

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4485191号

(P4485191)

(45) 発行日 平成22年6月16日 (2010. 6. 16)

(24) 登録日 平成22年4月2日 (2010. 4. 2)

(51) Int. Cl.

F I

CO8L 23/36 (2006.01)
 B60C 5/14 (2006.01)
 CO8K 3/34 (2006.01)
 CO8K 5/36 (2006.01)
 CO8K 5/092 (2006.01)

CO8L 23/36
 B60C 5/14
 CO8K 3/34
 CO8K 5/36
 CO8K 5/092

A

請求項の数 33 (全 35 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2003-503698 (P2003-503698)
 (86) (22) 出願日 平成14年5月29日 (2002. 5. 29)
 (65) 公表番号 特表2004-530034 (P2004-530034A)
 (43) 公表日 平成16年9月30日 (2004. 9. 30)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2002/016796
 (87) 国際公開番号 W02002/100935
 (87) 国際公開日 平成14年12月19日 (2002. 12. 19)
 審査請求日 平成17年5月27日 (2005. 5. 27)
 (31) 優先権主張番号 60/296, 873
 (32) 優先日 平成13年6月8日 (2001. 6. 8)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)
 (31) 優先権主張番号 60/297, 915
 (32) 優先日 平成13年6月13日 (2001. 6. 13)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 599134676
 エクソンモービル・ケミカル・パテント・
 インク
 アメリカ合衆国、テキサス州 77520
 -5200、ベイタウン、ベイウエイ・ド
 ライブ 5200
 (74) 復代理人 100131543
 弁理士 常光 克明
 (74) 代理人 100071010
 弁理士 山崎 行造
 (74) 代理人 100104086
 弁理士 岩橋 赳夫
 (74) 代理人 100121762
 弁理士 杉山 直人

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 低透過性ナノ複合物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

クレイト、

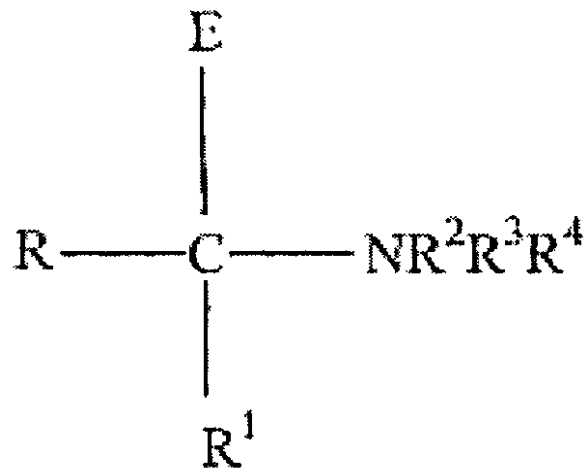
Z - - R¹⁷ - - Z' (R¹⁷ は、C₁ 乃至 C₁₅ のアルキル、または C₂ 乃至 C₁₅ のアルケニルであり、Z と Z' は、同一でも異なってもよく、チオ硫酸基、メルカプト基、アルデヒド基、カルボン酸基の 1 つである) で表わされる多官能性硬化剤と、

C₄ 乃至 C₇ イソオレフィン由来のユニット、マルチオレフィン由来のユニット、及びハロゲン化マルチオレフィン由来のユニットを含むハロゲン化エラストマー E とを含むナノ複合物であって、

当該ハロゲン化エラストマー E は、エラストマー E に吊り下がった以下の官能基で表わされるアミン官能基化モノマーユニットをさらに含み、

10

【化 1】



10

ここで、R 及び R¹ は、同一でも異なっても良く、水素、C₁ 乃至 C₇ のアルキル、及び一級又は二級ハロゲン化アルキルの 1 であり；R²、R³、及び R⁴ は、同一でも異なっても良く、C₁ 乃至 C₂₀ のアルケン、C₁ 乃至 C₂₀ の脂肪族アルコール、C₁ 乃至 C₂₀ の脂肪族エーテル、C₁ 乃至 C₂₀ のカルボン酸、エトキシ化アミン、アクリル酸、エステルから選択される、

20

当該ナノ複合物。

【請求項 2】

クレイと、

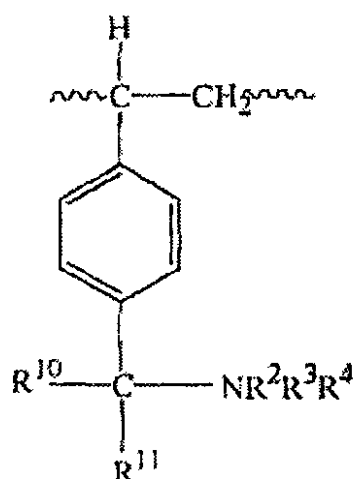
Z - - R¹⁷ - - Z' (R¹⁷ は、C₁ 乃至 C₁₅ のアルキル、または C₂ 乃至 C₁₅ のアルケニルであり、Z と Z' は、同一でも異なってもよく、チオ硫酸基、メルカプト基、アルデヒド基、カルボン酸基の 1 つである) で表わされる多官能性硬化剤と、

C₄ 乃至 C₇ イソオレフィン由来のユニット、パラ - メチルスチレン由来のユニット、及びパラ - (ハロメチルスチレン) 由来のユニットを含むインターポリマーとを含むナノ複合物であって、

30

当該インターポリマーは、以下の式で表わされる官能基化アミンモノマーユニットをさらに含み、

【化 2】



10

ここで、 R^{10} 及び R^{11} は、同一でも異なってもよく、水素原子、 C_1 乃至 C_7 アルキル、及び一級又は二級ハロゲン化アルキルの 1 つであり、

20

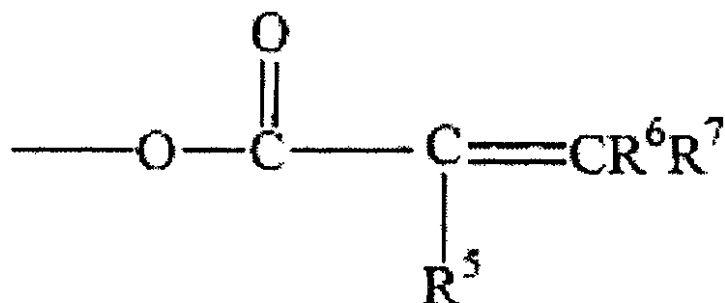
R^2 、 R^3 、及び R^4 は、同一でも異なってもよく、 C_1 乃至 C_{20} のアルケン、 C_1 乃至 C_{20} の脂肪族アルコール、 C_1 乃至 C_{20} の脂肪族エーテル、 C_1 乃至 C_{20} のカルボン酸、エトキシル化アミン、アクリル酸、エステルから選択される、

当該ナノ複合物。

【請求項 3】

前記 R^2 、 R^3 、及び R^4 の少なくとも 1 が、以下の化学式によって表わされるアクリル酸基から選択され、

【化 3】



30

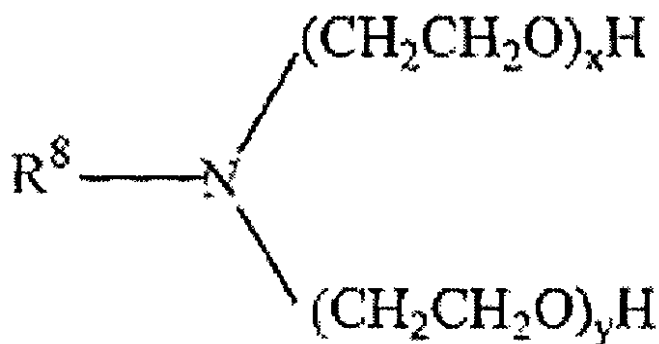
ここで、 R^5 、 R^6 、及び R^7 は、同一でも異なってもよく、水素及び C_1 乃至 C_7 のアルキル又はアルケニル の 1 つである、請求項 1 または請求項 2 に記載のナノ複合物。

【請求項 4】

前記アミン官能基が、以下の構造を有するエトキシル化アミンから選択され、

40

【化 4】



10

ここで、 R^8 は C_1 乃至 C_{20} のアルキルであり、 $x + y$ は 2、5、10、15、又は 50 である、請求項 1 または請求項 2 に記載のナノ複合物。

