

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4119483号
(P4119483)

(45) 発行日 平成20年7月16日 (2008. 7. 16)

(24) 登録日 平成20年5月2日 (2008. 5. 2)

(51) Int. Cl.	F I
C O 8 L 27/18 (2006. 01)	C O 8 L 27/18
C O 8 J 3/20 (2006. 01)	C O 8 J 3/20 B
C O 8 K 9/04 (2006. 01)	C O 8 K 9/04

請求項の数 12 (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願平10-512778
(86) (22) 出願日 平成9年9月2日 (1997. 9. 2)
(65) 公表番号 特表2001-523278 (P2001-523278A)
(43) 公表日 平成13年11月20日 (2001. 11. 20)
(86) 国際出願番号 PCT/US1997/015331
(87) 国際公開番号 W01998/010012
(87) 国際公開日 平成10年3月12日 (1998. 3. 12)
審査請求日 平成16年9月1日 (2004. 9. 1)
(31) 優先権主張番号 08/708, 241
(32) 優先日 平成8年9月3日 (1996. 9. 3)
(33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者
レイケム・コーポレーション
アメリカ合衆国 9 4 0 2 5 - 1 1 6 4 カリ
フォルニア州メンロ・パーク、コンスティ
テューション・ドライブ 3 0 0 番
(74) 代理人
弁理士 青山 稔
(74) 代理人
弁理士 柴田 康夫
(72) 発明者
エルズワース, マーク・ダブリュー
アメリカ合衆国 9 4 6 1 2 カリフォルニア
州オークランド、レイクサイド・ドライブ
・ナンバー 8 1、1 5 5 5 番

審査官 辰己 雅夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 オルガノクレー—ポリマー複合材料

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(a) 2 2 0 以上の結晶熔融温度を有するフッ素プラスチックであり、エチレン - テトラフルオロエチレンコポリマー、パーフルオロ化エチレン - プロピレンコポリマー、およびテトラフルオロエチレン - パーフルオロ (プロピルビニルエーテル) コポリマーから成る群から選択される結晶質熱可塑性材料である溶融加工性ポリマー 1 0 0 重量部 ; および

(b) 陰荷電層、および陰荷電層間に挟まれたオルガノホスホニウムカチオンを有する改質層状クレーであって、該オルガノホスホニウムカチオンが、構造 :

$R_1 P^+ (R_2)_3$

[式中、 R_1 は $C_8 \sim C_{24}$ アルキルまたはアリーラルキル基であり、各 R_2 は同じかまたは異なって、アリール、アリーラルキル、または $C_1 \sim C_6$ アルキル基である。]

を有する改質層状クレー 1 重量部 ~ 8 0 重量部 ;

の溶融ブレンドを含んで成る複合材料。

【請求項 2】

溶融加工性ポリマーが 2 5 0 以上の結晶熔融温度を有する請求項 1 に記載の複合材料。

【請求項 3】

R_1 が $C_{12} \sim C_{18}$ の n - アルキルであり、 R_2 が $C_1 \sim C_4$ の n - アルキル、フェニル、またはベンジルである請求項 1 に記載の複合材料。

【請求項 4】

複合材料が、3 4 以上の改質層状クレーの陰荷電層間の層間距離を有する請求項 1 に記載の複合材料。

【請求項 5】

改質層状クレーが、オルガノホスホニウム塩と、モンモリロナイト、ベントナイト、カオリナイト、マイカ、ヘクトライト、フルオロヘクトライト、サポナイト、ベイデライト、ノントロナイト、ステベンサイト、バーミキュライト、ハロイサイト、ボルコンスコイト、スコナイト、マガディアイト、ケニアライト、およびそれらの組み合わせから成る群から選択される層状クレーとの反応によって、製造される請求項 1 に記載の複合材料。

【請求項 6】

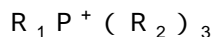
改質層状クレーが 10 ~ 80 重量部の量で存在する請求項 1 に記載の複合材料。

10

【請求項 7】

(a) 2 2 0 以上の結晶熔融温度を有するフッ素プラスチックであり、エチレン-テトラフルオロエチレンコポリマー、パーフルオロ化エチレン-プロピレンコポリマー、およびテトラフルオロエチレン-パーフルオロ(プロピルビニルエーテル)コポリマーから成る群から選択される結晶質熱可塑性材料である熔融加工性ポリマー 100 重量部を準備し

；
(b) 陰荷電層、および陰荷電層間に挟まれたオルガノホスホニウムカチオンを有する改質層状クレーであって、該オルガノホスホニウムカチオンが、構造：



[式中、 R_1 は $C_8 \sim C_{24}$ アルキルまたはアリアルアルキル基であり、各 R_2 は同じかまたは異なって、アリアル、アリアルアルキル、または $C_1 \sim C_6$ アルキル基である。]

