

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6185846号
(P6185846)

(45) 発行日 平成29年8月23日 (2017. 8. 23)

(24) 登録日 平成29年8月4日 (2017. 8. 4)

(51) Int. Cl.

F I

CO8J 3/24 (2006.01)
 CO8J 5/18 (2006.01)
 CO8K 13/02 (2006.01)
 CO8L 101/00 (2006.01)
 CO8L 101/12 (2006.01)

CO8J 3/24 CES
 CO8J 5/18
 CO8K 13/02
 CO8L 101/00
 CO8L 101/12

請求項の数 10 (全 24 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2013-557707 (P2013-557707)
 (86) (22) 出願日 平成23年12月6日 (2011. 12. 6)
 (65) 公表番号 特表2014-512421 (P2014-512421A)
 (43) 公表日 平成26年5月22日 (2014. 5. 22)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2011/063546
 (87) 国際公開番号 W02012/125195
 (87) 国際公開日 平成24年9月20日 (2012. 9. 20)
 審査請求日 平成25年9月9日 (2013. 9. 9)
 審判番号 不服2016-12815 (P2016-12815/J1)
 審判請求日 平成28年8月25日 (2016. 8. 25)
 (31) 優先権主張番号 13/046, 177
 (32) 優先日 平成23年3月11日 (2011. 3. 11)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 509004675
 エクソンモービル ケミカル パテント
 インコーポレイテッド
 アメリカ合衆国 テキサス州 77520
 -2101 ベイタウン ベイウエイ ド
 ライヴ 5200
 (74) 代理人 100086771
 弁理士 西島 孝喜
 (74) 代理人 100088694
 弁理士 弟子丸 健
 (74) 代理人 100094569
 弁理士 田中 伸一郎
 (74) 代理人 100084663
 弁理士 箱田 篤

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 動的に加硫された熱可塑性エラストマーフィルム

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

エラストマーおよび熱可塑性樹脂を含む熱可塑性エラストマー材料を形成する方法であって、エラストマーおよび熱可塑性樹脂は、55：45～80：20の範囲内の質量比で存在し、エラストマーが、 $C_4 \sim C_{12}$ イソオレフィンモノマーから誘導され、熱可塑性樹脂が、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリニトリル樹脂、ポリメタクリレート樹脂、ポリビニル樹脂、セルロース樹脂、フッ素樹脂、ポリイミド樹脂、ポリスルホン、ポリアセタール、ポリラクトン、スチレン-無水マレイン酸、芳香族ポリケトン、およびこれらの混合物からなる群から選択され、

a. 熱可塑性エラストマー材料が押出機内で混合される際に、熱可塑性エラストマー材料中に超臨界流体を注入するステップと、

b. 熱可塑性エラストマー材料が動的に加硫される条件下で材料を混合するステップであって、エラストマーは、熱可塑性樹脂の連続相中で小粒子の不連続相を形成する、ステップと

を含み、

前記超臨界流体は気体を圧縮して得られ、押出機内の圧力は、ステップaおよびステップbの間、当該気体の超臨界圧より上で維持される、方法。

【請求項 2】

超臨界流体が、エラストマーおよび熱可塑性樹脂用入口フィーダーの下流で押出機内に注入される、請求項 1 に記載の方法。

10

20

【請求項 3】

動的に加硫された材料を押出機から取り出し、押し出された動的に加硫された材料をフィルムに直接形成するステップをさらに含む、請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 4】

フィルムを少なくとも 1 つのセットのロールに通過させるステップであって、フィルムの断面厚さが低減される、ステップをさらに含む、請求項 3 に記載の方法。

【請求項 5】

熱可塑性エラストマー材料フィルムを調製するための方法であって、

エラストマーおよび熱可塑性樹脂を含む熱可塑性エラストマー材料を調製するステップであって、エラストマーおよび熱可塑性樹脂は、55:45~80:20 の範囲内の質量比で存在し、エラストマーが、 $C_4 \sim C_{12}$ イソオレフィンモノマーから誘導され、熱可塑性樹脂が、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリニトリル樹脂、ポリメタクリレート樹脂、ポリビニル樹脂、セルロース樹脂、フッ素樹脂、ポリイミド樹脂、ポリスルホン、ポリアセタール、ポリラクトン、スチレンー無水マレイン酸、芳香族ポリケトン、およびこれらの混合物からなる群から選択される、ステップと、

a. 熱可塑性エラストマー材料が押出機内で混合される際に、熱可塑性エラストマー材料中に超臨界流体を注入するステップと、

b. 熱可塑性エラストマー材料が動的に加硫される条件下で材料を混合するステップであって、エラストマーは、熱可塑性樹脂の連続相中で小粒子の不連続相を形成する、ステップと（ここで、前記超臨界流体は気体を圧縮して得られ、押出機内の圧力は、ステップ a およびステップ b の間、当該気体の超臨界圧より上で維持される）、

熱可塑性エラストマー材料をフィルムに形成するステップと、

フィルムを少なくとも 1 つのセットのロールに通過させるステップであって、フィルムの断面厚さが低減される、ステップとを含む方法。

【請求項 6】

熱可塑性エラストマー材料の調製中または調製後に、熱可塑性エラストマー材料中の可塑剤の量が低減される、請求項 5 に記載の方法。

【請求項 7】

熱可塑性エラストマー材料を調製した後に、材料を流動床乾燥機に通過させる、請求項 5 または 6 に記載の方法。

【請求項 8】

熱可塑性エラストマー材料が最初に、熱可塑性エラストマー材料のラム押し出し、ホットプレス、または焼結によってフィルムに形成される、請求項 5 から 7 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 9】

熱可塑性エラストマーフィルムの低減された断面厚さが 0.01~0.95 mm の範囲内である、請求項 5 から 8 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 10】

フィルムが少なくとも 1 つのセットのロールを通過する際に、接着剤の層がフィルムの少なくとも 1 つの接面に塗布される、請求項 5 から 9 のいずれか 1 項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、熱可塑性エラストマー組成物に関する。より具体的には、本発明は、動的に加硫された熱可塑性エラストマーフィルムを形成する方法を対象とする。

【背景技術】

【0002】

本発明は、タイヤおよび他の工業用ゴム用途に特に有用な熱可塑性エラストマー組成物、ならびにこのような組成物を生産するためのプロセスに関する。

欧州特許第722850号は、ニューマチックタイヤ中の気体バリア層として優れた低透過性熱可塑性エラストマー組成物を開示している。この熱可塑性エラストマー組成物は、ポリアミドまたはポリアミドのブレンドなどの低透過性熱可塑性マトリックスを含み、この中に、以下でBIMSMと呼ばれる臭素化ポリ（イソブチレンーc oーパラメチルスチレン）などの低透過性ゴムが分散している。欧州特許857761号および欧州特許第969039号では、熱可塑性マトリックスと分散ゴム相の粘度比が、熱可塑性物質相中に分散した高濃度の小粒径加硫ゴム粒子を生成するために、体積分率比の関数として、かつ独立して、1の値に近いことの両方で指定された。欧州特許969039号は、熱可塑性樹脂マトリックス中に分散した小粒径ゴムは、特に、得られる組成物が、ニューマチックタイヤ中のインナーライナーとして使用されることが意図されている場合、このような組成物の許容される耐久性を実現するために重要であったことをさらに開示している。

10

【0003】

熱可塑性樹脂／熱可塑性樹脂系ブレンド、例えば、高密度ポリエチレン樹脂およびナイロン6またはナイロン66（HDPE／PA6.66）、ポリエチレンテレフタレートおよび芳香族ナイロン（PET／MXD6）、ポリエチレンテレフタレートおよびビニルアルコールーエチレンコポリマー（PET／EVOH）などから構成される低気体透過性性能を呈する（すなわち、気体バリアとして機能する）組成物であって、成形によって1つの熱可塑性樹脂が他の層上に層状に積み重ねられて複層が形成されている組成物、ならびにこの組成物を生産するためのプロセスが提案されている。タイヤのインナーライナー層としてこのような組成物を使用することに関する用途は、日本国特許出願第7-55929号に開示されている。しかし、これらの材料は、熱可塑性樹脂／熱可塑性樹脂ブレンドであるので、これらは、気体バリア性能に優れているが、柔軟性を欠き、したがって、このようなフィルムは、著しい屈曲に曝される車両用タイヤに使用される場合、破損しやすい。

20

動的加硫を介して得られる公知の熱可塑性エラストマー材料（すなわち、DVA）の多くでは、DVAのプロセスで微量成分を分散させてブレンドの微量成分がDVA中の連続ドメインを形成するために、かつ、押し出し製造プロセスを促進するために、相対的に高レベルの可塑剤（ナイロン成分の一部として、かつ可塑化ナイロン中に一般に使用される可塑剤の量に関して）がDVA組成物中に使用されている。しかし、高レベルの可塑剤は、最終生成物にとって望ましくない場合があり、その理由は、過剰の可塑剤は、フィルムの押し出し、および後続の処理において、材料の表面に浸出し、未処理材料の貯蔵の問題を引き起こす場合があるためである。残留可塑剤は、材料の不透過性特性を低減し、バリア材料として使用するためのその有効性を低減する場合もある。

30

【0004】

この問題に対処する過去の試みは、可塑剤の低減を含んでいたが、材料は、依然として従来の押し出しプロセスを使用して容易にフィルムに変換されなければならない。残っている低レベルの可塑剤でさえも、依然として処理の間の可塑剤の浸出問題、および一部の揮発を有し得る。揮発した可塑剤の捕捉は、可能であるが、容易なプロセスではなく、製造に改造を必要とする。さらに、DVAが接着性材料とともに共押出される場合、揮発した可塑剤を捕捉することを伴う何らかのプロセスを考慮に入れなければならない。このようなプロセスでは、接着剤は、乾燥条件に耐えなければならない、またはこのようなプロセスは、フィルムが乾燥された後の別個の作業として接着剤が塗布されることを必要とすることになる。

40

本発明者らは、DVA溶融物のスティフネスは、停滞状態下で、時間および温度とともに増大し、いくつかの歪み条件下で減少することを観察した。このことは、滞留時間および歪み速度の分布を有し、自由表面流を伴う押し出しシステムにおいて、溶解特性を発散させるので、フィルム変換に望ましくない特徴であると考えられる。「停滞ースティフニング」がゴム粒子同士間の力に起因する場合、DVA材料中のゴムとプラスチックの体積比が、可塑剤の量がDVA配合物中で低減されている状況ならそうであるように、より高い場合、この効果はより顕著であることが予測される。

