

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4056592号

(P4056592)

(45) 発行日 平成20年3月5日(2008.3.5)

(24) 登録日 平成19年12月21日(2007.12.21)

(51) Int.Cl.

F I

C O 1 B 33/44 (2006.01)

C O 1 B 33/44

請求項の数 39 (全 33 頁)

|              |                       |           |                                                   |
|--------------|-----------------------|-----------|---------------------------------------------------|
| (21) 出願番号    | 特願平9-208782           | (73) 特許権者 | 591026584                                         |
| (22) 出願日     | 平成9年8月4日(1997.8.4)    |           | アンコル インターナショナル コーポレ<br>イション                       |
| (65) 公開番号    | 特開平10-87320           |           | アメリカ合衆国 イリノイ州 60004                               |
| (43) 公開日     | 平成10年4月7日(1998.4.7)   |           | アーリントン ハイッ ウェスト シュ<br>ア ドライヴ 1500                 |
| 審査請求日        | 平成16年7月27日(2004.7.27) | (74) 代理人  | 100065868                                         |
| (31) 優先権主張番号 | 08/691,689            |           | 弁理士 角田 嘉宏                                         |
| (32) 優先日     | 平成8年8月2日(1996.8.2)    | (72) 発明者  | ギャリー ダブリュ. ビール                                    |
| (33) 優先権主張国  | 米国(US)                |           | アメリカ合衆国 60050 イリノイ<br>マクヘンリー レイクビュー サークル<br>27856 |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 剥離層状物、ならびに水不溶性オリゴマー及び／またはポリマーが付着された前記剥離層状物を含むナノ合成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

フィロシリケート物の剥離小板であって、

該小板の主面的一方または双方に、水不溶性ポリマー及び／またはオリゴマーがオニウムイオンまたはシランカップリング剤なしで静電的に複合しており、

該小板は、以下の工程すなわち、

フィロシリケートを剥離して、水／溶媒混合物中にフィロシリケート小板を含むゲルを形成し、次いで

該フィロシリケート小板を、水不溶性ポリマー及び／またはオリゴマーならびに該水不溶性ポリマー及び／またはオリゴマー用の溶媒を含む組成物に接触させる工程を含む方法によって製造される剥離小板。

【請求項 2】

前記フィロシリケートと接触する組成物中の水不溶性ポリマー及び／またはオリゴマーの濃度が、少なくとも5重量％である請求項 1 記載の剥離小板。

【請求項 3】

前記フィロシリケートと接触する組成物中の水不溶性ポリマー及び／またはオリゴマーの濃度が、少なくとも15重量％である請求項 2 記載の剥離小板。

【請求項 4】

前記フィロシリケートと接触する組成物中の水不溶性ポリマー及び／またはオリゴマーの濃度が、少なくとも20重量％である請求項 3 記載の剥離小板。

10

20

## 【請求項 5】

前記フィロシリケートと接触する組成物中の水不溶性ポリマー及び／またはオリゴマーの濃度が、少なくとも30重量％である請求項 4 記載の剥離小板。

## 【請求項 6】

前記フィロシリケートと接触する組成物中の水不溶性ポリマー及び／またはオリゴマーの濃度が、50～100重量％の範囲にある請求項 5 記載の剥離小板。

## 【請求項 7】

前記フィロシリケートと接触する組成物中の水不溶性ポリマー及び／またはオリゴマーの濃度が、50～80重量％の範囲にある請求項 5 記載の剥離小板。

## 【請求項 8】

前記フィロシリケートと接触する組成物中の水不溶性ポリマー及び／またはオリゴマーの濃度が、接触されるフィロシリケートの乾燥重量に基づき、接触開始時に少なくとも16重量部である請求項 1 記載の剥離小板。

## 【請求項 9】

前記フィロシリケートと接触する組成物中の水不溶性ポリマー及び／またはオリゴマーの濃度が、接触されるフィロシリケートの乾燥重量に基づき、接触開始時に16～200重量部の範囲にある請求項 8 記載の剥離小板。

## 【請求項 10】

前記フィロシリケートと接触する組成物中の水不溶性ポリマー及び／またはオリゴマーの濃度が、接触されるフィロシリケートの乾燥重量に基づき、接触開始時に35～55重量部の範囲にある請求項 9 記載の剥離小板。

## 【請求項 11】

前記フィロシリケートと接触する組成物中の水不溶性ポリマー及び／またはオリゴマーの濃度が、接触されるフィロシリケートの乾燥重量に基づき、接触開始時に70～200重量部の範囲にある請求項 8 記載の剥離小板。

## 【請求項 12】

前記ポリマー及び／またはオリゴマーが、225から1,000,000の範囲の平均分子量を有する請求項 1 乃至 11 のいずれかに記載の剥離小板。

## 【請求項 13】

前記ポリマー及び／またはオリゴマーが、225から10,000の範囲の平均分子量を有する請求項 12 記載の剥離小板。

## 【請求項 14】

前記剥離小板であって、  
フィロシリケート、水、及び有機溶媒を含む組成物を形成し、次いで  
有機溶媒が小板の表面に結合された剥離小板を含有するゲルを形成するために該組成物を  
剪断することによって、フィロシリケートの剥離がなされる請求項 1 乃至 13 記載の剥離  
小板。

## 【請求項 15】

剥離小板の表面に静電的に複合されたポリマー及び／またはオリゴマーの量が、剥離小板の乾燥重量に基づき10～80重量％である請求項 1 記載の剥離小板。

## 【請求項 16】

剥離小板の表面に静電的に複合されたポリマー及び／またはオリゴマーの量が、剥離小板の乾燥重量に基づき15～80重量％である請求項 15 記載の剥離小板。

## 【請求項 17】

剥離小板の表面に静電的に複合されたポリマー及び／またはオリゴマーの量が、剥離小板の乾燥重量に基づき20～70重量％である請求項 16 記載の剥離小板。

## 【請求項 18】

剥離小板の表面に静電的に複合されたポリマー及び／またはオリゴマーの量が、剥離小板の乾燥重量に基づき20～60重量％である請求項 17 記載の剥離小板。

## 【請求項 19】

10

20

30

40

50

剥離小板の表面に静電氣的に複合されたポリマー及び／またはオリゴマーの量が、剥離小板の乾燥重量に基づき16～80重量％である請求項16記載の剥離小板。

【請求項20】

剥離小板の表面に静電氣的に複合されたポリマー及び／またはオリゴマーの量が、剥離小板の乾燥重量に基づき16～70重量％である請求項19記載の剥離小板。

【請求項21】

マトリックスポリマーとともに混合された請求項1乃至20のいずれかに記載の剥離小板を含んでなるナノ合成物。

【請求項22】

前記マトリックスポリマーが、ポリアミド、ポリビニルイミン、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ならびにジヒドロキシエチルテレフタレート、ヒドロキシエチルテレフタレート、ジヒドロキシブチルテレフタレート及びそれらの組合せよりなる群から選択されるモノマーより重合されたポリマーの混合物よりなる群から選択される請求項21記載のナノ合成物。

10

【請求項23】

請求項1記載の、ポリマー及び／またはオリゴマーを担持する剥離小板の製造方法であって、以下の工程、すなわち、

フィロシリケート、水、及び有機溶媒の組成物を形成し、そして有機溶媒が小板の表面に静電氣的に複合した剥離小板を含有するゲルを形成するために組成物を剪断することによって、フィロシリケートをフィロシリケート小板へと剥離し、次いで

20

前記溶媒が複合した剥離フィロシリケート小板を、水不溶性ポリマー及び／または水不溶性オリゴマーならびに該水不溶性ポリマー及び／または水不溶性オリゴマー用の溶媒を含む組成物に接触させ、そして該水不溶性ポリマー及び／または水不溶性オリゴマーを溶融して、前記複合した溶媒を追い出し、且つ該ポリマー及び／またはオリゴマーをフィロシリケートに複合させる工程を含む製造方法。

【請求項24】

前記ポリマー及び／またはオリゴマーを担持する剥離小板の製造方法において、前記ポリマー及び／またはオリゴマーが複合した小板とマトリックスポリマーを配合し、ならびに

該ポリマー及び／またはオリゴマーが複合した小板を該マトリックスポリマー全体に分散させる工程をさらに含む請求項23記載の方法。

30

【請求項25】

前記水不溶性ポリマー及び／または水不溶性オリゴマー用の溶媒が、前記フィロシリケートの乾燥重量に基づき、50～200重量部の有機溶媒を含む請求項23または24記載の方法。

【請求項26】

前記剥離小板によって担持される水不溶性ポリマー及び／またはオリゴマーが、カルボニル、ヒドロキシル、カルボキシル、アミン、アミド、エーテル、エステル、サルフェート、スルフォネート、スルフィネート、スルファメート、ホスフェート、ホスフォネート、ホスフィネート及び芳香環を含む基よりなる群から選択される官能基を有する、請求項23乃至25のいずれかに記載の方法。

40

【請求項27】

前記フィロシリケートと接触する組成物中の水不溶性ポリマー及び／またはオリゴマーの濃度が、少なくとも5重量％である請求項23乃至26のいずれかに記載の方法。

【請求項28】

前記フィロシリケートと接触する組成物中の水不溶性ポリマー及び／またはオリゴマーの濃度が、少なくとも15重量％である請求項27記載の方法。

【請求項29】

前記フィロシリケートと接触する組成物中の水不溶性ポリマー及び／またはオリゴマーの濃度が、少なくとも20重量％である請求項28記載の方法。

50

## 【請求項 3 0】

前記フィロシリケートと接触する組成物中の水不溶性ポリマー及び／またはオリゴマーの濃度が、少なくとも30重量％である請求項 2 9 記載の方法。

## 【請求項 3 1】

前記フィロシリケートと接触する組成物中の水不溶性ポリマー及び／またはオリゴマーの濃度が、50～100重量％の範囲にある請求項 3 0 記載の方法。

## 【請求項 3 2】

前記フィロシリケートと接触する組成物中の水不溶性ポリマー及び／またはオリゴマーの濃度が、50～80重量％の範囲にある請求項 3 0 記載の方法。

## 【請求項 3 3】

前記フィロシリケートと接触する組成物中の水不溶性ポリマー及び／またはオリゴマーの濃度が、接触されるフィロシリケートの乾燥重量に基づき、接触開始時に少なくとも16重量部である請求項 2 3 乃至 2 6 のいずれかに記載の方法。

## 【請求項 3 4】

前記フィロシリケートと接触する組成物中の水不溶性ポリマー及び／またはオリゴマーの濃度が、接触されるフィロシリケートの乾燥重量に基づき、接触開始時に16～200重量部の範囲にある請求項 3 3 記載の方法。

## 【請求項 3 5】

前記フィロシリケートと接触する組成物中の水不溶性ポリマー及び／またはオリゴマーの濃度が、接触されるフィロシリケートの乾燥重量に基づき、接触開始時に35～55重量部の範囲にある請求項 3 4 記載の方法。

## 【請求項 3 6】

前記フィロシリケートと接触する組成物中の水不溶性ポリマー及び／またはオリゴマーの濃度が、接触されるフィロシリケートの乾燥重量に基づき、接触開始時に70～200重量部の範囲にある請求項 3 4 記載の方法。

## 【請求項 3 7】

前記ポリマー及び／またはオリゴマーが、225から1,000,000の範囲の平均分子量を有する請求項 2 3 乃至 3 6 のいずれかに記載の方法。

## 【請求項 3 8】

前記ポリマー及び／またはオリゴマーが、225から10,000の範囲の平均分子量を有する請求項 3 7 記載の方法。

## 【請求項 3 9】

フィロシリケート小板の表面に、極性官能基を有する有機溶媒を静電的に付着する方法であって、以下の工程、すなわち、

水及び有機溶媒を含むインターカレーション組成物にフィロシリケートを接触させてゲルを形成し、次いで

フィロシリケートの乾燥重量に基づき10重量％以下の水分含量にまでゲルを脱水する工程を含み、

前記インターカレーション組成物は、フィロシリケートの乾燥重量に基づき少なくとも4重量部の水及び少なくとも2重量部の有機溶媒を含む方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、フィロシリケートまたは他の層状物等の膨潤可能な層状物の剥離小板 (exfoliated platelet) 上に、1以上の水不溶性のポリマー及び／またはオリゴマーを収着 (吸着及び／または吸収) させることにより製造される、剥離された層状物に関する。さらに詳細には、本発明は、好ましくはスメクタイト粘土であるフィロシリケート等の層状物の剥離された平らな小板の外側表面の上に、少なくとも1層のオリゴマー及び／またはポリマー分子が収着された、剥離フィロシリケート小板に関する。得られるポリマー及び／またはオリゴマー / 小板は、全体として親油性でも、もしくは全体として親水性でもなく、

10

20

30

40

50

双方の性質を兼ね備えている。ポリマー及び／またはオリゴマーは、フィロシリケート小板に静電氣的結合によって保持されており、マトリックスポリマーの1以上の特性を改良するために、熱可塑性または熱硬化性マトリックスのポリマー溶融物、好ましくは熱可塑性マトリックスポリマーと混合することができる。こうして得られるマトリックスポリマー／小板合成物は、ポリマー／フィラー合成物が用いられるいかなる場合においても有用であり、例えば、自動車産業において用いられる、自動車の車体部品、エンジンブロックに接する、耐熱性を有するポリマー製自動車部品、ラジアルタイヤ用タイヤコード、ガス不透過性が向上された食品用ラップ、電気製品用構成部材、食品グレードの飲料用容器（food grade drink container）や、その他の各種用途等で、弾性ならびに、例えばガラス転移温度及び高温における耐性といった温度特性等の、マトリックスポリマーの1以上の物理的性質を変更することが所望される場合に有用である。