20

【請求項 5】

前記アミン官能基が、アクリル酸ジメチルアミノエチル、アクリル酸ジメチルアミノメチル、N - メチルアミノ - ビス - 2 - プロパノール、N - エチルアミノ - ビス - 2 - プロパノール、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、ジエチルアミノプロパノール、ジエチルエタノールアミン、ジメチルアミノ - 1 - プロパノール、トリプロパノールアミン、トリエタノールアミン、及びそれらの組合せから選択される、請求項 1 または請求項 2 に記載のナノ複合物。

【請求項 6】

亜鉛、ステアリン酸亜鉛、脂肪酸、硫黄、又はそれらの混合物からなる群から選択される硬化剤をさらに含む、請求項 1 または請求項 2 に記載のナノ複合物。

30

【請求項 7】

前記官能基化アミン由来のユニットが、前記ナノ複合物の 0 . 01 重量% 乃至 10 重量% で前記ハロゲン化エラストマー E 中に存在する、請求項 1 に記載のナノ複合物。

【請求項 8】

前記官能基化アミン由来のユニットが、前記ナノ複合物の 0 . 01 重量% 乃至 10 重量% で前記 インターポリマー 中に存在する、請求項 2 に記載のナノ複合物。

【請求項 9】

前記 クレイ が剥離クレイである、請求項 1 または請求項 2 に記載のナノ複合物。

【請求項 10】

前記 剥離クレイ の剥離剤が、アンモニウムイオン、アルキルアミン、（一級、二級、三級、及び四級の）アルキルアンモニウムイオン、脂肪族、芳香族、又はアリール脂肪族アミンのホスホニウム又はスルホニウム誘導体、ホスフィン、及びスルフィド、及びそれらのブレンドから選択される、請求項 9 に記載のナノ複合物。

40

【請求項 11】

前記 クレイ が、前記ナノ複合物の 0 . 1 重量% 乃至 50 重量% で存在する、請求項 1 または請求項 2 に記載のナノ複合物。

【請求項 12】

前記 クレイ が、前記ナノ複合物の 0 . 5 重量% 乃至 30 重量% で存在する、請求項 1 または請求項 2 に記載のナノ複合物。

【請求項 13】

50

前記クレイが、前記ナノ複合物の1重量%乃至10重量%で当該ナノ複合物中に存在する、請求項1または請求項2に記載のナノ複合物。

【請求項14】

カーボンブラック、修飾カーボンブラック、シリカ、沈降シリカ、及びそれらのブレンドから選択される充填剤をさらに含む、請求項1または請求項2に記載のナノ複合物。

【請求項15】

天然ゴム、ポリブタジエンゴム、ニトリルゴム、シリコンゴム、ポリイソプレンゴム、ポリ(スチレン-ブタジエンゴム)、ポリ(イソプレン-ブタジエンゴム)、スチレン-イソプレン-ブタジエンゴム、エチレン-プロピレンゴム、ポリ(イソブチレン-イソブレン)ゴム、及びそれらの混合物から選択される副次ゴムをさらに含む、請求項1または請求項2に記載のナノ複合物。

10

【請求項16】

請求項1または請求項2に記載のナノ複合物を含む、タイヤ用インナーライナー。

【請求項17】

請求項1または請求項2に記載のナノ複合物を含む、タイヤ用インナーチューブ。

【請求項18】

クレイと、

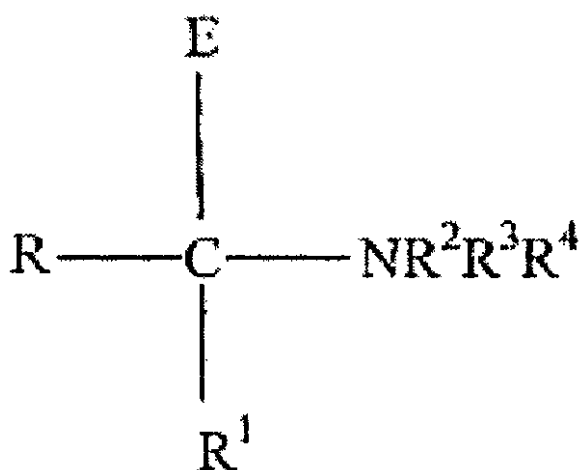
$Z - R^{1-7} - Z'$ (R^{1-7} は、 C_1 乃至 C_{15} のアルキル、または C_2 乃至 C_{15} のアルケニルであり、 Z と Z' は、同一でも異なってもよく、チオ硫酸基、メルカプト基、アルデヒド基、カルボン酸基の1つである)で表わされる多官能性硬化剤と、

20

C_4 乃至 C_7 イソオレフィン由来のユニット、マルチオレフィン由来のユニット、及びハロゲン化マルチオレフィン由来のユニットを含むハロゲン化エラストマーEとを含むナノ複合物であって、

当該ハロゲン化エラストマーEは、エラストマーEに吊り下がった以下の官能基で表わされるアミン官能基化モノマーユニットをさらに含み、

【化5】



30

40

ここで、 R 及び R^1 は、同一でも異なっても良く、水素、 C_1 乃至 C_7 のアルキル、及び一級又は二級ハロゲン化アルキルの1であり； R^2 、 R^3 、及び R^4 は、同一でも異なっても良く、 C_1 乃至 C_{20} のアルケン、 C_1 乃至 C_{20} の脂肪族アルコール、 C_1 乃至 C_{20} の脂肪族エーテル、 C_1 乃至 C_{20} のカルボン酸、エトキシ化アミン、アクリル酸、エステルから選択される、当該ナノ複合物の成形方法であって、

第1の工程において、三級アミンと、前記ハロゲン化エラストマーEとが混合された後に、少なくとも1のクレイとブレンドされる、成形方法。

50

【請求項 19】

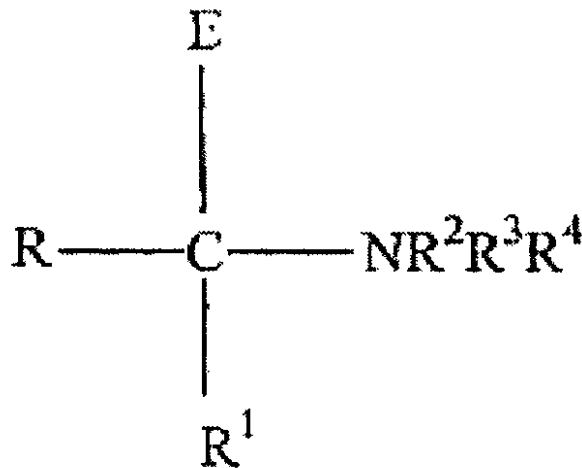
クレイと、

$Z - - R^{17} - - Z'$ (R^{17} は、 C_1 乃至 C_{15} のアルキル、または C_2 乃至 C_{15} のアルケニルであり、 Z と Z' は、同一でも異なってもよく、チオ硫酸基、メルカプト基、アルデヒド基、カルボン酸基の 1 つである) で表わされる多官能性硬化剤と、

C_4 乃至 C_7 イソオレフィン由来のユニット、マルチオレフィン由来のユニット、及びハロゲン化マルチオレフィン由来のユニットを含むハロゲン化エラストマー E とを含むナノ複合物であって、

当該ハロゲン化エラストマー E は、エラストマー E に吊り下がった以下の官能基で表わされるアミン官能基化モノマーユニットをさらに含み、

【化 6】



ここで、 R 及び R^1 は、同一でも異なっても良く、水素、 C_1 乃至 C_7 のアルキル、及び一級又は二級ハロゲン化アルキルの 1 であり； R^2 、 R^3 、及び R^4 は、同一でも異なっても良く、 C_1 乃至 C_{20} のアルケン、 C_1 乃至 C_{20} の脂肪族アルコール、 C_1 乃至 C_{20} の脂肪族エーテル、 C_1 乃至 C_{20} のカルボン酸、エトキシ化アミン、アクリル酸、エステルから選択される、当該ナノ複合物の成形方法であって、