20

を有する改質層状クレー 1 重量部 ~ 80 重量部を準備し；および、

(c) 熔融加工性ポリマーおよび改質層状クレーを一体に熔融ブレンドして複合材料を形成する；

段階を含んで成る複合材料の製造方法。

【請求項 8】

熔融加工性ポリマーが 2 5 0 以上の結晶熔融温度を有する請求項 7 に記載の方法。

【請求項 9】

R_1 が $C_{12} \sim C_{18}$ の n -アルキルであり、 R_2 が $C_1 \sim C_4$ の n -アルキル、フェニル、またはベンジルである請求項 7 に記載の方法。

30

【請求項 10】

改質層状クレーが、オルガノホスホニウム塩と、モンモリロナイト、ベントナイト、カオリナイト、マイカ、ヘクトライト、フルオロヘクトライト、サポナイト、ベイデライト、ノントロナイト、ステベンサイト、バーミキュライト、ハロイサイト、ボルコンスコイト、スコナイト、マガディアイト、ケニアライト、およびそれらの組み合わせから成る群から選択される層状クレーとの反応によって、製造される請求項 7 に記載の方法。

【請求項 11】

改質層状クレーが 10 ~ 80 重量部の量で存在する請求項 7 に記載の方法。

【請求項 12】

複合材料が、3 5 以上の改質層状クレーの陰荷電層間の層間距離を有する請求項 7 に記載の方法。

40

【発明の詳細な説明】

発明の技術分野

本発明は、オルガノクレー（有機クレー）と、高い熔融加工温度を有する熔融加工性ポリマーとをブレンドすることによって製造される複合材料に関する。

発明の背景

無機-有機ナノ複合材料は、巨視的複合材料の特性より優れた特性を示すことが多い。一般に、無機成分は改質クレーであり、有機成分はポリマーである。ナノ複合材料の定義は未だに議論の対象であるが、無機-有機ナノ複合材料に関して一般に認められている使用定義は、無機相が寸法において 1 ミクロン以下であり、有機（ポリマー）相が連続相であ

50

る複合材料である。即ち、ナノ複合材料は、ポリマーマトリックス中におけるサブミクロン寸法の無機粒子の高度分散系である。経済的理由からクレイが単に充填剤として機能し、物理的特性に対して極僅かの影響を有する、マイカまたはタルクのような非改質クレイ（即ち、天然状態のクレイ）とポリマーとの通常の複合材料と、そのようなナノ複合材料とを混同すべきではない。

例えば、アルキル第四級アンモニウム改質ベントナイトクレイおよびポリアミドから製造されるナノ複合材料は、より高い熱撓み温度、より高い靱性、および減少した透湿性を有し、自動車のタイミングベルト（automotive timing belts）において有用である。ナノ複合材料の例示的開示は、Kawasumiら、米国特許第4810734号（1989）；Usukiら、米国特許第4889885号（1989）；Okadaら、米国特許第4894411号（1990）；およびMaxfieldら、米国特許第5385776号（1995）を包含する。

改質クレイは、陰に荷電した層状構造物またはシートが、シート間のアニオンギャラリー（anionic galleries）に位置するナトリウム、カリウム、マグネシウムまたは他の無機カチオンによって一体に合わされている天然層状クレイ（例えば、ベントナイトまたはヘクトライト）から誘導される。各シート内に他の層状構造物が存在する場合もあり、例えば、シリケートクレイは、シリカの2層間に融解されたアルミニウムおよびマグネシウム水酸化物の中心層を特徴とする。シートとシートの距離（または層間距離）は15のオーダーである。この天然状態における層状クレイは、非常に親水性であり、層が無機カチオンによって非常に緊密に一体に合わされるので、疎水性ポリマー分子と相互作用することができず、それによって分散させることができないので、ナノ複合材料の製造に適していない。クレイのポリマー適合性をより高めるために、無機カチオンを有機カチオンで置き換えることによって層状クレイを改質し、その結果として得られる製品は「改質層状クレイ」または「有機クレイ」と呼ばれる。一般に、有機カチオンは第四級アンモニウムカチオンである。この置き換えは、層間距離を25 またはそれ以上に増加させ、層間力を減少させ、クレイをより疎水性にしてポリマー中に分散しやすくする。

改質層状クレイは、グリースおよびポリエステル層状用樹脂のための増粘剤のような他の目的にも使用することができ、Rheox Inc.またはSouthern Clay Productsのような供給者から入手可能である。

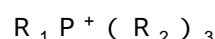
1つの方法においては、改質層状クレイを重合性液体モノマー中に分散させ、次に、改質層状クレイの存在下に液体モノマーを重合させることによって、ナノ複合材料が製造される。重合は、紫外線、酸、塩基、または熱によって行われ、重合温度は一般に200未満であり、改質層状クレイの分解を避けるために250未満でなければならない。この方法における制限は、ポリマーを液体モノマーから製造しなければならないことである。または、改質層状クレイとポリマーとを溶融ブレンドすることによって、ナノ複合材料が製造される。この場合、改質層状クレイが、ポリマーの溶融加工温度において安定でなければならない。従来の第四級アンモニウムカチオン改質層状クレイは約250までの温度においてのみ安定であるので、高い結晶溶融温度を有する結晶質熱可塑性材料のような溶融加工性ポリマー（例えば、フッ素プラスチック）または高いガラス転移温度を有する非晶質ポリマーと、改質層状クレイとのナノ複合材料を製造することは現在のところ不可能である。