10

## 【0002】

## 【従来の技術】

従来より、例えばナトリウムモンモリロナイト及びカルシウムモンモリロナイト等のスメクタイト粘土のごときフィロシリケートを、有機性アンモニウムイオン等の有機分子で処理して、隣接する平らなシリケート層の間に有機分子をインターカレーションし、それにより隣接するシリケート層の間の層間（積層間）間隔を実質的に増大させることが行われている。このように処理され、インターカレーションされたフィロシリケートは、少なくとも約5、好ましくは少なくとも約10～20であって約100までの層間間隔を有しており、次いで、シリケート層が分離されて（例えば機械的に、強力な剪断混合によって）、剥離することができる。個々のシリケート層は、例えばポリアミド等のマトリックスポリマーの重合前、重合後または重合中にマトリックスポリマーと混合した場合（米国特許第4,739,007号、米国特許第4,810,734号及び米国特許第5,385,776号参照）、機械的強度及び／または高温に対する特性などの、ポリマーの1以上の特性を実質的に改良することが見出されている。

20

## 【0003】

「ナノ合成物」とも称される、かかる先行技術による合成物の例は、Allied Signal Inc.の公開国際特許 WO 93/04118号及び米国特許第5,385,776号に開示されており、これらは、インターカレーションを施した層状シリケート物由来の個々の小板粒子をポリマーと混合して、剥離したインターカレーション物の添加により向上された、1以上の特性を有するマトリックスポリマーが形成されることを開示するものである。WO 93/04118号に開示されるように、シランカップリング剤または、マトリックスポリマーに適合性を持つ反応基を有する、第4級アンモニウム化合物などのオニウム陽イオンの吸着により、インターカレーション物が形成され、すなわち、隣接するシリケート小板の間の層間間隔が増大する。このような第4級アンモニウム陽イオンは、ナトリウムモンモリロナイトまたはカルシウムモンモリロナイトなどの親水性の高い粘土を、有機分子を収着することができる親油性粘土に変換することがよく知られている。有機的に修飾したシリケートにおける、ポリスチレン及びポリ（エチレンオキシド）の溶媒なしでの直接的なインターカレーションが、Synthesis and Properties of Two-Dimensional Nanostructures by Direct Intercalation of Polymer Melts in Layered Silicates、Richard A. Vaiaら、Chem. Mater.、5巻、1694～1696頁（1993）に開示されている。また、Adv. Materials、7巻、2号（1985）、154～156頁、New Polymer Electrolyte Nanocomposites: Melt Intercalation of Poly (Ethylene Oxide) in Mica-Type Silicates、Richard A. Vaiaらに開示されるように、ポリ（エチレンオキシド）は、80℃にて2～6時間加熱することによってナトリウムモンモリロナイト及びリチウムモンモリロナイトの中へ直接インターカレーションし、17.7Åのd-間隔となすことができる。インターカレーションに伴って、粘土小板の間に位置する水分子がポリマー分子に置換される。しかしながら、インターカレーションされた物は明らかに剥離されえず、ペレットの形態にて調べられた。驚くべきことに、本発明によって剥離物を製造することができたのである。

30

40

## 【0004】

50

ポリビニルピロリドン (PVP)、ポリビニルアルコール (PVA) 及びポリ (エチレンオキシド) (PEO) を、モンモリロナイト粘土の小板の間にインターカレーションさせる試みは、これまでにあまり成功していない。Levyら、Interlayer Adsorption of Polyvinylpyrrolidone on Montmorillonite、Journal of Colloid and Interface Science、50巻、3号、1975年3月、442～450頁に記載の通り、絶対エタノールで連続的に洗浄し、次いで、種々の水分量にて 1% PVP / エタノール / 水の溶液を接触させることにより、洗浄中に収着したエタノール溶媒分子を置換して PVP を収着させることによって、単イオン性 (monoionic) モンモリロナイト粘土 (Na、K、Ca 及び Mg) の小板間に、PVP (平均分子量 40,000) を収着させて小板間隔を約 17.7 に広げる試みがなされた。ナトリウムモンモリロナイトだけは、PVP / エタノール / 水の溶液を接触させた後に、5% H<sub>2</sub>O にて、20 の基底間隔 (basal spacing) を上回る (例えば 26 及び 32 ) 間隔を有していた。エタノールは、後で PVP を収着させるため、最初に基底間隔を増大させるために必要であり、そして、水はナトリウムモンモリロナイトを除いては、粘土小板間における PVP の収着に直接影響を及ぼさないと考えられた。この収着は時間を要する困難な作業であり、成功の確率は低かった。

#### 【0005】

さらに、Greenland、Adsorption of Polyvinyl Alcohols by Montmorillonite、Journal of Colloid Sciences、18巻、647～664頁 (1963) に記載のごとく、12% のアセチル基を含むポリビニルアルコールは、収着されたポリビニルアルコール (PVOH) に起因して約 10 だけ基底間隔を増大させるにとどまった。インターカレントポリマー含有溶液中のポリマーの濃度を 0.25 から 4% に増大させるにつれて、収着されるポリマーの量は実質的に減少し、インターカレントポリマー含有組成物中 1 重量% 以下のオーダーのポリマー濃度でしか、収着が行われ難いかもしれないことが示唆されている。ポリマーを層状物の中にインターカレーションさせるためのかような希釈プロセスは、例えば水等のポリマー単体からインターカレーション物を単離するためにインターカレーションされた層状物を乾燥させるに当たって格別にコストがかかるものと思われ、従って、市場化に向けてのさらなる働きは、明らかになされることがなかった。

#### 【0006】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明はかかる現状に鑑みてなされたものであり、以下の特徴を有する。

#### 【0007】

本発明者らは、実質的に大量の未剥離フィロシリケート塊またはタクトイドを含まない、ポリマー及び / またはオリゴマーが結合した小板を提供するために、フィロシリケートをポリマー及び / またはオリゴマーに接触させるに先駆けてフィロシリケートを剥離することが最良であることが見出し、本発明を完成した。

#### 【0008】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明は、前記の目的を達成するために成し遂げられたものであり、その要旨は以下の通りである。

#### 【0009】

(1) フィロシリケート物の剥離された小板であって、かかる小板の主面の一方または双方に、水不溶性ポリマー及び / またはオリゴマーがオニウムイオンまたはシランカップリング剤なしで静電的に複合しており、その小板は、以下の工程すなわち、フィロシリケートを剥離して、水 / 溶媒混合物中にフィロシリケート小板を含むゲルを形成し、次いでフィロシリケート小板を、水不溶性ポリマー及び / またはオリゴマーならびに該水不溶性ポリマー及び / またはオリゴマー用の溶媒を含む組成物に接触させる工程を含む方法によって製造される剥離小板。

#### 【0010】

(2) マトリックスポリマーとともに混合された前記剥離小板 (1) を含んでなるナノ合成物。

## 【0011】

(3) 前記の、ポリマー及び／またはオリゴマーを担持する剥離小板(1)の製造方法であって、以下の工程、すなわち、フィロシリケート、水、及び有機溶媒の組成物を形成し、そして有機溶媒が小板の表面に静電的に複合した剥離小板を含有するゲルを形成するために組成物を剪断することによって、フィロシリケートをフィロシリケート小板へと剥離し、次いで前記溶媒が複合した剥離フィロシリケート小板を、水不溶性ポリマー及び／または水不溶性オリゴマーならびにかかる水不溶性ポリマー及び／または水不溶性オリゴマー用の溶媒を含む組成物に接触させ、そしてその水不溶性ポリマー及び／または水不溶性オリゴマーを溶融して、前記複合した溶媒を追い出し、且つそのポリマー及び／またはオリゴマーをフィロシリケートに複合させる工程を含む製造方法。

10

## 【0012】

(4) フィロシリケート小板の表面に、極性官能基を有する有機溶媒を静電的に付着する方法であって、以下の工程、すなわち、水及び有機溶媒を含むインターカレーション組成物にフィロシリケートを接触させてゲルを形成し、次いでフィロシリケートの乾燥重量に基づき10重量%以下の水分含量にまでゲルを脱水する工程を含み、前記インターカレーション組成物は、フィロシリケートの乾燥重量に基づき少なくとも4重量部の水及び少なくとも2重量部の有機溶媒を含む方法。

## 【0013】

本発明において、インターカレーション用のオリゴマー及び／またはポリマー組成物であって、オリゴマー及び／またはポリマーならびに担体(水及びオリゴマー及び／またはポリマー用溶媒)の重量に基づいて、少なくとも約2重量%、好ましくは少なくとも約5重量%の濃度のオリゴマー及び／またはポリマー濃度、より好ましくは約50重量%～約80重量%の水不溶性オリゴマー及び／または水不溶性ポリマーを含む組成物を用いることによって最良の結果が得られ、剥離フィロシリケート小板の外側表面にポリマー及び／またはオリゴマーの収着が良好に成し遂げられる。本明細書において、オリゴマーとは、2から約15の反復するモノマー単位(同じかまたは互いに相違することができる)を有するプレポリマーとして定義され、またポリマーとは、約15より多くの反復するモノマー単位(同じかまたは互いに相違することができる)を有するものとして定義される。水不溶性オリゴマー及び／またはポリマーは、シリケート小板の少なくとも一つの外側表面に収着される。

20

30

## 【0014】

スメクタイト粘土などのフィロシリケートは、水、及び極性官能基を有する有機溶媒を添加し、次いでそのフィロシリケート/水/溶媒混合物を剪断することによって、容易に且つ完全に剥離することができる。ポリマー及び／またはオリゴマーがカルボニル、ヒドロキシル、カルボキシル、アミン、アミド、エーテル、エステル、サルフェート、スルフォネート、スルフィネート、スルファメート、ホスフェート、ホスフォネートもしくはホスフィネート官能基、または芳香環を有し、かかるポリマー分子の2つの官能基の2つの負に帯電した原子と電子を共有するフィロシリケートの金属陽イオンを介する、剥離されたフィロシリケート小板の外側表面との金属陽イオン結合が提供される限りにおいて、剥離後に、水不溶性ポリマー及び／または水不溶性オリゴマーを剥離小板の外側表面に付着させることができることが見出されている。

40

## 【0015】

前記負に荷電した原子とは、例えば、酸素、イオウ、チッ素、及びこれらの組合せが可能である。小板の内側表面上の金属陽イオンに結合するのに十分な電気陰性度を有する原子とは、ポーリングのスケールで少なくとも2.0、好ましくは少なくとも2.5の電気陰性度を有するものである。「極性部分」または「極性基」とは、共有結合しており、ポーリングのスケールで少なくとも0.5単位異なる電気陰性度を有する、2つの隣接する原子を有する部分として定義される。

## 【0016】

このようなポリマーは、フィロシリケート小板に対して充分な親和性を有しており、前記

50

した先行技術に開示されているオニウムイオンまたはシランカップリング剤等のカップリング剤またはスペーシング剤を必要とすることなく、剥離のために十分な層間間隔を維持することができる。ナトリウムモンモリロナイト粘土の表面の電荷分布の概略を、図1～3に示す。図1で、ナトリウムモンモリロナイト粘土平面及び層間表面についてのイオン電荷分布を示すが、最も大きい円で $\text{Na}^+$ イオンを表し、マグネシウム及びアルミニウムイオンならびに $\text{Si}$ 及び $\text{O}$ 原子( $\text{O}^-$ )が、ナトリウムイオンの下方に配置されている。図1及び2に示されるように、粘土の $\text{Na}$ 、 $\text{Mg}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{Si}$ 及び $\text{O}$ 原子の天然の配置の結果、図3で概略的に示した粘土小板表面の正及び負の電荷分布が生じるのである。粘土表面全体にわたる正・負の電荷分布によって、粘土小板の表面上で、ポリマー分子の前記極性部分をの、強い双極子/双極子引力が提供される。

10

#### 【0017】

収着、及び金属陽イオン静電氣的相互作用、またはポリマー及び/もしくはオリゴマー分子の2つの酸素原子もしくはチッ素原子と小板の金属陽イオンのとの間の結合、あるいは、スメクタイト小板層のヘキサ六方晶系または偽六方晶系の環の中の層間陽イオンとオリゴマー及び/もしくはポリマーの芳香環構造との間の静電氣的結合によって、ポリマー及び/またはオリゴマーと、剥離したシリケート小板または他の層状物との間の強固な結合が提供され、一方、フィロシリケート物の実質的に大量の未剥離の塊またはタクトイドを含まず、単独のシリケート/ポリマーのナノ合成物が提供される。フィロシリケートは、当該技術分野においてよく知られているように、ポリマー及び/またはオリゴマーと混合する前に単独のフィロシリケート小板に容易に剥離することができる。

20

#### 【0018】

##### 【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態を説明する。

#### 【0019】

本発明の前記剥離小板(1)において、フィロシリケートと接触する組成物中の水不溶性ポリマー及び/またはオリゴマーの濃度は、少なくとも5重量%、好ましくは少なくとも15重量%、より好ましくは少なくとも20重量%、さらに好ましくは少なくとも30重量%、特に好ましくは50～100重量%、最も好ましくは50～80重量%の範囲にあるとよい。

#### 【0020】

また、前記剥離小板(1)において、前記フィロシリケートと接触する組成物中の水不溶性ポリマー及び/またはオリゴマーの濃度が、接触されるフィロシリケートの乾燥重量に基づき、接触開始時に少なくとも16重量部、好ましくは16～200重量部、より好ましくは35～55重量部、あるいは、より好ましくは70～200重量部の範囲にあるとよい。

30

#### 【0021】

さらに、前記剥離小板(1)において、前記ポリマー及び/またはオリゴマーが、225から1,000,000、好ましくは、225から10,000の範囲の平均分子量を有するとよい。

#### 【0022】

前記剥離小板(1)において、フィロシリケート、水、及び有機溶媒を含む組成物を形成し、次いで有機溶媒が小板の表面に結合された剥離小板を含有するゲルを形成するために該組成物を剪断することによって、フィロシリケートの剥離がなされることが好ましい。

