

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6089030号  
(P6089030)

(45) 発行日 平成29年3月1日 (2017.3.1)

(24) 登録日 平成29年2月10日 (2017.2.10)

(51) Int. Cl. F I  
**CO8L 101/00 (2006.01)** CO8L 101/00  
**CO8K 3/00 (2006.01)** CO8K 3/00  
**CO8K 5/09 (2006.01)** CO8K 5/09  
**CO8K 5/17 (2006.01)** CO8K 5/17  
**CO8L 91/00 (2006.01)** CO8L 91/00

請求項の数 35 (全 19 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2014-517107 (P2014-517107)	(73) 特許権者	510193267
(86) (22) 出願日	平成24年6月20日 (2012.6.20)		カミン・エルエルシー
(65) 公表番号	特表2014-524947 (P2014-524947A)		K a M i n L L C
(43) 公表日	平成26年9月25日 (2014.9.25)		アメリカ合衆国、ジョージア州 3 1 2 1
(86) 国際出願番号	PCT/US2012/043214		7、メーコン、ヒューバー・ロード 8 2
(87) 国際公開番号	W02012/177679		2
(87) 国際公開日	平成24年12月27日 (2012.12.27)	(74) 代理人	100105957
審査請求日	平成27年4月30日 (2015.4.30)		弁理士 恩田 誠
(31) 優先権主張番号	61/501,014	(74) 代理人	100068755
(32) 優先日	平成23年6月24日 (2011.6.24)		弁理士 恩田 博宣
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100142907
			弁理士 本田 淳
		(72) 発明者	ガッティ、ルイス エフ.
			アメリカ合衆国 1 9 7 0 2 デラウェア
			州 ニューアーク ケルティ コート 5
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリマーおよびポリマー製品の流体バリア特性を改善するための組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ポリマー膜の流体透過性を低減するための組成物であって、前記組成物はポリマーと、  
 1 0 ~ 1 0 0 p p h ( p a r t s p e r h u n d r e d ) の鉱物粒子とを含有し、前  
 記鉱物粒子は、粒子サイズが 0 . 0 5  $\mu$  m ~ 1  $\mu$  m の微細鉱物粒子と、粒子サイズが 3  $\mu$  m ~ 2 0  $\mu$  m の粗大鉱物粒子とを含有し、前記粗大鉱物粒子に対する前記微細鉱物粒子の  
 重量比は、1 ~ 1 0 の範囲から選択される、組成物。

【請求項 2】

前記組成物は 2 0 ~ 1 0 0 p p h の鉱物粒子を含有する、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 3】

前記組成物は 4 0 ~ 7 0 p p h の鉱物粒子を含有する、請求項 2 に記載の組成物。

【請求項 4】

前記組成物は 5 0 ~ 6 0 p p h の鉱物粒子を含有する、請求項 3 に記載の組成物。

【請求項 5】

前記重量比は 1 ~ 5 の範囲から選択される、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 6】

前記重量比は 2 . 5 ~ 3 . 5 の範囲から選択される、請求項 5 に記載の組成物。

【請求項 7】

前記重量比は前記組成物に関連する気体バリア特性と強度特性との均衡をとるように選  
 択される、請求項 1 に記載の組成物。

10

20

## 【請求項 8】

前記粗大鉍物粒子は、前記微細鉍物粒子の運動を抑制する、請求項 1 に記載の組成物。

## 【請求項 9】

前記粗大鉍物粒子は、せん断場の存在下において前記微細鉍物粒子の回転する能力を制限する、請求項 8 に記載の組成物。

## 【請求項 10】

前記粗大鉍物粒子は、前記微細鉍物粒子の配列をもたらす、請求項 8 に記載の組成物。

## 【請求項 11】

ポリマー膜の流体透過性を低減するための組成物であって、前記組成物は、ポリマーと、鉍物粒子とを含有し、

前記鉍物粒子は二峰性粒子サイズ分布を有し、

前記二峰性粒子サイズ分布は、微細鉍物粒子に関連した第 1 ピーク直径および第 1 ピーク粒子数と、粗大鉍物粒子に関連した第 2 ピーク直径および第 2 ピーク粒子数とを含み、

前記第 1 ピーク直径は  $0.05 \mu\text{m} \sim 1 \mu\text{m}$  であり、

前記第 2 ピーク直径は  $3 \mu\text{m} \sim 20 \mu\text{m}$  であり、

前記粗大鉍物粒子に対する前記微細鉍物粒子の重量比は、 $1 \sim 10$  である、組成物。

## 【請求項 12】

前記粒子サイズ分布はレーザー光散乱技術によって測定される、請求項 11 に記載の組成物。

## 【請求項 13】

前記粒子サイズ分布は、前記微細鉍物粒子および粗大鉍物粒子について、平均ストーク相当径を用いる、請求項 11 に記載の組成物。

## 【請求項 14】

前記第 1 ピーク粒子数は前記第 2 ピーク粒子数よりも大きい、請求項 11 に記載の組成物。

## 【請求項 15】

前記第 1 ピーク粒子数は前記第 2 ピーク粒子数よりも小さい、請求項 11 に記載の組成物。

## 【請求項 16】

前記第 1 ピーク直径は、 $0.2 \mu\text{m} \sim 0.8 \mu\text{m}$  の範囲にある、請求項 11 に記載の組成物。

## 【請求項 17】

前記第 1 ピーク直径は、 $0.3 \mu\text{m} \sim 0.5 \mu\text{m}$  の範囲にある、請求項 16 に記載の組成物。

## 【請求項 18】

前記第 2 ピーク直径は、 $5 \mu\text{m} \sim 10 \mu\text{m}$  の範囲にある、請求項 11 に記載の組成物。

## 【請求項 19】

前記第 2 ピーク直径は、 $6.5 \mu\text{m} \sim 8.5 \mu\text{m}$  の範囲にある、請求項 18 に記載の組成物。

## 【請求項 20】

前記鉍物粒子は、 $1 \text{ m}^2 / \text{g} \sim 5 \text{ m}^2 / \text{g}$  の範囲にあるレーザー光による平均計算比表面積を有するか、または BET 法による測定で  $6 \text{ m}^2 / \text{g} \sim 30 \text{ m}^2 / \text{g}$  の範囲にある比表面積を有する、請求項 11 に記載の組成物。

## 【請求項 21】

前記鉍物粒子は、 $1.5 \text{ m}^2 / \text{g} \sim 3.5 \text{ m}^2 / \text{g}$  の範囲にあるレーザー光による平均計算比表面積を有するか、または BET 法による測定で  $15 \text{ m}^2 / \text{g} \sim 30 \text{ m}^2 / \text{g}$  の範囲にある比表面積を有する、請求項 20 に記載の組成物。

## 【請求項 22】

前記組成物は  $20 \mu\text{m}$  より大きな粒子をさらに含有する、請求項 1 又は 11 に記載の組成物。

10

20

30

40

50

## 【請求項 2 3】

前記鉍物粒子はクレ－鉍物粒子である、請求項 1 又は 1 1 に記載の組成物。

## 【請求項 2 4】

前記鉍物粒子は、カオリン、ボールクレイ、モンモリライト、ベントナイト、タルク、マイカ、カルサイト、ドロマイト、アルミナ、シリカ、アルミナ - シリケート、鉍物ゼオライト、パイロフィライト、バーミキュライト、石灰、セッコウ、およびそれらの任意の異形体またはそれらの任意の混合物のうちから選択される、請求項 1 又は 1 1 に記載の組成物。

## 【請求項 2 5】

前記鉍物粒子は、カオリナイト、ジッカイト、ハロイサイト、モンモリライト、ベントナイト、ナクライト、または任意の他の  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$  の異結晶体を含むカオリン群の鉍物から選択される、請求項 1 又は 1 1 に記載の組成物。

10

## 【請求項 2 6】

前記鉍物粒子は、本質的にカオリン粒子からなる、請求項 2 5 に記載の組成物。

## 【請求項 2 7】

前記ポリマーは熱硬化性エラストマーである、請求項 1 又は 1 1 に記載の組成物。

## 【請求項 2 8】

前記ポリマーは、ブチルゴム、ハロブチルゴム、ニトリルゴム、天然ゴム、ネオプレンゴム、エチレン - プロピレン - ジエン - モノマーゴム、ポリブタジエン、ポリ(スチレン - ブタジエン - スチレン) およびそれらの任意の組み合わせのうちから選択される、請求項 2 7 に記載の組成物。

20

## 【請求項 2 9】

前記ポリマーはプロモブチルゴムである、請求項 2 8 に記載の組成物。

## 【請求項 3 0】

前記ポリマーは熱可塑性ポリマーである、請求項 1 又は 1 1 に記載の組成物。

## 【請求項 3 1】

前記ポリマーは、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリ(アクリロニトリル - ブタジエン - スチレン)、ポリ(メタクリル酸メチル)、ポリ(塩化ビニル)、ポリ(酢酸ビニル)、スチレン - ブタジエンブロックコポリマー、ポリラクチドのホモポリマーまたはコポリマー、並びにそれらの任意の組み合わせのうちから選択される、請求項 3 0 に記載の組成物。