発明の要旨

高い溶融加工温度を有するポリマーから製造される新規ナノ複合材料、およびそれらの製造方法が見い出された。従って、本発明は、

（a）（i）少なくとも約220の結晶溶融温度（ T_m ）を有する結晶質熱可塑性材料であるか、または（ii）少なくとも約220のガラス転移温度（ T_g ）を有する非晶質ポリマーである溶融加工性ポリマー100重量部；および、

（b）陰荷電層および陰荷電層間に挟まれたオルガノホスホニウムカチオンを有する改質層状クレイであって、該オルガノホスホニウムカチオンが、構造：



10

20

30

40

50

[式中、 R_1 は $C_8 \sim C_{24}$ アルキルまたはアリールアルキル基であり、各 R_2 は同じかまたは異なって、アリール、アリールアルキル、または $C_1 \sim C_6$ アルキル基である。]

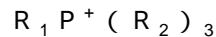
を有する改質層状クレー 1 重量部 ~ 80 重量部；

の熔融ブレンドを含んで成る複合材料を提供する。

本発明の他の実施態様においては、

(a) (i) 少なくとも約 220 の T_m を有する結晶質熱可塑性材料であるか、または (ii) 少なくとも約 220 の T_g を有する非晶質ポリマーである熔融加工性ポリマー 100 重量部を準備し；

(b) 陰荷電層および陰荷電層間に挟まれたオルガノホスホニウムカチオンを有する改質層状クレーであって、該オルガノホスホニウムカチオンが、構造：



[式中、 R_1 は $C_8 \sim C_{24}$ アルキルまたはアリールアルキル基であり、各 R_2 は同じかまたは異なって、アリール、アリールアルキル、または $C_1 \sim C_6$ アルキル基である。]

を有する改質層状クレー 1 重量部 ~ 80 重量部を準備し；および、

(c) 熔融加工性ポリマーおよび改質層状クレーを一体に熔融ブレンドして複合材料を形成する；

段階を含んで成る複合材料の製造方法を提供する。

本発明の複合材料は、破断点伸びにおいて有意な減少を有さずに増加した剛性、減少した蒸気透過性、および充填剤によって生じる熱可塑性材料結晶度における顕著な変化を有さずに向上した熱安定性を示す。これと対照的に、従来の充填剤は、熱可塑性材料の機械的
20
特性において（特に、フッ素プラスチックにおける破断点伸びにおいて）、顕著な減少を生じさせる。有機クレーは、高価な特殊材料である場合が多い高い熔融加工温度を有するポリマーと比較して、比較的安価である。ある種のフッ素プラスチックの場合には、耐溶剤性および熱安定性のような特性が、それらの点でポリテトラフルオロエチレン（PTFE）に匹敵する程度に向上され、その一方で、それらの熔融加工特性が保持される（熔融加工性でない PTFE とは異なる）。

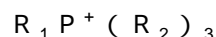
【図面の簡単な説明】

図 1 は、本発明における使用のための改質層状クレーの合成を示す。

図 2 は、熔融ブレンド時の、熔融加工性ポリマーおよび改質層状クレーの分子の相互作用を示す。
30

好ましい実施態様の説明

先行技術において使用される改質層状クレーの熱安定性は、高温における熔融加工が必須段階であるナノ複合材料の製造において、制限要素である。ポリマーの中には 250 またはそれ以上の熔融加工温度を有するものもあるが、第四級アンモニウムカチオンの内位挿入（intercalation）によって改質される層状クレーは約 250 以上において不安定である。内位挿入剤としてオルガノホスホニウムカチオンを使用することによって、改質層状クレーの熱安定性が約 370 に増加し、そのようなポリマーとのナノ複合材料を製造できることが見い出された。オルガノホスホニウムカチオンは、構造：



を有する。 R_1 は、 $C_8 \sim C_{24}$ アルキルまたはアルキル - アリール、好ましくは $C_8 \sim C_{18}$ アルキルまたはアルキル - アリール、最も好ましくは $C_{12} \sim C_{18}$ n - アルキルである。 R_2 は、アリール、アリールアルキル、または $C_1 \sim C_6$ アルキル、好ましくは $C_1 \sim C_4$ の n - アルキル、フェニル、またはベンジルである。 R_2 は、互いに同じであってもよいが、必ずしも同じである必要はない。好ましい R_1 基の例は、n - ドデシル、n - トリデシル、n - テトラデシル、n - ペンタデシル、n - ヘキサデシル、n - ヘプタデシル、および n - オクタデシルを包含する。好ましい $C_1 \sim C_4$ アルキル R_2 基は、メチル、エチル、n - プロピル、および n - ブチルを包含する。 R_1 および/または R_2 は、それらの熱安定性に影響を及ぼさないメチル、エチル、弗素などのような置換基を有してもよい。

改質層状クレーは、対応する層状クレーおよびオルガノホスホニウム塩（好ましくはハロゲン化物、特に塩化物または臭化物として）から合成される。この合成が図 1 に模式図で
50