40

#### 【0023】

なお、前記剥離小板(1)は、その表面に静電氣的に複合されたポリマー及び/またはオリゴマーの量が、剥離小板の乾燥重量に基づき10～80重量%、好ましくは15～80重量%、より好ましくは20～70重量%、さらに好ましくは20～60重量%、あるいは、好ましくは16～80重量%、特に好ましくは16～70重量%であるとよい。

#### 【0024】

また、前記ナノ合成物(2)における前記マトリックスポリマーは、ポリアミド、ポリビニルイミン、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ならびにジヒドロキシエチルテレフタレート、ヒドロキシエチルテレフタレート、ジヒドロキシブチルテレフタレート及びそれらの組合せよりなる群から選択されるモノマーより重合されたポ

50

リマーの混合物よりなる群から選択されることが好ましい。

【0025】

そして、ポリマー及び／またはオリゴマーを担持する剥離小板の前記製造方法(3)において、前記ポリマー及び／またはオリゴマーが複合した小板とマトリックスポリマーを配合し、ならびにそのポリマー及び／またはオリゴマーが複合した小板を該マトリックスポリマー全体に分散させる工程をさらに含むことが好ましい。

【0026】

また、ポリマー及び／またはオリゴマーを担持する剥離小板の前記製造方法(3)において、前記水不溶性ポリマー及び／または水不溶性オリゴマー用の溶媒が、前記フィロシリケートの乾燥重量に基づき、50～200重量部の有機溶媒を含むとよい。

10

【0027】

さらに、ポリマー及び／またはオリゴマーを担持する剥離小板の前記製造方法(3)において、前記剥離小板によって担持される水不溶性ポリマー及び／またはオリゴマーが、カルボニル、ヒドロキシル、カルボキシル、アミン、アミド、エーテル、エステル、サルフェート、スルフォネート、スルフィネート、スルファメート、ホスフェート、ホスフォネート、ホスフィネート及び芳香環を含む基よりなる群から選択される官能基を有することが好ましい。

【0028】

さらに、ポリマー及び／またはオリゴマーを担持する剥離小板の前記製造方法(3)において、前記フィロシリケートと接触する組成物中の水不溶性ポリマー及び／またはオリゴマーの濃度が、少なくとも5重量%、好ましくは少なくとも15重量%、より好ましくは少なくとも20重量%、さらに好ましくは少なくとも30重量%、あるいは好ましくは50～100重量%、特に好ましくは50～80重量%の範囲にあるとよい。

20

【0029】

なお、ポリマー及び／またはオリゴマーを担持する剥離小板の前記製造方法(3)において、前記フィロシリケートと接触する組成物中の水不溶性ポリマー及び／またはオリゴマーの濃度が、接触されるフィロシリケートの乾燥重量に基づき、接触開始時に、少なくとも16重量部、好ましくは16～200重量部、より好ましくは35～55重量部、あるいは、より好ましくは70～200重量部の範囲にあるとよい。

【0030】

さらに、ポリマー及び／またはオリゴマーを担持する剥離小板の前記製造方法(3)において、前記ポリマー及び／またはオリゴマーが、225から1,000,000、好ましくは、225から10,000の範囲の平均分子量を有するとよい。

30

【0031】

本明細書における用語の意味するところを、以下に説明する。

【0032】

「層状物」とは、スメクタイト粘土鉱物などの無機物であって、隣接する複数の層が結合した形状であり、それぞれの層につき、最高約100 の厚さを有するものである。

【0033】

「小板」とは、層状物の個々の層を意味する。

40

【0034】

「インターカレーション物」または「インターカレーションされた物」とは、層状物の隣接する小板の間に配されたオリゴマー及び／またはポリマー分子を含んで、隣接する小板の間の層間間隔が少なくとも約10 に増大された層状物を意味する。

【0035】

「インターカレーション」とは、前記インターカレーション物を形成するためのプロセスを意味する。

【0036】

「剥離物」または「剥離された物」とは、インターカレーションされた層状物の隣接する小板が、水に不溶性のポリマー及び／またはオリゴマーの収着のために個々に分散するこ

50

とができるようにインターカレーションされた層状物の単独の小板を意味する。

【0037】

「剥離」とは、インターカレーション物から剥離物を形成するためのプロセスを意味する。

【0038】

「ナノ合成物」とは、剥離されてオリゴマーが収着されたかまたはポリマーが収着された層状物から得られた、単独の複数の小板がその中に分散されている、オリゴマー、ポリマー及び／またはコポリマーを意味する。

【0039】

「マトリックスポリマー」とは、熱可塑性または熱硬化性のポリマー等であって、その中にオリゴマーが収着されたかまたはポリマーが収着された剥離物が分散され、ナノ合成物が形成されるものを意味する。

10

【0040】

「ポリマー／担体組成物」とは、水不溶性ポリマー及び／または水不溶性オリゴマー、かかるポリマー及び／またはオリゴマーを可溶化することができる溶媒ならびに水を含む組成物を意味する。

【0041】

「タクトイド」とは、1単位として働く、インターカレーションされた粘土の2以上の小板の層の一群を意味する。

【0042】

20

本発明は、フィロシリケートと水、そして、フィロシリケートの剥離の後にフィロシリケート小板の内側表面に収着または静電氣的結合される水不溶性のオリゴマー及び／またはポリマー用の溶媒の混合によって剥離される、フィロシリケート物の剥離小板に関する。インターカレーション及び剥離は、フィロシリケートを有機溶媒及び水に接触させて、有機溶媒由来の1以上の極性部分を小板の内側表面の金属陽イオンに結合させることを介して成し遂げることができ、しかしてフィロシリケート小板の間への有機溶媒のインターカレーションのために使用した水を蒸発させた後には小板は互いに崩壊されることなく、剥離した状態を維持している。使用する有機溶媒は、その後添加される水不溶性ポリマーの少なくとも一部を溶解することができるべきであり、続いて必要であれば剪断を併用してのフィロシリケート小板剥離のために水と共に十分にフィロシリケート小板の間にインターカレーションがなされなければならない、そして剥離された小板／溶媒／水組成物の脱水後に小板を剥離状態に維持するよう剥離粘土小板の内側表面へ十分に静電氣的結合されなければならない。好適な溶媒には、 $\gamma$ -ブチロラクトン、2-ピロリドン、n-メチルピロリドン、ジメチルスルフォキシド(DMSO)、イソフォロン、ジグライム、カプロラクタム、フルフリルアルコール、テトラヒドロフラン及びその混合物が包含される。

30

【0043】

フィロシリケートの剥離の後に、剥離された小板は水不溶性ポリマー及び／または水不溶性オリゴマー、及び水不溶性ポリマー及び／またはオリゴマー用の溶媒を含む、ポリマー／担体に剥離小板が接触せしめられる。フィロシリケートを剥離した後、且つポリマーとの接触に先駆けて、その水不溶性ポリマー及び／または水不溶性オリゴマーを剥離フィロシリケート小板の一面または両面に収着させ、先に付着した溶媒を追い出すために単独のフィロシリケート小板がポリマー／担体組成物に接触される。十分なポリマーをフィロシリケート小板の表面に収着させて、各小板の少なくとも1つの暴露された小板表面にわたり、少なくとも1分子層のポリマー及び／またはオリゴマーが提供される。

40

【0044】

剥離された小板が水不溶性ポリマー及び／またはオリゴマー用の溶媒中で水不溶性ポリマー及び／またはオリゴマー溶融物に剥離小板が接触せしめられるまで、フィロシリケート小板の表面に収着される有機溶媒がフィロシリケート小板表面に収着されてその表面に会合した状態が維持されるように、フィロシリケート小板の表面に収着される有機溶媒はフィロシリケートに対する親和性を有するべきである。本発明によれば、その有機溶媒はフ

50

フィロシリケート小板の表面に十分に結合されるよう、芳香環及び／またはカルボニル、カルボキシル、ヒドロキシル、アミド、エーテル、またはエステルよりなる群から選択される官能基を含むべきである。

【0045】

フィロシリケートの金属陽イオンが、1または2の有機溶媒分子の、2つのカルボニル、2つのカルボキシル、2つのヒドロキシル、2つの酸素、2つのエーテル、2つのエステル、2つの芳香環、及び／または2つのアミド官能基と電子を共有するように、金属陽イオン結合または複合、例えば、キレート形成、イオン性複合、静電的複合、水素結合、双極子／双極子による複合、ファン・デル・ワールス力による複合及びこれらの組合せなどよりなる群から選択される結合様式によって、フィロシリケート小板内側表面に溶媒が結合せしめられると考えられる。かかる有機溶媒は、フィロシリケート小板の表面に対して十分な親和性を有しており、前記先行技術にて開示されるごときオニウムイオンまたはシランカップリング剤などの、カップリング剤またはスペーシング剤を必要とすることなく、フィロシリケート小板の表面に十分に結合した状態が維持される。

10

【0046】

有機溶媒の収着は、層状物の隣接する小板の層間間隔が、乾燥時に測定した場合、少なくとも約5、好ましくは少なくとも約10、より好ましくは少なくとも約20、そして最も好ましくは約30～45にまでに広げられるに足る程度、充分になされるべきである。剥離フィロシリケート小板の基底表面(basal surface)上への水不溶性のポリマー及び／またはオリゴマーの十分な収着を成し遂げるために、フィロシリケートに接触せしめられる、有機溶媒／水インターカレーション組成物中の有機溶媒の濃度は、インターカレーション組成物によって接触せしめられるフィロシリケートの乾燥重量に基づき、少なくとも約2重量%、好ましくは少なくとも約5重量%、より好ましくは少なくとも約15重量%、そして最も好ましくは少なくとも約20重量%の有機溶媒、例えば、約25～100重量%の有機溶媒濃度とすべきである。

20

【0047】

かようにフィロシリケートの小板間に有機溶媒ポリマー分子がインターカレーションされ、フィロシリケートを容易に剥離することができ、そして水を除去した後にでも剥離状態が維持される。さらに、ポリマー及び／またはオリゴマーが接触せしめられるに先駆けてフィロシリケートが剥離されていれば、より完全なフィロシリケートの剥離が成し遂げられることが見出されている。剥離小板の脱水に帰着するポリマー溶融物に添加した場合、剥離小板が崩壊されてフィロシリケートの元来の層状構造に戻るようなことがないので、このような有機溶媒が収着した小板は、剥離小板を含有するポリマー製品の製造において、マトリックス熱可塑性または熱硬化性ポリマー溶融物と混合する上で特に有用であり、また、例えば、香粧品、油及びグリースの製造における油井採取液等のレオロジーを変更する上で極性溶媒と、ポリマー及び／またはオリゴマーが収着した剥離小板とを混合する上でも有用である。本発明の十分な利点を成し遂げるために、1または2の有機溶媒分子の、2つのカルボキシル、2つのカルボニル、2つのヒドロキシル、2つの酸素、2つのエーテル、2つのエステル、2つの芳香環、及び／または2つのアミド官能基と、フィロシリケートの金属陽イオンが電子を共有するように、フィロシリケートを水ならびに、芳香環を含む基、カルボキシル、カルボニル、ヒドロキシル、アミド、エーテル、またはエステルなどの極性官能基を有する有機溶媒と混合することによって、フィロシリケートを含有するゲルが調製される。水と有機溶媒とを併用することにより、小板の内側表面に有機溶媒が静電的に結合した状態で、多数の単独の層と、1～5の積層したフィロシリケート小板を含むタクトイドとに小板が主に分離するように、主として、単独の小板と、2から約4の小板層の配合物となるように、十分に層の間隔が得られるよう、フィロシリケート小板層間をインターカレーションすることができる。

30

40

【0048】

フィロシリケートを含有するゲル(実施例のゲルA)を形成するために使用される有機溶媒は、水とのエマルションを形成するために十分に水に相溶性を有するか、あるいは、フ

50

フィロシリケートとの混合物が揺変性ゲルへと剪断することができる十分な相溶性を有する有機溶媒と水との配合液をつくるように共溶媒を添加できるかの、いずれかであるべきである。好ましくは、ゲルを形成するために使用される有機溶媒は、ゲルを約100～130 の温度に加熱するに当たってゲルから有機溶媒の総体的な損失なしに脱水することができるよう、約75 を上回る沸点を有するべきである。しかしながら、フィロシリケート小板の内側表面への有機溶媒の静電氣的結合が、フィロシリケート表面からの有機溶媒の分離に必要とされるエネルギーを実質的に増加させ、しかして前記した官能基の1以上を含むほとんどすべての有機溶媒はゲルを作成するべく機能し、そしてゲルの脱水後に小板表面に付いた状態が維持されるであろう。

【0049】

10

ゲルの形成及び脱水の後、主要な単独の小板及び2～4の小板層タクトイドは、その小板の内側表面に有機溶媒が結合しており、しかして、5以上の積層した小板を有する層状構造への小板の破壊が、脱水によって生じることがない。

【0050】

次いでゲルは、水に不溶性のポリマー及び/またはオリゴマーならびにその水不溶性ポリマー及び/またはオリゴマー用の溶媒と混合され、そしてポリマー及び/またはオリゴマーを溶融するに十分な温度にまで混合物を加熱することによってかかるポリマー及び/またはオリゴマーを溶融する。ポリマー及び/またはオリゴマーが溶媒に溶解されてゲルに混合される際、溶融温度はその個体の溶融温度が5～20 低下されることが見出されている。好ましくは、水不溶性ポリマー及び/またはオリゴマーを溶解するために使用される有機溶媒の少なくとも1つは、溶媒の相溶性を保証するようフィロシリケートゲルを形成するために使用される有機溶媒と同じである。ポリマーを溶解する溶媒がゲルを形成する溶媒と異なるのであれば、その2つの溶媒は相溶性を有するものを選択するか、あるいは、フィロシリケート小板及びタクトイドと共に、続いて水を蒸発する際の混合及び加熱、ポリマー及び/またはオリゴマーの溶融、次いで有機溶媒の蒸発を行う際に揺変性ゲルを維持するような、相溶性を有する、水と有機溶媒との混合液を提供する目的で、共溶媒を添加することができる。実施例1（後記）に示すように、メチルエチルケトン（MEK）などの共溶媒の添加が、ゲルの脱水を補助し、これは、十分な水が蒸発して、水とMEKとの共沸混合物が形成されることによると理論付けられている。