30

## 【請求項 3 2】

前記ポリマーは熱可塑性加硫物である、請求項 1 又は 1 1 に記載の組成物。

## 【請求項 3 3】

ポリマー膜の流体透過性を低減するための組成物であって、前記組成物は、プロモブチルポリマーと、カーボンブラックと、 $20 \sim 100 \text{ pph}$  の鉍物粒子とを含有し、前記鉍物粒子は、粒子サイズが  $0.05 \mu\text{m} \sim 1 \mu\text{m}$  の微細鉍物粒子と、粒子サイズが  $3 \mu\text{m} \sim 20 \mu\text{m}$  の粗大鉍物粒子とを含有し、前記粗大鉍物粒子に対する前記微細鉍物粒子の重量比は、1  $\sim 10$  の範囲から選択される、組成物。

## 【請求項 3 4】

前記組成物は、ステアリン酸、酸化マグネシウム、ジメチルアルキル三級アミン、ナフテン油、酸化亜鉛および硫黄をさらに含有する、請求項 3 3 に記載の組成物。

40

## 【請求項 3 5】

前記組成物は、摂氏  $160$  度で  $10$  分間にわたって  $0.020$  " のゲージに硬化された試験サンプルについて、摂氏  $70$  度の温度の空気、 $35 \text{ psi}$  の気体圧力、 $66.4 \text{ cm}^2$  の透過面積および  $0.0932 \text{ cm}$  の毛管直径を用いて、 $2003$  年版  $\text{ASTM D} - 1434 - 82$  の手順  $\text{V}$  に従って測定された気体透過性が  $4 \times 10^{-13} (\text{cm}^3 \cdot \text{cm} / (\text{cm}^2 \cdot \text{秒} \cdot \text{Pa}))$  以下であること、及び、摂氏  $160$  度で  $20$  分間にわたる硬化とそれに続く  $\text{ASTM D} - 573$  に従って摂氏  $100$  度で  $48$  時間にわたる劣化処理を経た劣化処理後試験サンプルについて、 $\text{ASTM D} 412$  に従って測定された劣化処理

50

後引張強度が少なくとも 1300 psi であることを特徴とする、請求項 1 ~ 34 のいずれか一項に記載の組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

この特許出願は、流体の透過を低減するためのポリマーおよびポリマー含有製品におけるバリア特性の改善に関する（ここで、流体とは、気体または液体のような任意の移動相を含むものとする）。

【背景技術】

【0002】

ポリマー膜を通過する空気の透過率は、カーボンブラックの代わりに、カオリンクレーを等しい P H R またはそれ以上の置換量（すなわち等価体積、等価表面積など）で使用するにより、低減されることが知られている（例えば特許文献 1 参照）。この改善は、カーボンブラックの多孔性凝集粒子クラスターとは対照的な、例えば板状のような高アスペクト比の物質の存在に由来すると考えられている。

【0003】

一般に、カーボンブラックは、モジュラス、引張強度、引裂抵抗のような強化特性を付与するとともに所望の加工性を得ることを支援するために、高弾性ポリマー材料に含有される。透過抵抗を改善するために高アスペクト比を有するといわれる板状充填材がしばしば導入されることがあるが、カーボンブラックがもたらすこれらの所望の強化特性が犠牲になる。残念なことに、カーボンブラックの性質も板状充填材の充填の阻害に寄与する可能性があり、それにより板状充填材の有効性も低減してしまう。流体透過率の低下や材料使用量の低減を可能にするように充填材を最適化することが望まれるが、ポリマー特性の均衡をとる必要があることから限定されてきた。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献 1】米国特許第 4,810,578 号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

更に、市場では、ポリマー、ポリマー膜、およびそのようなポリマーを個別の層または複合材料調合物の一部のいずれかとして組み込んだ製品に関し、バリア特性の改善が要求されている。限定されないが例えば、車両用タイヤの空気透過、および食品包装における液体および空気の透過を含む多種多様の商業的用途において、様々な流体（気体および液体）の透過性を低減するように改善されたバリアが必要とされている。

【課題を解決するための手段】

【0006】

多種多様な例において、この開示はポリマー膜の流体透過性を低減するための組成物を提供する。前記組成物は、ポリマーと、約 10 ~ 約 100 p p h ( p a r t s p e r h u n d r e d ) の鉱物粒子とを含有し、その鉱物粒子は、粒子サイズが約 0.05  $\mu$ m ~ 約 1  $\mu$ m の微細鉱物粒子と、粒子サイズが約 3  $\mu$ m ~ 約 20  $\mu$ m の粗大鉱物粒子とを含有しており、前記粗大鉱物粒子に対する前記微細鉱物粒子の重量比は、約 0.1 ~ 約 10 の範囲から選択されたものである。

【0007】

いくつかの実施形態では、前記組成物は、約 15 ~ 約 100 p p h の鉱物粒子、例えば約 40 ~ 約 70 p p h の鉱物粒子、または約 50 ~ 約 60 p p h の鉱物粒子を含有する。

いくつかの実施形態では、前記重量比は、約 0.2 ~ 約 10、例えば、約 0.2 ~ 約 5、または約 2.5 ~ 約 3.5 の範囲から選択される。前記重量比は特定の組成物に関連する気体バリア特性と強度特性との均衡をとるように選択され得る。

## 【0008】

いくつかの実施形態では、前記粗大鉱物粒子は、前記微細鉱物粒子の運動を抑制する。例えば、前記粗大鉱物粒子は、せん断場の存在下において、前記微細鉱物粒子の回転する能力を制限し得る。

## 【0009】

あるいは、前記粗大鉱物粒子は微細鉱物粒子の配列をもたらしてもよく、または逆もまた同様である。

この開示はまた、ポリマー膜の流体透過性を低減するための組成物を提供する。前記組成物は、ポリマーと、鉱物粒子とを含有し、

前記鉱物粒子は二峰性粒子サイズ分布を有し、

前記二峰性粒子サイズ分布は、微細鉱物粒子に関連した第1ピーク直径および第1ピーク粒子数 (peak population) と、粗大鉱物粒子に関連した第2ピーク直径および第2ピーク粒子数とを含み、

第1ピーク直径は約  $0.05\text{ }\mu\text{m}$  ~ 約  $1\text{ }\mu\text{m}$  であり、

第2ピーク直径は約  $3\text{ }\mu\text{m}$  ~ 約  $20\text{ }\mu\text{m}$  であり、

前記粗大鉱物粒子に対する前記微細鉱物粒子の重量比は、約  $0.1$  ~ 約  $10$  である。

## 【0010】

いくつかの実施形態では、前記粒子サイズ分布は、レーザー光散乱により、かつ/または微細鉱物粒子および粗大鉱物粒子に対して平均ストーク相当径を用いることにより、測定される。第1ピーク粒子数は、第2ピーク粒子数よりも小さくてもよいし、または大きくてもよい。

## 【0011】

いくつかの実施形態では、第1ピーク直径は、約  $0.1\text{ }\mu\text{m}$  ~ 約  $0.8\text{ }\mu\text{m}$  の範囲にあり、例えば約  $0.2\text{ }\mu\text{m}$  ~ 約  $0.5\text{ }\mu\text{m}$  の範囲にある。第2ピーク直径は、約  $5\text{ }\mu\text{m}$  ~ 約  $10\text{ }\mu\text{m}$  の範囲にあり、いくつかの実施形態では、例えば約  $6.5\text{ }\mu\text{m}$  ~ 約  $8.5\text{ }\mu\text{m}$  の範囲にある。より大きな粒子 ( $20\text{ }\mu\text{m}$  を超える粒子など) も存在してもよい。

## 【0012】

前記鉱物粒子は、約  $1\text{ m}^2/\text{g}$  ~ 約  $5\text{ m}^2/\text{g}$  の範囲、例えば約  $1.5\text{ m}^2/\text{g}$  ~ 約  $3.5\text{ m}^2/\text{g}$  の範囲にある (レーザー光線によって測定された) 計算平均比表面積か、または、例えば約  $12 \sim 22\text{ m}^2/\text{g}$  のような  $8 \sim 28\text{ m}^2/\text{g}$  の範囲にある BET によって測定される計算平均比表面積を有し得る。

## 【0013】

前記鉱物粒子はクレー鉱物粒子であってもよい。いくつかの実施形態では、前記鉱物粒子は、ボールクレイ、カオリン、タルク、マイカ、カルサイト、ドロマイト、アルミナ、シリカ、アルミナ-シリケート、鉱物ゼオライト、パイロフィライト、パーミキュライト、石灰、セッコウ、およびそれらの任意の異形体 (polymorph) またはそれらの任意の混合物のうちから選択される。前記鉱物粒子は、カオリナイト、ジッカイト、ハロイサイト、ナクライト、モンモリライト、または任意の他の  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$  の異結晶体を含むカオリン群の鉱物から選択されてもよい。特定の実施形態において、前記鉱物粒子は本質的にカオリン粒子からなる。

## 【0014】

前記ポリマーは、ブチルゴム、ハロブチルゴム、ニトリルゴム、天然ゴム、ネオプレンゴム、エチレン-プロピレン-ジエン-モノマーゴム、ポリブタジエン、ポリ(スチレン-ブタジエン-スチレン) およびそれらの任意の組み合わせのうちから選択されるポリマーのような熱硬化性エラストマーであり得る。特定の実施形態において、前記ポリマーはプロモブチルゴムである。