三級アミンと、クレイと、前記ハロゲン化エラストマー E とが、1 段階のブレンド工程において混合される、成形方法。

【請求項 20】

クレイと、

$Z - - R^{17} - - Z'$ (R^{17} は、 C_1 乃至 C_{15} のアルキル、または C_2 乃至 C_{15} のアルケニルであり、 Z と Z' は、同一でも異なってもよく、チオ硫酸基、メルカプト基、アルデヒド基、カルボン酸基の 1 つである) で表わされる多官能性硬化剤と、

C_4 乃至 C_7 イソオレフィン由来のユニット、パラ - メチルスチレン由来のユニット、及びパラ - (ハロメチルスチレン) 由来のユニットを含むインターポリマーとを含むナノ複合物であって、

当該インターポリマーは、以下の式で表わされる官能基化アミンモノマーユニットをさらに含み、

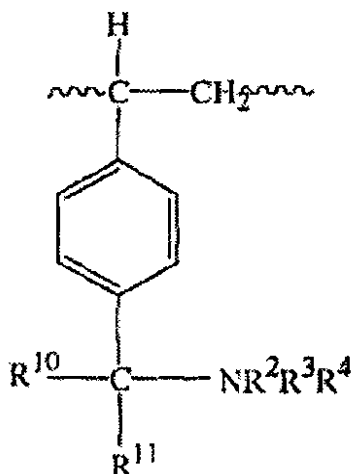
10

20

30

40

【化 7】



10

ここで、 R^{10} 及び R^{11} は、同一でも異なってもよく、水素原子、 C_1 乃至 C_7 アルキル、及び一級又は二級ハロゲン化アルキルの 1 つであり、

R^2 、 R^3 、及び R^4 は、同一でも異なってもよく、 C_1 乃至 C_{20} のアルケン、 C_1 乃至 C_{20} の脂肪族アルコール、 C_1 乃至 C_{20} の脂肪族エーテル、 C_1 乃至 C_{20} のカルボン酸、エトキシ化アミン、アクリル酸、エステルから選択される、ナノ複合物の成形方法であって、

第 1 の工程において、三級アミンと、前記 C_4 乃至 C_7 イソオレフィン由来のユニット、パラ - メチルスチレン由来のユニット、及びパラ - (ハロメチルスチレン) 由来のユニットを含むインターポリマーとが混合された後に、少なくとも 1 のクレイとブレンドされる、成形方法。

20

30

【請求項 21】

クレイと、

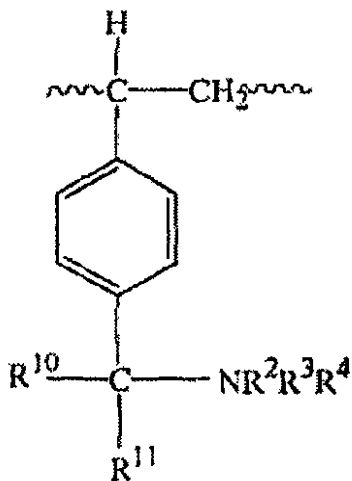
$Z - R^{17} - Z'$ (R^{17} は、 C_1 乃至 C_{15} のアルキル、または C_2 乃至 C_{15} のアルケニルであり、 Z と Z' は、同一でも異なってもよく、チオ硫酸基、メルカプト基、アルデヒド基、カルボン酸基、ペルオキシド基、アルケニル基、の 1 つである) で表わされる多官能性硬化剤と、

C_4 乃至 C_7 イソオレフィン由来のユニット、パラ - メチルスチレン由来のユニット、及びパラ - (ハロメチルスチレン) 由来のユニットを含むインターポリマーとを含むナノ複合物であって、

当該インターポリマーは、以下の式で表わされる官能基化アミンモノマーユニットをさらに含み、

40

【化 8】



10

ここで、 R^{10} 及び R^{11} は、同一でも異なってもよく、水素原子、 C_1 乃至 C_7 アルキル、及び一級又は二級ハロゲン化アルキルの 1 つであり、

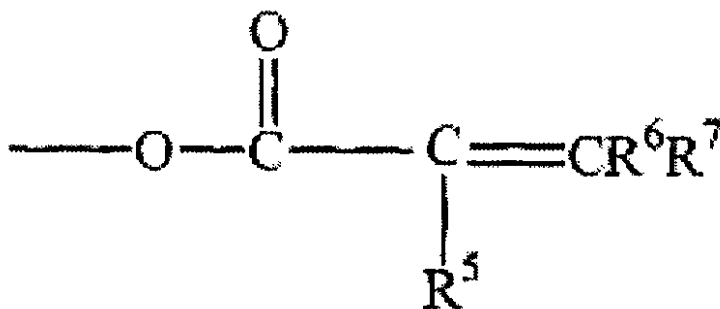
R^2 、 R^3 、及び R^4 は、同一でも異なってもよく、 C_1 乃至 C_{20} のアルケン、 C_1 乃至 C_{20} の脂肪族アルコール、 C_1 乃至 C_{20} の脂肪族エーテル、 C_1 乃至 C_{20} のカルボン酸、エトキシル化アミン、アクリル酸、エステルから選択される、ナノ複合物の成形方法であって、

三級アミンと、クレイと、前記 C_4 乃至 C_7 イソオレフィン由来のユニット、パラ - メチルスチレン由来のユニット、及びパラ - (ハロメチルスチレン) 由来のユニットを含むインターポリマーとが、1 段階のブレンド工程において混合される、成形方法。

【請求項 22】

前記 R^2 、 R^3 、及び R^4 の少なくとも 1 が、以下の化学式によって表わされるアクリル酸基から選択され、

【化 9】



40

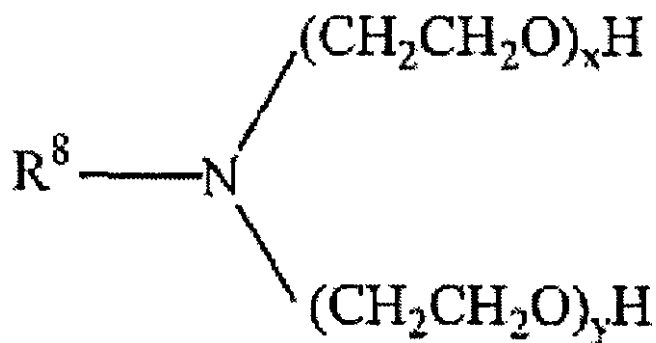
ここで、 R^5 、 R^6 、及び R^7 は、同一でも異なってもよく、水素及び C_1 乃至 C_7 のアルキル又はアルケニルの 1 つである、請求項 18 から請求項 21 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 23】

前記三級アミンが、以下の構造を有するエトキシル化アミンから選択され、

50

【化 10】



10

ここで、 R^8 は C_1 乃至 C_{20} のアルキルであり、 $x + y$ は 2、5、10、15、又は 50 である、請求項 18 から請求項 21 のいずれか 1 項に記載の方法。

20

【請求項 24】

前記三級アミンが、アクリル酸ジメチルアミノエチル、アクリル酸ジメチルアミノメチル、N - メチルアミノ - ビス - 2 - プロパノール、N - エチルアミノ - ビス - 2 - プロパノール、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、ジエチルアミノプロパノール、ジエチルエタノールアミン、ジメチルアミノ - 1 - プロパノール、トリプロパノールアミン、トリエタノールアミン、及びそれらの組合せから選択される、請求項 18 から請求項 21 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 25】

前記官能基化されたアミンが、前記ナノ複合物の 0.01 重量% 乃至 10 重量% で前記ハロゲン化エラストマー E、または前記インターポリマー中に存在する、請求項 18 から請求項 21 のいずれか 1 項に記載の方法。

30

【請求項 26】

亜鉛、ステアリン酸亜鉛、脂肪酸、硫黄、又はそれらの混合物からなる群から選択される硬化剤をさらに含む、請求項 18 から請求項 21 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 27】

前記クレイが剥離クレイである、請求項 18 から請求項 21 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 28】

前記剥離クレイの剥離剤が、アンモニウムイオン、アルキルアミン、（一級、二級、三級、及び四級の）アルキルアンモニウムイオン、脂肪族、芳香族、又はアリール脂肪族アミンのホスホニウム又はスルホニウム誘導体、ホスフィン、及びスルフィド、及びそれらのブレンドから選択される、請求項 27 に記載の方法。