20

【0051】

30

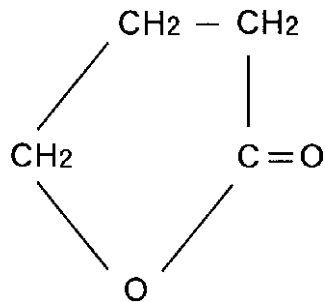
しかしながら、水の蒸発のために十分な時間があれば、有機溶媒との共沸化合物を形成することなしにゲルを実質的に完全に（1重量%の水分含量を下回る）脱水することができる。

【0052】

水との相溶性を有しない、ポリマーを溶解する溶媒として使用される好ましい相溶化溶媒は、以下の式

【0053】

【化1】



10

## 【 0 0 5 4 】

で示されるガンマ - ブチロラクトン、ジグリム ( $\text{CH}_3\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CH}_3$ ) 及びメチルエチルケトンよりなる群から選択される。

## 【 0 0 5 5 】

20

例えば、マトリックスポリマーに添加する場合、有機溶媒が収着された小板は、主として単独の小板にまで完全に分離または剥離されているか、または、4以下、好ましくは3または2の数の積層小板の平均数を含有するタクトイドと単独の小板との配合物を主に含んでいる。一旦剥離されれば、元は隣接していた小板は、最早、5以上の小板を含む平行して離間した配列を有するタクトイドの状態に保持、あるいは崩壊して戻ることはなく、主として単独の小板及び2～4の小板のタクトイドとしてマトリックスポリマー溶融物全体を自由に運動し、脱水後でさえもマトリックスポリマー用のフィラー材料と同様に作用する。一旦マトリックスポリマーに配合されれば、水不溶性ポリマー分子は、関連分子を置換し、その合成物は、所望の形状に硬化及び固化されて、単独のポリマーが収着した及び/またはオリゴマーが収着したフィロシリケート小板は永続的に定位に固定され、そしてランダムに、均質に、且つ均一に、主として単独の小板としてマトリックスポリマー/小板合成物全体にわたって分散する。

30

## 【 0 0 5 6 】

認識されるように、剥離された単独の小板の厚さ(約10 )は、平坦な対向する小板面のサイズに比べて、比較的小さい。小板は、約200から約2,000の縦横比を有する。このような細かく分割された小板粒子をポリマー溶融物にまたは極性有機性液体担体に分散させると、合成物中の特定の容量の小板粒子について、ポリマー溶融物または担体と小板粒子とが非常に広い面積で接触することとなり、合成物中での小板の均質性の度合いが高くなる。ミクロンを下回るサイズ(ナノスケール)にて分散された、高い強度及び引張応力を有する小板粒子は、旧来のミクロンサイズの補強フィラーを匹敵する程度に負荷した場合よりも、ポリマーに対して強い機械的補強力を与え、極性有機性液体担体に高い粘度を付与し、また、旧来のフィラーを匹敵する程度に負荷した場合よりも、マトリックスポリマーの透過性を低減させることができる。

40

## 【 0 0 5 7 】

本発明の合成物を形成するために、フィロシリケートは水及び有機溶媒を用いてインターカレーションして、次いで剥離し、最後にその剥離した小板は水不溶性ポリマー及び/またはオリゴマー用の溶媒を含むポリマー及び/またはオリゴマー/担体組成物と接触せしめられる。水不溶性ポリマー及び/またはオリゴマーは、芳香環及び/またはカルボニル、カルボキシル、ヒドロキシル、アミン、アミド、エーテル、エステル、サルフェート、スルフォネート、スルフィネート、スルファメート、ホスフェート、ホスフォネート、ホ

50

スフィネート及びこれらの組合せよりなる群から選択される官能基を含むべきである。

【0058】

インターカレーション及び剥離は、フィロシリケートを、水及びその後添加される水不溶性オリゴマー及び／またはポリマー用の溶媒と共に混合することによって成し遂げられる。有機溶媒はフィロシリケート小板の間にインターカレーションされ、小板の内側表面に付着されるが、これは小板の内側表面の金属陽イオンに対する有機溶媒由来の1以上の極性部分の結合によるものと考えられる。しかして、フィロシリケート小板の間に有機溶媒をインターカレーションさせるために使用した水を蒸発させた後に、小板は互いに崩壊することなく、剥離した状態が維持されている。使用する有機溶媒は、その後添加される水不溶性ポリマーの少なくとも一部を溶解することができるべきであり、続いて必要であれば剪断を併用したフィロシリケート小板剥離のために水と共に十分にフィロシリケート小板の間へのインターカレーションがなされなければならない、そして剥離された小板／溶媒／水組成物の脱水後に小板を剥離状態に維持するよう、剥離粘土小板の内側表面へ十分に静電氣的結合されなければならない。

10

【0059】

剥離小板から有機溶媒が遊離するに十分な温度にまで加熱されるまで、あるいは小板が水不溶性ポリマー溶融物及び水不溶性ポリマー用溶媒に接触せしめられるまで、有機溶媒が小板表面に収着されて会合した状態が維持されるように、フィロシリケート小板の表面に収着される有機溶媒はフィロシリケートに対する親和性を有するべきである。本発明によれば、有機溶媒には、芳香環及び／またはカルボニル、カルボキシル、ヒドロキシル、アミド、エーテル、エステル及びこれらの組合せよりなる群から選択される官能基を含むとよい。フィロシリケートの金属陽イオンが、1または2の有機溶媒分子の、2つのカルボニル、2つのカルボキシル、2つのヒドロキシル、2つの酸素、2つのエーテル、2つのエステル、2つの芳香環、及び／または2つのアミド官能基と電子を共有するように、金属陽イオン結合または複合、例えば、キレート形成、イオン性複合、静電氣的複合、水素結合、双極子／双極子による複合、ファン・デル・ワールス力による複合及びこれらの組合せなどよりなる群から選択される結合様式によって、フィロシリケート小板内側表面に溶媒が結合せしめられると考えられる。かかる有機溶媒はフィロシリケート小板の表面に対して十分な親和性を有しており、前記先行技術にて開示されるごときオニウムイオンまたはシランカップリング剤などの、カップリング剤またはスペーシング剤を必要とすることなくフィロシリケート小板の表面に十分に結合した状態が維持される。

20

30

【0060】

溶媒の例として挙げられるのは、ジメチルスルフォキシド(DMSO)、イソフォロン、ガンマ-ブチロラクトン、n-メチルピロリドン、2-ピロリドン、ジグライム、カプロラクタム、フルフリルアルコール、テトラヒドロフラン及びその混合物である。

【0061】

本発明の好ましい実施態様によれば、剥離フィロシリケート小板に接触されるポリマー及び／またはオリゴマーの量は、ポリマー及び／またはオリゴマー／フィロシリケート小板の重量比として(フィロシリケートの乾燥重量に基づき)、少なくとも約10/100、好ましくは少なくとも約16/100、そしてさらに好ましくは約20~70/100となるように供給されるべきであり、しかして、フィロシリケート等の層状物の剥離小板への、水不溶性ポリマー及び／または水不溶性オリゴマーの十分な収着(好ましくは、層状シリケート物の乾燥重量に基づき約16から約70重量%)がなされるのである。

40

【0062】

水不溶性ポリマー及びオリゴマーは、ポリマー／担体組成物中に可溶化され、そしてポリマー／担体組成物中に、少なくとも約2重量%、好ましくは少なくとも約5重量%のポリマー及び／またはオリゴマー、より好ましくは少なくとも約50重量%から約100重量%のポリマー及び／またはオリゴマーを含むとよい。ポリマーは、約20重量%から約80重量%のポリマー溶媒の、ポリマー／担体組成物を添加して、固形で添加することもできる。

【0063】

50

本発明を実施するうえで、ポリマー及び／またはオリゴマーを十分に収着する、膨潤性を有する層状物を種々用いることができる。膨潤性を有する、有用な層状物としては、例えば、モンモリロナイト、特にナトリウムモンモリロナイト、マグネシウムモンモリロナイト及び／またはカルシウムモンモリロナイト、ノンロナイト、バイデライト、ボルコンスコイト (volkonskoite)、ヘクトライト、サポナイト、サウコナイト、ソボカイト (sobokite)、スティブンサイト、スピنفオルダイト (spinfordite)、バーミキュライト等のスメクタイト粘土鉱物などといった、フィロシリケートが挙げられる。他の有用な層状物には、イライトなどのマイカ石鉱物、及びレディカイト (ledikite) などの層状混合イライト / スメクタイト鉱物、及び前記した粘土鉱物とイライトの混合物などが挙げられる。膨潤性を有する好ましい層状物は、層上に構造単位 (formula unit) 当たり約0.15から0.9電荷の範囲の負電荷と、層間空間内に、その負電荷に見合う数の交換可能な金属陽イオンを有する、2:1タイプのフィロシリケートである。最も好ましい層状物は、モンモリロナイト、ノンロナイト、バイデライト、ボルコンスコイト、ヘクトライト、サポナイト、サウコナイト、ソボカイト、スティブンサイト及びスピنفオルダイトなどのスメクタイト粘土鉱物である。

10

#### 【0064】

本発明において有用な層上物の剥離小板の表面に収着される、水不溶性のポリマー及び／またはオリゴマーの量は、層状シリケート物の剥離小板の乾燥重量に基づき約15から約80%の範囲で実質的に変動しうる。本発明の好ましい実施態様において、用いられるポリマー及び／またはオリゴマーの量は、層上物の剥離小板の乾燥重量に対して、好ましくはポリマー及び／またはオリゴマー / 層状物 (乾燥重量ベース) にて、約16 g / 100 gから約80 g / 100 gの範囲とするとよい。さらに好ましい量は、ポリマー及び／またはオリゴマー / 層状物 (乾燥重量ベース) にて、約20 g / 100 gから約60 g / 100 gである。

20

#### 【0065】

ポリマー及びオリゴマーは、下記の通りに小板表面に結合 (収着) される。収着の好ましい方法において、層状物の剥離小板はポリマー及び／またはオリゴマー、水、ならびに例えばアルコール、エステル、ケトン、エーテル、アルキルアミド、芳香族系溶媒、グリコール等の有機溶媒などといったポリマー及び／またはオリゴマー用の溶媒を含有する、濃縮されたポリマー / オリゴマー担体組成物と共に、例えば押し出しによって完全に混合される。小板表面のポリマー及び／またはオリゴマーの十分な収着を成し遂げるために、層状物 / ポリマー及び／またはオリゴマー / 担体組成物の剥離小板は、層状物の剥離小板の乾燥重量に基づき少なくとも約16重量%のポリマー及び／またはオリゴマーを含有するとよい。

30

#### 【0066】

ポリマー担体 (ポリマー及び／またはオリゴマー用の有機溶媒) は、先ず好適な有機溶媒担体中にポリマー及び／またはオリゴマーを可溶化または分散することによって添加することができるが、あるいは乾燥したポリマー及び／またはオリゴマーと剥離フィロシリケート小板とを混合し、そしてポリマー溶媒を混合物に、または、ポリマー及び／もしくはオリゴマーを添加する前に剥離フィロシリケート小板に添加することもできる。

#### 【0067】

別の方法としては、例えばオリゴマー及び／またはポリマー用の有機溶媒などのポリマー担体を、ポリマー及び／またはオリゴマー (乾燥または溶液状態) の添加前に剥離フィロシリケート小板に直接添加することができる。あるいは、層状物の剥離小板を、ポリマー及び／またはオリゴマー / 担体組成物 (ポリマー及び／またはオリゴマーにポリマー用有機溶媒を加えたもの) の乾燥重量に基づき少なくとも約2重量%、好ましくは少なくとも約5重量%のポリマー及び／またはオリゴマー、さらに好ましくは少なくとも約50重量%のポリマー及び／またはオリゴマーを含有する、液体ポリマー及び／または液体オリゴマー / 担体組成物 (ポリマー及び／またはオリゴマー用有機溶媒で可溶化し、少なくともポリマー及び／またはオリゴマーに対する溶融温度にまで加熱したもの) に、層状物の剥離小板を添加することができる。収着は、ポリマー及び／またはオリゴマー / 溶媒組成物と層

40

50

状物の剥離小板との混合物を熱、圧力、超音波によるキャビテーションまたはマイクロ波に曝すことによって補助してもよい。

【0068】

本発明の重要な実施態様によれば、1以上の重合可能なモノマーを層状物の剥離小板に収着させることができ、すなわち、1以上の重合可能なモノマーを単に剥離層状物に混合し、そして重合可能なモノマーが、剥離小板に接触している間に重合される。1以上の重合可能なモノマーとしては、例えば、ナイロン等の、ポリアミドを生産する反応のために好適な、ジアミンとジカルボン酸との混合物、もしくは、重合して水不溶性ポリマーを形成する、米国特許第4,251,576号に開示されるごとき重合可能な有機性の液体のいずれであってもよく、この特許に開示されたものがいずれも、本発明において使用されうる。

10

【0069】

水不溶性のポリマー及びオリゴマーの好適な幅広いクラスには、ポリアミド、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリウレタン、ポリエポキシド、ポリオレフィン、ポリアルキルアミド、及びこれらの混合物が包含される。特に好適な水不溶性ポリマー及びオリゴマーには、以下のものが包含される。