## 【0015】

前記ポリマーは、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリ(アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン)、ポリ(メタクリル酸メチル)、ポリ(塩化ビニル)、ポリ(酢酸ビニル)、スチレン-ブタジエンブロックコポリマー、ポリラクチドのホモポリ

10

20

30

40

50

マーまたはコポリマー、並びにそれらの任意の組み合わせのうちから選択されるポリマーのような熱可塑性ポリマーであり得る。前記ポリマーはまた熱可塑性加硫物であってもよい。

【0016】

前記組成物は、カーボンブラック、カーボンナノチューブ、または炭素粒子の別の形態をさらに含有し得る。前記組成物はまた、カップリング剤、分散助剤、または粘度調整剤を含有してもよい。

【0017】

本開示はまた、ポリマー膜の流体透過性を低減するための組成物を提供する。前記組成物は、プロモブチルポリマーと、カーボンブラックと、約25～約100pphの鉱物粒子とを含有する。前記鉱物粒子は、粒子サイズが約0.05 $\mu\text{m}$ ～約1 $\mu\text{m}$ の微細鉱物粒子と、粒子サイズが約3 $\mu\text{m}$ ～約20 $\mu\text{m}$ の粗大鉱物粒子とを含有する。前記粗大鉱物粒子に対する前記微細鉱物粒子の重量比は、約0.1～約10の範囲から選択される。前記組成物は、ステアリン酸、酸化マグネシウム、ジメチルアルキル三級アミン、ナフテン油、酸化亜鉛および硫黄をさらに含有してもよい。

10

【0018】

いくつかの実施形態では、本願に提供されるような組成物は、摂氏160度で10分間にわたって0.020"のゲージに硬化された試験サンプルについて、温度が摂氏70度の空気、35psiの気体圧力、66.4 $\text{cm}^2$ の透過面積および0.0932cmの毛管直径を用いて、2003年版ASTM D-1434-82の手順Vに従って測定された気体透過性が約 $4 \times 10^{-13} (\text{cm}^3 \cdot \text{cm} / (\text{cm}^2 \cdot \text{秒} \cdot \text{Pa}))$ 以下であることを特徴とする。前記気体透過性は約3.3、3.2、3.1、 $3 \times 10^{-13} (\text{cm}^3 \cdot \text{cm} / (\text{cm}^2 \cdot \text{秒} \cdot \text{Pa}))$ 以下であってもよい。

20

【0019】

いくつかの実施形態では、本願で提供されるような組成物は、摂氏160度で20分間にわたる硬化とそれに続くASTM D-573に従う摂氏100度で48時間にわたる劣化処理を経た劣化処理後の試験サンプルについて、ASTM D-412に従って測定された劣化処理後引張強度が少なくとも1300psiであること特徴とする。この劣化処理後引張強度は、いくつかの実施形態では、少なくとも1400psi、1450psi、または1500psiである。

30

【0020】

ポリマーと、炭素粒子と、約0.05 $\mu\text{m}$ ～約1 $\mu\text{m}$ の粒子サイズを有する約40～約70pphの微細鉱物粒子とを含有する組成物が提供される。前記組成物は、摂氏160度で10分間にわたって0.020"のゲージに硬化された試験サンプルについて、摂氏70度の温度の空気、35psiの気体圧力、66.4 $\text{cm}^2$ の透過面積および0.0932cmの毛管直径を用いて、2003年版ASTM D-1434-82の手順Vに従って測定された気体透過性が約 $4 \times 10^{-13} (\text{cm}^3 \cdot \text{cm} / (\text{cm}^2 \cdot \text{秒} \cdot \text{Pa}))$ 以下であること、及び、摂氏160度で20分間にわたる硬化とそれに続くASTM D-573に従う摂氏100度で48時間にわたる劣化処理を経た劣化処理後試験サンプルについて、ASTM D412に従って測定された劣化処理後引張強度が少なくとも1300psiであることを特徴とする。

40

【0021】

ポリマーと、炭素粒子と、約0.1 $\mu\text{m}$ ～約1 $\mu\text{m}$ の粒子サイズを有する約40～約70pphの微細鉱物粒子とを含有する組成物が提供される。前記組成物は、前記微細鉱物粒子を含まない他の同等の組成物と比較して、低減した気体透過性と、増大した引張強度とを提供する。

【0022】

本開示は、流体透過に抵抗するためのポリマー膜をさらに提供する。前記ポリマー膜は、記載した組成に従った組成物を含有する。

いくつかの実施形態では、その透過性が低減される流体は、空気、酸素、窒素、一酸化

50

炭素、二酸化炭素、メタン、水蒸気またはそれらの任意の混合物を含むが、これらに限定されない任意の気体である。いくつかの実施形態では、その透過性が低減される流体は、脂肪族炭化水素または芳香族炭化水素、極性炭化水素または水性液体のような液体である。

#### 【0023】

本開示は、タイヤインナーライナー、コーティング、プラスチック押出品、フィルム、ライナー、接着剤、塗料、ホースまたは耐候材料または耐候システムのような、開示した組成物を組み込んだ製品も提供する。

#### 【0024】

この開示はまた、流体透過に抵抗するためのポリマー膜を製造する方法を提供する。前記方法は、

- (a) ポリマーを提供する工程と、
- (b) 約  $0.05\ \mu\text{m}$  ~ 約  $1\ \mu\text{m}$  の粒子サイズを有する選択された量の微細鉱物粒子と、約  $3\ \mu\text{m}$  ~ 約  $20\ \mu\text{m}$  の粒子サイズを有する選択された量の粗大鉱物粒子とを含んだ鉱物粒子を提供する工程と、前記粗大鉱物粒子に対する微細鉱物粒子の重量比は、約  $0.1$  ~ 約  $10$  であることと、
- (c) 約  $10$  ~ 約  $100\ \text{pph}$  の前記鉱物粒子を前記ポリマーと混ぜ合わせて、ポリマー粒子混合物を形成する工程と、
- (d) ポリマー膜が前記ポリマー膜の流体透過に対するバリアを提供する形で前記鉱物粒子を含有するように、有効な加工条件下において、前記ポリマー粒子混合物からポリマー膜を形成する工程とを含む。

#### 【0025】

いくつかの実施形態では、前記方法は、ポリマー粒子混合物中に分散助剤（例えば、アルキル三級アミン、ポリアクリレート、TSPP、シラン系化学物質または他の適当な分散剤）を導入することを含む。前記方法は、疎水性ポリマーに組み込まれた場合に、前記鉱物粒子の表面上の自由会合水（freely associated water）を遊離することをさらに含み得る。遊離した水は、分散助剤によって置換され得る。いくつかの実施形態では、自由会合水の遊離は、工程（d）中にプリスターまたは他の欠陥を防止する。他の場合において、前記分散剤は、空気が最終製品中に混入されないように、ポリマー材料による前記鉱物の表面の濡れを保証するように作用し得る。前記分散剤は、適用前に空気を除去するために液体ポリマーを処理する場合にも必要であり得る。

#### 【0026】

いくつかの実施形態では、前記方法は、ポリマー粒子混合物中にカップリング剤を導入することをさらに含む。前記方法は、1つ以上の官能性有機基を有する鉱物粒子の少なくとも一部を化学的に処理することを含み得る。前記官能性有機基は、流体を弾く、前記ポリマーに架橋または吸着を提供する、ポリマーの親水性 - 疎水性バランスを調整する、かつ/または前記ポリマー粒子混合物の粘度を調整するように選択され得る。

#### 【0027】

前記方法は、前記鉱物粒子の少なくとも一部をシラン、チタナート、グラフト化無水マレイン酸およびそれらの任意の組み合わせによって化学的に処理することをさらに含み得る。

#### 【0028】

本開示はまた、流体透過に抵抗するためのポリマー膜を製造する方法も提供する。前記方法は、本願で述べる組成物を生成する工程と、次いで少なくとも一部は前記組成物から、ポリマー膜を形成する工程とを含む。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0029】

【図1】実施例A、BおよびCの組成物を要約して示す図。

【図2】実施例BおよびCに用いたカオリンの粒子サイズデータを示す図。

【図3】実施例A、BおよびCについての関連実験データを示す図。

【図 4】実施例 D および E の組成物を要約して示す図。

【図 5】実施例 D および E に用いたカオリンの粒子サイズデータを示す図。

【図 6】実施例 D および E についての関連実験データを示す図。

【図 7】実施例 A、B、C、D および E の粘度試験データを列挙して示す図。

【図 8】実施例 F、G および H の組成物を要約して示す図。

【図 9】実施例 F、G および H についての関連実験データを示す図。

【図 10】実施例 F、G および H に用いたカオリン粒子ブレンドの粒子サイズデータを示す図。

【図 11】いくつかの実施形態における低減された気体透過性を示す図。

【図 12】いくつかの実施形態における増強された引張強度を示す図。

10

【発明を実施するための形態】

【0030】

この説明は、当業者が本開示の原理をなして用いることを可能にし、また本開示のいくつかの実施形態、改作物、変形物、代替案および用途について記載する。

この明細書および添付された特許請求の範囲においては、単数形「a」「an」および「the」は、文脈が明らかに他に示していない限り、複数の指示対象を含む。別段に定義されていない限り、本願において用いられる技術用語および科学用語はすべて、本発明が属する業における当業者によって一般に理解されるのと同じ意味を有する。本願において、「組成物」、「ブレンド」、「化合物」または「混合物」はすべて区別なく用いられるように意図される。