50

【0005】

従来の押し出しプロセスを、非常に少ない可塑剤を含有し、または可塑剤をまったく含有しないペレットを用いて容易に使用することができない基本的な理由は、材料を押し出すことができても、材料の粘度が非常に高く、押し出しプロセスと組み合わせられるとき、材料がせん断加熱のために劣化することである。1つの選択肢は、非経済的に遅い速度で押し出すことである。溶融物の圧力は、押出機バレルの全断面積に作用し、したがって、押出機と下流のハードウェアの間の接続機構内で発生する力が過剰になる。また、ブローンフィルム積み重ねダイ構成では、ダイエレメント同士間に発生する力は、ダイ直径の2乗で増大し、これは、生じている高溶融物粘度および高溶融物圧力は、気泡のレイフラット寸法を制限し得ることを意味する。このタイプのダイは、DVAおよび接着剤の同時押し出しに好適である。最後に、溶融物が狭いダイギャップを通過すると、圧力が過剰に高くなり、または押出量が容認しがたく低くなる。より大きいダイギャップは、材料のドローダウン能力が不十分であるので可能でない。

10

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

バリア材料として、特にタイヤインナーライナーとしてDVAを使用することにおいて、DVA材料は、バリア特性と低温疲労寿命の最適バランスをもたらさなければならない。疲労寿命は、熱可塑性樹脂ドメイン中のゴム粒径が低減されるにつれて改善される。しかし、DVA押し出しにおいて一般的な粒径は、プロセス条件に相対的に非感受性である。フィルム変換プロセスおよびタイヤ製造におけるフィルム構造物の伸長および可能な配向は、バリア特性を改善することも考えられており、しかし溶融物は、非常に高いドローダウンを受けるが、ゴム粒子の伸長は、かなりより小さく、したがって、従来のフィルム押し出しプロセスにおいて実用的である力、時間、および温度で可能であるより、ゴム粒子のサイズを低減し、ゴム粒子をより配向させることができる場合、疲労寿命とバリア特性のバランスのより著しい改善を実現し得ることが可能である。

20

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明は、DVA材料を調製するプロセスであって、材料がミキサー内でコンパウンドされている際、またはDVAが加工されてフィルムにされる際、DVAは、改善された加工性を有する、プロセスに関する。得られるDVAは、引き抜き性およびフィルム特性の改善を呈する。

30

DVAとも呼ばれる、熱可塑性エラストマー材料を形成するためのプロセスが、本明細書に開示されている。熱可塑性エラストマーは、エラストマーおよび熱可塑性樹脂を含有し、エラストマーと熱可塑性樹脂は、55:45~80:20の範囲内の質量比で存在する。このプロセスは、材料が押出機内で混合される際に、熱可塑性エラストマー材料中に超臨界流体を注入するステップと、熱可塑性エラストマー材料が動的に加硫される条件下で材料を混合するステップであって、エラストマーは、熱可塑性樹脂の連続相中に小粒子の不連続分散相を形成する、ステップとを含む。超臨界流体を使用すると、組成物中に使用される可塑剤の量を低減することが可能になる。

40

本発明の一開示態様では、超臨界流体は不活性気体である。超臨界流体として不活性気体を使用するために、押出機内の圧力は、気体の超臨界圧より上で維持される。押出機内の温度も、気体の超臨界温度より上で維持されることが好ましい。押出機内の溶融温度のために、これは、通常既にミキサー内に存在する条件である。ある特定の実施形態では、超臨界気体は、二酸化炭素、窒素気体、ヘリウム、または水素気体から選択される。

本発明の一開示態様では、超臨界流体は、エラストマーおよび熱可塑性樹脂用入口フィーダーの下流で、押出機内に注入される。

【0008】

DVAが押出機を出る際にDVA材料をフィルムに直接形成するプロセスも、本明細書に開示されている。DVAフィルムは、押出機内で超臨界流体を使用して調製される組成

50

物、または最終的なフィルム中の可塑剤の量が、組成物が押出機に入る前、材料が押出機を通過する際、もしくはDVAがフィルムに形成される際に低減される別の組成物とすることができる。押出機が、DVAの既に調製されたペレットをパルプ状にするのに使用される場合、可塑剤は、ペレット化の後、またはパルプ状化の前に低減されている場合がある。

DVAのフィルム形成の一開示態様では、フィルムは、少なくとも1つのセットのロールを通過し、フィルムの断面厚さが低減される。一実施形態では、熱可塑性エラストマーフィルムは、断面厚さが低減される前に、0.1～1.0mmの範囲内の厚さを有する。別の態様では、熱可塑性エラストマーフィルムの断面厚さは、これが少なくとも1つのセットのロールを通過した後、少なくとも50%低減される。さらに別の態様では、熱可塑性エラストマーフィルムの低減された断面厚さは、0.01～0.95mmの範囲内である。

10

開示される発明の一態様では、フィルムが少なくとも1つのセットのロールを通過する際に、接着剤の層がフィルムの少なくとも1つの接面に塗布される。

開示されるDVAでは、DVAのエラストマー成分は、 $C_4 \sim C_{12}$ イソオレフィンモノマーから誘導され、熱可塑性樹脂は、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリニトリル樹脂、ポリメタクリレート樹脂、ポリビニル樹脂、セルロース樹脂、フッ素樹脂、ポリイミド樹脂、ポリスルホン、ポリアセタール、ポリラクトン (polyactone)、スチレン-無水マレイン酸、芳香族ポリケトン、およびこれらの混合物からなる群から選択される。

20

DVAから作製されるバリアフィルムも開示されている。

本発明を、例として、かつ添付の図面を参照して説明する。

【図面の簡単な説明】

【0009】

【図1】超臨界流体が押出機中に注入される押出機の概略図である。

【図2】超臨界流体の相の図である。

【図3】一実施形態によるフィルム加工の概略図である。

【図4】1つのセットのロールの間を通過する際のフィルムを例示する図である。

【図5】図5Aおよび図5Bは、比較材料および例示的材料の形態を示す図である。

【発明を実施するための形態】

30

【0010】

本発明の好適な用途は、タイヤインナーライナーおよびバリアフィルム用の熱可塑性エラストマー組成物、より具体的には、空気などの流体、および液体に対する優れた耐久性および不透過性を呈する熱可塑性エラストマー組成物に関する。さらに、本発明の特に好適な態様は、小サイズの粒子を含むゴムドメインをもたらしことができる一方で、このようなドメインは、非常に伸張性で弾性でもある熱可塑性エラストマー組成物を生産するのに適した効率的な混合プロセスに関する。さらに、本発明は、上記組成物を使用してニューマチックタイヤおよびホースを生産するためのプロセスを含む。好適なエラストマーは、低透過性を呈し、ハロゲン化イソブチレン含有エラストマーなどのポリマーであることが好ましく、臭素化エラストマー、特に臭素化パラメチルスチレン-*cis*-イソブチレンポリマーが特に好適であり、以下に例示される構造物の高い含量を呈するプロモブチルエラストマーが特に好適であり、市販のプロモブチルエラストマー、または互いのもしくは他のポリマーでの上述の臭素化エラストマーの1つもしくは複数とのこれらのブレンドも好適である。

40

【0011】

特許請求の範囲を含めた明細書全体にわたって、以下の用語は、示された意味を有するものとする。

用語「phr」は、ゴム100部当たりの部であり、または「部」は、組成物の成分が、エラストマー成分のすべての合計に対して測定される、当技術分野で一般的な尺度である。すべてのゴム成分についての総phrまたは部は、1つ、2つ、3つ、またはそれ以

50

上のゴム成分が所与のレシピ中に存在しても、通常100phrと定義される。すべての他の非ゴム成分は、ゴム100部に対する比率で表され、phrで表される。このようにして、1つのみ、またはそれ以上の成分（複数可）のレベルを調整した後、成分毎に百分率を再計算する必要なく、ゴムの同じ相対比率に基づいて、異なる組成物間で、例えば、加硫剤または充填剤の装填量のレベルなどを容易に比較することができる。

ポリマーは、ホモポリマー、コポリマー、インターポリマー、ターポリマーなどを指すのに使用することができる。同様に、コポリマーは、任意選択により他のモノマーを含む、少なくとも2つのモノマーを含むポリマーを指す場合がある。

ポリマーが、モノマーを含むとして参照される場合、モノマーは、モノマーの重合体形態で、またはモノマーの誘導体形態でポリマー中に存在する。しかし、参照を容易にするために、「（それぞれの）モノマーを含む」などの語句が、簡便な表現として使用される。同様に、触媒成分が、成分の中性の安定な形態を含むとして記述される場合、成分の活性体は、モノマーと反応してポリマーを生成する形態であることが当業者によって十分に理解されている。

イソオレフィン、同じ炭素上に2つの置換を有する任意のオレフィンモノマーを指す。

マルチオレフィン、2つの二重結合を有する任意のモノマーを指す。好適な実施形態では、マルチオレフィン、イソプレンのような共役ジエンなどの2つの共役二重結合を含む任意のモノマーである。

1つまたは複数のエラストマーは、本明細書において、ASTM D1566の定義と一致する任意のポリマーまたはポリマーの組成物を指す。この用語は、用語「ゴム（複数可）」と互換的に使用することができる。

置換された、化学化合物または成分の少なくとも1つの水素の置換を指す。

【0012】

本明細書で参照されるポリマーおよび／またはエラストマーに関して、用語「硬化された」、「加硫された」、または「架橋された」は、このようなプロセスを受けているエラストマーが、タイヤが使用されるとき、硬化反応から生じる必要な機能的特性をもたらすことができる程度に、例えば、鎖伸長の間の結合、またはポリマーまたはエラストマーを含むポリマー鎖同士間の架橋の形成を含む化学反応を指す。本発明の目的に関して、このような硬化反応の完全な完了は、エラストマー含有組成物が、「硬化された」、「加硫された」、または「架橋された」とみなされることを必要としない。例えば、本発明の目的に関して、本発明に基づくインナーライナー層組成物を含むタイヤは、これが成分であるタイヤが、製造中および製造後の必要な製品規格試験に合格し、車両に使用されるとき十分に機能する場合、十分に硬化されている。さらに、組成物は、硬化時間を追加すると追加の架橋を生成することができる場合でも、タイヤが使用され得る場合、満足に、十分に、または実質的に硬化、加硫、または架橋されている。

【0013】

動的加硫アロイ（DVA）

本発明は、動的に加硫されており、動的加硫アロイ（DVA）と呼ばれる場合のある熱可塑性エラストマー組成物を対象とする。この組成物は、一次エラストマーおよび一次熱可塑性樹脂の両方を含有する。一次エラストマーと熱可塑性樹脂の質量比は、約55:45～80:20、好ましくは約60:40～約75:25、より好ましくは、約65:35～約70:30の範囲内である。一般に、用語「動的加硫」は、熱可塑性樹脂および少なくとも1つの加硫可能なゴムが、ゴム（複数可）用の硬化剤または硬化系の存在下で、高せん断および高温の条件下で混合される加硫プロセスを表すのに使用される。結果として、ゴムは、連続マトリックスを形成し、または連続マトリックスとして存在する樹脂中に、好ましくはミクロゲルの形態で、同時に架橋され、粒子として分散される。得られる組成物は、「動的加硫アロイ」またはDVAとして当技術分野で公知である。一般に、動的加硫は、ゴムの硬化温度以上、および樹脂の溶融温度以上の温度で成分を混合することによって行われる。動的に加硫された、または硬化された組成物のユニークな特徴は、ゴ