【0070】

すなわち、

エチレンオキシド、ブチレンオキシド、プロピレンオキシド、フェノール類及びビスフェノール類に基づくポリエーテル類（ポリマー及びコポリマー）；

脂肪族及び芳香族ジオール類、脂肪族及び芳香族二塩基酸類に基づくポリエステル類（ポリマー及びコポリマー）；

20

脂肪族及び芳香族ジイソシアネート類ならびに、脂肪族及び芳香族ジオール類に基づくポリウレタン類；

（a）脂肪族及び芳香族ジアミン類、ならびに脂肪族及び芳香族二塩基酸類、（b）脂肪族及び芳香族アミノ酸類に基づくポリアミド類（ポリマー及びコポリマー）；

炭酸及び芳香族ジオール類に基づくポリカーボネート類（ポリマー及びコポリマー）；

四塩基酸類の二無水物及びジアミン類及び他のヘテロ鎖ポリマーに基づくポリカーボイミド類（ポリマー及びコポリマー）；

ビニルモノマー、スチレン及びスチレンの誘導体に基づくビニルポリマー及びコポリマー；

30

アクリルモノマーに基づくアクリルポリマー及びコポリマー；

スチレン、ビニル及びアクリルモノマーに基づくコポリマー；

エチレン、プロピレン及び他のアルファオレフィンモノマーに基づくポリオレフィンポリマー及びコポリマー；

ジエン類、イソプレン類等に基づくポリマー及びコポリマー；ならびに

ジエン類、スチレン、アクリル及びビニルモノマーに基づくコポリマーである。

【0071】

水溶性プレポリマーに基づく熱硬化性水不溶性樹脂には、ホルムアルデヒド、フェノール類（フェノール、クレゾール等）、ウレア、メラミン、メラミン及びフェノール、ウレア及びフェノールに基づくプレポリマーに基づく樹脂が包含される。トルエンジイソシアネート（TDI）ならびにモノマー性及びポリマー性ジフェニルメタンジイソシアネート類（MDI）に基づくポリウレタン類；水酸基末端を有するポリエーテル類（ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、エチレンオキシドとプロピレンオキシド等のコポリマー）；アミノ末端を有するポリエーテル類、ポリアミン類（テトラメチレンジアミン、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、2,2-ジメチル-1,3-プロパンジアミン、メラミン、ジアミノベンゼン、トリアミノベンゼン等）；ポリアミドアミン類（例えば、水酸基末端を有するポリエステル類）；無水マレイン酸及び無水フマル酸ならびにマレイン酸及びフマル酸に基づく不飽和ポリエステル類；グリコール類（エチレングリコール、プロピレングリコール等）、ポリエチレングリコール類、ポリプロピレングリコール類、芳香性グリコール類及びポリグリコール類；ビニル、アリル及びアクリルモノマーに基

40

50

づく不飽和ポリエステル類；ビフェノール A（2,2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン）及びエピクロロヒドリンに基づくエポキシド類；モノエポキシ及びポリエポキシ化合物ならびに  $\alpha$  ,  $\beta$  不飽和化合物（スチレン、ビニル、アリル、アクリルモノマー）に基づくエポキシプレポリマー；ポリアミド類（4-テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、メラミン、1,3-プロパンジアミン、ジアミノベンゼン、トリアミノベンゼン、3,3',4,4'-ビトリアミノベンゼン、3,3',4,4'-ビフェニルテトラミン等）。ポリエチレンイミン類；アミド類及びポリアミド類（二 -、三 -、及び四酸のアミド類）；ヒドロキシフェノール類（ピロガロール、没食子酸、テトラヒドロキシベンゾフェノン、テトラヒドロキノン、カテコール、フェノール等）；二 -、三 -、及び四酸の無水物類及びポリ無水物類；TDI 及びMDI に基づくポリイソシアヌレート類；ピロメリト酸二無水物及び1,4-フェニルジアミンに基づくポリイミド類；3,3',4,4'-ビフェニルテトラミン及びイソフタル酸に基づくポリベンズイミドゾール類；不飽和二塩基酸類及び無水物類（マレイン酸、フマル酸）及び芳香族ポリアミド類に基づくポリアミド；芳香族二塩基酸類または無水物類、グリセロール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトール及び長鎖不飽和脂肪カルボン酸類（後者は、ベジタブルオイル由来）に基づくアルキド樹脂類；ならびにアクリルモノマーに基づくプレポリマー（ヒドロキシまたはカルボキシ官能性）。

#### 【0072】

マトリックスポリマー中に包含されて合成物を形成する、水不溶性のポリマー及び/または水不溶性のオリゴマーが収着した剥離小板の量は、意図される合成物の用途に依存して広範囲に変えることができる。例えば、スタンピングによって物質が形成される場合の適用時には、比較的大量の小板粒子（層状物中のインターカラントポリマー含量は変動するので、インターカラントポリマーを除いた量）、すなわち、混合物の約15重量%から約30重量%程度の小板粒子が用いられる。約2.5%を越える濃度の小板粒子添加によって、障壁としての特性及び耐熱性（負荷たわみ温度、DTUL）が、実質的に増強される。同様に、本発明のナノスケールの層状物を含めて約1.5%を超える濃度の小板粒子によって、実質的に強度が増大する。小板の負荷量は、約10%を下回ることが好ましい。合成物の約0.05重量%から約40重量%、好ましくは約0.5重量%から約20重量%、さらに好ましくは約1重量%から約10重量%の範囲内で小板粒子を負荷することによって、引張応力、寸法安定性、及び湿度に対する強度が有意に増強される。概して、マトリックスポリマーに導入される小板粒子の量は、混合物の約90重量%未満、好ましくは合成物混合物の約0.01重量%から約80重量%、さらに好ましくは約0.05重量%から約40重量%のポリマー/粒子混合物、そして最も好ましくは、マトリックスポリマーによっては約0.05重量%から約20重量%、または約0.05重量%から約10重量%である。

#### 【0073】

本発明の重要な特徴によれば、有機溶媒が収着した剥離小板は、例えば、30～70重量%の小板、及び30～70重量%の溶媒といった、その後添加される水不溶性ポリマーのための溶媒を含有する濃縮された小板として製造及び移送することができ、あるいは剥離小板は、例えば、10～90%、好ましくは20～80%のポリマー、及び、10～90%、好ましくは20～80%のフィロシリケート小板といった濃縮状態で製造でき、これをマトリックスポリマーに分散することができる。

#### 【0074】

有機溶媒で処理したフィロシリケート小板は、1以上の溶融処理可能な熱可塑性及び/もしくは熱硬化性マトリックスオリゴマーもしくはポリマー、またはそれらの混合物の中で分散することができる。有益なことは、有機溶媒が被覆した小板が水の蒸発の際に崩壊されないことであり、かような崩壊は、小板に付着した有機溶媒がなければ起るであろうと考えられる。

#### 【0075】

本発明の方法において使用されるマトリックスポリマーとしては、唯一の必要要件として溶融処理が可能である限りにおいて、広範囲に種々のものが可能である。本発明の好まし

10

20

30

40

50

い実施態様において、ポリマーは、少なくとも10、好ましくは少なくとも30の反復するモノマー単位を包含するものである。使用条件下においてマトリックスポリマーが流動する混合物を形成するようなメルトインデックスのものであれば、反復するモノマー単位の上限の数は決定的なものではない。最も好ましくは、マトリックスポリマーには、少なくとも約10から少なくとも約100の反復するモノマー単位が包含される。本発明の最も好ましい実施態様においては、反復する単位の数、処理温度にてマトリックスポリマーが、10分当たり約0.01から約12 グラムのメルトインデックスを有するような数である。

# 【 0 0 7 6 】

本発明の実施において、マトリックスポリマー及び/または剥離フィロシリケート小板の表面に収着できるポリマーもしくはオリゴマーとして用いるための熱可塑性樹脂及びゴムは、極めて広範囲なものから選択できる。単独で、または混合物として使用しうる、有用な熱可塑性樹脂の例は、ポリ(ピバロラクトン)、ポリ(カプロラクトン)等のごときポリラクトン類；1,5-ナフタレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、m-フェニレンジイソシアネート、2,4-トルエンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、3,3'-ジメチル-4,4'-ビフェニルジイソシアネート、4,4'-ジフェニルイソプロピリデンジイソシアネート、3,3'-ジメチル-4,4'-ジフェニルジイソシアネート、3,3'-ジメチル-4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、3,3'-ジメトキシ-4,4'-ビフェニルジイソシアネート、ジアニンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、4,4'-ジイソシアナートジフェニルメタン等のごときジイソシアネート類と、ポリ(テトラメチレンアジペート)、ポリ(エチレンアジペート)、ポリ(1,4-ブチレンアジペート)、ポリ(エチレンスクシネート)、ポリ(2,3-ブチレンスクシネート)、ポリエーテルジオール類等のごとき直線状長鎖ジオール類との反応由来のポリウレタン類；ポリ[メタンビス(4-フェニル)カーボネート]、ポリ[1,1-エーテルビス(4-フェニル)カーボネート]、ポリ[ジフェニルメタンビス(4-フェニル)カーボネート]、ポリ[1,1-シクロヘキサンのビス(4-フェニル)カーボネート]等のごときポリカーボネート類；ポリスルホン類；ポリエーテル類；ポリケトン類；ポリ(4-アミノ酪酸)、ポリ(ヘキサメチレンアジパミド)、ポリ(6-アミノヘキサノ酸)、ポリ(m-キシリレンアジパミド)、ポリ(p-キシリレンセバカミド)、ポリ(2,2,2-トリメチルヘキサメチレンテレフタラミド)、ポリ(メタフェニレンイソフタラミド)(NOMEX)、ポリ(p-フェニレンテレフタラミド)(KEVLAR)等のごときポリアミド類；ポリ(エチレンアゼラート)、ポリ(エチレン-1,5-ナフタレート)、ポリ(1,4-シクロヘキサジメチレンテレフタレート)、ポリ(エチレンオキシベンゾエート)(A-TELL)、ポリ(パラ-ヒドロキシベンゾエート)(EKONOL)、ポリ(1,4-シクロヘキサリデンジメチレンテレフタレート)(KODEL)(シス)、ポリ(1,4-シクロヘキサリデンジメチレンテレフタレート)(Kodel)(トランス)、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等のごときポリエステル類；ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンオキシド)、ポリ(2,6-ジフェニル-1,4-フェニレンオキシド)等のごときポリ(アリーレンオキシド)類；ポリ(フェニレンスルフィド)等のごときポリ(アリーレンスルフィド)類；ポリエーテルイミド類；ポリビニルアセテート、ポリビニルクロリドのごときビニルポリマー及びコポリマー；ポリビニルブチラール、ポリビニリデンクロリド、エチレン-ビニルアセテートコポリマー等；ポリエチルアクリレート、ポリ(n-ブチルアクリレート)、ポリメチルメタクリレート、ポリエチルメタクリレート、ポリ(n-ブチルメタクリレート)、ポリ(n-プロピルメタクリレート)、ポリアクリロニトリル、水不溶性エチレン-アクリル酸コポリマー、水不溶性エチレン-ビニルアルコールコポリマー、アクリロニトリルコポリマー、メチルメタクリレート-スチレンコポリマー、エチレン-エチルアクリレートコポリマー、メタクリル化ブタジエン-スチレンコポリマー等のポリアクリル類、ポリアクリレート及びそれらのコポリマー；低密度ポリ(エチレン)、ポリ(プロピレン)、塩素化低密度ポリ(エチレン)、ポリ(4-メチル-1-ペンテン)、ポリ(エチレン)、ポリ(スチレン)等のポリオレフィン類；水不溶性イオノマー類；ポリ(エピクロロヒドリン類)；エチレングリコール、プロピレングリコール等の1以上のジオール類、及び/または

10

20

30

40

50

ジエチレングリコール、トリエチレングリコール等のポリジオール、及び／またはテトラエチレングリコールなどと、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート等のポリイソシアネートとの重合産物のごときポリ（ウレタン）；ならびに2,2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパンのナトリウム塩と4,4'-ジシクロジフェニルスルホンとの反応物のごときポリスルホン類；ポリ（フラン）等のフラン樹脂類；セルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート、セルロースプロピオネート等のセルロースエーテルプラスチック類；ポリ（ジメチルシロキサン）、ポリ（ジメチルシロキサンコフェニルメチルシロキサン）等のシリコン類；タンパク質プラスチック類；ならびにこれらの2以上のものの混合物である。

10

#### 【0077】

本発明の実施においてマトリックスポリマー及び／または剥離フィロシリケート小板の表面に収着できるポリマーもしくはオリゴマーとして有用な、加硫可能且つ熱可塑性を有するゴムもまた、広範囲のものを利用できる。かかるゴムの例としては、臭化ブチルゴム、塩化ブチルゴム、ポリウレタンエラストマー類、フルオロエラストマー類、ポリエステルエラストマー類、ポリビニルクロリド、ブタジエン／アクリロニトリルエラストマー類、シリコンエラストマー類、ポリ（ブタジエン）、ポリ（イソブタジエン）、エチレン-プロピレンコポリマー、エチレン-プロピレン-ジエンターポリマー、スルホン化エチレン-プロピレン-ジエンターポリマー、ポリ（クロロプレン）、ポリ（2,3-ジメチルブタジエン）、ポリ（ブタジエン-ペンタジエン）、クロロスルホン化ポリ（エチレン）類、ポリ（スルフィド）エラストマー類、そしてポリ（スチレン）、ポリ（ビニル-トルエン）、ポリ（*t*-ブチルスチレン）、ポリエステル類等のガラス質または結晶性のブロックでつくったブロックコポリマーならびに、ポリ（ブタジエン）、ポリ（イソプレン）、エチレン-プロピレンコポリマー、エチレン-ブチレンコポリマー、ポリエーテル等のごときエラストマーブロック類、例えば、KRATON（商標名）でShell Chemical Companyにより製造されている、ポリ（スチレン）-ポリ（ブタジエン）-ポリ（スチレン）ブロックコポリマーが挙げられる。

20

#### 【0078】

有用な熱硬化性樹脂には、例えばポリアミド類；ポリアルキルアミド類；ポリエステル類；ポリウレタン類；ポリカーボネート類；ポリエポキシド類；及びそれらの混合物が挙げられる。