20

【0031】

別段の指示がない限り、本明細書および特許請求の範囲において用いられるパラメーター、条件、濃度などを示すすべての数値は、すべての場合において「約」という語によって修飾されるものと理解されるべきである。従って、これと異なることが示されていない限り、以下の明細書および添付の特許請求の範囲において述べられる数値パラメーターは、少なくとも特定の分析技術に応じて変化し得る近似値である。

【0032】

本願に記載する実施例は、様々な実施形態の例、並びに比較例（実施例 A、B など）を含む、本開示の例である。前記例のいずれも、本発明の原理またはその用途を限定するものではないと解釈されるべきである。すべての例は単に例示に過ぎない。

30

【0033】

本発明者らは、文献（例えば米国特許第 7,019,063 号など）において参照された配合に類似したプロモブチルゴムの配合におけるカーボンブラックの置換について研究した。前記配合は、図 1 の表において、実施例 A であるカーボンブラック配合によって示されている。実施例 B および実施例 C は、ゴム化合物において等体積置換でカーボンブラックに置き換わる 2 つの異なるデラミネーティッドカオリンクレーを比較している。

【0034】

これらの 2 つのカオリン（ポリフィル（登録商標）DL およびポリプレート（登録商標）HMT、カミン社（KaMin LLC）、米国ジョージア州マコン）の粒子サイズ分布は、モールヴァンレーザー光 - 散乱装置（Malvern laser light - scattering device）を用いて測定した。これらの結果を図 2 に示す。このグラフから、ポリプレート HMT は、ポリフィル DL よりも、より高い割合でより大径の粒子と、より少なくより微細な粒子とを有することが分かる。これは、おそらく、実施例 C のカオリンがより「より板状である」ことを示している。「板状」という用語は、粒子アスペクト比を指しており、より板状の粒子はより高いアスペクト比を有する（プレート状）。板状粒子は天然で板状であってもよいし、または機械的に分離される層状構造から得られてもよい。

40

【0035】

図 3 では、モールヴァン装置による表面積および平均粒子サイズ、すなわちより低い表面積およびより大きな粒子サイズが報告されており、それは、おそらく、より大きく、よ

50



り板状のカオリンを示している。図3は、双方の板状カオリンが充填されたプロモブチル化合物は、カーボンブラックのみの化合物（実施例A）のそれに比べて、低減された気体透過を有することを示している。実施例Cは、より小さなより板状の顔料に比べて、気体透過を34%低減することが分かる。しかしながら、引張強度試験は、カオリンの例は双方とも、カーボンブラックが充填された実施例Aよりも低い引張強度をもたらすことを示している。

#### 【0036】

従来、高度に板状のカオリンは粗大堆積鉱床または粗大初生鉱床から得られている。2つの実施例Bおよび実施例Cはその種類の代表である。堆積鉱床には、より微細な粒子サイズのカオリンも存在し、そのようなカオリンは、より微細な性質の鉱床から、またはより粗大な埋蔵物に対する分別プロセスを通じて抽出され得る。一般的に言えば、充填材の粒子サイズが微細であるほど、可撓性ポリマー（プロモブチルのような）のより高度な強化が期待される。これは、強度に影響を与えることなく、より微細な粒子カオリンを使用することを可能にするが、歴史的に、これらの種類の微細粒子材料は、適当なバリアを形成するためには大きなプレートが必要としたという認識のために、バリア用途には避けられてきた。しかしながら、微細粒子は、より高い充填レベルを可能にすることによって、同等の性能を得ることを可能にする。これらの種類のクレーについて、図4の実施例Dおよび実施例Eの配合において検討した。

#### 【0037】

実施例Dおよび実施例Eにおけるカオリンのモールヴァン粒子サイズ分布を図5に示す。圧倒的多数の1ミクロン未満の微細粒子が母集団の大多数を占めている。これらの実施例Dおよび実施例Eに対して予想されることは、微細カオリンがゴム引張強度によって測定されるような強化を向上するであろうということである。引張強度について得られる効果は、いくつかの実施形態では、強度および気体透過抵抗の双方を調整する際に、使用量の指針となり得る。

#### 【0038】

図6は、実施例Dおよび実施例Eにおいて用いられる各々のカオリンのゴム物理特性、ゴム膜空気透過抵抗、およびモールヴァン粒子サイズ測定試験について報告している。このデータから、同一の充填レベルでは、微細粒子カオリンは、実施例Bおよび実施例Cにおけるより大きなカオリンほど、ゴム強度に影響を与えない。実際、実施例Eの引張強度は、カーボンブラックの実施例Aに有利に匹敵する。

#### 【0039】

従来の考えとは対照的に、気体透過抵抗がカーボンブラック（実施例A）に対して改善されるだけでなく、より粗大な板状クレー（実施例Bおよび実施例C）の双方に対しても同等であるか、または改善されていることが観察された。一般通念はより微細なカオリン粒子は良好な流体バリアを提供しないということを暗示しているので、この結果は驚くべきである。

#### 【0040】

より粗大なカオリンであるポリプレートHMTカオリン（実施例C）の1つの利点は、ポリフィルDLカオリン（実施例B）ゴム化合物に比べて、それがわずかに高い未硬化粘度をもたらしたということであった。非黒色充填材の使用は、いくつかの実施形態では、特定の種類の装置のための加工における粘性効果を調整する必要性を生み出し得るので、これは望ましい特性であり得る。実施例Dおよび実施例Eの2つのより微細な粒子カオリンは、実施例BのポリフィルDLカオリンに類似した粘度を有した。これらの測定値を図7に列記する。

#### 【0041】

より粗大な粒子と、より微細な粒子とのブレンドを用いることによって、粘度における利点（すなわち粘度の増大）が得られるかを調査することは興味深かった。いくつかの配合例を図8に記載する。

#### 【0042】

実施例 F、実施例 G および実施例 H におけるこれらのカオリンのブレンドに対する実験的発見について図 9 および図 10 に示す。これらの 3 つの化合物の粘度は、実施例 C の 100%ポリプレート HMT カオリンからは低下したが、依然として実施例 B の市販のポリフィル DL カオリンに匹敵するものであった。これらのブレンドの引張強度は、ブレンド中により粗大な材料が存在するにもかかわらず、カーボンブラック（実施例 A）に対して、驚くほど好ましい。

#### 【0043】

別の驚きは、前記ブレンドは気体透過抵抗に関して実に好ましかったということである。実施例 F、実施例 G および実施例 H の各々は、透過流体（例えば空気）が流動しなければならぬ曲がりくねった経路を増大させることによって、透過率を低減しているように見える。

10

#### 【0044】

気体バリアに関して、実施例 H は特に良好な化合物である。任意の特定の仮説によって限定されるわけではないが、ミル、エクストルーダーまたはカレンダーにおける構成部分の製造中、または適用技術において、流動性により、少量の大きな粒子が、より小さな板状粒子を良好に配列した状態に維持するのを助けることが推測される。流動のモデルは抑制の一種であろう。拘束空間内で流動しているプレート状粒子の流動をモデル化する場合、粒子が大きいほどより良好に配列する。というのは、大きな粒子ほど流れに対してと流線形をなす傾向があるからである。いくらかのより粗大な粒子を用いることによって、より微細な粒子の流れは、それらの微細粒子を面内に維持し、せん断場におけるそれらの回転する能力を制限することによって、抑制される。これに代わって、または加えて、とある配合比率量の大きな粒子は、凝集したカーボンブラックによって影響を受けるような板状材料の層状化に打ち勝つことを助け得る。別の理論は（本開示の制限なく）、系内におけるプレートの数を最大にすることによって、バリアプロセスが推進されるということである。すべてのプレートが同様の厚さである場合、そこで最多数を得る方法は、前記プレートをできるだけ小さくし、粗大粒子を用いて、それらのプレートを配列させ、強度への影響を制限することである。

20

#### 【0045】

いくつかの実施形態は、非常に微細な板状物質と、粗大な板状物質とのブレンドは、ポリマーを通過する流体の透過率を低減するという驚くべき発見を前提としている。

30

このアプローチが強度に対して有する影響は、恐らく引張強度に限定されない。コーティングは、屈曲エネルギーをより多く放散させ、平面破壊を減らすことを可能にすることによって曲げられるため、より微細な板状材料の使用は、コーティングの弾性を向上すると同時に、曲げ強さを向上すると思われる。結果として生じたコーティングは、より粗大な板状材料を用いる他のバリアコーティングよりも、屈曲点における亀裂を非常に受け難くなるはずである。これは、軟包装基材においてバリア特性が保持される必要がある場合に特に重要である。

#### 【0046】

いくつかの実施形態では、ポリマー膜の流体透過性を低減するための組成物が提供される。前記組成物は、ポリマーと、約 10 ~ 約 100 p p h の鉱物粒子とを含有し、前記鉱物粒子は、粒子サイズが約 0.1  $\mu\text{m}$  ~ 約 1  $\mu\text{m}$  の微細鉱物粒子と、粒子サイズが約 3  $\mu\text{m}$  ~ 約 20  $\mu\text{m}$  の粗大鉱物粒子とを含有する。