ムが硬化されるという事実にもかかわらず、組成物を、従来の熱可塑性加工技法によって加工および再加工することができることである。スクラップおよび／またはフラッシュ（*flashing*）も回収し、再加工することができる。一般的な動的加硫プロセスでは、加硫剤の添加は、少なくとも1つの加硫可能なゴム、エラストマー、またはポリマーを含む組成物中の加硫可能成分の少なくとも1つ、および少なくとも1つの加硫可能成分用の加硫剤（複数可）を使用して加硫可能でない少なくとも1つのポリマーまたは樹脂を実質的に同時に混合および加硫、または架橋するように変更される。しかし、動的加硫プロセスは、さらなる利点を実現するために、以下に記載されるように改変することができる。

【0014】

加硫可能なゴム、一般に第1のゴムは、硬化系、時間、および温度に基づいて、これが硬化することができる最大状態の少なくとも50%に硬化されることになり、一般に、このようなゴムの硬化状態は、最大硬化の50%を超えることになることが理解されるであろう。第2のゴムも加硫可能なゴムを含むことができるので、このような第2のゴムが加硫される場合、これも一般に、その硬化剤または硬化系、ならびにこれが加工される時間および温度に基づいて、これが硬化することができる硬化の最大状態の少なくとも50%に硬化されることになる。あるいは、第2のゴムは、その硬化の状態が制限事項でないように、硬化剤を使用して、または使用しないで、ポリアミド樹脂とグラフト、連結、および／または会合させることができ、ただし、これは、組成物が使用されるのに望まれる特性をもたらすように、十分小さい粒径で十分に分散している。反対に、ゴム成分（複数可）の、例えば、ヤング率によって測定される場合の柔軟性が、組成物が出される最終用途、例えば、タイヤインナーライナーまたはホース成分にとって適当なレベルにあるように、ゴムが硬化することができる硬化の最大状態未満にゴム粒子を硬化させることが望ましい場合がある。したがって、組成物中に使用されるゴム（複数可）の硬化の状態を、上述したように、これらが硬化することができる硬化の最大程度の約95%以下に制御することが望ましい場合がある。

【0015】

エラストマー

本発明は、少なくとも1つのゴム、好ましくは、ブチル型ゴム、またはイソブチレン含有ゴムを含む。イソブチレン含有ゴムは、ハロゲン化することができる。ハロゲン化ゴムは、少なくとも約0.1モル%のハロゲンを有するゴムとして定義され、このようなハロゲンは、臭素、塩素、およびヨウ素からなる群から選択される。本発明で有用な、好適なゴムには、イソブチレン系ホモポリマーまたはコポリマーが含まれる。これらのポリマーは、イソブチレン誘導単位などの C_4-C_{12} イソモノオレフィン、および少なくとも1つの他の重合可能ユニットのランダムコポリマーとして記述され得る。本発明の一実施形態では、ハロゲン化イソブチレン系コポリマーは、ブチル型ゴムまたは分岐ブチル型ゴム、特に、これらのエラストマーの臭素化バージョンである。

【0016】

ブチルゴムは、一般に、モノマーの混合物であって、少なくとも（1）イソブチレンなどの C_4-C_{12} イソオレフィンモノマー、好ましくは、 C_4-C_7 イソオレフィンモノマー成分を、（2）マルチオレフィンモノマー成分とともに有する混合物を反応させることによって調製される。イソオレフィンは、一実施形態では、全モノマー混合物の質量によって、70~99.5質量%、別の実施形態では、85~99.5質量%の範囲内である。マルチオレフィン成分は、一実施形態では、30~0.5質量%、別の実施形態では、15~0.5質量%でモノマー混合物中に存在する。さらに別の実施形態では、モノマー混合物の8~0.5質量%がマルチオレフィンである。イソオレフィンは、好ましくは C_4-C_{12} 化合物であり、その非限定例は、イソブチレン、イソブテン、2-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、2-メチル-2-ブテン、1-ブテン、2-ブテン、メチルビニルエーテル、インデン、ビニルトリメチルシラン、ヘキセン、および4-メチル-1-ペンテンなどの化合物である。マルチオレフィンは、 C_4-C_{14} マルチオレフィン

、例えば、イソプレン、ブタジエン、2, 3-ジメチルー1, 3-ブタジエン、ミルセン、6, 6-ジメチルーフルベン、ヘキサジエン、シクロペンタジエン、およびピペリレンなどである。スチレンおよびジクロロスチレンなどの他の重合可能モノマーも、ブチルゴム中のホモ重合または共重合に適している。本発明で有用なブチルゴムポリマーの一実施形態は、95～99.5質量%のイソブチレンを、0.5～8質量%のイソプレン、またはさらに別の実施形態では、0.5質量%～5.0質量%のイソプレンと反応させることによって得られる。

【0017】

ハロゲン化ブチルゴムは、上述したブチルゴム生成物のハロゲン化によって生成される。ハロゲン化は、任意の手段によって実施することができ、本発明は、ハロゲン化プロセスによって本明細書で限定されない。一実施形態では、ブチルゴムは、ハロゲン化剤として臭素 (Br_2) または塩素 (Cl_2) を使用して、4～60℃で、ヘキサン希釈剤中でハロゲン化される。処理後のハロゲン化ブチルゴムも使用することができる。ハロゲン化ブチルゴムは一般に、約20～約70 (125℃でML 1+8)、例えば、別の実施形態では、約25～約55のムーニー粘度を有する。ハロゲン含量は一般に、ハロゲン化ブチルゴムの質量に基づいて、約0.1～10質量%；例えば、約0.5～5質量%；あるいは、約0.8～約2.5質量%；例えば、約1～約2質量%である。

ブチルゴムの別の有用な実施形態は、分岐、または「星形分岐」ブチルゴムである。一実施形態では、星形分岐ブチルゴム (「SBB」) は、ブチルゴム、およびポリジエンまたはブロックコポリマーを含む組成物である。ポリジエン、ブロックコポリマー、または分岐剤 (以下、「ポリジエン」) は一般に、カチオン反応性であり、ブチルゴムもしくはハロゲン化ブチルゴムの重合の間に存在し、またはブチルゴムとブレンドされてSBBを形成することができる。分岐剤またはポリジエンは、任意の適当な分岐剤とすることができ、本発明は、SBBを作製するのに使用されるポリジエンまたは分岐剤のタイプに限定されない。

【0018】

使用されるSBBは、ハロゲン化することができる。一実施形態では、ハロゲン化星形分岐ブチルゴム (「HSBB」) は、ハロゲン化されているか、されていないブチルゴム、およびハロゲン化されているか、されていないポリジエンまたはブロックコポリマーを含む。一実施形態では、HSBBは一般に、上述したハロゲン化ブチルゴム、ならびにポリジエンと、スチレン、ポリブタジエン、ポリイソプレン、ポリピペリレン、天然ゴム、スチレン-ブタジエンゴム、エチレン-プロピレンジエンゴム、スチレン-ブタジエン-スチレンブロックコポリマーおよびスチレン-イソブレン-スチレンブロックコポリマーからなる群から選択される部分的に水素化されたポリジエンとのコポリマーを含む組成物である。ポリジエンは、質量%で全モノマー含量に基づいて、一般に、約0.3質量%超、代わりに約0.3～3質量%、または約0.4～2.7質量%存在し得る。

【0019】

他の有用なブチルゴムは、イソオレフィン/スチレンコポリマーである。このようなコポリマーは、ブチルゴムについて上記に列挙した同じ C_4 - C_{12} イソオレフィンを含む。イソオレフィンコポリマー中の望ましいスチレンモノマーには、スチレン、メチルスチレン、クロロスチレン、メトキシスチレン、インデンおよびインデン誘導体、ならびにこれらの組合せが含まれる。1つの特定の有用なイソオレフィン/スチレンコポリマーは、イソブチレンを含めた C_4 - C_{12} イソオレフィン、最も好ましくは C_4 - C_7 イソオレフィン、およびアルキルスチレンを含むランダムコポリマーである。アルキルスチレン (alkylstyrene) は、オルト-、メタ-、またはパラ-アルキル置換スチレンとすることができる。一実施形態では、アルキルスチレン (alkylstyrene) は、少なくとも80質量%、より好ましくは少なくとも90質量%のパラ異性体含有するp-アルキルスチレンである。コポリマーは、任意のハロゲン、望ましくは塩素または臭素、最も好ましくは臭素を介してハロゲン化されていてもよい。コポリマーは、スチレンモノマーユニット上に存在するアルキル置換基の少なくとも一部が、ベンジルハロゲン、

または以下にさらに記載される別の官能基を含有する官能性インターポリマーも含むことができる。これらのインターポリマーは、「ハロアルキルスチレンを含むイソオレフィンコポリマー」、または単に「イソオレフィンコポリマー」と本明細書で呼ばれる。スチレン上のアルキル置換は、 C_1-C_7 アルカンおよび C_2-C_7 アルケンから選択される。特に有用なアルキルスチレンは、メチルスチレンである。

【0020】

このようなイソオレフィン／アルキルスチレンコポリマーの最も有用なものは、ベンジル環上に存在するメチル置換基の最大60モル%が、臭素または塩素原子、好ましくは臭素原子（*p*-ブロモメチルスチレン）を含有する0.5～20モル%の*p*-メチルスチレンを含有するイソブチレン／*p*-メチルスチレンコポリマー、およびハロゲン原子が無水マレイン酸によって、またはアクリル酸官能基もしくはメタクリル酸官能基によって置換されているこれらの酸またはエステル官能化バージョンである。これらのインターポリマーは、ハロゲン化ポリ（イソブチレン-*c o*-*p*-メチルスチレン）、または臭素化ポリ（イソブチレン-*c o*-*p*-メチルスチレン）（BIMSM）と呼ばれる。これらの官能化ポリマーは、ポリマーの少なくとも95質量%が、ポリマーの平均*p*-アルキルスチレン含量の10%以内の*p*-アルキルスチレン含量を有するように、実質的に均質な組成分布を有することが好ましい。より好適なポリマーは、ゲル浸透クロマトグラフィーで求められる場合、5未満、より好ましくは2.5未満の狭分子量分布（ M_w/M_n ）、約200,000～約2,000,000の範囲内の好適な粘度平均分子量、および約25,000～約750,000の範囲内の好適な数平均分子量も特徴とする。

