

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第3区分

【発行日】平成18年1月5日(2006.1.5)

【公表番号】特表2004-530035(P2004-530035A)

【公表日】平成16年9月30日(2004.9.30)

【年通号数】公開・登録公報2004-038

【出願番号】特願2003-503699(P2003-503699)

【国際特許分類】

C 08 L 101/00 (2006.01)

B 60 C 5/14 (2006.01)

C 08 K 3/34 (2006.01)

C 08 K 5/17 (2006.01)

【F I】

C 08 L 101/00

B 60 C 5/14 A

C 08 K 3/34

C 08 K 5/17

【手続補正書】

【提出日】平成17年5月27日(2005.5.27)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

クレイ、インターポリマー、及び1以上の剥離剤を含むナノ複合物であって、当該1以上の剥離剤が、R² R³ R⁴ Nの構造を有するアミンを含み、ここで、R²、R³、及びR⁴はC₁乃至C₂₀のアルキル又はアルケンであって、同一でも異なってもよい、

当該ナノ複合物。

【請求項2】

前記インターポリマーが、C₄乃至C₇イソモノオレフィン由来のユニット、パラメチルスチレン由来のユニット、及びパラ-(ハロメチルスチレン)由来のユニットのコポリマーである、請求項1に記載のナノ複合物。

【請求項3】

前記パラ-(ハロメチルスチレン)由来のユニットが、インターポリマー中に0.4乃至1.5モル%で存在する、請求項1に記載のナノ複合物。

【請求項4】

少なくともR²がC₁~C₄乃至C₂~C₂₀のアルキル又はアルケンである、請求項1に記載のナノ複合物。

【請求項5】

前記剥離剤が、N,N-ジメチル-オクタデシルアミン、N,N-ジオクタデシル-メチルアミン、二水素化牛脂アルキル-メチルアミン、アミン末端ポリテトラヒドロフラン、及びそれらの混合物よりなる群から選択される、請求項4に記載のナノ複合物。

【請求項6】

前記剥離剤が、Z--R⁷--Z'の化学式で表わされる構造物から選択され、ここで、R⁷は、C₁乃至C₁₅のアルキル、C₂乃至C₁₅のアルケニル、及び、置換

又は未置換の C₆ 乃至 C₁₋₂ の環状芳香族単位の 1 つであり； Z と Z' は、同一でも異なってもよく、チオ硫酸基、メルカプト基、アルデヒド基、カルボン酸基、ペルオキシド基、アルケニル基、又は、反応基（例えば、不飽和）を有するポリマーの 1 以上のストランドを分子間或いは分子内で架橋することができるその他の同様な官能基の 1 つである、請求項 1 に記載のナノ複合物。

【請求項 7】

前記剥離剤がチオ硫酸化合物である、請求項 6 に記載のナノ複合物。

【請求項 8】

カーボンブラックをさらに含む、請求項 1 に記載のナノ複合物。

【請求項 9】

1 以上の多官能性硬化剤をさらに含む、請求項 1 に記載のナノ複合物。

【請求項 10】

前記剥離剤が、ナノ複合物中に 0.1 乃至 20 phr で存在する、請求項 1 に記載のナノ複合物。

【請求項 11】

アルキルアミン剥離クレイが、メチル硫酸ジメチル牛脂アルキルオクチルアンモニアで剥離されたクレイである、請求項 1 に記載のナノ複合物。

【請求項 12】

前記アルキルアミン剥離クレイが、ナノ複合物中に 0.2 乃至 15 phr で存在する、請求項 1 に記載のナノ複合物。

【請求項 13】

前記アルキルアミン剥離クレイが、塩化ジメチルニ水素化牛脂アルキルアンモニアで剥離されたクレイである、請求項 1 に記載のナノ複合物。

【請求項 14】

硬化剤をさらに含む、請求項 1 に記載のナノ複合物。

【請求項 15】

前記硬化剤が、亜鉛、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸、硫黄、及びそれらの混合物を含む、請求項 14 に記載のナノ複合物。

【請求項 16】

前記クレイが前処理される、請求項 1 に記載のナノ複合物。

【請求項 17】

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、星状分枝ポリイソブチレンゴム、星状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 - p - メチルスチレン）、及びそれらの混合物から選択される副次ゴムをさらに含む、請求項 1 に記載のナノ複合物。