40

#### 【0047】

前記粗大鉱物粒子に対する微細鉱物粒子の重量比は、約 0.1 ~ 約 10 の範囲から選択される。当業者には、粒子サイズ自身の任意の変動を補うために、割合を調整することができることが分かるであろう。好ましくは、前記粒子は、有意の強度の喪失を回避するために、非常に広範な粒子サイズは有さない。いくつかの実施形態では、強度に悪影響を与えることなく、微細粒子を配列させるために、十分な粗大粒子が導入される。

#### 【0048】

有機系バリアシステムを処方する当業者のために、本開示の原理は、熱硬化性エラスト

50

マー（例としては、単体およびブレンドのいずれかが用いられるハロブチル、ブチル、EPDM、NBR、ネオプレン、天然ゴム、ポリブタジエン、スチレン-ブタジエンなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない）、熱可塑性ポリマー（例としては、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリスチレン、ABS、PMMA、PVC、PVA、SBRなどのホモポリマーまたはコポリマーが挙げられるが、これらに限定されるものではない）、並びに熱硬化性ポリマーおよび熱可塑性ポリマーのポリマーブレンドである熱可塑性加硫物のような他のポリマー系に適用されてもよい。

#### 【0049】

板状充填材を使用している当業者には、同様のブレンドで用いられるタルク、マイカなどのような他の組成物の粒子もまた、透過抵抗における同様の改善をもたらすだろうことが分かるであろう。前記ブレンドは、同様に、例えばカオリンとタルク、カオリンとマイカ、またはマイカとタルクのような2種類以上の板状材料を有するものであり得る。

10

#### 【0050】

他の微細充填材は、より粗大な充填材がより緊密に充填するのを助けるように作用し得る。好ましくは、充填材の表面は母材と適合性であるべきである。マルチピグメントブレンドもまた性能を増強するように作用し得る。非常に微細な粒子は、強度の維持を助ける。

#### 【0051】

同様に、当業者はまた、この空気に対する透過抵抗の驚くべき増大が、他の気体形態（水蒸気を含む）や、液体（有機か水性基ついた液体）にも及ぶものと予期するであろう。

20

この様々な流体に対する驚くべき効果をさらに利用するために、前記板状材料はシラン、チタナート、グラフト化無水マレイン酸などで処理され得る。前記材料の無機側は板状充填材ブレンド上に結合または吸着し、他方の官能性側は、その流体に対する前記板状充填材表面の適合性を低減するように選択されるだろう。前記化学処理は、異なるタイプの化学処理（無機の側）が融合したものであり得、また、透過する気体または流体を弾くことと、ポリマー系に架橋または強い吸着を提供して、毛管経路の膨潤を低減することと、（例として）製造中における加工粘度のために充填材表面の親水性と疎水性のバランス機能を制御することとを組み合わせる異なる官能性末端のブレンドであり得る。表面処理は、母材に架橋して毛管経路の膨潤を最小限にするのを助けることによって、透過物を吸い取らないことにより、透過速度を遅らせるのを助けることができる。

30

#### 【0052】

板状充填材が疎水性ではなく、より親水性である場合、有機ポリマー複合体中の板状充填材による濡れを向上するために、（上述したようなカップリング剤の代わりに）分散助剤が調合物中に用いられ得る。ジメチルアルキル三級アミンは1つのそのような分散助剤であり、当業者であれば、この変更により多くの材料を用いることができる。

#### 【0053】

いくつかの実施形態では、混合プロトコルは、板状充填材の表面上の自由会合水の遊離を可能にするように調整され得る。水和した板状材料およびポリマー母材中に存在する分散助剤による処理の間、混合物の温度は、結合した水分を遊離し、分散助剤による置換を可能にするのに十分な時間にわたって、摂氏100度を超える。分散助剤の用量は、親水性である用いられている板状充填材の合計の表面積に比例し、また含有する水分を、後続する構成成分または最終製品の製造工程の間にプリスターまたは他の種類の欠陥が形成され得るレベル未満に維持するために、十分な板状材料の表面を被覆するべきである。板状充填材が親水性である場合、欠陥（例えばプリスター）のない加工のために吸着水を除去する措置がとられる必要があり得る。

40

#### 【0054】

分散助剤としては、ケイ酸ナトリウム、リン酸ナトリウム、リグニン系分散剤、有機湿潤剤および界面活性剤、ポリアクリレート、シラン（従来、カップリング剤として使用されているが、分散剤とも考えられる）、動物油および植物油、油脂および脂肪酸、タンパク質などを含むが、これらに限定されない、従来の分散助剤、または無機天然物および有

50

機天然物が挙げられる。実際には、カオリンを周囲母材とより適合させる任意の製品が分散剤として機能し得る。

【 0 0 5 5 】

板状充填材含量の合計の増大が、プロモブチルポリマーのようなポリマー材料の透過抵抗を、ポリマー物質がポリマー材料に入れられているすべての充填材をもはや濡らすことができない時点によって定義される限界まで、増大させることはよく知られている。板状充填材の増大は透過抵抗を高める。しかしながら、化合物粘度が低下することに気がつくことがある。これらの場合には、当業者には、カーボンブラックのレベルの減少が、既存の加工装置に対する粘度を維持するために、より微細な、より補強性のカーボンブラックまたは他の形態の炭素またはフュームドシリカの沈澱物の使用を示唆し得ることが分かるであろう。カーボンブラックの種類がより微細になるにつれ、得られる最大引張強度は増大し、かつより低い充填レベルで生じることはよく知られている。調合物の当業者は、従来使用される N 6 0 0 タイプのカーボンブラックの代わりに、N 3 0 0 または N 2 0 0 シリーズのカーボンブラックを選択してもよい。

10

【 0 0 5 6 】

適当であり得る炭素の形態としては、例えば、カーボンブラック；片状黒鉛、プレート状黒鉛および他の種類の黒鉛のような天然黒鉛；例えば石油コークス、石炭コークス、セルロース、糖類およびメソフェーズピッチから得られる高温焼結炭素生成物；熱分解黒鉛を含む人造黒鉛；アセチレンブラック、ファーネスブラック、ケッチェンブラック、チャンネルブラック、ランプブラックおよびサーマルブラックのようなカーボンブラック；アスファルトピッチ、コールタール、活性炭、メソフェーズピッチおよびポリアセチレン；カーボンナノチューブのような炭素ナノ構造体；またはグラフェンに基づいた炭素構造体が挙げられる。

20

【 0 0 5 7 】

本発明者の発見に基づくと、有用な経済的便益は、カーボンブラックに対するカオリンの置き換えからだけでなく、より重要なことに、バリア材料自体の重量の低減によって達成される。バリア特性を維持または改善することができるならば、次いで前記用途における重量の低減によって有意な経済的便益を得ることができる。

【 0 0 5 8 】

この詳細な説明では、本開示をどのように理解し実施し得るかに関連する本開示の多数の実施形態および非限定的な例について言及がなされた。本開示の主旨および範囲から逸脱することなく、本願に述べた特徴および利点のすべてを提供するとは限らない他の実施形態が用いられ得る。この開示は、本願に記載する方法およびシステムの所定の実験作業および最適化を組み込む。そのような変更例および変形例は、特許請求の範囲によって定義される本発明の範囲内であると考えられる。

30

【 0 0 5 9 】

この明細書に引用されたすべての刊行物、特許、および特許出願は、参照により、あたかも各刊行物、特許または特許出願が具体的に、かつ個々に本願に提示されるかのように、余すところなく本願に援用される。

【 0 0 6 0 】

上述した方法および工程が特定の順序で起こる特定の事象を示す場合、当業者は、特定の工程の順序付けが修正されてもよく、そのような変更は本開示の変形例によるものであることを認識するであろう。加えて、前記工程のうちの特定のものは、可能な場合には並行プロセスにおいて同時に行われてもよいし、連続して行われてもよい。

40

【 0 0 6 1 】

従って、本開示の主旨内にあるか、または添付する特許請求の範囲に見られる本発明に均等である、開示の変形例が存在する範囲において、この特許がそれらの変形例にも同様に及ぶものとする。本発明は、特許請求の範囲によってのみ限定されるものとする。

( 付 記 1 ) ポリマー膜の流体透過性を低減するための組成物であって、前記組成物はポリマーと、約 1 0 ~ 約 1 0 0 p p h ( p a r t s p e r h u n d r e d ) の鉱物粒子

50

とを含有し、前記鉍物粒子は、粒子サイズが約  $0.05 \mu\text{m}$  ~ 約  $1 \mu\text{m}$  の微細鉍物粒子と、粒子サイズが約  $3 \mu\text{m}$  ~ 約  $20 \mu\text{m}$  の粗大鉍物粒子とを含有し、前記粗大鉍物粒子に対する前記微細鉍物粒子の重量比は、約  $0.1$  ~ 約  $10$  の範囲から選択される、組成物。