40

【請求項 29】

前記クレイが、前記ナノ複合物の 0.1 重量% 乃至 50 重量% で存在する、請求項 18 から請求項 21 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 30】

前記クレイが、前記ナノ複合物の 0.5 重量% 乃至 30 重量% で当該ナノ複合物中に存在する、請求項 18 から請求項 21 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 31】

前記クレイが、前記ナノ複合物の 1 重量% 乃至 10 重量% で当該ナノ複合物中に存在す

50

る、請求項 18 から請求項 21 のいずれか1項に記載の方法。

【請求項 32】

カーボンブラック、修飾カーボンブラック、シリカ、沈降シリカ、及びそれらのブレンドから選択される充填剤をさらに含む、請求項 18 から請求項 21 のいずれか1項に記載の方法。

【請求項 33】

天然ゴム、ポリブタジエンゴム、ニトリルゴム、シリコンゴム、ポリイソブレンゴム、ポリ(スチレン-ブタジエンゴム)、ポリ(イソブレン-ブタジエンゴム)、スチレン-イソブレン-ブタジエンゴム、エチレン-プロピレンゴム、星状分枝ポリイソブチレンゴム、ポリ(イソブチレン-イソブレン)ゴム、及びそれらの混合物から選択される副次ゴムをさらに含む、請求項 18 から請求項 21 のいずれか1項に記載の方法。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、空気遮断層に有用な低通気性のナノ複合体を提供するものであり、これは、加硫又は未加硫のエラストマー、ナノ充填剤(クレイ等)、及び、剥離剤(長鎖三級アミン類及び官能基化アミン類を含む)のブレンドである。

【背景技術】

【0002】

ナノ複合物は、少なくとも1の寸法(次元)においてナノメートルの範囲である無機粒子を含むポリマー系である。これらの例が、US 6,060,549号、6,103,817号、6,034,164号、5,973,053号、5,936,023号、5,883,173号、5,807,629号、5,665,183号、5,76,373号、及び5,576,372号に開示されている。ナノ複合物において用いられる一般的な無機粒子は、フィロシリケート(*phylllosilicate*)、いわゆる“ナノ-クレイ”又は“クレイ”と呼ばれる一般分類からの無機物である。理想的には、インターカレーション(挿入)がナノ複合物において起こるべきであり、ここで、ポリマーはクレイ表面の間の空間或いは孔へ挿入される。最終的には、剥離作用(*exfoliation*)を有することが望ましく、ここでポリマーは、個々のナノメートルサイズのクレイプレートレット(*platelet*)と共に完全に分散する。クレイが存在する場合には、一般に種々のポリマーブレンドの空気遮断性が増大するため、低通気性であるナノ複合物(特に、タイヤ製造において用いられるような、動的加硫されたエラストマーナノ複合物)に対する要求が存在する。

20

30

【0003】

エラストマー-クレイナノ複合物の調製のは、剥離クレイを生じさせる多くの方法が用いられる。最も一般的な方法の1つは、有機的に修飾されたモンモリロナイトクレイを用いるものである。有機クレイは、ナトリウムモンモリロナイトの表面に存在するナトリウムイオンをアルキル又はアリアルアンモニウムイオン化合物で置換する、溶液におけるイオン交換反応を経ることによって製造される。この方法の欠陥の1つは、アミン類の熱安定性に限界が存在することである。第2は、母材(*matrix*)との化学結合の欠如であり、多くの場合、これにより機械的特性の低下及びヒステリシスの増加が生じる。第3は、分離アミンと分解生成物が輸送特性に及ぼす悪影響である。

40

【0004】

有機クレイの性能を改善する方法の1つは、クレイの処理に官能基化ポリマーを用いることである。この手法は、水溶性の材料、又は重合反応中に取込まれ得る材料に限定されている。当該手法は、(例えば)オリゴマー性又はモノマー性のカプロラクタムを改質剤として用いるナイロンナノ複合物の調製において用いられている。ポリオレフィンナノ複合物(例えば、ポリプロピレンナノ複合物)では、ナノ複合物の形成のために無水マレイン酸をグラフトしたポリプロピレンが用いられている。

【0005】

50

例えば、耐衝撃性のプラスチック母材として剥離クレイ充填剤入りナイロンを用いることが公知である（例えば、L i らの米国特許 6, 0 6 0, 5 4 9 号に開示）。特に、L i らの文献には、ナイロン等の熱可塑性樹脂、C₄乃至C₇イソオレフィン、パラ-メチルスチレン、及びパラ-（ハロメチルスチレン）のコポリマー、のブレンドが開示されている。当該ブレンドは、耐衝撃性材料として使用される剥離クレイを含有するナイロンも含んでいる。さらに、Y u i c h i らの日本国特許出願 2 0 0 0 - 1 6 0 0 2 4 には、空気遮断層として用いられ得る熱可塑性エラストマー組成物が開示されている。Y u i c h i らナノ複合物は、L i らの文献に開示されているものと同様のブレンドを含む。

【0006】

エラストマーナノ複合物のインナーライナー及びインナーチューブは、また、錯生成剤及びゴムを用いて形成される。ここで、当該錯生成剤は、正に帯電した基、及び均一に分散した層状ケイ酸塩を有する反応性ゴムである。例えば、K r e s g e らの米国特許第 5, 6 6 5, 1 8 3 号及び 5, 5 7 6, 3 7 3 号参照のこと。空気遮断性を改善するための当該手法は、正に帯電した反応性ゴム成分を予め調製する必要があるため、その実用性が制限される。

【0007】

ナノ複合物は、イソブチレンと p - メチルスチレンとの非イオン性臭素化コポリマー、及びこれらのコポリマーと他のポリマーとのブレンドを用いて形成される。例えば、E l s p a s s ら、U S 5, 8 0 7, 6 2 9 号及び 6, 0 3 4, 1 6 4 号を参照されたい。相対的な透過性の減少によって評価されるクレイ剥離の効率は、イオン性相互作用を含む手段によって得られるものほど高くないことが明らかとなっている。

【0008】

従って、空気遮断層、特に、ハロゲン化エラストマー（例えば、ハロブチルゴム、ハロゲン化星状分枝ゴム等）、C₄乃至C₇イソオレフィンとパラ-メチルスチレンとパラ-（ハロメチルスチレン）のコポリマー（又は“インターポリマー”）、又はその他のハロゲン化エラストマーを組込む空気遮断層のために適切なナノ複合物を達成するという課題がなおも存在する。

【発明の開示】

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明の実施態様は、低濃度であるが、官能基化添加剤の添加から剥離ナノ複合物の形成まで活性化されている反応性臭素を有し、（1の実施態様において）パラメチルスチレン及びパラ-（ハロメチルスチレン）を有するC₄乃至C₇イソオレフィンのハロゲン化エラストマーを含むナノ複合物である。別の実施態様では、当該ハロゲン化エラストマーは、イソオレフィンとマルチオレフィン（例えば、イソプレン又はシクロペンタジエン）とのコポリマーである。前記添加剤は、ポリマーの臭素部位と反応して、クレイを剥離させる錯体を生成させることができる。当該クレイは、1の実施態様では、インターポリマーとの混合の前に剥離されることができ、別の実施態様では、カウンターイオンとイオン交換されることもできる。

【0010】

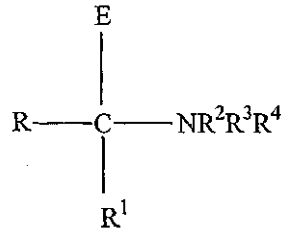
従って、本発明の1の実施態様は、クレイ、C₄乃至C₇イソオレフィン由来のユニットを含むハロゲン化エラストマー、及び官能基化アミンを含むナノ複合物である。当該官能基化アミンは、N R² R³ R⁴の化学式で表わされ、ここで、R²、R³、及びR⁴は同一でも異なっても良く、水素、C₁乃至C₂₀のアルキル、アルケン、又はアリール、置換されたC₁乃至C₂₀のアルキル、アルケン、又はアリール、C₁乃至C₂₀の脂肪族アルコール又はエーテル、C₁乃至C₂₀のカルボン酸、ニトリル、エトキシ化アミン、アクリル酸、エステル、及びアンモニウムイオンから選択される。