【請求項 18】

請求項 1 に記載のナノ複合物を含む、インナーライナー。

【請求項 19】

請求項 1 に記載のナノ複合物を含む、インナーチューブ。

【請求項 20】

少なくとも 1 のクレイ； インターポリマーの重量に基づいて、 3 重量 % 乃至 15 重量 % のパラ - メチルスチレン由来のユニット、 及び 0.2 モル % 乃至 1.5 モル % のパラ - プロモメチルスチレン由来のユニットを含む少なくとも 1 のイソブチレンインターポリマー； 及び、

1 以上の剥離剤を含むナノ複合物であって、

当該 1 以上の剥離剤がアミンを含む、当該ナノ複合物。

【請求項 21】

前記パラ - (ハロメチルスチレン) 由来のユニットが、インターポリマー中に 0 . 4 乃至 1 . 5 モル % で存在する、請求項 20 に記載のナノ複合物。

【請求項 22】

少なくとも R^2 が C_{1-4} 乃至 C_{2-0} のアルキル又はアルケンである、請求項 20 に記載のナノ複合物。

【請求項 23】

前記剥離剤が、N, N - ジメチル - オクタデシルアミン、N, N - ジオクタデシル - メチルアミン、二水素化牛脂アルキル - メチルアミン、アミン末端ポリテトラヒドロフラン、及びそれらの混合物よりなる群から選択される、請求項 20 に記載のナノ複合物。

【請求項 24】

前記剥離剤が、 $R^2 R^3 R^4 N$ の構造を有するアミンであり、ここで、 R^2 、 R^3 、及び R^4 は C_1 乃至 C_{3-0} のアルキル又はアルケンであって、同一でも異なってもよい、請求項 20 に記載のナノ複合物。

【請求項 25】

前記剥離剤が、 $Z - - R^7 - - Z'$ の化学式で表わされる構造を有する組成物をさらに含み、

ここで、 R^7 は、 C_1 乃至 C_{1-5} のアルキル、 C_2 乃至 C_{1-5} のアルケニル、及び、置換又は未置換の C_6 乃至 C_{1-2} の環状芳香族単位の 1 つであり； Z と Z' は、同一でも異なってもよく、チオ硫酸基、メルカプト基、アルデヒド基、カルボン酸基、ペルオキシド基、アルケニル基、又は、反応基（例えば、不飽和）を有するポリマーの 1 以上のストランドを分子間或いは分子内で架橋することができるその他の同様な官能基の 1 つである、請求項 20 に記載のナノ複合物。

【請求項 26】

前記剥離剤がチオ硫酸化合物をさらに含む、請求項 20 に記載のナノ複合物。

【請求項 27】

カーボンブラックをさらに含む、請求項 20 に記載のナノ複合物。

【請求項 28】

1 以上の多官能性硬化剤をさらに含む、請求項 20 に記載のナノ複合物。

【請求項 29】

前記剥離剤が、ナノ複合物中に 0 . 1 乃至 2 0 p h r で存在する、請求項 20 に記載のナノ複合物。

【請求項 30】

アルキルアミン剥離クレイが、メチル硫酸ジメチル牛脂アルキルオクチルアンモニアで剥離されたクレイである、請求項 20 に記載のナノ複合物。

【請求項 31】

前記アルキルアミン剥離クレイが、ナノ複合物中に 0 . 2 乃至 1 5 p h r で存在する、請求項 20 に記載のナノ複合物。

【請求項 32】

前記アルキルアミン剥離クレイが、塩化ジメチル二水素化牛脂アルキルアンモニアで剥離されたクレイである、請求項 20 に記載のナノ複合物。

【請求項 33】

硬化剤をさらに含む、請求項 20 に記載のナノ複合物。

【請求項 34】

前記硬化剤が、亜鉛、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸、硫黄、及びそれらの混合物を含む、請求項 20 に記載のナノ複合物。

【請求項 35】

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

、星状分枝ポリイソブチレンゴム、星状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-p-メチルスチレン)、及びそれらの混合物から選択される副次ゴムをさらに含む、請求項20に記載のナノ複合物。

