CHUO KENKYUSHO AICHI KK [JP]) 2 April 1987 (1987-04-02) claims; examples -----	3,4, 27-38, 63-78
☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "S" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 4 June 2008		Date of mailing of the international search report 06.08.2008
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5618 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340 2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Devriese, Karel

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US2008/000191**Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)**

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

see additional sheet

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers allsearchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☒ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

3,4,27-38,63-78,1,2,6,7,8,9,12

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

International Application No. PCT/US2008/000191

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 210

This International Searching Authority found multiple (groups of) inventions in this international application, as follows:

1. claims: 3,4,27-38,63-78,1,2,6,7,8,9,12

composite with polymer and mesoporous layered silicate clay

2. claims: 5,10,14-26,39-50

composite with thermoplastic engineering polymers and
mesoporous silicate

3. claims: 11,13,51-62

composite with thermosetting engineering polymers and
mesoporous silicate

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2008/000191

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0178925	A	25-10-2001	AU 4994801 A	30-10-2001
			US 2002160176 A1	31-10-2002
			US 6506485 B1	14-01-2003
DE 3632865	A1	02-04-1987	US 4739007 A	19-04-1988

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード (参考)
 C O 1 B 33/44 (2006.01) C O 8 J 9/33 C E Z
 C O 1 B 33/44

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, T R), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, K G, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(74)代理人 100108855

弁理士 蔵田 昌俊

(74)代理人 100091351

弁理士 河野 哲

(74)代理人 100088683

弁理士 中村 誠

(74)代理人 100109830

弁理士 福原 淑弘

(74)代理人 100075672

弁理士 峰 隆司

(74)代理人 100095441

弁理士 白根 俊郎

(74)代理人 100084618

弁理士 村松 貞男

(74)代理人 100103034

弁理士 野河 信久

(74)代理人 100140176

弁理士 砂川 克

(74)代理人 100100952

弁理士 風間 鉄也

(72)発明者 ピンナバイア、トーマス・ジェイ。

アメリカ合衆国、ミシガン州 4 8 8 2 3、イースト・ランジグ、イースト・スリーピー・ハロ
 ウ・レーン 5 9 0 1

(72)発明者 パーク、イン

大韓民国、ソウル 1 3 7-7 7 1、ソチョグ、ソチョドン、ムジゲ 1 3 3 5、アパートメント
 7-5 0 6

(72)発明者 シュエ、シチ

中華人民共和国、ジアンズ 2 1 2 0 0 3、ジェンジャン、ジョンイン・ストリート 1、ルーム
 2 0 2

Fターム(参考) 4F074 AA16 AA64 AA65 AA71 AA78 AA90 AC32 AE02 AE07 AF02

AF03 AG01 CA51 CC22

4G073 BB69 BB71 BC02 CM14 CN04 FB29 FF06 GA12 GA13 GA14

UB19

4J002 AA011 AA021 BB001 BP031 CD001 CF001 CK021 CL001 CP031 DJ006

DJ016 FA096 FB086 FD016 FD206