30

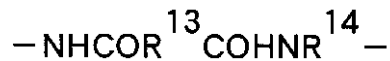
#### 【0079】

マトリックスポリマーとしてならびに／または剥離フィロシリケート小板の表面に収着できるポリマー及び／もしくはオリゴマーとして有用な、最も好ましい熱可塑性ポリマーは、ポリアミド類、ポリエステル類、ならびに $\alpha$ 、 $\beta$ 不飽和モノマー及びコポリマーのポリマーなどの熱可塑性ポリマーである。本発明の方法において使用しうるポリアミド類は、少なくとも2つの炭素原子によって互いに隔てられるポリマー鎖の完全部分として、反復するカーボンアミド基が存在することにより特徴が示される合成直鎖状ポリカーボンアミド類である。このタイプのポリアミド類には、当該技術分野において一般にナイロンとして知られるポリマーが含まれ、これは、一般式

40

#### 【0080】

#### 【化2】



10

## 【0081】

(式中、 $R^{13}$ は、少なくとも2、好ましくは約2から約11の炭素原子を有するアルキレン基、または、少なくとも約6、好ましくは約6から約17の炭素原子を有するアリーレンであり、 $R^{14}$ は、 $R^{13}$ 及びアリール基より選択される基を表す)で示される反復単位を有し、ジアミン及び二塩基酸より得られる。また、例えばテレフタル酸及びアジピン酸よりなる二塩基酸の混合物とヘキサメチレンジアミンとの濃縮によるごとき、既知の方法で得られるコポリアミド類及びターポリアミド類もまた、好ましいポリアミド類に包含される。前記のポリアミド類は当該技術分野においてよく知られており、例えば、30%のヘキサメチレンジアンモニウムイソフタレート及び70%のヘキサメチレンジアンモニウムアジペートのコポリアミド、ポリ(ヘキサメチレンアジパミド)(ナイロン6,6)、ポリ(ヘキサメチレンセバカミド)(ナイロン6,10)、ポリ(ヘキサメチレンイソフタラミド)、ポリ(ヘキサメチレンテレフタラミド)、ポリ(ヘプタメチレンピメラミド)(ナイロン7,7)、ポリ(オクタメチレンスベラミド)(ナイロン8,8)、ポリ(ノナメチレンアゼラミド)(ナイロン9,9)、ポリ(デカメチレンアゼラミド)(ナイロン10,9)、ポリ(デカメチレンセバカミド)(ナイロン10,10)、ポリ[ビス(4-アミノシクロヘキシル)メタン-1,10-デカンカルボキサミド]、ポリ(m-キシリレンセバカミド)、ポリ(p-キシリレンセバカミド)、ポリ(2,2,2,-トリメチルヘキサメチレンテレフタラミド)、ポリ(ピペラジンセバカミド)、ポリ(p-フェニレンテレフタラミド)及びポリ(メタフェニレンイソフタラミド)等などである。

20

30

## 【0082】

他の有用なポリアミド類は、アミノ酸及びその誘導体、例えばラクタム類の重合によって形成されるものである。これらの有用なポリアミド類の例は、ポリ(4-アミノ酪酸)(ナイロン4)、ポリ(6-アミノヘキサン酸)(ナイロン6)、ポリ(7-アミノヘプタン酸)(ナイロン7)、ポリ(8-アミノオクタン酸)(ナイロン8)、ポリ(9-アミノノナン酸)(ナイロン9)、ポリ(10-アミノデカン酸)(ナイロン10)、ポリ(11-アミノウンデカン酸)(ナイロン11)及びポリ(12-アミノドデカン酸)(ナイロン12)等である。

## 【0083】

好ましいポリアミド類は、ポリ(カプロラクタム)、ポリ(12-アミノドデカン酸)及びポリ(ヘキサメチレンアジパミド)である。

40

## 【0084】

ナノ合成物を形成するための他のマトリックス(ホスト)ポリマー及び/または、剥離小板の表面に収着されうるポリマーは、直鎖状ポリエステル類である。ポリエステルのタイプは、本発明を左右するものではなく、様々な特定の状況にて使用するために選択される特定のポリエステル類は、最終的な形態に所望される物理的特性及び性質、すなわち、引張強さ、引張応力等に本質的に依存する。かくのごとく、物理的特性において広い多様性を有する、非常に多数の直鎖状の熱可塑性ポリエステル類が、本発明のナノ合成物を製造するうえで、剥離された層状物小板との混合物での使用のために好適である。

50

## 【 0 0 8 5 】

本発明における使用のために特に選択されるポリエステルは、所望に応じて、ホモポリエステル、コポリエステル、またはその混合物でありうる。ポリエステルは、通常は、有機ジカルボン酸と有機性ジオールとの濃縮によって調製され、そして、フィロシリケートの剥離後に、剥離層状物小板と接触する際にポリエステルのイン・サイチュ重合を行うために、その反応物を剥離小板に添加することができる。

## 【 0 0 8 6 】

本発明においてマトリックスポリマーとして及び／または剥離フィロシリケート小板の表面に収着することができるポリマーもしくはオリゴマーとして用いるために好適なポリエステル類は、芳香族、環状脂肪族及び脂肪族ジオール類と、脂肪族、芳香族及び環状脂肪族ジカルボン酸類との濃縮により得られるもので、環状脂肪族、脂肪族または芳香族ポリエステル類でありうる。

10

## 【 0 0 8 7 】

本発明を実施するうえでマトリックスポリマーとして及び／または剥離フィロシリケート小板の表面に収着することができるポリマーもしくはオリゴマーとして利用できる、有用な環状脂肪族、脂肪族及び芳香族ポリエステル類の例としては、ポリ(エチレンテレフタレート)、ポリ(シクロヘキシレンジメチレンテレフタレート)、ポリ(エチレンドデケート)、ポリ(ブチレンテレフタレート)、ポリ[エチレン(2,7-ナフタレート)]、ポリ(メタフェニレンイソフタレート)、ポリ(グリコール酸)、ポリ(エチレンスクシネート)、ポリ(エチレンアジペート)、ポリ(エチレンセバケート)、ポリ(デカメチレンアゼレート)、ポリ(デカメチレンアジペート)、ポリ(デカメチレンセバケート)、ポリ(ジメチルプロピオラクトン)、ポリ(パラ-ヒドロキシベンゾエート)(EKONOL)、ポリ(エチレンオキシベンゾエート)(A-tell)、ポリ(エチレンイソフタレート)、ポリ(テトラメチレンテレフタレート)、ポリ(ヘキサメチレンテレフタレート)、ポリ(デカメチレンテレフタレート)、ポリ(1,4-シクロヘキサレンジメチレンテレフタレート)(トランス)、ポリ(エチレン-1,5-ナフタレート)、ポリ(エチレン-2,6-ナフタレート)、ポリ(1,4-シクロヘキシリレンジメチレンテレフタレート)(KODEL)(シス)、及びポリ(1,4-シクロヘキシリレンジメチレンテレフタレート)(KODEL)(トランス)などが挙げられる。

20

## 【 0 0 8 8 】

ジオールと芳香族ジカルボン酸の濃縮により調製されるポリエステル化合物は、本発明において、マトリックスポリマーとして及び／または剥離フィロシリケート小板の表面に収着することができるポリマーもしくはオリゴマーとして用いるために特に好適である。かかる有用性をもつ芳香族カルボン酸の例としては、テレフタル酸、イソフタル酸及びo-フタル酸、1,3-ナフタレンジカルボン酸、1,4-ナフタレンジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、2,7-ナフタレンジカルボン酸、4,4'-ジフェニルジカルボン酸、4,4'-ジフェニルスルホンジカルボン酸、1,1,3-トリメチル-5-カルボキシ-3-(p-カルボキシフェニル)-イダン、ジフェニルエーテル4,4'-ジカルボン酸及びビス-p-(カルボキシフェニル)メタン等が挙げられる。前記の芳香族ジカルボン酸のうち、ベンゼン環を有する(テレフタル酸、イソフタル酸、オルトフタル酸など)ものが、本発明を実施するうえでの使用に好ましいものである。これらの好ましい酸前駆物質(acid precursor)のうち、テレフタル酸が特に好ましい酸前駆物質である。

30

40

## 【 0 0 8 9 】

本発明の最も好ましい実施態様では、フィロシリケート小板表面に取り込まれるポリマーまたはオリゴマーには、ポリ(エチレンテレフタレート)、ポリ(ブチレンテレフタレート)、ポリ(1,4-シクロヘキサレンジメチレンテレフタレート)、ポリビニルイミン、及びそれらの混合物からなる群より選択されるポリマーが包含される。選択可能なこれらのポリエステルのうち、ポリ(エチレンテレフタレート)及びポリ(ブチレンテレフタレート)が最も好ましい。

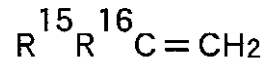
## 【 0 0 9 0 】

50

剥離小板の表面に収着できるポリマーもしくはオリゴマーを形成する、及び／または本発明のナノ合成物形成用のマトリックスポリマーとしての使用のための、さらに別の有用な熱可塑性ホモポリマー及びコポリマーには、 $\alpha$ 、 $\beta$ 不飽和モノマー、または以下の式

【0091】

【化3】



10

【0092】

(式中、 $\text{R}^{15}$ 及び $\text{R}^{16}$ は、同じかまたは互いに異っており、シアノ、フェニル、カルボキシ、アルキルエステル、ハロ、アルキルまたは1以上の塩素もしくはフッ素で置換されたアルキル、または水素原子を表す)で示されるモノマーの重合により形成されるポリマーが挙げられる。このような好ましいホモポリマー及びコポリマーの例は、エチレン、プロピレン、ビニルアルコール、アクリロニトリル、ビニリデンクロリド、アクリル酸のエステル類、メタクリル酸のエステル類、クロロトリフルオロエチレン及びビニルクロリド等のホモポリマー及びコポリマーである。好ましいものは、ポリ(プロピレン)、プロピレンコポリマー、ポリ(エチレン)、及びエチレンコポリマーである。より好ましいものは、ポリ(エチレン)及びポリ(プロピレン)である。

20

【0093】

本発明の好ましい実施態様において、ナノ合成物を製造するうえで小板に収着されるポリマーとして及び／またはマトリックスポリマーとして選択可能なポリマーは、オレフィン類のポリマー及びコポリマー、ポリエステル類、ポリアミド類、ポリビニルイミン類、ならびにポリエステル類を含有するそれらの混合物である。本発明の特に好ましい実施態様において、エチレンのポリマー及びコポリマー、ポリアミド類(好ましくは、ナイロン6及びナイロン6,6、さらに好ましくはナイロン6)、ならびにそれらの混合物が、剥離小板表面への収着のために、また、マトリックスポリマーとして用いられる。

30

【0094】

本発明の混合物には、ポリマーに一般的に使用される添加物である、種々の任意に配合可能な成分を含有させることができる。このような任意成分には、凝集剤(nucleating agent)、フィラー、可塑剤、衝撃修飾剤、鎖伸張剤、着色剤、鋳型脱離潤滑剤、静電気防止剤、色素、火炎抑制剤などが包含される。これらの任意成分、及びその適切な添加量は、当該技術分野においてよく知られている。

40

【0095】

層状物の剥離の第一工程により、フィロシリケート物の少なくとも約99重量%が離層されるとよく、しかしてポリマーが収着したかまたはオリゴマーが収着した小板粒子が実質的に均質に分散したマトリックスポリマーを含んでなる、ナノ合成物の組成物が提供される。

【0096】

本発明の方法によって形成されると、マトリックスポリマーに分散される、ポリマーで処理した及び／またはオリゴマーで処理した剥離小板粒子は、個々の小板層とポリマー及び／またはオリゴマー被覆との厚さを有している。

50

## 【0097】

本発明に従ってポリマー及び／またはオリゴマーで処理した小板粒子を、マトリックスポリマーにナノスケールの微粒子で分散させて添加する効果として典型的なものは、引張応力及び極限引張強さの増大、もしくは極限衝撃耐性またはガラス転移温度（ $T_g$ ）の増大である。

## 【0098】

本発明に従って製造された、ポリマーが収着したかまたはオリゴマーが収着した小板を所望の負荷量含有する、熱可塑性または熱硬化性ポリマーを含んでなる成形用の組成物は、多様な特性を備えたシート及びパネルの製造において、顕著に好適である。このようなシート及びパネルは、有用な物品を形成するための真空処理または加熱圧縮などによる旧来の方法によって形成されうる。本発明に基づいて作製されるシート及びパネルは、例えば木、ガラス、セラミック、金属または他のプラスチック等を含む他の材料のための被覆物としても好適であり、また、例えばビニル樹脂ベース等の従来の接着促進剤を用いて、顕著な強度を提供することが可能である。前記シート及びパネルは、他のプラスチックフィルムと共に積層することもでき、これは好ましくは共押出により、シートを融解した状態で結合させて行われる。これらシート及びパネルは、エンボス加工を施したものも含めて、例えばラッカー処理または保護フィルムの適用等、旧来の方法により表面を改善または仕上げることができる。

## 【0099】

ポリマー／小板合成物は、押出フィルム及びラミネートフィルム、例えば、食品包装用に使用されるフィルム等の製造のために特に有用である。このようなフィルムは、従来のフィルム押出技術を用いて製造することができる。フィルムの厚さは、好ましくは約10～約100  $\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは約20～約100  $\mu\text{m}$ 、最も好ましくは約25～約75  $\mu\text{m}$ である。