【請求項36】

請求項20に記載のナノ複合物を含む、インナーライナー。

【請求項37】

請求項20に記載のナノ複合物を含む、プラダー。

【請求項38】

請求項20に記載のナノ複合物を含む、インナーチューブ。

【請求項39】

クレイ；C₄乃至C₇イソオレフィン由来のユニット、マルチオレフィン由来のユニット、及びハロゲン化マルチオレフィン由来のユニットを含むブチルゴム；及び、1以上の剥離剤を含むナノ複合物であって、

当該剥離剤が、R² R³ R⁴ Nの構造を有するアミンであり、ここで、R²、R³、及びR⁴はC₁乃至C₂₀のアルキル又はアルケンであって、同一でも異なってもよい、当該ナノ複合物。

【請求項40】

前記ハロゲン化マルチオレフィンユニットが、少なくとも20モル%まで存在する一級アリルハロゲン化ユニットである、請求項39に記載のナノ複合物。

【請求項41】

少なくともR²がC₁₋₄乃至C₂₀のアルキル又はアルケンである、請求項39に記載のナノ複合物。

【請求項42】

前記剥離剤が、N,N-ジメチル-オクタデシルアミン、N,N-ジオクタデシル-メチルアミン、二水素化牛脂アルキル-メチルアミン、アミン末端ポリテトラヒドロフラン、及びそれらの混合物よりなる群から選択される、請求項39に記載のナノ複合物。

【請求項43】

前記剥離剤が、Z--R⁷--Z'の化学式で表わされる構造物から選択され、ここで、R⁷は、C₁乃至C₁₅のアルキル、C₂乃至C₁₅のアルケニル、及び、置換又は未置換のC₆乃至C₁₂の環状芳香族単位の1つであり；ZとZ'は、同一でも異なってもよく、チオ硫酸基、メルカプト基、アルデヒド基、カルボン酸基、ペルオキシド基、アルケニル基、又は、反応基(例えば、不飽和)を有するポリマーの1以上のストランドを分子間或いは分子内で架橋することができるその他の同様な官能基の1つである、請求項39に記載のナノ複合物。

【請求項44】

前記剥離剤がチオ硫酸化合物である、請求項39に記載のナノ複合物。

【請求項45】

カーボンブラックをさらに含む、請求項39に記載のナノ複合物。

【請求項46】

1以上の多官能性硬化剤をさらに含む、請求項39に記載のナノ複合物。

【請求項47】

前記剥離剤が、ナノ複合物中に0.1乃至20phrで存在する、請求項39に記載のナノ複合物。

【請求項48】

アルキルアミン剥離クレイが、メチル硫酸ジメチル牛脂アルキルオクチルアンモニアで剥離されたクレイである、請求項39に記載のナノ複合物。

【請求項49】

前記アルキルアミン剥離クレイが、ナノ複合物中に0.2乃至15phrで存在する、請求項39に記載のナノ複合物。

【請求項50】

前記アルキルアミン剥離クレイが、塩化ジメチルニ水素化牛脂アルキルアンモニアで剥離されたクレイである、請求項39に記載のナノ複合物。

【請求項51】

硬化剤をさらに含む、請求項39に記載のナノ複合物。

【請求項52】

前記硬化剤が、亜鉛、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸、硫黄、及びそれらの混合物を含む、請求項51に記載のナノ複合物。

【請求項53】

前記クレイが前処理される、請求項39に記載のナノ複合物。

【請求項54】

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、星状分枝ポリイソブチレンゴム、星状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-p-メチルスチレン)、及びそれらの混合物から選択される副次ゴムをさらに含む、請求項39に記載のナノ複合物。

【請求項55】

請求項39に記載のナノ複合物を含む、タイヤ用インナーライナー。

【請求項56】

請求項39に記載のナノ複合物を含む、インナーチューブ。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0002

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0002】

ナノ複合物は、少なくとも1の寸法(次元)においてナノメートルの範囲である無機粒子を含むポリマー系である。これらの例が、U.S.6,060,549号、6,103,817号、6,034,164号、5,973,053号、5,936,023号、5,883,173号、5,807,629号、5,665,183号、5,576,373号、及び5,576,372号に開示されている。ナノ複合物において用いられる一般的な無機粒子は、フィロシリケート(phyllosilicate)、いわゆる“ナノ-クレイ”又は“クレイ”と呼ばれる一般分類からの無機物である。理想的には、インターフェーション(挿入)がナノ複合物において起こるべきであり、ここで、ポリマーはクレイ表面の間の空間或いは孔へ挿入される。最終的には、剥離作用(exfoliation)を有することが望ましく、ここでポリマーは、個々のナノメートルサイズのクレイプレートレット(platelet)と共に完全に分散する。クレイが存在する場合には、一般に種々のポリマーブレンドの空気遮断性が増大するため、低通気性であるナノ複合物(特に、タイヤ製造において用いられるような、動的加硫されたエラストマーナノ複合物)に対する要求が存在する。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0038