【0011】

本発明の別の実施態様は、クレイ及びC₄乃至C₇イソオレフィン由来のユニットを含むハロゲン化エラストマーを含むナノ複合物であって、当該ハロゲン化エラストマーは、

エラストマー E に吊り下がった以下の官能基で表わされるアミン官能基化モノマーユニットをも含み、

【化 1】



10

ここで、R 及び R¹ は、同一でも異なっても良く、水素、C₁ 乃至 C₇ のアルキル、及び一級又は二級ハロゲン化アルキルの 1 であり；R²、R³、及び R⁴ は、同一でも異なっても良く、水素、C₁ 乃至 C₂₀ のアルキル、アルケン、又はアリール、置換された C₁ 乃至 C₂₀ のアルキル、アルケン、又はアリール、C₁ 乃至 C₂₀ の脂肪族アルコール又はエーテル、C₁ 乃至 C₂₀ のカルボン酸、ニトリル、エトキシ化アミン、アクリル酸、エステル、及びアンモニウムイオンから選択される。

【0012】

詳細な説明

本発明は、クレイ（望ましくは、剥離クレイ）、C₄ 乃至 C₇ イソオレフィン由来のユニットを含むハロゲン化エラストマー、及び官能基化アミンを含むナノ複合物である。当該官能基化アミンは、クレイとのブレンドの前に、まずハロゲン化エラストマーと接触或いはブレンドされることができ、又は、クレイとのブレンドと同時にブレンドされることもできる。望ましくは、当該官能基化アミンは、少なくとも 1 以上のハロゲンが官能基化アミンによって置換されて、エラストマー骨格に吊り下がった官能基化アミン（又はアミノ基）を有するエラストマーが生成するように、前記ハロゲン化エラストマーと結びつく（associated）。ここで、“結びつく（associate）”という語は、当該官能基化アミンが、前記エラストマーとの間に結合（例えば、共有結合又はイオン結合等）を形成することを意味する。

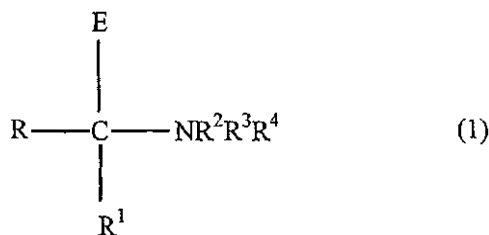
20

【0013】

従って、当該ナノ複合物の 1 の実施態様は、1 以上のクレイ（望ましくは、剥離クレイ）と C₄ 乃至 C₇ イソオレフィン由来のユニットを含む 1 以上のハロゲン化エラストマーとのブレンドとして記載することもでき、ここで、当該ハロゲン化エラストマーは、エラストマー E に吊り下がった以下の官能基で表わされるアミン官能基化モノマーユニットをも含む。

30

【化 2】



40

【0014】

構造式（1）において、R 及び R¹ は、同一でも異なっても良く、水素、C₁ 乃至 C₇ のアルキル、及び一級又は二級ハロゲン化アルキルの 1 であり；R²、R³、及び R⁴ は、同一でも異なっても良く、水素、C₁ 乃至 C₂₀ のアルキル、アルケン、又はアリール、置換された C₁ 乃至 C₂₀ のアルキル、アルケン、又はアリール、C₁ 乃至 C₂₀ の脂肪族アルコール又はエーテル、C₁ 乃至 C₂₀ のカルボン酸、ニトリル、エトキシ化アミ

50

ン、アクリル酸、エステル、及びアンモニウムイオンから選択される。例えば、 R^2 、 R^3 、及び R^4 のうちの任意の1つ、任意の2つ、又は全ては、アルキル基（例えば、メチル、エチル、ブチル、プロピル、ヘキシル、オクチル、デシル、メトキシ、エトキシ、プロポキシ）、アルコール基（例えば、 $-CH_2CH_2OH$ 、 $-CH_2CH_2CH_2OH$ 、 $-CH(CH_3)CH_2CH_2OH$ ）、以下の(2)でさらに示すアクリル酸基、又は、以下の(3)でさらに示すエトキシ化アミンから選択することができる。

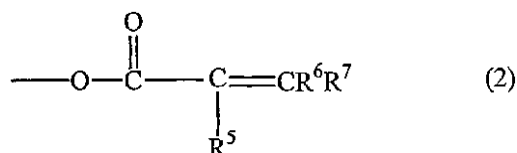
【0015】

1の実施態様では、 R^2 、 R^3 、及び R^4 の少なくとも1は、アルケン又はアリール、置換された C_1 乃至 C_{20} のアルキル、アルケン、又はアリール、 C_1 乃至 C_{20} の脂肪族アルコール又はエーテル、 C_1 乃至 C_{20} のカルボン酸、ニトリル、エトキシ化アミン、アクリル酸、エステル、及びアンモニウムイオンから選択される。別の実施態様では、 R^2 、 R^3 、及び R^4 の少なくとも1は、 C_1 乃至 C_{20} のアルケン、 C_1 乃至 C_{20} の脂肪族アルコール、 C_1 乃至 C_{20} の脂肪族エーテル、 C_1 乃至 C_{20} のカルボン酸、ニトリル、エトキシ化アミン、アクリル酸、エステル、及びアンモニウムイオンから選択される。更に別の実施態様では、 R^2 、 R^3 、及び R^4 の少なくとも1は、 C_1 乃至 C_{20} の脂肪族アルコール、 C_1 乃至 C_{20} の脂肪族エーテル、 C_1 乃至 C_{20} のカルボン酸、ニトリル、エトキシ化アミン、アクリル酸、エステル、及びアンモニウムイオンから選択される。

【0016】

エラストマーEに吊り下がった官能基は、さらに以下の構造式(2)によって説明することができる。上記のように R^2 、 R^3 、及び R^4 の少なくとも1は、 C_1 乃至 C_{20} の脂肪族アルコール又はエーテル、 C_1 乃至 C_{20} のカルボン酸、ニトリル、エステル、アンモニウムイオン、又はアクリル酸基から選択されるが、当該アクリル酸は以下の化学式によって表わされる。

【化3】

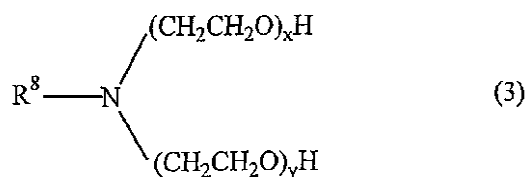


ここで、 R^5 、 R^6 、及び R^7 は、同一でも異なっても良く、水素及び C_1 乃至 C_7 のアルキル又はアルケニルの1つである。例えば、BIMSポリマーについてのこのような修飾が、H. C. WangらのAcrylate Ester Modification of Isobutylene/para-methylstyrene copolymer、RUBBER WORLD(1994年10月)に開示されている。

【0017】

エトキシ化アミン官能基は、さらに以下の構造を有するものとして説明できる。

【化4】



ここで、 R^8 は C_1 乃至 C_{20} のアルキルであり、 $x+y$ は2、5、10、15、又は50である。官能基化アミン及びアミン官能基の非限定的な具体例は、アクリル酸ジメチルアミノエチル、アクリル酸ジメチルアミノメチル、N-メチルアミノ-ビス-2-プロパノール、N-エチルアミノ-ビス-2-プロパノール、アリルアミン、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、ジエチルアミノプロパノール、ジエチルエタノールアミン、ジプロピルエタノールアミン、ジブチルエタノールアミン、ジメチルアミノ-1-プロパノール、

トリプロパノールアミン、トリエタノールアミン、アミノラウリン酸、及びベタイン、及びそれらの組合せである。本発明は、当該官能基化アミンの物理的態様又は誘導態様には限定されない。例えば、当該アミンは、固体、液体、懸濁液、又は溶液であることができ、さらに、当該アミンのイオン性塩又は遊離塩基形態も含むことができる。