示されている。層状クレ－１は、マイナス符号によって示されるような陰荷電（アニオン）表面を有する層またはシート２（便宜上、１つだけに番号が付されている）を有して成る特有の層構造を有する。層間空間３（ギャラリーとも呼ばれる）は、ナトリウムイオンとして示されるカチオンを含有するが、当業者は、特定の層状クレ－２に依存して、カリウムまたはマグネシウムのような他のカチオンが存在してもよいことを理解するであろう。当業者は、図１が模式図であり、マイナス符号およびナトリウムイオンの相対数が化学量論を意味するものでないことも理解するであろう。層間距離は、比較的小さく、１５またはそれ以下のオーダーである。層状クレ－２が、オルガノホスホニウム塩（例示のために、臭化物として示されている）と反応し、その結果として、ナトリウムカチオンがオルガノホスホニウムカチオンによって置換されて、改質層状クレ－４が製造される。一般に、オルガノホスホニウムカチオンによるナトリウムカチオンの実質的に完全な置換が行われ、過剰のオルガノホスホニウム塩が使用されてこの結果が得られる。図１に示されるように、オルガノホスホニウム塩が、尾部が傾斜した頭部－尾部配向において配列されると考えられるが、本発明の実施はこの考えが正しいことに依存していない。層２の間のより大きいホスホニウムカチオンの内位挿入の結果として、改質層状クレ－が、有機基 R_1 および R_2 の寸法に依存して２０ またはそれ以上のオーダーのより大きい層間距離 b を有する。改質層状クレ－４は、先駆物質層状クレ－２より、ポリマーとの溶融ブレンド時における離層を受けやすく、その理由は、前者のより大きい疎水性が熱可塑性材料による増加した湿潤に導くからであり、および、より大きい層間距離がより低い層間結合強度を生じるからである。

オルガノホスホニウム改質層状クレ－を製造する一般手順は、下記の通りである。高温（一般に８０ ～ ９０ ）において、クレ－を中性において攪拌しながら、酸性水またはアルコール－水混合物に分散させる。次に、オルガノホスホニウム塩をアルコール溶液としてクレ－分散液に加える。反応混合物を、連続攪拌しながら４ ～ ２４時間、前記高温に維持する。改質クレ－を濾過によって収集し、乾燥し、粉碎し、所望の凝集寸法に篩い分けする。

本発明における使用のための、対応する改質層状クレ－への変換に適した層状クレ－は、陰荷電層状クレ－である。「陰荷電」という語は、これらのクレ－が陰に荷電した層状表面を有することを意味する。好適な層状クレ－は、フィロシリケート系のクレ－（スメクチッククレ－としても既知である）であり、具体例は、モンモリロナイト、ベントナイト、カオリナイト、マイカ、ヘクトライト、フルオロヘクトライト、サボナイト、ペイデライト、ノントロナイト、ステペンサイト、バーミキュライト、ハロイサイト、ボルコンスコイト、スコナイト、マガディアイト、ケニアライト、およびそれらの組み合わせを包含する。

好適な溶融加工性ポリマーは、少なくとも約２５０ 、好ましくは少なくとも約２７０ の溶融加工温度を有するのが好ましい。一般に、溶融加工性ポリマーを、 T_m または T_g のいずれかである関連転移温度より少なくとも約２０ ～ ３０ 高い温度において溶融加工して、ポリマーの十分な溶融（または軟化）を達成し、およびその粘度を低下させる。さらに、ポリマーが２４０ のような温度において名目的に溶融加工される場合でさえ、剪断加熱（shear heating）が、改質層状クレ－が経験する実際的局部温度を増加させて、長時間で２５０ を越える温度に上昇させる。従って、少なくとも約２５０ の溶融加工温度を有する溶融加工性ポリマーは、少なくとも約２２０ の T_m または T_g を有する。使用することができる溶融加工性ポリマーの１つの種類は、少なくとも約２２０ 、好ましくは少なくとも約２５０ 、最も好ましくは少なくとも約２７０ の結晶溶融温度（ T_m ）を有する結晶質熱可塑性材料（または結晶質熱可塑性樹脂）である。 T_m は、ASTM標準規格E 794-85（１９８９年に再認可）の手順によって測定することができる。本明細書においては、 T_m は、該標準規格の５４１頁に規定されるような溶融ピーク T_m である。標準規格において許可されているように、示差走査熱量計（DSC）または示差熱分析器（DTA）のどちらかを使用することができ、２つの方法は同様の結果を生じる。

使用することができる溶融加工性ポリマーの他の種類は、少なくとも２２０ 、好ましく

は少なくとも約250、最も好ましくは少なくとも約270のガラス転移温度(T_g)を有する非晶質ポリマーである。 T_g は、ASTM E1356-91(1995年に再認可)に従って、DSCまたはDTAのどちらかを用いて測定することができる。