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0038】

本発明の別の実施態様では、少なくとも1の多官能性硬化剤の存在によって、インターポリマーの不透過性が改善される。そのような多官能性硬化剤の例は、 $Z - R^7 - Z'$ の化学式で表わすことができる。ここで、 R^7 は、 C_1 乃至 C_{15} のアルキル、 C_2 乃

至 C_{1-5} のアルケニル、及び、置換又は未置換の C_6 乃至 C_{1-2} の環状芳香族単位の 1 つであり； Z と Z' は、同一でも異なってもよく、チオ硫酸基、メルカプト基、アルデヒド基、カルボン酸基、ペルオキシド基、アルケニル基、又は、反応基（例えば、不飽和）を有するポリマーの 1 以上のストランドを分子間或いは分子内で架橋することができるその他の同様な官能基の 1 つである。上記の化学式に含まれる多官能性化合物の望ましい種の例は、所謂ビス - チオ硫酸化合物である。そのような多官能性硬化剤の非限定的な例は、ヘキサメチレンビス（チオ硫酸ナトリウム）及びヘキサメチレンビス（シンナムアルデヒド）であり、その他はゴム配合分野において周知である。これら及びその他の適切な試薬は、例えば、the BLUE BOOK, Materials, COMPOUNDING INGREDIENTS, MACHINERY, AND SERVICES FOR RUBBER (Don. R. Smith 編集、Lippincott & Peto Inc. 2001) に開示されている。当該多官能性硬化剤が存在する場合、それは、1 の実施態様では 0.1 乃至 8 phr、別の実施態様では 0.2 乃至 0.5 phr で組成物中に存在することができる。

【手続補正 4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0064

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0064】

更なる実施態様では、当該剥離剤は、チオ硫酸化合物、又は $Z - - R^7 - - Z'$ の化学式で表わされる構造物から選択されるその他の化合物である。ここで、 R^7 は、 C_1 乃至 C_{1-5} のアルキル、 C_2 乃至 C_{1-5} のアルケニル、及び、置換又は未置換の C_6 乃至 C_{1-2} の環状芳香族単位の 1 つであり； Z と Z' は、同一でも異なってもよく、チオ硫酸基、メルカプト基、アルデヒド基、カルボン酸基、ペルオキシド基、アルケニル基、又は、反応基（例えば、不飽和）を有するポリマーの 1 以上のストランドを分子間或いは分子内で架橋することができるその他の同様な官能基の 1 つである。1 の実施態様では、チオ硫酸化合物は、ヘキサメチレンチオ硫酸ナトリウムである。

【手続補正 5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0065

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0065】

更なる実施態様では、1 以上の多官能性硬化剤が存在する場合には、それらは $Z - - R^7 - - Z'$ の化学式で表わされる構造物から選択される。ここで、 R^7 は、 C_1 乃至 C_{1-5} のアルキル、 C_2 乃至 C_{1-5} のアルケニル、及び、置換又は未置換の C_6 乃至 C_{1-2} の環状芳香族単位の 1 つであり； Z と Z' は、同一でも異なってもよく、チオ硫酸基、メルカプト基、アルデヒド基、カルボン酸基、ペルオキシド基、アルケニル基、又は、反応基（例えば、不飽和）を有するポリマーの 1 以上のストランドを分子間或いは分子内で架橋することができるその他の同様な官能基の 1 つである。そのような構造物の例には、ヘキサメチレンビス（チオ硫酸ナトリウム）及びヘキサメチレンビス（シンナムアルデヒド）及びそれらの混合物が含まれる。従って、これらの“多官能性硬化剤”は、単独で剥離剤として機能することもできるし、又は、当該組成物の 1 の実施態様では、別の剥離剤と併せて硬化剤として機能することもできる。