【0018】

ハロゲン化エラストマー

本発明のナノ複合物には、 C_4 乃至 C_7 イソオレフィン由来のユニットを含む少なくとも1のハロゲン化エラストマーが含まれる。当該イソオレフィンは、 C_4 乃至 C_8 化合物であることができ、1の実施態様では、イソブチレン、イソブテン、2-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、2-メチル-2-ブテン、及び4-メチル-1-ペンテンから選択される。当該エラストマーは、その他のモノマー由来のユニットも含むことができる。1の実施態様では、当該ハロゲン化エラストマーは、少なくとも1のスチレン系モノマーを含む。これは、任意の置換スチレンモノマーであることができ、望ましくは、スチレン、 α -メチルスチレン、又はアルキルスチレン（オルト、メタ、又はパラであり、当該アルキルは、任意の C_1 乃至 C_5 のアルキル又は分枝鎖アルキルから選択される）から選択される。望ましい実施態様では、当該スチレンモノマーはp-メチルスチレンである。別の実施態様では、前記エラストマーは、少なくとも1のマルチオレフィンを含む。これは、 C_4 乃至 C_{14} の共役又は非共役ジエンであることができ、1の実施態様では、イソプレン、ブタジエン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、ミルセン、6,6-ジメチル-フルベン、ヘキサジエン、シクロペンタジエン、メチルシクロペンタジエン、及びピペリレンから選択される。

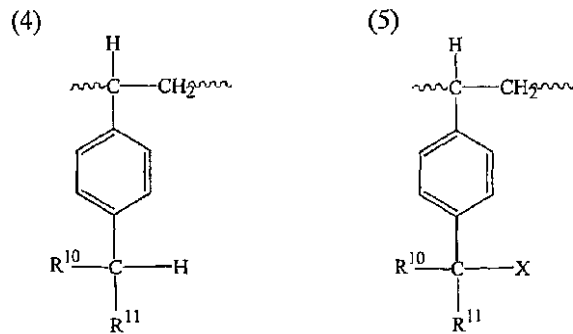
【0019】

1の実施態様では、前記ハロゲン化エラストマーは、イソオレフィン由来のユニット、マルチオレフィン由来のユニット、及びスチレン由来のユニットを含む。別の実施態様では、当該ハロゲン化エラストマーは、イソオレフィン由来のユニット及びスチレン由来のユニットを含み、さらに別の実施態様では、イソオレフィン由来のユニット及びマルチオレフィン由来のユニットを含む。

【0020】

本発明の1の実施態様では、ハロゲン化エラストマーは、 C_4 乃至 C_7 イソオレフィン（例えば、イソブチレン）とパラ-アルキルスチレンコモノマー（好ましくは、少なくとも80重量%、より好ましくは少なくとも90重量%のパラ異性体を含有するパラ-メチルスチレン）のランダムエラストマー性コポリマーであり、また、スチレンモノマーユニットに存在するアルキル置換基の少なくともいくつかがベンジル型ハロゲン又はその他の官能基を含有する官能基化インターポリマーを含む。本発明の別の実施態様では、当該インターポリマーは、エチレン又は C_3 乃至 C_6 -オレフィンとパラ-アルキルスチレンコモノマー（好ましくは、少なくとも80重量%、より好ましくは少なくとも90重量%のパラ異性体を含有するパラ-メチルスチレン）のランダムエラストマー性コポリマーであり、また、スチレンモノマーユニットに存在するアルキル置換基の少なくともいくつかはベンジル型ハロゲン又はその他の官能基を含有する官能基化インターポリマーを含む。好ましい材料は、ポリマー鎖に沿ってランダムに間隔をあけて位置する（spaced）以下のモノマーユニットを含むインターポリマーとして特徴づけることができる。

【化5】



10

ここで、 R^{10} 及び R^{11} は、独立して水素原子、低級アルキル、好ましくは C_1 乃至 C_7 アルキル、及び一級又は二級ハロゲン化アルキルであり、 X はハロゲン等の官能基である。好ましくは、 R^{10} 及び R^{11} は、それぞれ水素原子である。1の実施態様では、インターポリマー構造に存在するパラ置換スチレンの60モル%までが、上記の官能基化構造(5)であることができ、別の実施態様では、それは0.1乃至5モル%である。さらに別の実施態様では、官能基化構造(5)の量は、0.4乃至1モル%である。

【0021】

官能基 X は、ハロゲン又は、ハロゲンとその他の官能基との組合せであることができ、それらは、カルボン酸、カルボキシ塩、カルボキシエステル、アミド及びイミド、ヒドロキシ、アルコキシド、フェノキシド、チオレート、チオエーテル、キサンテート、シアニド、ニトリル、アミノ、及びそれらの混合物等のその他の官能基によるベンジル型ハロゲンの求核置換によって取り込まれ得る。これらの官能基化イソオレフィンコポリマー、それらの調製方法、官能基化の方法及び硬化(特に、上述の官能基化アミン)は、US 5,162,445号においてより詳細に開示されている。

20

【0022】

最も有用なそのような官能基化材料は、0.5乃至20モル%のパラ-メチルスチレンを含むイソブチレンとパラ-メチルスチレンのエラストマー性ランダムインターポリマーであって、ここで、ベンジル環に存在するメチル置換基の60モル%までが臭素又は塩素原子、好ましくは、臭素原子(すなわち、パラ-ブロモメチルスチレン)を含み、同様に、パラ(ブロモメチルスチレン)とその他の官能基(例えば、エステル及びエーテル)との組合せを含む。これらのハロゲン化エラストマーは、EXXPRO(商標)エラストマー(Exxon Mobil Chemical Company、ヒューストン、TX)の商品名の下で市販されており、“BIMS”と省略されている。

30

【0023】

好ましい実施態様では、官能価(functionality)は、ポリマー成分が高温で混合された場合に、マトリクスポリマー中に存在する官能基(例えば、酸、アミノ基又はヒドロキシル基)と反応し又は極性結合を形成することができるように選択される。

【0024】

これらの官能基化インターポリマーは、当該ポリマーの少なくとも95重量%が、当該ポリマーの平均パラ-アルキルスチレン含有量が10%の範囲内のパラ-アルキルスチレン含有量を有するように、実質的に均一な組成分布を有する。望ましいインターポリマーは、また、ゲル透過クロマトグラフィーの測定によって、5未満(より好ましくは2.5未満)の狭い分子量分布(M_w/M_n)、200,000乃至2,000,000の範囲の好ましい粘度平均分子量、及び25,000乃至750,000の範囲の好ましい数平均分子量により特徴づけられる。

40

【0025】

BIMSポリマーは、ルイス酸触媒を用いるモノマー混合物のスラリー重合、その後の、ハロゲン及びラジカル開始剤(例えば、熱、及び/又は光、及び/又は化学的開始剤)の存在下の溶液におけるハロゲン化(好ましくは、臭素化)、及び、所望ならば、その後

50

の、異なる官能基部位による臭素の求電子置換、によって調製され得る。

【0026】

好ましいBIMSポリマーは、当該ポリマー中におけるモノマー由来のユニットの総量と比較して、概ね0.1乃至5モル%のプロモメチルスチレン基を含む臭素化ポリマーである。プロモメチル基の量は、別の実施態様では0.2乃至3.0モル%であり、更に別の実施態様では0.3乃至2.8モル%であり、更に別の実施態様では0.4乃至2.5モル%であり、更に別の実施態様では0.3乃至2.0モル%である。ここで、所望の範囲は、任意の上限と任意の下限との組合せであることもできる。言い換えると、好ましいコポリマーは、ポリマー重量に基づいて0.2乃至10重量%、別の実施態様では0.4乃至6重量%、別の実施態様では0.6乃至5.6重量%の臭素を含み、ポリマー骨格鎖において環状ハロゲン又はハロゲンを実質的に含まない。本発明の1の実施態様では、インターポリマーは、C₄乃至C₇イソオレフィン由来のユニット（又は、イソモノオレフィン）、パラ-メチルスチレン由来のユニット、及びパラ-（ハロメチルスチレン）由来のユニットのコポリマーであり、ここで、パラ-（ハロメチルスチレン）ユニットは、パラ-メチルスチレン総量に基づいて0.4乃至3.0モル%でインターポリマー中に存在する。ここで、パラ-メチルスチレン由来のユニットは、ポリマーの総重量に基づいて、1の実施態様では3重量%乃至15重量%、別の実施態様では4重量%乃至10重量%で存在する。別の実施態様では、パラ-（ハロメチルスチレン）は、パラ-（プロモメチルスチレン）である。