(付記 2) 前記組成物は約  $20$  ~ 約  $100 \text{ pph}$  の鉍物粒子を含有する、付記 1 に記載の組成物。

(付記 3) 前記組成物は約  $40$  ~ 約  $70 \text{ pph}$  の鉍物粒子を含有する、付記 2 に記載の組成物。

(付記 4) 前記組成物は約  $50$  ~ 約  $60 \text{ pph}$  の鉍物粒子を含有する、付記 3 に記載の組成物。

(付記 5) 前記重量比は約  $0.2$  ~ 約  $10$  の範囲から選択される、付記 1 乃至 4 のいずれか 1 項に記載の組成物。

(付記 6) 前記重量比は約  $0.2$  ~ 約  $5$  の範囲から選択される、付記 5 に記載の組成物。

(付記 7) 前記重量比は約  $1$  ~ 約  $5$  の範囲から選択される、付記 6 に記載の組成物。

(付記 8) 前記重量比は約  $2.5$  ~ 約  $3.5$  の範囲から選択される、付記 6 7 に記載の組成物。

(付記 9) 前記重量比は前記組成物に関連する気体バリア特性と強度特性との均衡をとるように選択される、付記 1 乃至 8 のいずれか 1 項に記載の組成物。

(付記 10) 前記粗大鉍物粒子は、前記微細鉍物粒子の運動を抑制する、付記 1 乃至 9 のいずれか 1 項に記載の組成物。

(付記 11) 前記粗大鉍物粒子は、せん断場の存在下において前記微細鉍物粒子の回転する能力を制限する、付記 10 に記載の組成物。

(付記 12) 前記粗大鉍物粒子は、前記微細鉍物粒子の配列をもたらす、付記 10 に記載の組成物。

(付記 13) ポリマー膜の流体透過性を低減するための組成物であって、前記組成物は、ポリマーと、鉍物粒子とを含有し、

前記鉍物粒子は二峰性粒子サイズ分布を有し、

前記二峰性粒子サイズ分布は、微細鉍物粒子に関連した第 1 ピーク直径および第 1 ピーク粒子数と、粗大鉍物粒子に関連した第 2 ピーク直径および第 2 ピーク粒子数とを含み、

前記第 1 ピーク直径は約  $0.05 \mu\text{m}$  ~ 約  $1 \mu\text{m}$  であり、

前記第 2 ピーク直径は約  $3 \mu\text{m}$  ~ 約  $20 \mu\text{m}$  であり、

前記粗大鉍物粒子に対する前記微細鉍物粒子の重量比は、約  $0.1$  ~ 約  $10$  である、組成物。

(付記 14) 前記粒子サイズ分布はレーザー光散乱技術によって測定される、付記 13 に記載の組成物。

(付記 15) 前記粒子サイズ分布は、前記微細鉍物粒子および粗大鉍物粒子について、平均ストーク相当径を用いる、付記 13 に記載の組成物。

(付記 16) 前記第 1 ピーク粒子数は前記第 2 ピーク粒子数よりも大きい、付記 13 に記載の組成物。

(付記 17) 前記第 1 ピーク粒子数は前記第 2 ピーク粒子数よりも小さい、付記 16 に記載の組成物。

(付記 18) 前記第 1 ピーク直径は、約  $0.2 \mu\text{m}$  ~ 約  $0.8 \mu\text{m}$  の範囲にある、付記 16 に記載の組成物。

(付記 19) 前記第 1 ピーク直径は、約  $0.3 \mu\text{m}$  ~ 約  $0.5 \mu\text{m}$  の範囲にある、付記 18 に記載の組成物。

(付記 20) 前記第 2 ピーク直径は、約  $5 \mu\text{m}$  ~ 約  $10 \mu\text{m}$  の範囲にある、付記 13 に記載の組成物。

(付記 21) 前記第 2 ピーク直径は、約  $6.5 \mu\text{m}$  ~ 約  $8.5 \mu\text{m}$  の範囲にある、付記 20 に記載の組成物。

(付記 22) 前記鉍物粒子は、約  $1 \text{ m}^2 / \text{g}$  ~ 約  $5 \text{ m}^2 / \text{g}$  の範囲にあるレーザー光に

10

20

30

40

50

よる平均計算比表面積を有するか、またはBET法による測定で約  $6 \text{ m}^2 / \text{g} \sim$  約  $30 \text{ m}^2 / \text{g}$  の範囲にある比表面積を有する、付記21に記載の組成物。

(付記23) 前記鉱物粒子は、約  $1.5 \text{ m}^2 / \text{g} \sim$  約  $3.5 \text{ m}^2 / \text{g}$  の範囲にあるレーザー光による平均計算比表面積を有するか、またはBET法による測定で約  $15 \text{ m}^2 / \text{g} \sim$  約  $30 \text{ m}^2 / \text{g}$  の範囲にある比表面積を有する、付記22に記載の組成物。

(付記24) 前記組成物は  $20 \mu\text{m}$  より大きな粒子をさらに含有する、付記1乃至23のいずれか1項に記載の組成物。

(付記25) 前記鉱物粒子はクレー鉱物粒子である、付記1乃至24のいずれか1項に記載の組成物。

(付記26) 前記鉱物粒子は、カオリン、ボールクレイ、モンモリライト、ベントナイト、タルク、マイカ、カルサイト、ドロマイト、アルミナ、シリカ、アルミナ-シリケート、鉱物ゼオライト、パイロフィライト、パーミキュライト、石灰、セッコウ、およびそれらの任意の異形体またはそれらの任意の混合物のうちから選択される、付記1乃至25のいずれか1項に記載の組成物。

(付記27) 前記鉱物粒子は、カオリナイト、ジッカイト、ハロイサイト、モンモリライト、ベントナイト、ナクライト、または任意の他の  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$  の異結晶体を含むカオリン群の鉱物から選択される、付記1乃至25のいずれか1項に記載の組成物。

(付記28) 前記鉱物粒子は、本質的にカオリン粒子からなる、付記27に記載の組成物。

(付記29) 前記ポリマーは熱硬化性エラストマーである、付記1乃至28のいずれか1項に記載の組成物。

(付記30) 前記ポリマーは、ブチルゴム、ハロブチルゴム、ニトリルゴム、天然ゴム、ネオプレンゴム、エチレン-プロピレン-ジエン-モノマーゴム、ポリブタジエン、ポリ(スチレン-ブタジエン-スチレン)およびそれらの任意の組み合わせのうちから選択される、付記29に記載の組成物。

(付記31) 前記ポリマーはプロモブチルゴムである、付記30に記載の組成物。

(付記32) 前記ポリマーは熱可塑性ポリマーである、付記1乃至28のいずれか1項に記載の組成物。

(付記33) 前記ポリマーは、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリ(アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン)、ポリ(メタクリル酸メチル)、ポリ(塩化ビニル)、ポリ(酢酸ビニル)、スチレン-ブタジエンブロックコポリマー、ポリラクチドのホモポリマーまたはコポリマー、並びにそれらの任意の組み合わせのうちから選択される、付記32に記載の組成物。

(付記34) 前記ポリマーは熱可塑性加硫物である、付記1乃至28のいずれか1項に記載の組成物。

(付記35) 前記組成物はカーボンブラックをさらに含有する、付記1乃至34のいずれか1項に記載の組成物。

(付記36) 前記組成物はカーボンナノチューブをさらに含有する、付記1乃至35のいずれか1項に記載の組成物。

(付記37) 前記組成物はカップリング剤をさらに含有する、付記1乃至36のいずれか1項に記載の組成物。

(付記38) 前記組成物は分散助剤をさらに含有する、付記1乃至36のいずれか1項に記載の組成物。

(付記39) 前記組成物は粘度調整剤をさらに含有する、付記1乃至38のいずれか1項に記載の組成物。

(付記40) ポリマー膜の流体透過性を低減するための組成物であって、前記組成物は、プロモブチルポリマーと、カーボンブラックと、約  $20 \sim$  約  $100 \text{ pph}$  の鉱物粒子とを含有し、前記鉱物粒子は、粒子サイズが約  $0.05 \mu\text{m} \sim$  約  $1 \mu\text{m}$  の微細鉱物粒子と、粒子サイズが約  $3 \mu\text{m} \sim$  約  $20 \mu\text{m}$  の粗大鉱物粒子とを含有し、前記粗大鉱物粒子に対す

10

20

30

40

50

る前記微細鋇物粒子の重量比は、約 0.1 ~ 約 10 の範囲から選択される、組成物。

(付記 41) 前記組成物は、ステアリン酸、酸化マグネシウム、ジメチルアルキル三級アミン、ナフテン油、酸化亜鉛および硫黄をさらに含有する、付記 40 に記載の組成物。

(付記 42) 前記組成物は、摂氏 160 度で 10 分間にわたって  $0.020$  " のゲージに硬化された試験サンプルについて、摂氏 70 度の温度の空気、 $35$  p s i の気体圧力、 $66.4$  c m <sup>2</sup> の透過面積および  $0.0932$  c m の毛管直径を用いて、2003 年版 A S T M D - 1434 - 82 の手順 V に従って測定された気体透過性が、 $4 \times 10^{-13}$  ( c m <sup>3</sup> · c m / ( c m <sup>2</sup> · 秒 · P a ) ) 以下であることを特徴とする、付記 1 乃至 41 のいずれか 1 項に記載の組成物。

(付記 43) 前記気体透過性は、 $3.3 \times 10^{-13}$  ( c m <sup>3</sup> · c m / ( c m <sup>2</sup> · 秒 · P a ) ) 以下である、付記 42 に記載の組成物。