【0021】

好適なハロゲン化ポリ（イソブチレン-*c o*-*p*-メチルスチレン）ポリマーは、一般に約0.1～約5質量%のブロモメチル基を含有する臭素化ポリマーである。さらに別の実施形態では、ブロモメチル基の量は、約0.2～約2.5質量%である。別の言い方をすれば、好適なコポリマーは、ポリマーの質量に基づいて、約0.05～約2.5モル%の臭素、より好ましくは約0.1～約1.25モル%の臭素を含有し、ポリマー骨格鎖中に環ハロゲン（ring halogen）またはハロゲンを実質的に含まない。本発明の一実施形態では、インターポリマーは、 C_4-C_7 イソモノオレフィン誘導単位、*p*-メチルスチレン誘導単位、および*p*-ハロメチルスチレン誘導単位のコポリマーであり、ここで、*p*-ハロメチルスチレンユニットは、インターポリマーに基づいて、約0.4～約1モル%でインターポリマー中に存在する。別の実施形態では、*p*-ハロメチルスチレンは、*p*-ブロモメチルスチレンである。ムーニー粘度（1+8、125℃、ASTMD1646、修正された）は、約30～約60ムーニー単位である。

【0022】

二次エラストマー

任意選択により、他のゴムまたはエラストマーを、一次エラストマーと組み合わせて使用することができる。このような任意選択のゴム成分には、高ジエンゴム、およびこれらの水和物が含まれる。高ジエン含量ゴムまたはエラストマーは、高ジエンモノマーゴムとも呼ばれる。これは一般に、一般に少なくとも50モル%の C_4-C_{12} ジエンモノマー、一般に少なくとも約60モル%～約100モル%；より好ましくは少なくとも約70モル%～約100モル%；より好ましくは少なくとも約80モル%～約100モル%を含むゴムである。有用な高ジエンモノマーゴムには、オレフィンもしくはイソオレフィンのホモポリマー、およびオレフィンもしくはイソオレフィンとマルチオレフィンのコポリマー、またはマルチオレフィンのホモポリマーが含まれる。一般に、本発明において有用な他の任意選択のゴムとして、例えば、天然ゴム（NR）、イソプレングム（IR）、エポキシ化（epoxylated）天然ゴム、スチレンブタジエンゴム（SBR）、ポリブタジエンゴム（BR）（高cis BRおよび低cis BRを含む）、ニトリルブタジエンゴム（NBR）、水素化NBR、水素化SBR、オレフィンゴム（例えば、EPDMおよびEPMの両方を含めたエチレンプロピレンゴム）、マレイン酸修飾エチレンプロピレンゴム（M-EPM）、イソブチレンおよび芳香族ビニルまたはジエンモノマーコポリマー

、アクリルゴム（ACM）、イオノマー、他のハロゲン含有ゴム（例えば、クロロプレンゴム（CR）、ヒドリリングム（CHR）、クロロスルホン化ポリエチレン（CSM）、塩素化ポリエチレン（CM）、マレイン酸修飾塩素化ポリエチレン（M-CM））、シリコンゴム（例えば、メチルビニルシリコンゴム、ジメチルシリコンゴム、メチルフェニルビニルシリコンゴム）、硫黄含有ゴム（例えば、ポリスルフィドゴム）、フルオロゴム（例えば、フッ化ビニリデンゴム、フッ素含有ビニルエーテル系ゴム、テトラフルオロエチレン-プロピレンゴム、フッ素含有シリコンゴム、フッ素含有ホスファゲンゴム）、熱可塑性エラストマー（例えば、スチレン含有エラストマー、オレフィンエラストマー、エステルエラストマー、ウレタンエラストマー、またはポリアミドエラストマー）、ならびにこれらの混合物が挙げられる。

10

【0023】

高ジエンモノマーゴムの好適な例には、ポリイソプレン、ポリブタジエンゴム、スチレン-ブタジエンゴム、天然ゴム、クロロプレンゴム、アクリロニトリル-ブタジエンゴムなどが含まれ、これらは、単独で、または組合せおよび混合物中で使用することができる。

【0024】

低温弾性率を低減することにおいてBIMSMより効率的である第2のゴム成分は、組成物全体の低温性能を改善するのに有利となり得る。好ましくは、二次ゴムは、好ましくは-30℃未満の低ガラス転移温度 T_g を呈する機能性ゴムに基づく。低 T_g は、約-20℃以下の、このようなゴムを含有する製品、例えば、タイヤインナーライナーの動作温度または使用温度における二次ゴムの弾性率の低減（軟度の増強）に寄与する。適当な官能基には、ポリアミド中に存在するアミン官能基と容易に反応することができる無水マレイン酸、アシラクタムなどが含まれる。このようなゴム中に化学反応性官能基が存在すると、二次ゴムとポリアミドとの間の反応性相溶化がさらに促進され、粒子が約1 μm 以下；好ましくは約0.5 μm 未満の平均粒径を呈する、ポリアミドマトリックス中のゴムの小粒径分散系をもたらす。言及した、小粒子の形態でポリアミドマトリックス中に分散した二次ゴムは、ハロゲン化またはBIMSMエラストマーに関して記載したように、任意選択により、部分的、実質的、または完全に硬化、架橋、または加硫することができる。このような架橋は、ハロゲン化エラストマー成分に適用される同じ動的加硫法を使用することによって、ポリアミドマトリックス中に二次ゴムを分散させる過程で達成することができる。動的加硫が使用される場合、ゴムを混合し、分散させる間に加硫を行うために、二次ゴム中に適当な硬化剤または硬化系を分散させることも必要である。あるいは、二次ゴムが熱架橋に感受性である場合、これは、動的加硫に対応する様式で混合し、分散させる間に、またはこれが、分散後にこのような架橋を達成するのに十分な熱エネルギーを供給することによって、小粒子の形態で分散した後、十分な熱エネルギーを施すことによって加硫することができる。いずれにしても、二次ゴムは、約0.1 μm ～約1 μm ；例えば、約0.1 μm ～約0.75 μm ；または約0.1 μm ～約0.5 μm の平均粒径を有する小粒子の形態で、ポリアミドマトリックス中に分散していることが好適である。

20

30

【0025】

二次ポリマーは、相溶化剤としても機能することができ、これらとして、エチレン的に不飽和のニトリル共役ジエン系高飽和コポリマーゴム（HNBR）、エポキシ化天然ゴム（ENR）、NBR、ヒドリリングム、アクリルゴム、およびこれらの混合物を挙げることができる。他の相溶化剤には、熱可塑性樹脂およびゴムポリマーの両方もしくは一方の構造、または熱可塑性樹脂もしくはゴムポリマーと反応することができるエポキシ基、カルボニル基、ハロゲン基、アミン基、マレイン酸化基（maleated group）、オキサゾリン基、ヒドロキシ基などを有するコポリマーの構造を有するものなどのコポリマーが含まれる。二次ゴムは、混合される熱可塑性樹脂ポリマーおよびゴムポリマーのタイプに基づいて選択することができる。このような有用な二次ゴムとして、無水マレイン酸グラフト化ゴム、例えば、無水マレイン酸グラフト化アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン、無水マレイン酸グラフト化エチレン-プロピレン-ジエンゴム、無水マレイン

40

50

酸グラフト化スチレンーエチレン／ブタジエンスチレンなど、およびマレイン酸化エチレンコポリマーゴム、例えば、マレイン酸化エチレンープロピレン（EPM）、マレイン酸化エチレンーブテン、マレイン酸化エチレンーヘキセン、マレイン酸化エチレンーオクテン、マレイン酸化エチレンーデセン、マレイン酸化エチレンープロピレンージエン、マレイン酸化エチレンー酢酸ビニル、マレイン酸化エチレンーメチルアクリレート、マレイン酸化エチレンーアクリル酸エチル、マレイン酸化エチレンーアクリル酸など、ならびにこれらの混合物が挙げられる。やはり潜在的に有用なゴムには、EPDM／スチレン、EPDM／アクリロニトリルグラフトコポリマーおよびこれらのマレイン酸修飾体、スチレン／マレイン酸コポリマー、反応性フェノキシ熱可塑性樹脂、ならびにこれらの混合物が含まれる。

10

【0026】

二次ゴム中に存在する有用で好適な官能基の例には、カルボニル結合を含む化合物、例えば、カルボン酸、カルボン酸のエステル、酸無水物、ジエステル、塩、アミド、およびイミドなどが含まれる。芳香族ビニル化合物、加水分解性不飽和シラン化合物、飽和ハロゲン化炭化水素、および不飽和ハロゲン化炭化水素も使用することができる。特に好適な官能基の例として、それだけに限らないが、無水マレイン酸、シトラコン酸無水物、2-メチルマレイン酸無水物、2-クロロマレイン酸無水物、2,3-ジメチルマレイン酸無水物、ビスクロ〔2,2,1〕-5-ヘプテン-2,3-ジカルボン酸無水物、および4-メチル-4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸無水物、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、メサコン酸、クロトン酸、ビスクロ(2,2,2)オクター-5-エン-2,3-ジカルボン酸無水物、1,2,3,4,5,8,9,10-オクタヒドロナフタレン-2,3-ジカルボン酸無水物、2-オキサ-1,3-ジケトスピロ(4,4)ノナ-7-エン、ビスクロ(2,2,1)ヘプター-5-エン-2,3-ジカルボン酸無水物、マレオピマル酸、テトラヒドロフタル酸無水物、ノルボルン-5-エン-2,3-ジカルボン酸無水物、ナド酸無水物、メチルナド酸無水物、ヒム酸無水物、メチルヒム酸無水物、およびx-メチル-ビスクロ(2,2,1)ヘプター-5-エン-2,3-ジカルボン酸無水物(XMNA)が挙げられる。

20

【0027】

別のゴムを有することによって、BIMSMゴムおよび少なくとも1つの二次ゴムの両方を集計して、全ゴム含量を熱可塑性エラストマー組成物中で増大させると同時に、ポリアミドマトリックス中のゴム成分の小粒径分散を含めた望ましい形態を維持することができる。最大ゴム含量の増大は、不混和性二次ゴムの存在下のときのBIMSM粒子の合体の制限を特に考慮して実現することができる。さらに、二次ゴム濃度の量を上述したように低い、または軽微なレベルに制御することによって、二次ゴムの合体を実質的に回避または防止するために二次ゴムを硬化または加硫する必要性を回避することが可能である。二次ゴムは、ポリアミドの存在下で反応性であり、ポリアミドと反応性であり、実質的に固定化された状態になるので、これは、特に当てはまる。二次ゴムに硬化剤を添加する必要がないので、二次ゴムを硬化剤と予め混合し、または予めコンパウンドすることが不要であり（しかし、硬化剤を任意選択により添加し、二次ゴムを、BIMSMについてと同じ技術を使用して動的に加硫することができる）、押出機ミキサーに二次ゴムを直接添加することが、押し出し混合の間に実現可能である。二次ゴムは、ペレット形態で供給されることが好ましい。さらに、マレイン酸化エチレンコポリマーゴムおよび無水マレイン酸グラフト化ゴムなどの最も機能化されたゴムは、かなり透過性であるので、二次ゴム濃度を低く、一般に、全組成物の総質量に基づいて、20質量%以下；好ましくは約1質量%～約20質量%；より好ましくは約1質量%～約10質量%以下に保持することが望ましい。ブレンドされる二次機能性相溶化剤ゴムの量は、一般に約20質量%以下；好ましくは約10質量%未満；一般に約0.5質量%～約20質量%；例えば、約7.5質量%～約12.5質量%などの約5質量%～約15質量%である。