【0027】

本発明において有用なハロゲン化エラストマーは、ハロゲン化ブチルゴム成分を含むこともできる。本明細書において、“ハロゲン化ブチルゴム”という語は、ブチルゴム、及び以下で述べる所謂“星状分枝”ブチルゴムのいずれについても用いられる。本発明の1の実施態様では、ハロゲン化ブチルゴム成分は、C₄乃至C₇イソオレフィンとマルチオレフィンとのハロゲン化コポリマーである。別の実施態様では、当該ハロゲン化ブチルゴム成分は、ポリジエン又はブロックコポリマー、及びC₄乃至C₇イソオレフィンと共役又は“星状分枝”ブチルポリマーとのコポリマーのブレンドである。従って、本発明において有用なハロゲン化ブチルポリマーは、C₄乃至C₇イソオレフィン由来のユニット、マルチオレフィン由来のユニット、及びハロゲン化マルチオレフィン由来のユニットを含むハロゲン化エラストマーとして記載することができ、そして、“ハロゲン化ブチルゴム”及び所謂“ハロゲン化星状”ブチルゴムの両方を含むことができる。

【0028】

ハロゲン化ブチルゴムは、1の実施態様では臭素化ブチルゴムであり、別の実施態様では塩素化ブチルゴムである。ハロゲン化ブチルゴムの一般的な性質と加工については、THE VANDERBILT RUBBER HANDBOOK 105-122頁（Robert F. Ohm編集、R. T. Vanderbilt Co., Inc.、1990年）、及びRUBBER TECHNOLOGY 311-321頁（Maurice Morton編集、Chapman & Hall、1995年）に記載されている。ブチルゴム、ハロゲン化ブチルゴム、及び星状分枝ブチルゴムについては、Edward Kresge及びH. C. Wangの8 KIRK-OTHMER ENCYCLOPEDIA OF CHEMICAL TECHNOLOGY 934-955頁（John Wiley & Sons, Inc.、第4版、1993年）において記載されている。

【0029】

本発明のハロゲン化ゴム成分には、臭素化ブチルゴム、塩素化ブチルゴム、星状分枝ポリイソブチレンゴム、星状分枝臭素化ブチル（ポリイソブチレン/イソブレンコポリマー）ゴム；イソブチレン/メタ-プロモメチルスチレン、イソブチレン/パラ-プロモメチルスチレン等のイソブチレン-プロモメチルスチレンコポリマー、イソブチレン/クロロメチルスチレン、ハロゲン化イソブチレンシクロペンタジエン、及びイソブチレン/パラ-クロロメチルスチレン、及びUS 4,074,035号及びUS 4,395,506号に見られるような同様なハロメチル化芳香族インターポリマー；イソブレン及びハロゲン

化イソブチレンのコポリマー、ポリクロロブレン、及び類似物、及び上記の任意の混合物が含まれる（ただし、これらに限定されるものではない）。ハロゲン化ゴム成分のいくつかの実施態様は、また、US 4,703,091号及び4,632,963号に記載されている。

【0030】

より詳細には、本発明の臭素化ゴム成分における1の実施態様では、ハロゲン化ブチルゴムが用いられる。当該ハロゲン化ブチルゴムは、ブチルゴムのハロゲン化により製造される。好ましくは、本発明のハロゲン化ブチルゴムの製造において用いられるオレフィン重合供給物は、ブチル型のゴムポリマーの調製において従来から用いられているオレフィン化合物である。当該ブチルポリマーはモノマー混合物を反応させることにより調製され、当該混合物は、少なくとも(1)イソブチレン等のC₄乃至C₇イソオレフィンモノマー成分、及び(2)マルチオレフィン、又は共役ジエン、モノマー成分を有する。イソオレフィンは、1の実施態様において、モノマー混合物の総重量で70乃至99.5重量%の範囲であり、別の実施態様においては85乃至99.5重量%である。1の実施態様における共役ジエン成分は、1の実施態様では30乃至0.5重量%でモノマー混合物中に存在し、別の実施態様においては15乃至0.5重量%である。さらに別の実施態様では、モノマー混合物の8乃至0.5重量%が共役ジエンである。

【0031】

当該イソオレフィンは、イソブチレン、イソブテン、2-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、2-メチル-2-ブテン、及び4-メチル-1-ペンテン等のC₄乃至C₆化合物である。マルチオレフィンは、イソブレン、ブタジエン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、ミルセン、6,6-ジメチル-フルベン、シクロペンタジエン、ヘキサジエン、及びピペリレン等のC₄乃至C₁₄共役ジエンである。本発明のブチルゴムポリマーは、1の実施態様では、92乃至99.5重量%のイソブチレンを0.5乃至8重量%のイソブレンと反応させることにより得られ、さらに別の実施態様では95乃至99.5重量%のイソブチレンを0.5乃至5.0重量%のイソブレンと反応させることにより得られる。

【0032】

ハロゲン化ブチルゴムは、上述のブチルゴム生成物のハロゲン化により生成される。ハロゲン化は、任意の手段により行うことができ、本発明は、本明細書においてハロゲン化の方法により限定されるものではない。ブチルポリマー等のポリマーをハロゲン化する方法は、US 2,631,984号、3,099,644号、4,554,326号、4,681,921号、4,650,831号、4,384,072号、4,513,116号、及び5,681,901号に開示されている。1の実施態様では、ハロゲンは、(例えば)RUBBER TECHNOLOGY(1995年)の298-299頁に説明されているような所謂II構造及びIII構造である。1の実施態様において、ブチルゴムは、ハロゲン化試薬として臭素(Br₂)又は塩素(Cl₂)を用い、4乃至60のヘキサン希釈液においてハロゲン化される。ハロゲン化ブチルゴムは、1の実施態様では20乃至70(125においてML1+8)、別の実施態様では25乃至55のムーニー粘度を有する。ハロゲンの重量%は、1の実施態様では、ハロゲン化ブチルゴムの重量に基づいて0.1乃至10重量%であり、別の実施態様では、0.5乃至5重量%である。更なる別の実施態様では、ハロゲン化ブチルゴムのハロゲン重量%は、1乃至2.2重量%である。

【0033】

別の実施態様では、ハロゲン化ブチルゴム又は星状分枝ブチルゴムは、ハロゲン化が事実上一級アリル型であるようにハロゲン化され得る。これは、典型的には、ラジカル臭素化又はラジカル塩素化のような手段によって、又は、求電子的にハロゲン化されたゴムを(例えば、加熱により)二次処理するような方法によって達成され、アリル型のハロゲン化ブチルゴム又は星状分枝ブチルゴムが生成する。アリルハロゲン化ポリマーを得るための一般的な方法は、Gardnerらの米国特許第4,632,963号、第4,649,

10

20

30

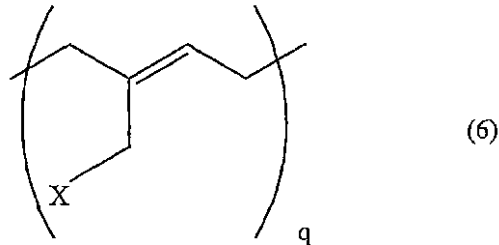
40

50

178号、及び第4,703,091号に開示されている。従って、本発明の1の実施態様では、ハロゲン化ブチルゴムは、ハロゲン化マルチオレフィンユニットが一級アリルハロゲン化ユニットであるようなものである。ここで、一級アリル型の立体配置は、1の実施態様では(ハロゲン化マルチオレフィンの総量に対し)少なくとも20モル%、別の実施態様では少なくとも30モル%で存在する。この配置は、以下の式(6)で表わすことができ、ここで、Xはハロゲン(望ましくは、塩素又は臭素)であり、qは、1の実施態様では、ハロゲンの総モルに基づいて少なくとも20モル%、別の実施態様では少なくとも30モル%、更に別の実施態様では25モル%乃至90モル%である。