使用することができる溶融加工性ポリマーの特定の種類は、弗素樹脂(弗素プラスチック)、ポリ(フェニレンエーテルケトン)、脂肪族ポリケトン、ポリエステル、ポリ(フェニレンスルフィド)(PPS)、ポリ(フェニレンエーテルスルホン)(PES)、ポリ(エーテルイミド)、ポリ(イミド)、ポリカーボネート等を包含する。フッ素プラスチックが好ましい。本発明のオルガノホスホニウム改質クレーを、脂肪族ポリアミド(ナイロン)のような低い溶融温度を有するポリマーとのナノ複合材料を製造するために使用することもできるが、従来の第四級アンモニウム塩も使用することができるので、そのような場合において特に利益は得られない。

好ましいフッ素プラスチックはエチレン-テトラフルオロエチレンコポリマーであり、これは、エチレン、テトラフルオロエチレン、および随意の追加モノマーの結晶性コポリマーを意味する。エチレン-テトラフルオロエチレンコポリマーは、ETFEまたはポリ(エチレン-テトラフルオロエチレン)としても既知であり、本明細書において頭字語ETFEが便宜上、同義語的に使用される。エチレン対テトラフルオロエチレンのモル比は、約35~60:65~40である。第三モノマーは、エチレン:テトラフルオロエチレン:第三モノマーのモル比が約40~60:15~50:0~35であるような量において存在することができる。第三モノマーが存在する場合、約5~約30モル%の量で存在するのが好ましい。第三モノマーは、例えば、ヘキサフルオロプロピレン;3,3,3-トリフルオロプロピレン-1;2-トリフルオロメチル-3,3,3-トリフルオロプロピレン-1;またはパーフルオロ(アルキルビニルエーテル)である。融点は、エチレン対テトラフルオロエチレンのモル比、および第三モノマーの有無に依存して変化する。商業的に入手可能なETFEは220~270の融点を有し、250より高い融点を有する銘柄が本発明に最も適している。

本発明において使用されるETFEは、種々の供給者から入手可能であり、E.I. du Pont de Nemoursからの商品名Tefzel(例えば、銘柄280、2181、および2129)、およびDaikin Industriesからの商品名Neoflon(例えば、銘柄540、610、および620)を包含する。

本発明において使用するのに好適な他のフッ素プラスチックは、パーフルオロ化エチレン-プロピレンコポリマー(FEPとしても既知)であり、これは、テトラフルオロエチレン(TFE)、ヘキサフルオロプロピレン(HEP)、および随意の追加モノマーのコポリマーを意味する。好ましくは、FEPは、主にランダムであり、HEP含有量が比較的低く、TFEおよびHEPの合計重量に基づいて約1重量%~約15重量%である。分子量は、約100,000~約600,000であるのが好ましい。好ましいFEPは、E.I. du Pont de Nemoursから商品名Teflon FEPとして入手可能である。FEPの融点は約260である。

さらに他の好適なフッ素プラスチックは、テトラフルオロエチレン-パーフルオロ(プロピルビニルエーテル)コポリマー(PFAとしても既知)であり、これは、テトラフルオロエチレン、パーフルオロ(プロピルビニルエーテル)、および随意の第三モノマーのコポリマーを意味する。第三モノマーが存在する場合は、一般に、ポリマーの重量の5%またはそれ以下の量で存在し、例えば、パーフルオロ(メチルビニルエーテル)、パーフルオロ(エチルビニルエーテル)、ペルフルオロ(ブチルビニルエーテル)、または他の好適なモノマーである。代表的なPFAは、約90~99重量%(好ましくは96~98重量%)のテトラフルオロエチレン誘導反復単位、および約1~10重量%(好ましくは2~4重量%)のパーフルオロ(プロピルビニルエーテル)誘導反復単位を有する。代表的な結晶融点は約302~305である。PFAは、E.I. du Pont de Nemoursから商品名Teflon PFAとして入手可能である。

好適なポリ(フェニレンエーテルケトン)が、Dahl、米国特許第3953400号(1976);Dahlら、米国特許第3956240号(1976);Dahl、米国特許第4111