30

40

【0028】

熱可塑性樹脂

50

本発明の目的に関して、有用な熱可塑性樹脂は、500MPa超のヤング率、および好ましくは $60 \times 10^{-12} \text{cc} \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{秒} \cdot \text{cm} \cdot \text{Hg}$ 未満（30℃で）の空気透過係数、および好ましくは約170℃～約230℃の融点を有する熱可塑性ホモポリマー、コポリマー、またはこれらの混合物であると定義され、それだけに限らないが、以下のうちの1つまたは複数を含む：

【0029】

a) ポリアミド樹脂：ナイロン6（N6）、ナイロン66（N66）、ナイロン46（N46）、ナイロン11（N11）、ナイロン12（N12）、ナイロン6，10（N610）、ナイロン6，12（N612）、ナイロン6／66コポリマー（N6／66）、ナイロン6／66／610（N6／66／610）、ナイロンMXD6（MXD6）、ナイロン6T（N6T）、ナイロン6／6Tコポリマー、ナイロン66／PPコポリマー、ナイロン66／PPSコポリマー；

b) ポリエステル樹脂：ポリブチレンテレフタレート（PBT）、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレンイソフタレート（PEI）、PET／PEIコポリマー、ポリアクリレート（PAR）、ポリブチレンナフタレート（PBN）、液晶ポリエステル、ポリオキシアルキレン（polyoxalkylene）ジイミド二酸／ポリブチレンテレフタレートコポリマー、および他の芳香族ポリエステル；

c) ポリニトリル樹脂：ポリアクリロニトリル（PAN）、ポリメタクリロニトリル、アクリロニトリルースチレンコポリマー（AS）、メタクリロニトリルースチレンコポリマー、メタクリロニトリルースチレンーブタジエンコポリマー；

d) ポリメタクリレート樹脂：ポリメチルメタクリレート、ポリエチルアクリレート；

e) ポリビニル樹脂：エチレンー酢酸ビニル（EVA）、ポリビニルアルコール（PVA）、エチレンビニルアルコール（EVOH）、ビニルアルコール（vinyl alcohol）／エチレンコポリマー（EVOA）、ポリ塩化ビニリデン（PVDCl）、ポリ塩化ビニル（PVC）、ポリビニル／ポリビニリデンコポリマー、ポリ塩化ビニリデン／メタクリレートコポリマー；

f) セルロース樹脂：酢酸セルロース、酢酸酪酸セルロース；

g) フッ素樹脂：フッ化ポリビニリデン（PVDF）、フッ化ポリビニル（PVF）、ポリクロロフルオロエチレン（PCTFE）、テトラフルオロエチレン／エチレンコポリマー（ETFE）；

【0030】

h) ポリイミド樹脂：芳香族ポリイミド；

i) ポリスルホン；

j) ポリアセタール；

k) ポリラクトン（polyactone）；

l) ポリフェニレンオキシドおよび硫化ポリフェニレン；

m) スチレンー無水マレイン酸；

n) 芳香族ポリケトン；ならびに

o) a)～n)（両端を含む）のいずれか、およびすべての混合物、ならびにa)～n)（両端を含む）のそれぞれの中の例示的な、または例証した熱可塑性樹脂のいずれかの混合物。

【0031】

本発明の目的に関して、熱可塑性樹脂のこの定義は、ポリエチレンおよびポリプロピレンなどのオレフィンのポリマーを除外する。

好適な熱可塑性樹脂には、ポリアミド樹脂およびこれらの混合物が含まれ、特に好適な樹脂として、ナイロン6、ナイロン6／66コポリマー、ナイロン11、ナイロン12、ナイロン610、ナイロン612、およびこれらのブレンドが挙げられる。本発明の代替の好適な実施形態によれば、熱可塑性エラストマー組成物は、ナイロン樹脂成分が、約10／90～約90／10、好ましくは約30／70～約85／15の組成比（質量による比）で、ナイロン11またはナイロン12と、ナイロン6／66コポリマーを含む熱可塑

性樹脂成分を使用して配合することができる。ブレンドされた樹脂に基づくこのような熱可塑性エラストマー組成物は、例えば、タイヤインナーライナーの硬化表面の優れた耐久性および外観、ならびに優れた空気保持特性を有し、これらの特性の良好なバランスを実証する熱可塑性エラストマー組成物をもたらすことができる。

【0032】

他の成分

熱可塑性樹脂およびエラストマーは、溶解度が著しく異なるので、相溶化成分は、これらのポリマーの相溶性を増強する目的に有用となり得る。さらに、理論に束縛されることを望むわけではないが、本発明の組成物中で得られる微細なゴム分散系は、一部分において、混合の間に、かつ潜在的にゴム成分と熱可塑性樹脂成分との間の表面張力を改変、特に低減することによって形成される分散ゴム粒子と熱可塑性物質との間の相境界における、例えば、BIMS M中に存在するベンジル臭素またはハロゲン化ブチル中のアリルハロゲンと、熱可塑性ポリアミド中の末端アミンとの化学反応（複数可）の結果であり得る。ブレンドする間の界面反応、および2つの不混和性ポリマーの同時反応が起こると、小粒子サイズの分散ゴム相の合体の回避が助長され得、それによってゴム相の特に微細な分散系がもたらされる。同時に、これらの反応性の相溶化された不混和性系中の界面安定性、より高濃度の相反転、より低い粘度のポリマーブレンド成分のために、ゴム相は、界面相溶化の安定化効果の結果として抑制される。

【0033】

適当な相溶化剤には、エチレン的に不飽和のニトリル共役ジエン系高飽和コポリマーゴム（HNBR）、エポキシ化天然ゴム（ENR）、アクリレートゴム、およびこれらの混合物、ならびに熱可塑性樹脂もしくはエラストマーポリマーの同じ構造、または熱可塑性樹脂もしくはエラストマーと反応することができるエポキシ基、カルボニル基、ハロゲン基、アミン基、マレイン酸化基、オキサゾリン基、もしくはヒドロキシ基を有するコポリマーの構造を有するコポリマーが含まれる。エラストマー成分と熱可塑性物質成分との間の粘度を適合させるのに使用される他の化合物には、低分子量ポリアミド、10,000以上の程度の分子量を有する無水マレイン酸グラフト化ポリマー、メタクリレートコポリマー、3級アミン、および2級ジアミンが含まれる。例として、無水マレイン酸グラフト化エチレン-アクリル酸エチルコポリマー（JIS K6710によって測定される7g/10分のメルトフローレート）を有する、AR-201としてMitsui-Dupontから入手可能な固形ゴム様材料）、およびブチルベンジルスルホンアミド（BBSA）が挙げられる。

【0034】

相溶化剤の量は一般に、エラストマーの合計の100質量部に基づいて、約0.5～約10質量部、好ましくは約3～約8質量部である。代わりに述べると、相溶化剤の量は、一般に、約25～40 phrである。

既に論じたように、相溶化剤または可塑剤の量が相対的に高い場合、これは、フィルム形成を妨げ、貯蔵の間にDVAのペレット上にブルームを生じる場合がある。既に公知の化合物と同じ問題をもたらさない異なる材料を使用することによって（2009年8月27日に出願された米国特許出願第12/548797号を参照）、より小さい質量パーセントの可塑剤を使用することによって、または本明細書にさらに記載される加工手段によって、DVA中の相溶化剤の量を低減することは、本発明の範囲内である。そのような実施形態では、相溶化剤の量は、一実施形態では、0.5～8質量部、別の実施形態では、0.5～5質量部、または別の実施形態では、0.5～4質量部の量で全組成物中に存在する。代わりに述べると、相溶化剤の量が低減された組成物について、化合物は、22.5 phr以下、20 phr以下、15 phr以下、10 phr以下、または5 phr以下の量で存在し、相溶化剤は、1 phr、2 phr、または最大5 phrの量で存在し得る。これは、上記に列挙された最大量の1つと最低量の任意の1つによって定義される任意の範囲内で存在し得る。

【0035】

一般に、ポリマー組成物、例えば、タイヤを生産するのに使用されるものは、完成タイヤ製品中で架橋されている。架橋または加硫は、硬化剤および／または促進剤を組み込むことによって達成され、このような作用物質の混合物全体は、一般に、硬化「系」と呼ばれる。特に、高ジエンゴムと反応性のより低いエラストマーとの混合物が使用される場合、一般に、有益な効果のために1つを超える硬化剤が使用されるので、硬化系が使用される。

【0036】

例えば、非常に不透過性の層またはフィルムを形成するために熱可塑性樹脂の存在下で動的加硫する目的に関して、少なくとも C_4-C_7 イソモノオレフィンとパラアルキルスチレンとのエラストマーハロゲン化コポリマーを加硫するのに、飽和または不飽和ハロゲン化ポリマーを加硫することができる任意の従来の硬化剤系を使用することができる。1つまたは複数の熱可塑性樹脂であって、過酸化物の存在下では、このような樹脂がこれら自体で架橋し、過剰に硬化された非熱可塑性組成物をもたらす樹脂が存在する場合、過酸化物硬化剤は、本発明の実施から特に除外される。架橋剤または硬化剤は、例えば、硫黄、酸化亜鉛、および脂肪酸、ならびにこれらの混合物の少なくとも1つを含む。一般に、ポリマー組成物は、硬化剤、例えば、硫黄、金属酸化物（すなわち、酸化亜鉛、 ZnO ）、有機金属化合物、ラジカル開始剤などを添加し、組成物または混合物を加熱することによって架橋され得る。以下のもの、すなわち、 ZnO 、 CaO 、 MgO 、 Al_2O_3 、 CrO_3 、 FeO 、 Fe_2O_3 、および NiO は、本発明において機能し得る一般的な硬化剤である。これらの金属酸化物は、対応するステアリン酸金属塩錯体（例えば、 Zn 、 Ca 、 Mg 、および Al のステアリン酸塩）とともに、またはステアリン酸、および硫黄化合物もしくはアルキル過酸化物化合物とともに使用することができる。本発明のエラストマーハロゲン化コポリマー成分に適した硬化剤系には、ステアリン酸亜鉛またはステアリン酸、および任意選択により、1つまたは複数の促進剤または加硫剤と組み合わせた酸化亜鉛が含まれる。