(付記 44) 前記気体透過性は、 $3 \times 10^{-13}$  ( c m <sup>3</sup> · c m / ( c m <sup>2</sup> · 秒 · P a ) ) 未満である、付記 43 に記載の組成物。

(付記 45) 前記組成物は、摂氏 160 度で 20 分間にわたる硬化とそれに続く A S T M D - 573 に従って摂氏 100 度で 48 時間にわたる劣化処理を経た劣化処理後試験サンプルについて、A S T M D 412 に従って測定された劣化処理後引張強度が少なくとも  $1300$  p s i であることを特徴とする、付記 1 乃至 44 のいずれか 1 項に記載の組成物。

(付記 46) 前記劣化処理後引張強度は少なくとも  $1400$  p s i である、付記 45 に記載の組成物。

(付記 47) 前記劣化処理後引張強度は少なくとも  $1500$  p s i である、付記 46 に記載の組成物。

(付記 48) ポリマーと、炭素粒子と、約  $0.1 \mu\text{m}$  ~ 約  $1 \mu\text{m}$  の粒子サイズを有する約  $40$  ~ 約  $70$  p p h の微細鋇物粒子とを含有する組成物であって、前記組成物は、摂氏 160 度で 10 分間にわたって  $0.020$  " のゲージに硬化された試験サンプルについて、摂氏 70 度の温度の空気、 $35$  p s i の気体圧力、 $66.4$  c m <sup>2</sup> の透過面積および  $0.0932$  c m の毛管直径を用いて、2003 年版 A S T M D - 1434 - 82 の手順 V に従って測定された気体透過性が  $4 \times 10^{-13}$  ( c m <sup>3</sup> · c m / ( c m <sup>2</sup> · 秒 · P a ) ) 以下であること、及び、摂氏 160 度で 20 分間にわたる硬化とそれに続く A S T M D - 573 に従って摂氏 100 度で 48 時間にわたる劣化処理を経た劣化処理後試験サンプルについて、A S T M D 412 に従って測定された劣化処理後引張強度が少なくとも  $1300$  p s i であることを特徴とする、組成物。

(付記 49) ポリマーと、炭素粒子と、約  $0.05 \mu\text{m}$  ~ 約  $1 \mu\text{m}$  の粒子サイズを有する約  $25$  ~ 約  $100$  p p h の微細鋇物粒子とを含有する組成物であって、前記組成物は、前記微細鋇物粒子を含まない他の同等の組成物と比較して、低減した気体透過性と、増大した引張強度とを有する、組成物。

(付記 50) 流体透過に抵抗するためのポリマー膜であって、前記ポリマー膜は付記 1 乃至 49 のいずれか 1 項に記載の組成物を含有する、ポリマー膜。

(付記 51) 前記流体は気体である、付記 50 に記載のポリマー膜。

(付記 52) 前記気体は空気である、付記 51 に記載のポリマー膜。

(付記 53) 前記気体は酸素、窒素またはそれらの混合物である、付記 51 に記載のポリマー膜。

(付記 54) 前記気体は、一酸化炭素、二酸化炭素、メタンまたはそれらの混合物である、付記 51 に記載のポリマー膜。

(付記 55) 前記気体は水蒸気である、付記 51 のポリマー膜。

(付記 56) 前記流体は液体である、付記 51 に記載のポリマー膜。

(付記 57) 前記液体は脂肪族炭化水素または芳香族炭化水素である、付記 56 に記載のポリマー膜。

(付記 58) 付記 1 乃至 49 のいずれか 1 項に記載の組成物を含有するタイヤインナーライナー。

10

20

30

40

50

(付記 59) 付記 1 乃至 49 のいずれか 1 項に記載の組成物を含有するコーティング、フィルム、またはライナー。

(付記 60) 付記 1 乃至 49 のいずれか 1 項に記載の組成物を含有する接着剤。

(付記 61) 付記 1 乃至 49 のいずれか 1 項に記載の組成物を含有する塗料または紙用コーティング。

(付記 62) 付記 1 乃至 49 のいずれか 1 項に記載の組成物を含有するホース。

(付記 63) 付記 1 乃至 49 のいずれか 1 項に記載の組成物を含有する耐候システム。

(付記 64) 流体透過に抵抗するためのポリマー膜を製造する方法であって、前記方法は、

(a) ポリマーを提供する工程と、

(b) 約  $0.05\ \mu\text{m}$  ~ 約  $1\ \mu\text{m}$  の粒子サイズを有する選択された量の微細鉱物粒子と、約  $3\ \mu\text{m}$  ~ 約  $20\ \mu\text{m}$  の粒子サイズを有する選択された量の粗大鉱物粒子とを含んだ鉱物粒子を提供する工程と、前記粗大鉱物粒子に対する前記微細鉱物粒子の重量比は、約  $0.1$  ~ 約  $10$  であることと、

(c) 約  $10$  ~ 約  $100\ \text{pph}$  の前記鉱物粒子を前記ポリマーと混ぜ合わせて、ポリマー粒子混合物を形成する工程と、

(d) ポリマー膜が前記ポリマー膜の流体透過に対するバリアを提供する形で前記鉱物粒子を含有するように、有効な加工条件下において、前記ポリマー粒子混合物からポリマー膜を形成する工程とを含む、方法。

(付記 65) 前記方法は前記ポリマー粒子混合物中に分散助剤を導入することをさらに含む、付記 64 に記載の方法。

(付記 66) 前記分散助剤はアルキル三級アミンである、付記 65 に記載の方法。

(付記 67) 前記方法は、前記鉱物粒子の表面上の自由会合水を遊離させることをさらに含む、付記 64 に記載の方法。

(付記 68) 遊離した水は、分散助剤と置き換えられる、付記 67 に記載の方法。

(付記 69) 自由会合水を遊離させることによって、工程 (d) 中にブリストーまたは他の欠陥が防止される、付記 67 に記載の方法。

(付記 70) 前記方法は、前記ポリマー粒子混合物中にカップリング剤を導入することをさらに含む、付記 64 に記載の方法。

(付記 71) 前記方法は、1 つ以上の官能性有機基を有する前記鉱物粒子の少なくとも一部を化学的に処理することをさらに含む、付記 64 に記載の方法。

(付記 72) 前記 1 つ以上の官能性有機基は前記流体を弾くように選択される、付記 71 に記載の方法。

(付記 73) 前記 1 つ以上の官能性有機基は前記ポリマーに架橋または吸着を提供するように選択される、付記 71 に記載の方法。

(付記 74) 前記 1 つ以上の官能性有機基は前記ポリマーの親水性と疎水性のバランスを調整するように選択される、付記 71 に記載の方法。

(付記 75) 前記 1 つ以上の官能性有機基は前記ポリマー粒子混合物の粘度を調整するように選択される、付記 71 に記載の方法。

(付記 76) 前記方法は、前記鉱物粒子の少なくとも一部をシラン、チタナート、グラフト化無水マレイン酸およびそれらの任意の組み合わせによって化学的に処理することをさらに含む、付記 64 に記載の方法。

(付記 77) 流体透過に抵抗するためのポリマー膜を製造する方法であって、前記方法は、付記 1 乃至 49 のいずれか 1 項に記載の組成物を生成することと、次いで少なくとも一部は前記組成物から前記ポリマー膜を形成する、方法。

(付記 78) ポリマーと、炭素粒子と、 $0.1\ \mu\text{m}$  ~  $1\ \mu\text{m}$  の粒子サイズを有する  $40$  ~  $70\ \text{pph}$  の微細鉱物粒子とを含有する組成物であって、前記組成物は、摂氏  $160$  度で  $10$  分間にわたって  $0.020$  " のゲージに硬化された試験サンプルについて、摂氏  $70$  度の温度の空気、 $35\ \text{psi}$  の気体圧力、 $66.4\ \text{cm}^2$  の透過面積および  $0.0932\ \text{cm}$  の毛管直径を用いて、 $2003$  年版 ASTM D - 1434 - 82 の手順 V に従っ

10

20

30

40

50



て測定された気体透過性が  $4 \times 10^{-13} (\text{cm}^3 \cdot \text{cm} / (\text{cm}^2 \cdot \text{秒} \cdot \text{Pa}))$  以下であること、及び、摂氏160度で20分間にわたる硬化とそれに続くASTM D - 573に従って摂氏100度で48時間にわたる劣化処理を経た劣化処理後試験サンプルについて、ASTM D412に従って測定された劣化処理後引張強度が少なくとも1300 psiであることを特徴とする、組成物。