10

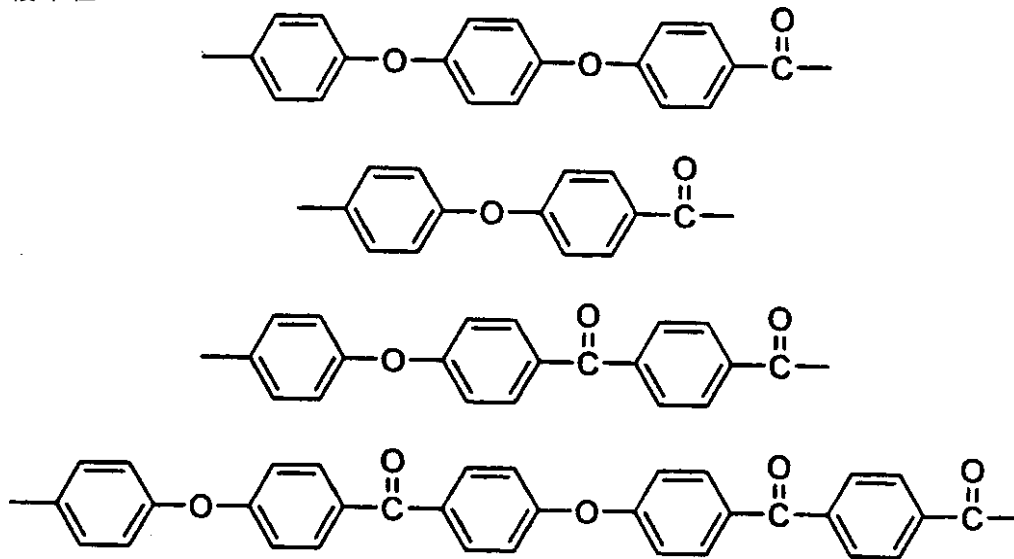
20

30

40

50

908号(1978); Roseら、米国特許第4320224号(1982); およびJansonsら、米国特許第4709007号(1987)に開示されており、それらに開示の内容は本発明の開示の一部を構成するものとする。一般に、それらは300より高い T_m を有する。例示的なポリ(フェニレンエーテルケトン)は、1つまたはそれ以上の下記反復単位:

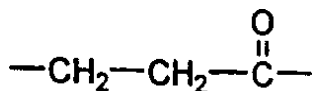


10

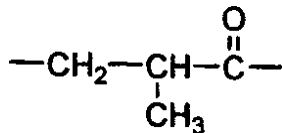
20

を含んで成る。

好適な脂肪族ポリケトン、反復単位:



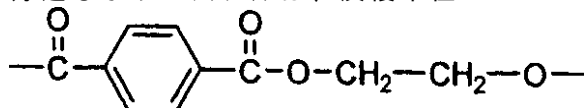
を、単独で、または、反復単位:



30

との組み合わせにおいて有する。そのような脂肪族ポリケトンの例示の開示が、Machadoら、ANTEC '95, pp.2335-2339 (1995)に見い出され、そこに開示の内容は本発明の開示の一部を構成するものとする。脂肪族ポリケトンは、結晶質であり、220またはそれ以上の T_m を有すると考えられている。

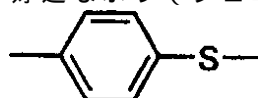
好適なポリエステル、反復単位:



を有するポリ(エチレンテレフタレート)(PET)である。PETは、種々の供給者から商業的に入手可能である。それは、結晶質であり、約250~約265の範囲の T_m を有すると考えられている。

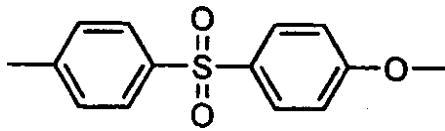
40

好適なポリ(フェニレンスルフィド)は、反復単位:

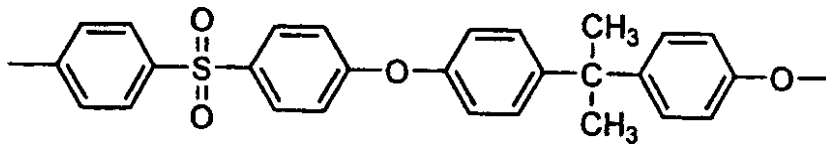


を有する。それは、約285の T_m を有し、Phillipsから商品名Rytonとして入手可能である。

好適なポリ(フェニレンエーテルスルホン)は、

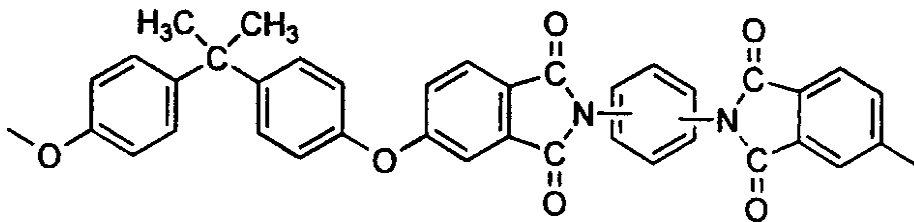


または、



のような反復単位を有する。

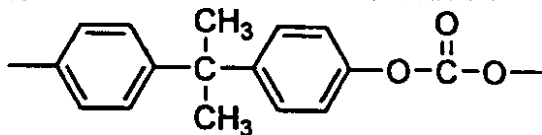
好適なポリ(エーテルイミド)が、Wirthら、米国特許第3838097号(1974) ; Heathら、米国特許第3847867号(1974) ; およびWilliams, IIIら、米国特許第4107147号(1978)に開示されており、それらに開示の内容は本発明の開示の一部を構成するものとする。ポリ(エーテルイミド)は、General Electricから商品名Ultemとして入手可能である。好ましいポリ(エーテルイミド)は、反復単位：



を有する。

好適なポリイミドは、Mitsui Toatsu Chemical, Inc.によって商品名Aurumとして供給される熱可塑性材料である。それは、約250の T_g および約388の T_m を有する。