【0037】

硬化促進剤には、アミン、グアニジン、チオ尿素、チアゾール、チウラム、スルフェンアミド、スルフェンイミド、チオカルバメート、キサントートなどが含まれる。硬化プロセスの促進は、ある量の反応促進剤を組成物に添加することによって達成され得る。ゴムの加硫を促進する機構は、硬化剤、促進剤、活性剤、およびポリマーの間の複雑な相互作用を伴う。理想的には、利用可能な硬化剤のすべてが個々のポリマー鎖を互いに結合し、ポリマーマトリックスの全体的な強度を増強する有効な架橋形成において消費される。多数の促進剤が当技術分野で公知である。1つまたは複数の架橋性ポリマーに有用な一部である硬化剤、促進剤、および硬化系は、当技術分野で周知である。

【0038】

1つまたは複数の充填剤、伸長剤、および／または可塑剤を任意選択により含有するゴム成分中に硬化系を適当な濃度で分散させることを、例えばそのような目的でゴム産業において一般に使用される任意の混合装置、例えば、ゴム用二本ロール機、Banburyミキサー、混合押出機などを使用して、ゴム含有組成物を熱可塑性物質に添加する前のプロセスステップにおいてゴムと硬化系成分を混合することによって行うことができる。このような混合は、ゴム組成物を「促進する」と一般に呼ばれる。あるいは、ゴム組成物は、動的加硫を実施する前に混合押出機の段階で促進することができるが、これは、市販の実用的な統合プロセスにおいて制御することが困難であり、あまり望ましくない。動的加硫を実施することが意図されている混合装置内でゴムを熱可塑性樹脂（複数可）に添加する前に、ゴム相中、または目的とする最終使用用途のために1つまたは複数の充填剤、伸長剤、および他の一般的な成分をやはり任意選択により含むゴム組成物中に硬化系を分散させることが特に好適である。こうすることによって、以下に記載されるように、動的加硫装置、好ましくは混合押出機へのより効率的で有効な供給のために、予めコンパウンドされたゴム組成物をペレット化することができる。

【0039】

本発明の一実施形態では、少なくとも1つの硬化剤は一般に、約0.1～約15 phr、あるいは約0.5～約10 phrで存在する。

本明細書に記載の組成物は、1つまたは複数の充填剤成分、例えば、炭酸カルシウム、粘土、雲母、シリカおよびシリケート、タルク、二酸化チタン、デンプンなど、ならびに他の有機充填剤、例えば、木粉およびカーボンブラックなどを有することができる。適当な充填材には、カーボンブラック、例えば、チャンネルブラック、ファーネスブラック、サーマルブラック、アセチレンブラック、ランプブラックなど、変性カーボンブラック、例えば、シリカ処理カーボンブラックまたはシリカ被覆カーボンブラックなどが含まれる。補強グレードカーボンブラックが好適である。カーボンブラックの特に有用なグレードは、ミディアムカラーファーネスブラックとしても識別されるMitsubishi Carbon Black grade MA600である。しかし、カーボンブラックは、仮に使用される場合、一般に、ゴム100部当たり約5部(phr)以下；好ましくは約4 phr未満；より好ましくは約3 phr未満；最も好ましくは約2 phr未満；例えば、約0.1～約1.5 phrなどの約1 phr以下；例えば、約0.25～約1.0 phrである。あるいは、有用な組成物を、カーボンブラックを用いずに調製することができる。充填剤は、他の補強材または非補強材、例えば、シリカ、粘土、炭酸カルシウム、タルク、二酸化チタンなども含むことができる。充填剤は、組成物中に存在するゴムの0～約5質量パーセント；例えば約0.5～約4質量%など；または約1.0～約3質量%；例えば約1～約2 wt %などのレベルで存在し得る。

【0040】

プロセス油が空気バリア組成物中に存在する場合がある。このような油は、層を調製する間の組成物の処理、例えば、混合、艶出しなどを改善するのに主に使用される。一般に、プロセス油は、パラフィン系油、芳香族油、ナフテン系油、およびポリブテン油から選択することができる。ゴムプロセス油も、これらがパラフィン系、ナフテン系、または芳香族炭化水素系プロセス油のクラスに入るか否かに応じてASTM指定を有する。利用されるプロセス油のタイプは、あるタイプのエラストマー成分とともに慣習的に使用されるものであり、熟練したゴム化学者は、特定の用途において、どのタイプの油が特定のゴムとともに利用されるべきかを認識するであろう。熱可塑性エラストマー組成物に関して、油は、全組成物の0～約20質量%のレベルで存在することができ、油は、組成物の不透過性を最大にするために含まれないことが好ましい。

【0041】

好適なポリマー成分は、加硫可能成分（複数可）としてハロゲン化イソブチレン含有コポリマー、例えば、塩素化ブチルまたは臭素化ブチルなどのハロゲン化ブチル、および臭素化イソブチレン-p-メチルスチレンコポリマー（BIMSMコポリマー）、およびナイロンまたは様々なナイロンポリマーのブレンドなどの熱可塑性ポリマーを含む。本発明の動的に加硫された組成物は、熱可塑性物質の連続マトリックス中に、分散した実質的に完全に硬化した小粒子の形態でのハロゲン化ゴム成分（複数可）を含むことが特に好適である。

本発明の熱可塑性エラストマー組成物において有用な成分を記載したので、以下の段落では、このような組成物を生産するための効率的な方法を記載する。

【0042】

熱可塑性エラストマー材料の調製

動的加硫は、Banbury（登録商標）インターナルミキサー、ロールミキサー、および混合押出機を含めた、ゴムおよびプラスチック産業で一般に利用可能な様々なタイプの市販装置で実施することができる。好適な混合デバイスは、噛み合いスクリュウを有する2軸押出機である。混合は一般に、分散されるゴム粒子、特に第1のゴム成分が、組成物の混合完了時にその安定性を維持する、すなわち、このような粒子が合体するのを回避するのに必要な程度に分散および硬化され、かつ／または熱可塑性樹脂と相互作用する時間および温度条件下で行われる。動的加硫温度の適当な範囲は、一般に、およそ樹脂（複数可）の溶融温度～約300℃未満であり、例えば、温度は、およそマトリックス樹脂（

複数可)の溶融温度～約275℃;好ましくは約230℃～約265℃;あるいは、約235℃～約260℃;例えば約240℃～約260℃など;例えば、約230℃～約250℃の範囲となり得る。あるいは、動的加硫は、マトリックス樹脂の溶融温度の約10℃～約50℃上;より好ましくは、ポリアミドまたは混合ポリアミド熱可塑性マトリックスであることが好ましい熱可塑性樹脂の溶融温度の約20℃～約40℃上の温度範囲で実施することができる。

可塑剤の量を低減する他の方法は、材料がミキサー内で一緒にブレンドされる際に達成され得る。一実施形態では、ゴムとして熱可塑性樹脂がブレンドされ、混合温度は、可塑剤の一部を揮発させるのに十分である。このような実施形態に関して、ミキサー/押出機は、ミキサーから揮発した可塑剤をスパージする手段が取り付けられることになる。

10

【0043】

別の実施形態では、可塑剤、特に、BBSAは、5質量%未満の量で添加され、好ましくは0質量%が組成物に添加される。エラストマーおよび熱可塑性樹脂の粘度を適合させるために、超臨界流体がミキサー10内に注入される。図1を参照。超臨界流体は、規定された温度および圧力条件で、区別不能な蒸気および液相を有する化合物であり、超臨界流体の密度は、流体の圧力または温度を変化させることによって変更することができる。図2を参照。この実施形態では、気体12、例えば、CO₂、N₂、H₂、He、または他の不活性気体などは、圧縮機14を介して圧縮され、その結果、気体は、その気体の熱力学的臨界点を越え、液体と気体の両方の性質を有する。CO₂について、超臨界温度および圧力は、それぞれ31℃および7.38MPaであり、N₂について超臨界温度および圧力は、それぞれ-147.1℃および3.39MPaである。気体が超臨界状態に入ると、超臨界気体16は、ミキサー供給口18の下流の少なくとも1つの位置でミキサー10内に供給される。気体16は、ミキサー10内への複数または代替の供給箇所を有することができる。ミキサー10内への気体16の正確な供給箇所は、ミキサー10内のDVA組成物および所望の条件に依存することになる。ミキサー10内で、超臨界気体16は、熱可塑性樹脂中に溶解し、液体可塑剤として作用し、熱可塑性物質の粘度を低減し、エラストマーおよび熱可塑性樹脂の所望の形態を促進する。ミキサー10内で成分が十分に混合された後、気体16は、下流の排気口20を介して排気される。DVAはミキサー10を出て、さらなる処理にかけられてキャストフィルム、ブローンフィルムを形成し、または成形されてストランドになり、貯蔵および後の使用のためにペレット化することができる。図1は、DVAがスリットダイ22およびロール24を通過してDVAキャストフィルムを形成する一実施形態を例示する。例示したプロセスは、DVA製造とフィルム製作を1つのプロセスに合わせる有益性を有する。DVAがペレット化される実施形態では、押し出されたDVAストランドは、冷却用水桶を通過し、次いでペレタイザーに送られる。

20

30

【0044】

最終的なフィルム中の可塑剤を低減するための本発明の範囲内の別の実施形態は、従来のまたは相対的に低いレベルの可塑剤を使用して、上述した実施形態のいずれかによりDVA組成物をブレンドし、次いでDVA材料を流動床ヒーター(fluidized bed heater)に通過させることである。流動床ヒーターは、小粒子材料の乾燥用にプラスチック分野で公知である。DVAペレットを流動床ヒーターに通過させる際に、過剰の可塑剤がペレットの表面にブルームし、ペレット表面から揮発する。

40

【0045】

本発明によれば、こうして得られる熱可塑性エラストマー組成物は、相対的により大きい質量量のエラストマーとともに構成され、連続相を形成する熱可塑性樹脂の相対的に小さい質量量のマトリックス中に分散相(ドメイン)として分散した不連続相を形成する。動的に加硫されたゴム成分は、約0.1μm～約1μm;例えば、約0.1μm～約0.75μm;または約0.1μm～約0.5μmの平均粒径を有する小粒子の形態で熱可塑性樹脂中に分散していることが好ましい。粒径は、タッピングフェーズ(tapping phase)原子間力顕微鏡法(AFM)を含めた当技術分野で公知の方法によって求

50

めることができる。

動的加硫および材料中で連続相を形成する熱可塑性樹脂の結果として、組成物は、熱可塑性およびエラストマー性の両方を有し、熱可塑性材料として容易に加工することができる。

【0046】

フィルム形成

DVAを形成するために動的加硫プロセス下で混合されるDVA組成物の上記実施形態のいずれも、使用可能なフィルムを形成するのに加工可能である。本発明の一実施形態によれば、DVAは最初に、フィルム、好ましくは厚いフィルムプリフォームに形成され、次いでフィルムが所望の最終厚さを得るまでより緊密な対のロールに連続的に通してロールされる。図3を参照。フィルム形成は、DVA組成物がブレンドされた直後、すなわち、ペレット化などのDVAの任意の他の成形の前に行われることが好ましい。