## 【0100】

ナノ合成物を形成する、均質に分布した、ポリマーで処理したまたはオリゴマーで処理した小板粒子及びマトリックスポリマーは、好適なフィルム形成法によってフィルムに形成される。典型的には、組成物は溶融されて、フィルム形成ダイに押込まれる。ナノ合成物のフィルムは、小板にさらに方向性を生じさせる工程に付して、小板全体の主平面が、フィルム全体の主平面に実質的に平行となるようにしてもよい。これを成し遂げる方法としては、二軸方向にフィルムを引伸ばす方法が挙げられる。例えば、フィルムがダイから押出される際に、フィルムを牽引するテンションローラによって軸方向または機械方向にフィルムが引伸ばされる。同時に、フィルムの両端を掴んで引き離す方向に牽引することによって、フィルムが横方向に引伸ばされる。別の方法では、チューブラフィルムダイを用いてフィルムを横方向に引伸ばし、且つ、チューブラフィルムダイから通過して出る際にフィルムの吹き上げ（blow up）がなされる。本発明に基づいて得られるフィルムは引張応力の増大、湿潤強さの増大、寸法安定性の増大、水分の吸着性の低下、酸素等のガスならびに水、アルコール及び他の溶媒等の液体の透過性の減少などといった利点の少なくとも1つを呈しうるものである。

## 【0101】

以下の実施例に示されるとおり、様々な有機溶媒を用いてナトリウムベントナイト粘土は溶媒／水インターカレーション組成物でインターカレーションされ、この有機溶媒は、その後添加される水不溶性ポリマーを溶解することができるものであって、粘土を剥離した後に小板及びタクトイドをポリマー溶融物の形状にある水不溶性ポリマーと接触させることで、剥離小板を脱水すると共に小板が崩壊することなく、ポリマーが小板表面に接着せしめられる。

## 【0102】

以下、実施例によりさらに本発明を詳細に説明するが、本発明はもとよりこれら実施例に限定されるものではない。

## 【0103】

## 【実施例】

(実施例 1)

▲ 1 ▼ゲルの調製：フィロシリケートを含有するゲルを、表 1 に基づき、水ならびに溶媒としてガンマ - ブチロラクトン及びジグライムを用いて調製した。

【 0 1 0 4 】

まず、水 267 g、ガンマ - ブチロラクトン ( G B L、267 g ) 及びジグライム ( D G、267 g ) を混合し、次いでゆっくりとナトリウムベントナイト粘土 53.3 g に添加した。粘土が完全に分散し、剥離されるまで混合を継続し、グリース状の揺変性ゲルを得た。

【 0 1 0 5 】

▲ 2 ▼相溶性溶媒の添加及び脱水：133.3 g の G B L と 133.3 g の D G を別途に混合し、前記揺変性ゲルに加え、完全に分散されるまで混合した。次に、混合しながら 280 g のメチルケトン ( ゲルと水に相溶性を有する溶媒の総重量の約 20 ~ 30 % でよい ) を添加した。ゲルが脱水するまで ( 水分含量が 0.5 % 以下になるまで )、常時混合しながら 80 ~ 100 に加熱し、ゲル A を得た。

【 0 1 0 6 】

【表 1】

|                                 | 初期含量<br>(重量%) | 最終含量<br>(重量%) |
|---------------------------------|---------------|---------------|
| 水                               | 19.06         | 0             |
| ガンマ-ブチロラクトン (GBL)               | 28.57         | 46.88         |
| ジグライム (DG)                      | 28.57         | 46.88         |
| ナトリウムベントナイト粘土<br>(Belle Yellow) | 3.80          | 6.24          |
| メチルエチルケトン (MEK)                 | 20.00         | 0             |

【 0 1 0 7 】

▲ 3 ▼ゲル A とポリプロピレン及びイソフォロンの接触：J-fluxバスを用い、完全な閉鎖系にて、表 2 に基づき 150 ml のピーカーにポリプロピレン ( P P、数平均分子量：65,000、重量平均分子量：360,000 ) 濃縮物 10 g、イソフォロン 85 g 及びゲル A 25.14 g ( Belle Yellow のナトリウムベントナイト粘土 7 % ) をすべて加えた。このように閉鎖系にすることで、イソフォロンが急激に蒸発することが防止される。溶液の加熱及び剪断を開始し、ポリプロピレンが熔融するまで高速にて剪断し続けた。その後 3 時間高速にて剪断し続け、この間継続的に温度を確認し、ポリプロピレンの融点の 180 ~ 200 を上回るように保った。3 時間後に閉鎖系を開放し、水及び溶媒の蒸発を許容した。この混合液を 3 時間剪断した。剪断の時間は、イソフォロンが蒸発するまでとした。次いで冷却し、アセトンで洗浄した。この際アセトンの洗浄による最初の洗液は、暗い瑕焼濃化したオレンジまたは茶色を呈していた。その色が減衰するまで洗浄を続け、最終的に洗液が黄色になるまで洗浄した。その後、終夜乾燥させた。

【 0 1 0 8 】

【表 2】

|                             | 初期含量<br>(重量%) | 最終含量<br>(重量%) |
|-----------------------------|---------------|---------------|
| ポリプロピレン(PP)濃縮物              | 8.32          | 85            |
| イソフロン                       | 70.75         | 0             |
| ゲル A                        | 20.93         | 0             |
| ナトリウムベントナイト粘土<br>(ゲル A に含有) | 1.46          | 15            |

10

20

【 0 1 0 9 】

このようにして調製した物質の X - 線回折の結果を図 4 に示す。図 4 より、ポリプロピレンの 13.03 ピークのベース幅によって、隣接する各対の間のポリマーの層に平均数で 3 つの小板を有する剥離物であることが示唆されている。

【 0 1 1 0 】

(実施例 2)

▲ 1 ▼ゲルの調製：ナトリウムベントナイト (Belle Yellow) を剥離してゲルを調製した。

【 0 1 1 1 】

A . 2000 ml のビーカーに 100 ml の水を加え、次いで約 5 cm (2 インチ) の直径の剪断ブレードを備えた Caframo ミキサーを使用して混合しながら、Belle Yellow を一度におよそ 5 g (茶匙一杯) 及び、5 g のジメチルスルフォキシド (DMSO) をゆっくりと加えた。

30

【 0 1 1 2 】

B . ナトリウムベントナイトが水及び DMSO に取り込まれるにつれて粘度が増大するので、至適な剪断能力を維持するよう、必要に応じて混合速度を調整した。渦流は、できるだけビーカーの口から 1 / 3 付近にするべきである。

【 0 1 1 3 】

C . 完全に均質になるまで、混合物を 1 時間剪断した。

【 0 1 1 4 】

D . 剥離を確認するために、得られたゲル A を X 線スキャンに供した。この結果を図 5 に示す。

40

【 0 1 1 5 】

▲ 2 ▼ポリマーへの接触及びナノ合成物調製

A . 大きなステンレス鋼の容器に、ジメチルスルフォキシド (DMSO) 、前記ゲル A (Belle Yellow 及び水) ならびにエチレンビニルアルコールポリマー (E v - O H) を添加した。

【 0 1 1 6 】

B . ホットプレートを使用して、反応液を 110 に加熱した。

【 0 1 1 7 】

50

C．加熱中、Coulesミキサ - にてポリマーにゲルを剪断及び混合した。

【0118】

D．ポリマーが100%溶解したら、ミキサーの速度を増大し、少なくとも3時間反応物を剪断させ、水を蒸発させた。

【0119】

E．反応を停止し、トレーに反応産物をそそぎ込み、終夜冷却した。

【0120】

F．約1~22 mmの小片になるまで、反応産物を破碎した。

G．DMSOが完全になくなるまで、熱い流水を用いて得られた産物を洗浄した。

【0121】

H．TGA、X線回折、鏡検による試験を実施した。X線回折による結果を図6に示す。図6の13.98におけるピークの高さ及び幅から、粘土が剥離状態を維持しており、エチレンビニルアルコールポリマーが粘土小板表面に付着していることが示されている。

【0122】

さらに実験を行って、ポリマー中の粘土の量をさらに高くするためには、量比を調整し、反応物に適切な量を加えるべきであることが明らかになった。例えば、粘土の濃度10%とするには、100 gの粘土 (Belle Yellow) 及び900 gのEv-OHを使用するとよい。ここで使用する溶媒量は種々に変更可能であった。ゲルを作製するために、5重量%の粘土及び95重量%の割合とすることが好ましい。このような量比とするために、水：DMSO = 50：50の割合が採用され、従って、1900 gの水及び1900 gのDMSOを用いて10%濃度と

【0123】

(実施例3)

▲1▼ゲルの調製：ナトリウムベントナイト (Belle Yellow) を剥離してゲルを調製した。

【0124】

A．2000 mlのビーカーに100 mlの水を加え、次いで約5 cm (2インチ) の直径の剪断ブレードを備えたCaframoミキサーを使用して混合しながら、Belle Yellowを一度におよそ5 g (茶匙一杯) 及び、5 gのガンマ - ブチロラクトン (GBL) をゆっくりと加えた。

【0125】

B．ナトリウムベントナイトが水及びGBLに取り込まれるにつれて粘度が増大するので、至適な剪断能力を維持するよう、必要に応じて混合速度を調整した。渦流は、できるだけビーカーの口から1/3付近にするべきである。

【0126】

C．完全に均質になるまで、混合物を1時間剪断した。

【0127】

D．剥離を確認するために、得られたゲルAをX線スキャンに供した。

【0128】

▲2▼ポリマーへの接触及びナノ合成物調製

A．大きなステンレス鋼の容器に、ガンマ - ブチロラクトン (GBL)、前記ゲルA (Belle Yellow及び水) ならびにエチレンビニルアルコールポリマー (Ev-OH) を添加した。

【0129】

B．ホットプレートを使用して、反応液を110 に加熱した。

【0130】

C．加熱中、Coulesミキサ - にてポリマーにゲルを剪断及び混合した。

【0131】

D．ポリマーが100%溶解したら、ミキサーの速度を増大し、少なくとも3時間反応物を剪断させ、水を蒸発させた。

【0132】

10

20

30

40

50

E. 反応を停止し、トレーに反応産物をそそぎ込み、終夜冷却した。

【0133】

F. 約1~22 mmの小片になるまで、反応産物を破碎した。

G. GBLが完全になくなるまで、熱い流水を用いて得られた産物を洗浄した。

【0134】

H. TGA、X線回折、鏡検による試験を実施した。X線回折による結果を図7に示す。図7の15.976におけるピークの高さ及び幅から、粘土が剥離状態を維持しており、エチレンビニルアルコールポリマーが粘土小板表面に付着していることが示されている。

【0135】

さらに実験を行って、ポリマー中の粘土の量をさらに高くするためには、量比を調整し、反応物に適切な量を加えるべきであることが明らかになった。例えば、粘土の濃度10%とするには、100 gの粘土 (Belle Yellow) 及び900 gのEv-OHを使用するとよい。ここで使用する溶媒量は種々に変更可能であった。ゲルを作製するために、5重量%の粘土及び95重量%の割合とすることが好ましい。このような量比とするために、水：DMSO = 50：50の割合を採用し、従って、1900 gの水及び1900 gのDMSOを用いて10%濃度とすることができる。

10

【0136】

(比較例1)

ゲルAを作製するために粘土を剥離する際に、水を加えずに(0%の水で)粘土の乾燥重量に基づき70重量%の粘土及び30重量%のDMSOを使用して実施例2と同様の操作を行い、得られた産物のX線回折を実施した。この結果を図8に示す。図8より、高く幅の狭いピークが18.66に認められ、これによってナトリウムベントナイトが剥離されていないか、あるいは剥離されたナトリウムベントナイト粘土が崩壊して元の多層構造に戻ったことが示唆される。

20

【0137】

(比較例2)

溶媒または水なしで実施例2と同様に操作を行い、粘土小板間に直接的にEv-OHポリマー溶解物をインターカレーションさせることを試みた。この結果得られた産物のX線回折を示す図9に明らかなように、粘土はインターカレーション(Ev-OHポリマーに複合)されず、剥離もなされていなかった。

30

【0138】

(実施例4)

▲1▼ゲルの調製：フィロシリケートを含有するゲルを、表3に基づき、水ならびに溶媒としてガンマ-ブチロラクトン及びジグリムを用いて調製した。

【0139】

先ず、水267 g、ガンマ-ブチロラクトン (GBL、267 g) 及びジグリム (DG、267 g) を混合し、次いでゆっくりとナトリウムベントナイト粘土53.3 gに添加した。粘土が完全に分散し、剥離されるまで混合を継続し、グリース状の揺変性ゲルを得た。

【0140】

▲2▼相溶性溶媒の添加及び脱水：133.3 gのGBLと133.3 gのDGを別途に混合し、前記揺変性ゲルに加え、完全に分散されるまで混合した。次に、混合しながら280 gのメチルケトン(ゲルと水に相溶性を有する溶媒の総重量の約20~30%でよい)を添加した。ゲルが脱水するまで(水分含量が0.5%以下になるまで)、常時混合しながら80~100に加熱し、ゲルAを得た。

40

【0141】

【表3】

|                                 | 初期含量<br>(重量%) | 最終含量<br>(重量%) |
|---------------------------------|---------------|---------------|
| 水                               | 19.06         | 0             |
| ガンマ-ブチロラクトン(GBL)                | 28.57         | 46.88         |
| ジケライム(DG)                       | 28.57         | 46.88         |
| ナトリウムベントナイト粘土<br>(Belle Yellow) | 3.80          | 6.24          |
| メチルエチルケトン(MEK)                  | 20.00         | 0             |

10

20

## 【 0 1 4 2 】

▲ 3 ▼ ゲル A とポリプロピレン及びイソフロンの接触：J-fluxバスを用い、完全な閉鎖系にて、表 4 に基づき150 mlのビーカーに10 gのナイロン 6,6、ガンマ - ブチロラクトン 85 g及びゲル A 25.14 g ( Belle Yellowのナトリウムベントナイト粘土7% ) をすべて加えた。このように閉鎖系にすることで、イソフロロンが急激に蒸発することが防止される。溶液の加熱及び剪断を開始し、ナイロン 6,6が溶融するまで高速にて剪断し続けた。その後3時間高速にて剪断し続け、この間継続的に温度を確認し、ナイロン 6,6の融点を上回るように保った。3時間後に閉鎖系を開放し、水及び溶媒の蒸発を許容した。この混合液を3時間剪断した。剪断の時間は、イソフロロンが蒸発するまでとした。次いで冷却し、アセトンで洗浄した。この際アセトンの洗浄による最初の洗液は、暗い瑕焼濃化したオレンジまたは茶色を呈していた。その色が減衰するまで洗浄を続け、最終的に洗液が黄色になるまで洗浄した。その後、終夜乾燥させた。