好適なポリカーボネートは、反復単位：



を有し、General Electric Companyから入手可能である。

熱可塑性材料および改質層状クレーは、熱可塑性材料100重量部、および改質層状クレー1~80重量部、好ましくは10~80重量部の量で使用される。

当分野において通常使用される添加剤を本発明のブレンドに加えることができ、該添加剤は、酸化防止剤、UV安定剤、ハロゲン化および非ハロゲン化難燃剤、酸掃去剤、架橋促進剤、および着色剤を包含する。

図2は、分子レベルにおける溶融ブレンドおよび離層工程の模式図である。溶融ブレンドの開始時におけるフルオロポリマー分子5と改質層状クレーの層2との間の相互作用が状態Aとして示されており、フルオロポリマーメルト中に分配され、それによって湿潤されるクレー凝集体を特徴とする。剪断力が凝集体を一次クレー粒子に分割し、Bとして示される状態に導き、この状態において、一次クレー粒子がフルオロポリマーメルト中に分散される。次に、一次クレー粒子がフルオロポリマーによって湿潤され、さらなる剪断が個々の層2を分離させる。有機的に改質された中間層の性質により、状態Cに示されるように、フルオロポリマーが層2の間に入り込むことができる。混合を継続すると、状態Dに示されるように、シートがさらに引き離され、十分に離層したナノ複合材料が得られる。實際上、状態Dへの完全な変換が通常は得られないと理解すべきであるが、ブレンド条件に依存した割合において、ブレンドが全ての4つの状態の組み合わせを含有すると理解すべきである。少なくとも35の層間距離は、クレー層の間へのポリマー鎖の挿入を示すものであり、そのような分離は通常、有用な特性の展開にとって最少限必要である。層間距離は、X線回折によって測定することができ、それにおいて2(2シータ)値は層間隔に反比例する。

10

20

30

40

50

限定するものとしてではなく例示するものとして記載されている下記実施例を参照することによって、本発明の実施がさらに深く理解されるであろう。

実施例 1

この実施例は、改質層状クレー、ヘキサデシルトリブチルホスホニウムヘクトライト（HTPH）の製造を例示する。ナトリウムヘクトライト（10 g）を、攪拌しながら、および 90 で加熱しながら、50 / 50 v / v アルコール / 水混合物（200 mL）に分散させた。この懸濁液に、イソプロピルアルコール（50 mL）に溶解したヘキサデシルトリブチルホスホニウムブロミドを加えた。添加終了後、全反応混合物を 90 で 8 時間で攪拌しながら加熱した。改質層状クレーを真空濾過によって収集し、フィルターケーキを水（500 mL）で洗浄した。クレーを 120 で 24 時間でオープン乾燥した。クレー粉末を粉碎し、325 メッシュ（40 ミクロン）篩で篩分けした。

10

実施例 2

ETFE ポリマー（Tefzel 280、du Pont、34.4 g、DSC によって測定した T_m 268）を、275 ~ 350 に予熱した 60 cm³ ブラベンダーミキシングボールに、10 ~ 40 rpm の混合速度で加えた。ポリマーが熔融状態に達した（即ち、完全に熔融した）後、HTPH（3.8 g）を添加した。添加終了後、混合速度を 50 ~ 100 rpm に増加させ、その速度で 5 ~ 15 分間維持した。指定された混合時間の経過後、ミキサーを停止し、配合材料を取り出した。配合材料を、平行板熱圧プレス機で、275 ~ 300、300 から 1000 psi において 5 ~ 15 分間で圧縮し、次に、15 ~ 30、300 ~ 1000 psi において 5 ~ 15 分間で冷間圧縮することによって、完成ブラックを得た。結果を表 I に示す。

20

表 I ETFE-改質層状クレーブレンドの特性		
特性	HTPH 無し	HTPH 有り
ヤング率 (kpsi)	71±1	128±3
破断点伸び (%)	486±4	250±40
極限引張強さ (psi)	7,800±600	3,800±900

実施例 3

30

実施例 2 の方法に概ね従い、ヘキサデシルトリブチルホスホニウムヘクトライトおよび du Pont からの Teflon FEP 100 から、ナノ複合材料を製造した。結果を表 II に示す。

表 II FEP-改質層状クレーブレンドの特性		
特性	HTPH 無し	HTPH 有り
ヤング率 (kpsi)	52±8	70±2
破断点伸び (%)	440±40	400±20
極限引張強さ (psi)	4,200±400	3,400±100

40

実施例 4

325 ~ 350 の温度がブラベンダー混合および熱間圧縮に使用される以外は、実施例 2 の方法に概ね従い、ヘキサデシルトリブチルホスホニウムヘクトライトおよび du Pont からの Teflon PFA 340 から、ナノ複合材料を製造した。結果を表 III に示す。

表III PFA-改質層状クレブレンドの特性		
特性	HTPH無し	HTPH有り
ヤング率 (kpsi)	62±5	87±2
破断点伸び (%)	400±40	300±27
極限引張強さ (psi)	4,051±350	2,800±150

実施例 5

実施例 2 の方法に概ね従い、ヘキサデシルトリブチルホスホニウムヘクトライトおよびGeneral ElectricからのUltemポリ(エーテルイミド)から、ナノ複合材料を製造した。HTPHの2つの充填レベル、2重量%および5重量%が使用された。結果を表IVに示す。