10

【0047】

最初に形成されるフィルムは、ホットプレス、焼結、ラム押し出し、または図1に例示した押し出しによって熱可塑性エラストマー材料を固めてプリフォームにすることによって得ることができる。図3において、熱可塑性エラストマー材料は、ミキサー30でパルプ状にされ、スリットダイ32に供給されて厚いフィルム34を形成する。押出機とともに大きいダイギャップ32を使用すると、押し出される材料が高粘度を有するにもかかわらず、圧力は大きく低下しない。本発明の一実施形態では、厚いフィルム34を形成するのに押出機を使用する場合、ミキサー30は、任意の揮発した可塑剤を真空排気またはスパージするための手段を備えることができる。

20

【0048】

厚いフィルム34は、10.0mm~0.1mmの範囲内の断面厚さ T_1 を有する。図4を参照。あるいは、厚いフィルム34は、5mm~0.1mm、5~1mm、または1~0.1mmの範囲のいずれかの初期厚さ T_1 を有する。厚いフィルムは、少なくとも1つのセットのロール36、36'、36''を通過する。ロールの温度は、フィルム厚さの所望の低減を得るように選択され、厚さ低減の量およびフィルム組成の両方に応じて、必要なできるだけ少なくまたは多く加熱することができる。少なくとも第1のセットのロール36に関して、温度は、熱可塑性樹脂の溶融温度以上である。第1のセットのロール36の温度は、材料の分解を防止するために、熱可塑性樹脂の溶融温度より100°超

30

【0049】

ロールの各セットは、ニップ距離 x によって画定される。ニップ距離 x は、加熱されたロールセットについて従来の公知の方法によって調整することができる。ロールされたフィルム38がロールニップを出る際、フィルム厚さ T_F は、ニップ距離 x に実質的に等しく、フィルムのいくつかの反発特性のために、フィルム厚さ T_F は、フィルムがロールニップを出るにつれてわずかに広がる場合がある。ロールの複数のセット36、36'、36''を使用する場合、各セット中のロール同士間のニップ距離 x は、フィルム経路に沿って減少する。代替の実施形態では、一定幅のフィルムについて、ロールの速度は、フィルムに「ドローダウン(drawn-down)」効果を得るために、フィルム経路に沿って上昇する。別の実施形態では、ロールセットは、フィルム経路に沿って減少するニップ距離 x と上昇する速度の両方を有することができる。

40

【0050】

フィルム厚さは、フィルムがロールのセットを通過する際に、断面厚が少なくとも25

50

%低減され、あるいはフィルム厚さは、厚さの少なくとも40%、少なくとも50%、少なくとも65%、または少なくとも75%低減される。実際の物理的な最終フィルム厚さは、フィルムの最終用途によって決定される。タイヤにおけるバリア材料、すなわち、インナーライナーとしての使用について、最終フィルム厚さは、0.01~1.0mmの範囲内であり、または代わりに0.01~0.05mm、0.01~0.10mm、0.01~0.5mm、0.01~0.95mm、0.05~1.0mm、0.05~0.95mm、または0.05~0.5mmの範囲のいずれか1つ内である。

別の実施形態では、フィルム経路に沿って、フィルム厚さが低減される際に放出される任意の揮発した可塑剤を収集するための手段40を備えることができる。とはいえ、可塑剤/相溶化剤の低減または収集が望まれる。

10

【0051】

DVAのいくつかの最終用途アプリケーションでは、DVA材料上に接着剤層を備えることが望ましい。例示した設定では、最後のロールセットに、ロールの1つに接着剤材料を供給するための手段42が備わっており、ここでフィルムは、接着剤層とともに積層される。接着剤の被覆は、供給される接着剤に適したロールセットにおいてもたすすることができる。本発明は、接着剤配合物によって限定されず、熱可塑性エラストマー材料と熱可塑性材が結合される基板との間の適当な接着剤として作用する液体、半液体、または可塑性状態で施すことができる任意の接着剤が許容される。適当な接着剤の例については、2010年7月16日に出版された米国特許公開第2008-0314491号および米国特許出願第12/838076号に関心が向けられている。

20

熱可塑性エラストマー組成物は、空気透過防止層、例えば、ニューマチックタイヤのインナーライナー、インナーチューブ、ホース中の構成要素もしくは層として、またはエアスリーブもしくはエアバッグとして有用である。さらに、組成物の低透過性特性は、気体以外の流体、例えば、水、油圧油、ブレーキ液、熱伝導流体などの液体を用いた使用に適しており、ただし、流体と直接接触する層は、取り扱われる流体に対して適当な耐性を有する。

【0052】

したがって本発明は、以下の実施形態を提供する：

A. エラストマーおよび熱可塑性樹脂を含む熱可塑性エラストマー材料を形成するプロセスであって、エラストマーおよび熱可塑性樹脂は、55：45~80：20の範囲内の質量比で存在し、熱可塑性エラストマー材料が押出機内で混合される際に、熱可塑性エラストマー材料中に超臨界流体を注入するステップと；熱可塑性エラストマー材料が動的に加硫される条件下で材料を混合するステップであって、エラストマーは、熱可塑性樹脂の連続相中に小粒子の不連続分散相を形成する、ステップを含むプロセス；

30

B. 超臨界流体が不活性ガスである、パラグラフAに記載のプロセス；

C. 超臨界流体がCO₂またはN₂である、パラグラフAまたはBに記載のプロセス；

D. 押出機内の圧力が、超臨界流体の超臨界圧より上である、パラグラフA、B、またはCに記載のプロセス；

E. 超臨界流体が、エラストマーおよび熱可塑性樹脂用入口フィーダーの下流で押出機内に注入される、パラグラフAからDのいずれか1つまたは任意の組合せに記載のプロセス；

40

F. 動的に加硫された材料を押出機から取り出し、押し出された動的に加硫された材料をフィルムに直接形成するステップをさらに含む、パラグラフAからEのいずれか1つまたは任意の組合せに記載のプロセス；

【0053】

G. フィルムを少なくとも1つのセットのロールに通過させるステップであって、フィルムの断面厚さが低減される、ステップをさらに含む、パラグラフFに記載のプロセス；

H. 熱可塑性エラストマーフィルムが、断面厚さが低減される前に、0.1~10mmの範囲内の厚さを有する、パラグラフGに記載のプロセス；

I. 熱可塑性エラストマーフィルムの断面厚さが、ホット少なくとも1つのセットのロー

50

ルを通過する際に少なくとも50%低減される、パラグラフGまたはHに記載のプロセス；

J. 熱可塑性エラストマー材料フィルムを調製するためのプロセスであって、エラストマーおよび熱可塑性樹脂を含む熱可塑性エラストマー材料を調製するステップであって、エラストマーおよび熱可塑性樹脂は、55：45～80：20の範囲内の質量比で存在するステップと；熱可塑性エラストマー材料をフィルムに形成するステップと；フィルムを少なくとも1つのセットのロールに通過させるステップであって、フィルムの断面厚さが低減される、ステップとを含むプロセス。

K. 少なくとも1つのセットのロールが、熱可塑性樹脂の溶融温度以上の温度に加熱される、パラグラフJに記載のプロセス；

L. 熱可塑性エラストマー材料の調製中または調製後に、熱可塑性エラストマー材料中の可塑剤の量が低減される、パラグラフJまたはKに記載のプロセス；

M. 可塑剤が、熱可塑性エラストマー材料の調製中または調製後に揮発する任意の可塑剤の除去によって低減される、パラグラフLに記載のプロセス；

N. 可塑剤が、慣例的に使用されているより、質量当たり、またはゴム100部当たりの部に基づいてより少ない可塑剤を含有する組成物によって低減される、パラグラフLに記載のプロセス；

【0054】

O. 熱可塑性エラストマー材料を調製した後に、材料を流動床乾燥機に通過させる、パラグラフJからNのいずれか1つまたは任意の組合せに記載のプロセス；

P. 熱可塑性エラストマー材料が最初に、熱可塑性エラストマー材料のラム押し出し、ホットプレス、または焼結によってフィルムに形成される、パラグラフJからOのいずれか1つまたは任意の組合せに記載のプロセス；

Q. 熱可塑性エラストマーフィルムが、断面厚さが低減される前に、0.1～10mmの範囲内の厚さを有する、パラグラフJからPのいずれか1つまたは任意の組合せに記載のプロセス；

R. 熱可塑性エラストマーフィルムの断面厚さが、ホット少なくとも1つのセットのロールを通過する際に少なくとも50%低減される、パラグラフJからQのいずれか1つまたは任意の組合せに記載のプロセス；

S. 熱可塑性エラストマーフィルムの低減された断面厚さが0.01～0.95mmの範囲内である、パラグラフJからRのいずれか1つまたは任意の組合せに記載のプロセス；

T. フィルムがホット少なくとも1つのセットのロールを通過する際に、接着剤の層がフィルムの少なくとも1つの接面に塗布される、パラグラフJからSのいずれか1つまたは任意の組合せに記載のプロセス；

【0055】

U. エラストマーが、 $C_4 \sim C_{12}$ イソオレフィンモノマーから誘導され、熱可塑性樹脂が、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリニトリル樹脂、ポリメタクリレート樹脂、ポリビニル樹脂、セルロース樹脂、フッ素樹脂、ポリイミド樹脂、ポリスルホン、ポリアセタール、ポリラクトン (polyactone)、スチレンー無水マレイン酸、芳香族ポリケトン、およびこれらの混合物からなる群から選択される、パラグラフAからTのいずれか1つまたは任意の組合せに記載のプロセス；

V. 熱可塑性エラストマー材料中の可塑剤の量が、22.5 phr以下、20 phr以下、15 phr以下、10 phr以下、5 phr以下、約0.1 phr、本質的に0 phr (ここで「本質的に0」は、0.01 phr未満である)、約1 phr、約2 phr、あるいは22.5～1、2、もしくは5 phr、20～1、2、もしくは5 phr、15～1、2、もしくは5 phr、10～1、2、もしくは5 phr、または5～1 phrの範囲内の任意の値の量である、パラグラフAからUのいずれか1つまたは任意の組合せに記載のプロセス；

W. パラグラフAからVのいずれか1つまたは任意の組合せに記載のプロセスによって作製されるフィルム；および

10

20

30

40

50

X. フィルムが、多層物品、例えば、ホース、タイヤ、タイヤ硬化ブラダー（c u r i n g b l a d d e r）、空気袋、または空気バネスリーブなどにおいてバリア層として使用される、パラグラフWに記載のフィルム。

【実施例】

【0056】

熱可塑性エラストマー材料中の可塑剤の代替品としての超臨界流体の使用を実証し、DVAの得られる形態を評価するために試料を調製した。例において使用する成分について、以下の材料を使用した。