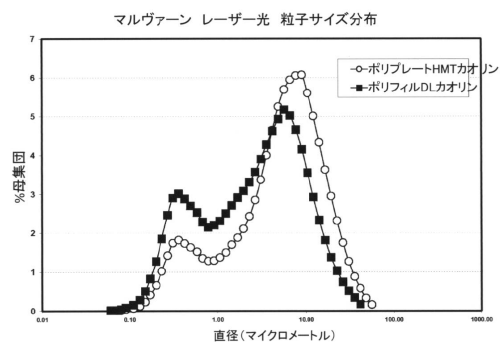
【図1】

	実施例A	実施例B	実施例C	市販の原材料商品名
プロモブチル(41-51 ML)	100.00	100.00	100.00	Bromobutyl 225, Exxon
N660	25.00	25.00	25.00	Stearing V, Cabot Corp.
ステアリン酸	2.00	2.00	2.00	Stearic Acid (Rubber Grade), Alkrochem Corporation
酸化マグネシウム	0.15	0.15	0.15	Magn, Premier Chemicals
ジメチルアルキル三級アミン	1.50	1.50	1.50	AT 1895A, Proctor & Gamble
ポリフィロDL カオリンクレー	56.00	56.00	56.00	KaMin LLC
ポリブレンTMT カオリンクレー				
ナフテン油	10.00	10.00	10.00	Circosol 4240, Sun Petroleum Products
芳香族-脂肪族樹脂ブレンド	4.50	4.50	4.50	Struktol 40MS, Struktol 40MS
フェノール系粘着付与剤	4.00	4.00	4.00	SPUDS Resin, Schenectady International
酸化亜鉛	1.00	1.00	1.00	Kador 730C, Honehead Corporation
硫黄	0.50	0.50	0.50	Rubber Makers Sulfur, Holly Industries
メルカプトベンゾチアジール ジスルフィド(MBTS)	1.20	1.20	1.20	Accelerator MBTS, Alkrochem Corporation
合計PHR	189.85	205.76	205.76	

【図3】

	実施例A	実施例B	実施例C
マルヴァーンレーザ-光粒子サイズ測定			
比表面積 m <sup>2</sup> /g		2.50	1.56
D (v, 0.5)ミクロン		2.81	5.24
気体透過性測定			
P [(cm <sup>3</sup> )(cm)/(cm <sup>2</sup> )(sec)(Pa)]	8.024	4.964	3.291
引張強度			
初期硬化	1476	1396	1391
48時間100℃処理	1419	1260	1385

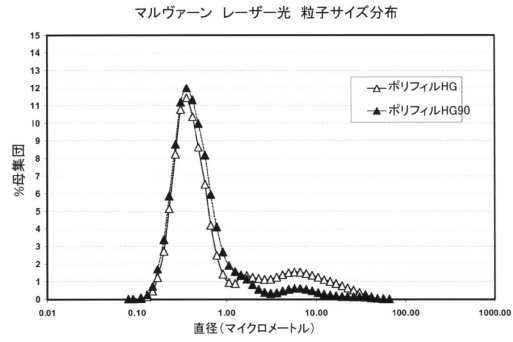
【図2】



【図4】

	実施例D	実施例E
プロモブチル(41-51 ML)	100.00	100.00
N660	25.00	25.00
ステアリン酸	2.00	2.00
酸化マグネシウム	0.15	0.15
ジメチルアルキル三級アミン	1.50	1.50
ポリフィロHG	56.00	56.00
ポリフィロHG90		
ナフテン油	10.00	10.00
芳香族-脂肪族樹脂ブレンド	4.50	4.50
フェノール系粘着付与剤	4.00	4.00
酸化亜鉛	1.00	1.00
硫黄	0.50	0.50
メルカプトベンゾチアジール ジスルフィド(MBTS)	1.20	1.20
合計PHR	205.76	205.76

【図 5】



【図 6】

	実施例D	実施例E
引張強さ		
初期硬化	1419	1688
48時間100°C処理	1494	1445
初期強力の比率(対実施例B)	102%	121%
処理後強力の比率(対実施例B)	108%	104%
硬化速度		
160°での99%硬化時間(分)	14.1	22.6
気体透過性測定		
$P [(cm^3)(cm)/(cm^2)(sec)(PA)]$	3.16	3.20
実施例Aに対するPの比率	39%	40%
実施例Bに対するPの比率	64%	64%
実施例Cに対するPの比率	81%	82%
マルヴァーンレーザー光粒子サイズ測定		
比表面積 $m^2/g$	5.4	6.15
D (v, 0.5) ミクロン	0.42	0.39

【図 7】

RPA2000粘度試験:未加硫700°C, 0.5Hz

	歪(° arc)	実施例A	実施例B	実施例C	実施例D	実施例E
G*(Mpa)	0.50	0.228	0.120	0.146	0.120	0.120
	0.75	0.210	0.112	0.138	0.114	0.113
	1.00	0.196	0.106	0.131	0.109	0.108

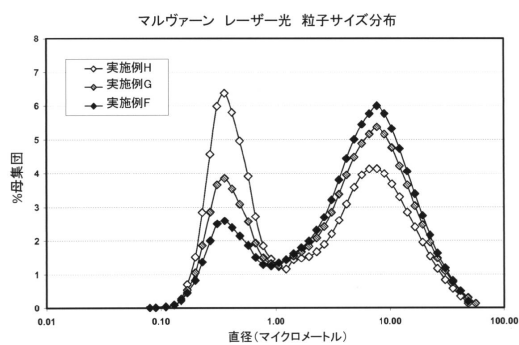
【図 8】

	実施例F	実施例G	実施例H
プロモブチル(41-51 ML)	100.00	100.00	100.00
N660	25.00	25.00	25.00
ステアリン酸	2.00	2.00	2.00
酸化マグネシウム	0.15	0.15	0.15
ジメチルアルキル三級アミン	1.50	1.50	1.50
75%デラミネーティッド/25%微細粒子	56.00		
50%デラミネーティッド/50%微細粒子		56.00	
25%デラミネーティッド/75%微細粒子			56.00
ナフテン油	10.00	10.00	10.00
芳香族-脂肪族樹脂ブレンド	4.50	4.50	4.50
フェノール系粘着付与剤	4.00	4.00	4.00
酸化亜鉛	1.00	1.00	1.00
硫黄	0.50	0.50	0.50
メルカプトベンゾチアジール ジスルフィド(MBTS)	1.20	1.20	1.20
合計PHR	205.76	205.77	205.76

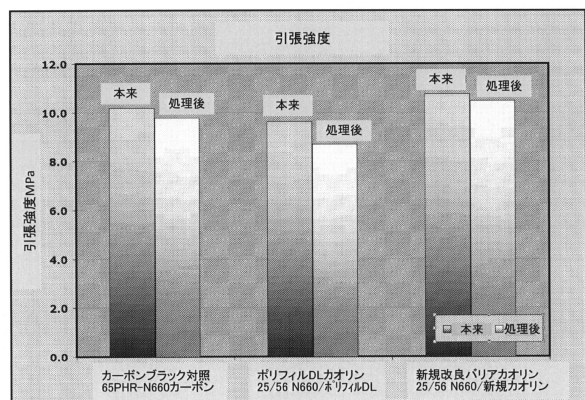
【図 9】

	実施例F	実施例G	実施例H	
<hr/> RPA2000粘度試験:100℃				
	<hr/>			
	歪(° arc)			
G* (MPa)	0.50	0.126	0.119	0.126
	0.75	0.112	0.112	0.120
	1.00	0.113	0.107	0.113
<hr/> 引張強度				
	初期硬化	1504	1544	1559
	実施例A (C-ブラック) に対する 比率	102%	105%	106%
	48時間100℃処理	1353	1425	1521
	実施例A (C-ブラック) に対する 比率	95%	100%	107%
<hr/> 気体透過性測定				
	P [(cm <sup>3</sup> )(cm)/(cm <sup>2</sup> (sec)(PA)]	3.27	3.14	2.67
	実施例A に対するPの 比率	41%	39%	33%
	実施例B に対するPの 比率	66%	63%	54%
<hr/> マルヴァーンレーザー光粒子サイズ測定				
	比表面積 m <sup>2</sup> /g	1.843	2.319	3.292
	D (v, 0.5) ミクロン	4.850	4.110	1.960

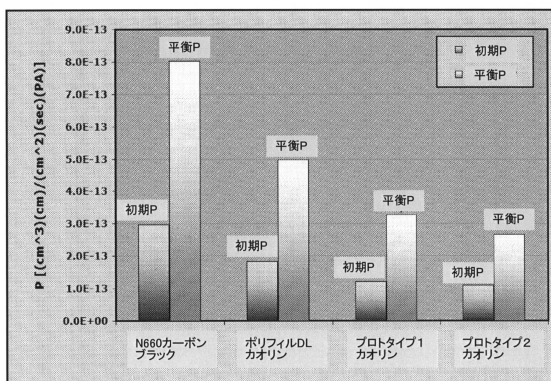
【図 10】



【図 12】



【図 11】



## 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

(72)発明者 カーター、リチャード ダグラス  
アメリカ合衆国 3 1 2 1 0 ジョージア州 メイコン ホワイトハウス プランテーション ロ  
ード 5 2 6 1

審査官 内田 靖恵

(56)参考文献 特開 2 0 0 7 - 0 0 8 1 8 6 ( J P , A )  
特開 2 0 1 0 - 2 5 3 8 3 5 ( J P , A )  
特開 2 0 1 0 - 0 3 7 4 6 5 ( J P , A )  
特開 2 0 0 9 - 1 3 2 1 6 0 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)  
C 0 8 L 1 / 0 0 - 1 0 1 / 1 6  
C 0 8 J 5 / 1 8  
C 0 9 D 1 0 1 / 0 0 - 2 0 1 / 1 0  
C 0 9 J 1 0 1 / 0 0 - 2 0 1 / 1 0