30

## 【 0 1 4 3 】

## 【表 4】

|                             | 初期含量<br>(重量%) | 最終含量<br>(重量%) |
|-----------------------------|---------------|---------------|
| ナイロン 6,6                    | 8.32          | 85            |
| ポリマーブチラクトン                  | 70.75         | 0             |
| ゲル A                        | 20.93         | 0             |
| ナトリウムベントナイト粘土<br>(ゲル A に含有) | 1.46          | 15            |

10

## 【0144】

20

これらの結果から、水及び有機溶媒と接触させてから水を除去した後に、フィロシリケート（ナトリウムベントナイト）は剥離された状態を維持しているが、水なしでフィロシリケートを剥離することはできないことが示される（比較例 1、図 8）。また、有機溶媒なし（水のみ）でフィロシリケートを剥離することはできるが、そのようにして剥離された小板は脱水すれば崩壊して再び層状構造に戻ってしまい、一方有機溶媒及び水をもって剥離した後に、水不溶性ポリマー用の溶媒を含むポリマー溶融物を用いなければ（ポリマーの重量に基づき少なくとも約 25 重量%）、かかる剥離物をポリマー溶融物に接触させることによって、小板に付着した溶媒を水不溶性ポリマーに交換することは不首尾に終わった。

## 【0145】

30

以上の記載に鑑みて、本発明に種々変更を施したり、代替となる態様を想起することは、当業者であれば容易になしうると考えられる。従って、これらの記載は、単なる例示にすぎないと解釈されるべきであり、本発明を実施するうえでの最も好ましい態様を教示する目的でなされたものである。本発明の詳細は、本発明の特徴を逸脱しない限りにおいて実質的に変更可能であり、本発明の特許請求の範囲にあるすべての変更も本発明の範疇にあることを意図するものである。

## 【0146】

## 【発明の効果】

以上、本発明によって、ナトリウムベントナイト粘土等のフィロシリケート物を、様々な有機溶媒を用いて溶媒/水インターカレーション組成物でインターカレーションすることができる。有機溶媒は、その後添加される水不溶性ポリマーを溶解することができるものであって、粘土を剥離した後に得られる小板及びタクトイドを、溶融物の形状にある水不溶性ポリマー及び/またはオリゴマーと接触させることで、剥離小板を脱水すると共に小板が崩壊することなく、水不溶性ポリマー及び/またはオリゴマーの小板表面への接着（収着または静電氣的複合）が成し遂げられる。

40

## 【図面の簡単な説明】

【図 1】ナトリウムモンモリロナイト粘土平面及び層間表面についてのイオン電荷分布を概略的に示す平面図である。

【図 2】図 1 に示すナトリウムモンモリロナイト粘土の側面図（bc 方向の投影図）である。

50

【図 3】ナトリウムモンモリロナイト粘土小板の表面上の電荷分布の概観図である。

【図 4】実施例 1 に従って調製した、ナトリウムモンモリロナイト粘土とポリプロピレンの複合体についての X 線回折パターンを示すグラフである。

【図 5】実施例 2 に従って調製した、ゲルについての、粘土小板の完全な剥離を表す X 線回折パターンを示すグラフである。

【図 6】実施例 2 に従って調製した、ナトリウムモンモリロナイト粘土とエチレンビニルアルコールポリマーの複合体についての X 線回折パターンを示すグラフである。

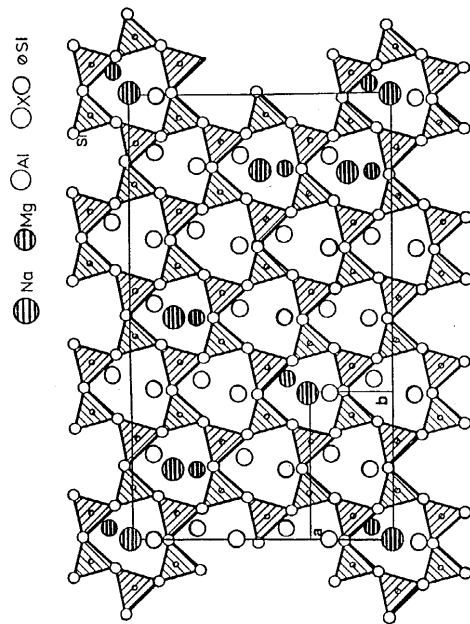
【図 7】実施例 3 に従って調製した、ナトリウムモンモリロナイト粘土とエチレンビニルアルコールの複合体についての X 線回折パターンを示すグラフである。

【図 8】比較例 1 に従って調製した、ナトリウムモンモリロナイト粘土とエチレンビニルアルコールの混合物についての X 線回折パターンを示すグラフである。

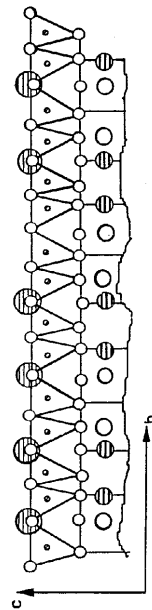
【図 9】比較例 2 に従って調製した、ナトリウムモンモリロナイト粘土とエチレンビニルアルコールの混合物についての X 線回折パターンを示すグラフである。

10

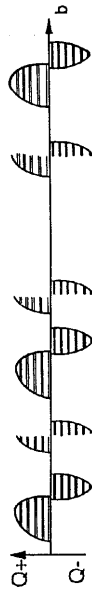
【図 1】



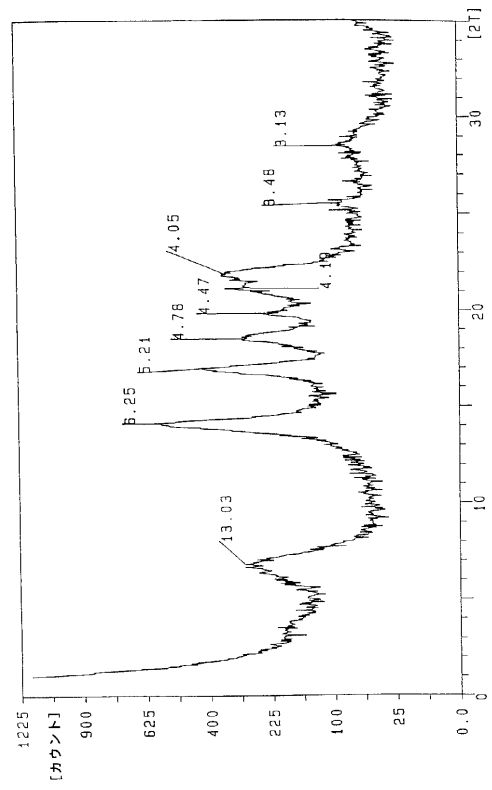
【図 2】



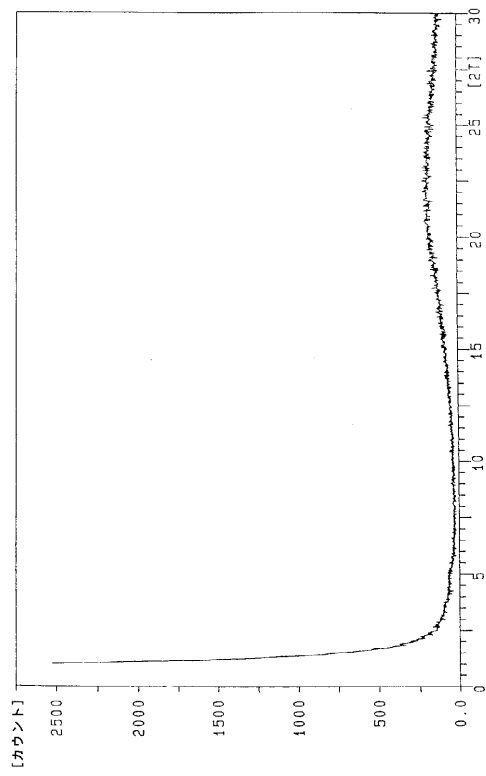
【図 3】



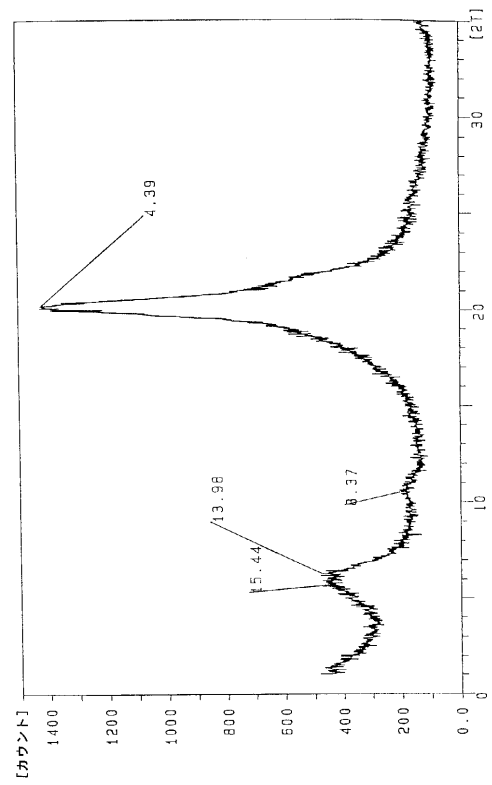
【図 4】



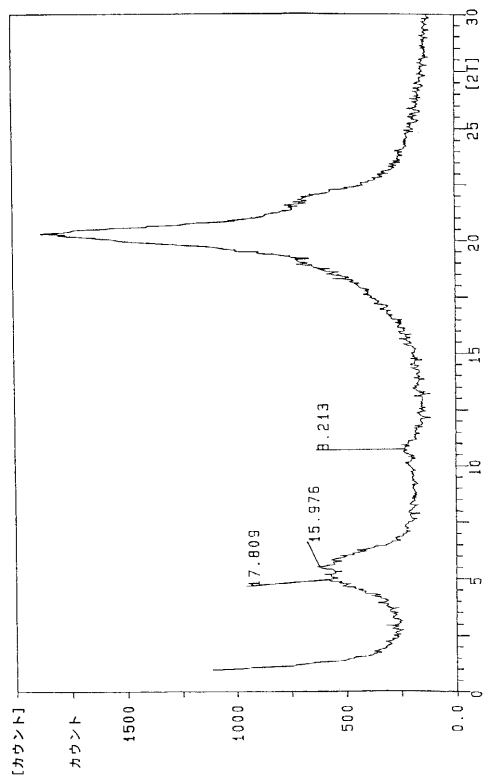
【図 5】



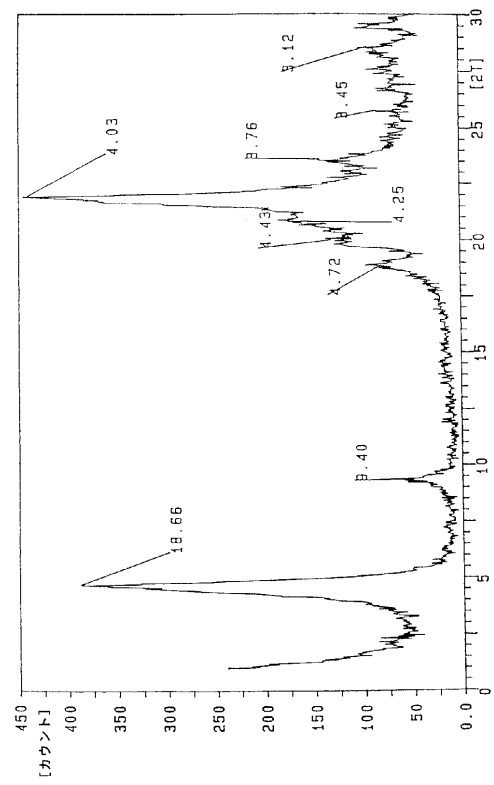
【図 6】



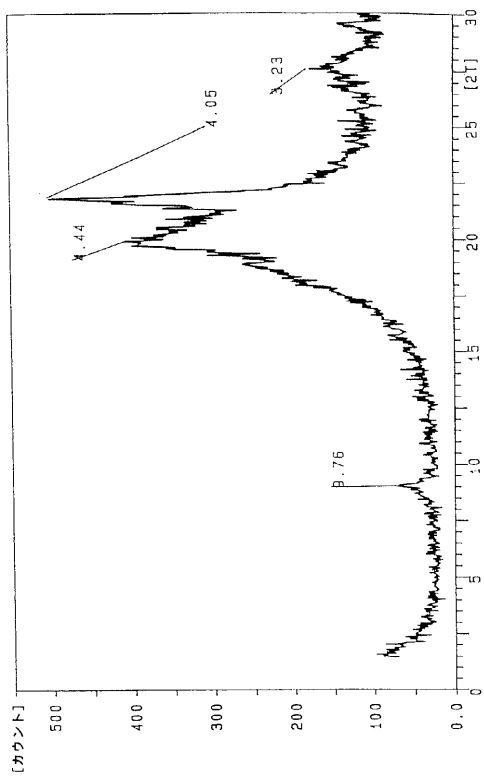
【図 7】



【図 8】



【図 9】



---

フロントページの続き

(72)発明者 フェルナンド セラノ

アメリカ合衆国 6 0 6 2 5 イリノイ シカゴ ノース スポールディング 5 2 5 3

(72)発明者 ハンナ クルツ

アメリカ合衆国 6 0 1 3 9 イリノイ グレンデイル ハイツ デボン ドライブ 4 2

審査官 廣野 知子

(56)参考文献 特開平 0 9 - 1 1 8 5 1 8 ( J P , A )

特開平 0 9 - 0 2 0 5 1 4 ( J P , A )

特開平 0 4 - 1 2 4 0 0 9 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C01B 33/20-39/54