表IV ポリ(エーテルイミド)-改質層状クレブレンドの特性			
特性	HTPH無し	HTPH有り (2wt%)	HTPH有り (5wt%)
ヤング率 (kpsi)	300±30	315±15	360±10
破断点伸び (%)	20±5	8±1	5±2
極限引張強さ (psi)	13,500±650	1,6000±600	14,000±500

実施例 6

実施例 2 の方法に概ね従い、ヘキサデシルトリブチルホスホニウムヘクトライトおよびICIからのPEEKポリ(フェニレンエーテルケトン)から、ナノ複合材料を製造した。HTPHの2つの充填レベル、2重量%および5重量%が使用された。結果を表Vに示す。

表V ポリ(フェニレンエーテルケトン)-改質層状クレブレンドの特性			
特性	HTPH無し	HTPH有り (2wt%)	HTPH有り (5wt%)
ヤング率 (kpsi)	320±20	370±20	390±20
破断点伸び (%)	17±1	7±2	8±2
極限引張強さ (psi)	12,600±100	13,700±200	14,000±100

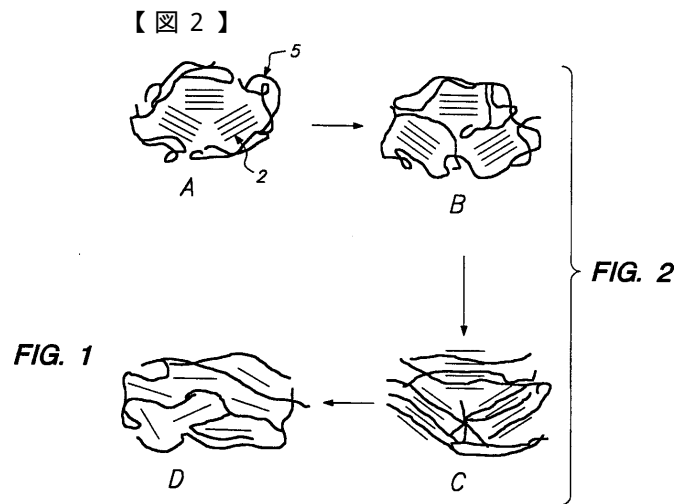
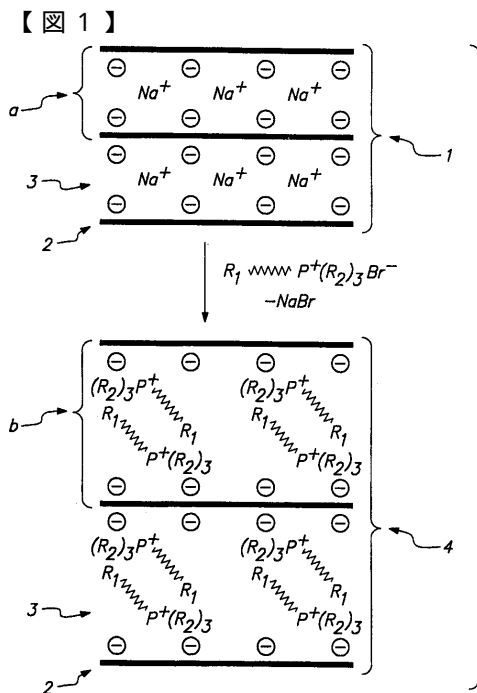
表に示されているデータから、ブレンドが、有用な量の伸びを保持する一方で、剛性(ヤング率によって測定)において顕著な増加を示すことが分かる。

前記の本発明の詳細な説明は、主にまたは専ら本発明の特定の部分または要旨に関する記述を含んでいる。これは、明瞭化のためおよび便宜的なものであり、特定の事項はそれが開示されている記述以外にも関係するものであり、本明細書における開示は、種々の記述に見い出される情報の適切な組み合わせを全て包含するものであると理解すべきである。同様に、本明細書における種々の数値および説明は、本発明の特定の実施態様に関係しているが、特定の事項が特定の数値との関連において開示されている場合、そのような事項は、適切である限りにおいて、他の数値との関連において、他の事項との組み合わせにおいて、または一般に本発明において、使用することもできると理解すべきである。

さらに、本発明がある好ましい実施態様に関して記載されているが、本発明は記載されている好ましい実施態様に限定されるものではない。むしろ、本発明の範囲は、請求の範囲によって規定される。

工業的利用可能性

本発明の複合材料は、電線絶縁物、管材料、包装、成形品、シール、ガスケット、O環、コーティング、ならびに増加した剛性（伸びを減少させず）、減少した蒸気透過性、および/または向上した熱安定性が所望される他の用途に、使用することができる。



フロントページの続き

- (56)参考文献 特開昭63-215775(JP,A)
特開昭63-221168(JP,A)
特開平01-198645(JP,A)
特開平04-033955(JP,A)
特開平07-207134(JP,A)
特開平07-324160(JP,A)
特開平07-331092(JP,A)
特開平09-208745(JP,A)
特開2003-105190(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08L 23/00 - 101/14

C08K 3/00 - 13/08