【0057】

【表1】

表1

材料の名称	材料	取引名/潜在源(適用可能な場合)
BIMSM	臭素化ポリ(イソブチレン-co-パラメチルスチレン)	
N6	ナイロン6	UBE 1030B; Ube
N6/66	ナイロン6/66コポリマー	UBE 5033B; Ube
N11	ナイロン11	BESN; Atochem
可塑剤	N-ブチルスルホンアミド	Uniplex(登録商標)214、Unitex Chemical Corporation
ZnO	酸化亜鉛	Kadox 911; Horsehead Corporation
ステアリン酸	ステアリン酸	F1000
ステアリン酸亜鉛	ステアリン酸亜鉛	ステアリン酸亜鉛D
タルク	タルク	SG-2000; Nippon

【0058】

BIMSMマスターバッチを、BIMSMの早すぎる硬化を引き起こさない温度および時間で、Banburyインターナルミキサー内で成分を混合することによって調製した。BIMSMマスターバッチを、造粒機を使用して予め顆粒化した。ポリアミドのマスターバッチを、様々な量の可塑剤とともにプレコンパウンドすることによって熱可塑性物質マスターバッチを調製した。表2を参照。

【0059】

【表2】

表2

配合物	対照	A	B	C
エラストマーマスターバッチ				
BIMSM, phr	100	100	100	100
ZnO, phr	0.15	0.15	0.15	0.15
ステアリン酸, phr	0.60	0.60	0.60	0.60
ステアリン酸亜鉛, phr	0.30	0.30	0.30	0.30
熱可塑性物質マスターバッチ				
N6/66, phr	63.4	63.4	63.4	63.4
可塑剤, phr	27	20.3	13.5	6.8
可塑剤の低減		25%	50%	75%

超臨界流体（SCF）を使用する場合、押出機への負荷が低減されることを実証するために、DVAの第1のセットを調製した。図1に例示した押出機の構成をこれらの試料に使用した。配合物Cのエラストマーマスターバッチおよび熱可塑性物質マスターバッチを

、定量ペレットフィーダーを使用してスクリュウ押出機内に供給した。超臨界CO₂をミキサーに供給して、および供給しないでDVAを調製した。ミキサー内で、押出機のスクリュウの方向は、ミキサーの供給口への流体の逆流を防止するように選択した。表3に示した条件下でDVAを調製した。

【0060】

【表3】

表3

	対照	1	2
RPM	101	100	100
押出機の負荷、%	100	78	75
SCF流量、ml/分	0	15	15
SCF圧力、kPa	0	5516	8963
ダイ圧力、kPa	3241	7791	9997
入口温度、℃	180	180	180
出口温度、℃	210	185	185
ダイでの溶融温度 (Die Melt Temperature)、℃	215	198	198

10

【0061】

表3で分かるように、押出機の圧力を、超臨界状態のCO₂を維持するために上昇させた。超臨界流体を使用すると押出機の負荷が低減され、CO₂は実際に、マスターバッチを混合する間にナイロンを可塑化したことを示す。

超臨界流体を使用して調製した最終的なDVA化合物を評価するために、対照組成物、および組成物A～Cを調製した。対照DVAは、超臨界流体を使用することなく、表3に示した対照条件を使用して調製した。組成物A～Cのそれぞれは、表3の上記対照条件および上記条件1の両方の下で調製した。得られたDVAの物理的性質を表4に示す。

【0062】

【表4】

表4

組成物	対照	A	A*	B	B*	C	C*
ヤング率、MPa	41.3	75	66	84	102	116	111
降伏応力、MPa	19	19	17.6	19.3	19.8	15.8	18.8
降伏歪み(strain at yield)、%	418	166	201	187	124	67	90
最大負荷時の応力、MPa	19	19	16.9	19.2	20	15.8	19.4
最大負荷時の歪み、%	418	166	183	182	127.0	67	96
破壊応力、MPa	1.3	18.6	16.7	18.9	19.6	15.5	19.2
破壊歪み(strain at break)、%	445	178	187	192	130	71	99

*対照条件(すなわち、超臨界流体なし)

20

30

【0063】

上記に論じたように、使用される場合、超臨界流体は、処理の最後に押出機から除去される。上記各組成物について、組成物は同じであるが、処理の間に存在した可塑剤の有効量は、超臨界流体が一時的に存在するために異なる。BBSA量が低減された各組成物について、材料の伸びが低減したにもかかわらず、ヤング率は、降伏応力および破壊応力と同様に、対照組成物に対して増大している。

【0064】

組成物Cの試料を形態について分析した。図5Aは、超臨界流体を使用しないで調製した組成物Cであり、図5Bは、超臨界流体を用いて調製した組成物Cである。AFM分析において、より明るい材料は、連続マトリックスを形成しているポリアミドであり、より

40

50

暗い材料は、D V A 中で分散したエラストマー相である。超臨界流体で処理された試料は、ポリアミドの粘度が低減したために、ゴム濃度の観点からはるかに低い不均一性を示す。

これらの試験に基づいて、出願者らは、超臨界流体を使用すると、所望の形態および材料特性を失うことなく、D V A 中に使用される従来の可塑剤のすべてまたは一部を有効に置きかえることができると判断した。処理中に超臨界流体を使用することは、粘性消散がより少ないために全体的な溶融温度を低減することにも役立ち、このようなより低い温度は、D V A 中の分散エラストマー相について所望のより小さい粒径を得るのにより良好である。

【0065】

特性の特定のセット、測定単位、条件、物理的状态、もしくは百分率を表すものなど、先に明細書でもしくは以下の特許請求の範囲で列举した数値の任意の範囲は、参照により本明細書に明白に文字通り組み込むことが意図されており、またはさもないければ、数値もしくは範囲の任意のサブセットを含めたこのような範囲内に入る任意の数値は、そのように列举された任意の範囲内に包含される。

【0066】

任意の特許出願および／または試験手順を含めた本明細書に記載のすべての文献は、これらが本願および特許請求の範囲と矛盾しない程度に、本明細書に参照により組み込まれている。本発明の原理、好適な実施形態、および動作モードを前述の明細書において説明してきた。本明細書で本発明を特定の実施形態に関して説明してきたが、これらの実施形態は、本発明の原理および用途の単に例示的なものであることが理解されるべきである。したがって、多数の改変を例示的な実施形態に対して行うことができ、他の仕組みを添付の特許請求の範囲によって定義される本発明の精神および範囲から逸脱することなく編み出すことができることが理解されるべきである。

【図1】

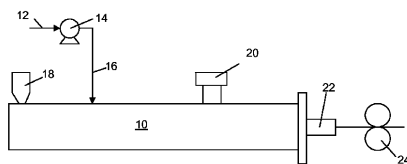


FIGURE 1

【図2】

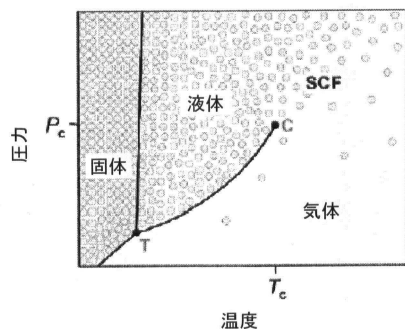


FIGURE 2

【図3】

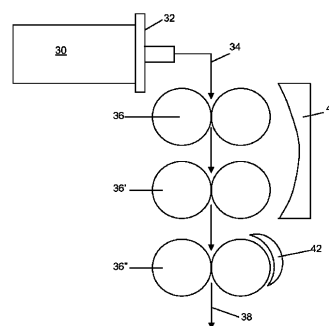


FIGURE 3

【図 4】

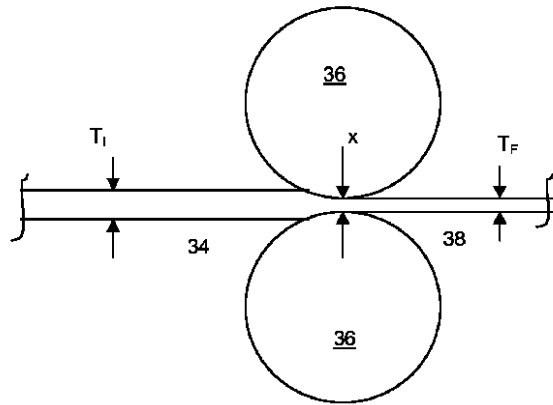


FIGURE 4

【図 5 A】

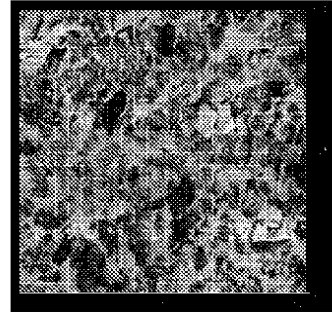


FIGURE 5A

【図 5 B】

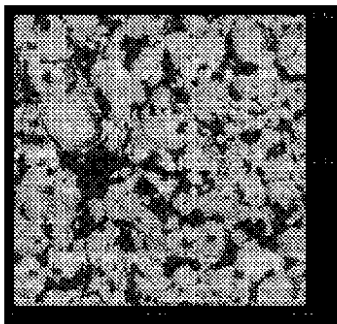


FIGURE 5B

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
B 6 0 C 5/14 (2006.01) B 6 0 C 5/14 A

(74)代理人 100093300

弁理士 浅井 賢治

(74)代理人 100119013

弁理士 山崎 一夫

(74)代理人 100123777

弁理士 市川 さつき

(74)代理人 100111796

弁理士 服部 博信

(74)代理人 100137626

弁理士 田代 玄

(72)発明者 チェン ジェンヤ ジェイ

アメリカ合衆国 テキサス州 77345 キングウッド シニック ウッズ トレイル 5015

(72)発明者 バーダネ ブラシャント エイ

カナダ モントリオール エイチ3エス 1エム7 ケン アベニュー 2620 #441

(72)発明者 ファヴィス バジル ディー

カナダ ケベック エイチ9ジェイ 3ビー9 カークランド ミーニー ストリート 125

(72)発明者 クモール デニス

アメリカ合衆国 オハイオ州 44321 コブリー ブライドルウッド ドライヴ 824

(72)発明者 エリュール マリア ディー

アメリカ合衆国 オハイオ州 44224 シルバー レイク ヴィレッジ ノース ドーヴァー
ロード 3230

(72)発明者 マンダース ピーター ダブリュー

アメリカ合衆国 オハイオ州 44236 ハドソン ヨーク ドライヴ 41

(72)発明者 シャノン ポーター シー

アメリカ合衆国 テキサス州 77586 シーブルック キャリエッジ コート 1129

(72)発明者 ラウクハウト デイルク エフ

ベルギー ベー3350 リンテル フローテストエンウェフ 424 アー

合議体

審判長 小野寺 務

審判官 渕野 留香

審判官 守安 智

(56)参考文献 特開2002-80644 (JP, A)

特開2002-322288 (JP, A)

特開平11-310656 (JP, A)

特表2009-518507 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08J3/00-3/28, 99/00

B29B7/00-7/94

C08K3/00-13/08

C08L1/00-101/14