【化6】

10



【0034】

本発明におけるハロゲン化ブチルゴムの市販例は、Bromobutyl 2222 (ExxonMobil Chemical Company) である。そのムーニー粘度は、27乃至37(125においてML1+8、ASTM 1646、修正)であり、臭素含有量は、Bromobutyl 2222に対し1.8乃至2.2重量%である。さらに、Bromobutyl 2222の硬化特性は、以下のように、MHが28乃至40 dN・m、MLが7乃至18 dN・m (ASTM D2084、修正)である。ハロゲン化ブチルゴムの別の市販例は、Bromobutyl 2255 (ExxonMobil Chemical Company) である。そのムーニー粘度は、41乃至51(125においてML1+8、ASTM D1646、修正)であり、臭素含有量は1.8乃至2.2重量%である。さらに、Bromobutyl 2255の硬化特性は、以下のように、MHが34乃至48 dN・m、MLが11乃至21 dN・m (ASTM D2084) である。本発明は、任意のハロゲン化ゴム成分の供給源によって限定されるものではない。

20

30

【0035】

本発明における臭素化ゴム成分の別の態様では、分枝又は“星状分枝”ハロゲン化ブチルゴムが用いられる。1の実施態様では、星状ハロゲン化分枝ブチルゴム(“SBHR”)は、(ハロゲン化されているか、又はされていない)ブチルゴムと(ハロゲン化されているか、又はされていない)ポリジエン又はブロックコポリマーの組成物である。ハロゲン化方法は、US4,074,035号、5,071,913号、5,286,804号、5,182,333号、及び6,228,978号において詳細に記載されている。本発明は、SBHRの形成方法により限定されるものではない。ポリジエン/ブロックコポリマー、すなわち分枝剤(以下“ポリジエン”という)は、典型的にはカチオン性の反応性であり、ブチル又はハロゲン化ブチルゴムの重合の間に存在し、又は、ブチル或いはハロゲン化ブチルゴムとブレンドされてSBHRを形成することができる。分枝剤又はポリジエンは、任意の適切な分枝剤であることができ、本発明は、SBHRの生成のために用いられるポリジエンのタイプによって限定されるものではない。

40

【0036】

1の実施態様では、SBHRは、一般に、上述のブチル又はハロゲン化ブチルゴムと、ポリジエン及び部分的にハロゲン化されたポリジエンのコポリマーとの組成物であり、ここで、当該ポリジエンは、スチレン、ポリブタジエン、ポリイソプレン、ポリピペリレン、天然ゴム、スチレン-ブタジエンゴム、エチレン-プロピレンジエンゴム、スチレン-

50

ブタジエン - スチレン、及びスチレン - イソプレン - スチレンブロックコポリマーを含む群から選択される。これらのポリジエンは、モノマーの重量%に基づいて、1の実施態様では0.3重量%より大きく、別の実施態様では0.3乃至3重量%、及びさらに別の実施態様では0.4乃至2.7重量%である。

【0037】

本発明におけるSBHRの市販例は、Bromobutyl 6222 (Exxon Mobil Chemical Company) であり、27乃至37のムーニー粘度 (125においてML1+8、ASTM D1646、修正)、及びSBHRに対して2.2乃至2.6重量%の臭素含有量を有する。さらに、Bromobutyl 6222の硬化特性は、以下のように、MHが24乃至38 dN・m、MLが6乃至16 dN・m (ASTM D2084、修正) である。

10

【0038】

ハロゲン化ゴム成分は、本発明のブレンド中に、1の実施態様では10乃至90 phr、別の実施態様では20乃至80 phr、さらに別の実施態様では30乃至70である。ここで、所望の範囲は、任意の上限 phr 値と任意の下限 phr 値との組合せであることもできる。

【0039】

クレイ

本発明のナノ複合物は、剥離剤と予備混合されていてもいなくても良い、任意の適切な方法により少なくとも1の膨潤可能クレイとブレンドされた少なくとも1のハロゲン化エラストマーを含むことができる。本発明の目的に適した膨潤可能な層状クレイ材料には、天然又は合成のフィロシリケート、特にスメチック (smectic) クレイ、例えば、モンモリロナイト、ノントロナイト、バイデライト、ボルコンスコアイト、ラポナイト、ヘクトライト、サポナイト、ソーコナイト、マガダイト、ケニアイト、スチブンスイト、及び同類のもの、さらに、同様にバーミキュライト、ハロイサイト、酸化アルミン酸塩、ハイドロタルサイト、及び同類のもの、が含まれる。これらの層状クレイは、一般に、4以下の層間において互いに密に結合した8 - 12の厚さを有する複数のプレートレット (platelet) を含有する粒子を含み、層間表面において Na^+ 、 Ca^+ 、 K^+ 、又は Mg^+ 等の交換カチオンを含む。

20

【0040】

層状クレイは、層状シリケートの層間表面に存在するカチオンとイオン交換反応をし得る有機分子 (膨潤剤、或いは剥離“剤”又は剥離用“添加剤”) で処理することにより、挿入及び剥離され得る。適切な剥離剤には、カチオン性界面活性剤、例えば、アンモニウムイオン、アルキルアミン又はアルキルアンモニウムイオン (一級、二級、三級、四級)、脂肪族、芳香族、又はアリール脂肪族アミンのホスホニウム又はスルホニウム誘導体、ホスフィン、及びスルフィドが含まれる。望ましいアミン化合物 (又はそれに対応するアンモニウムイオン) は、 $\text{R}^1 \text{R}^2 \text{R}^3 \text{R}^4 \text{N}$ の構造を有するものであり、ここで、 R^1 、 R^2 、 R^3 、及び R^4 は、1の実施態様では C_1 乃至 C_{30} アルキル又はアルケンであり、別の実施態様では C_1 乃至 C_{20} アルキル又はアルケンであることができ、これらは同一でも又は異なってもよい。1の実施態様では、剥離剤は、少なくとも $\text{R}^1 \text{R}^2$ が C_{14} 乃至 C_{20} のアルキル又はアルケンである、いわゆる長鎖三級アミンである。

30

40

【0041】

別の種類の剥離剤には、層間表面に共有結合し得るものが含まれる。これらには、 $-\text{Si}(\text{R}^1)^5)_2 \text{R}^6$ の構造のポリシランが含まれ、ここで、 R^1 は各発生で同一又は異なり、アルキル、アルコキシ、又はオキシシランから選択され、 R^6 は組成物のマトリクスポリマーと相溶性の (compatible) 有機ラジカルである。

【0042】

その他の適切な剥離剤には、2 - 30の炭素原子を含むプロトン化アミノ酸及びそれらの塩、例えば、12 - アミノドデカン酸、イブシロンカプロラクタム、及び同様な物質が含まれる。適切な膨潤剤及び層状シリケートに挿入する手順は、US 4,472,538

50

号、4,810,734号、4,889,885号、また、WO92/02582において開示されている。

【0043】

本発明の好ましい実施態様において、剥離剤又は添加剤は、インターポリマーにおけるハロゲン部位と反応して、クレイを剥離させる錯体を生成させることができる。1の実施態様では、当該添加剤には、一級、二級、三級の全てのアミン及びホスフィン；アルキル及びアリルのスルフィド及びチオール；及びそれらの多官能性物が含まれる。望ましい添加剤には、長鎖三級アミン、例えば、N,N-ジメチル-オクタデシルアミン、N,N-ジオクタデシル-メチルアミン、いわゆる二水素化牛脂(tallow)アルキル-メチルアミン及び同類の物、及びアミン末端ポリテトラヒドロフラン；ヘキサメチレンチオ硫酸ナトリウムのような長鎖のチオール及びチオ硫酸化合物、が含まれる。

10

【0044】

本明細書において述べるような剥離剤は、本明細書に記載の透過度試験による測定で最適な空気保持率(retention)が得られるような量で組成物中に存在する。例えば、当該添加剤は、1の実施態様では0.1乃至20phr、別の実施態様では0.2乃至15phr、更に別の実施態様では0.3乃至10phrで存在することができる。当該剥離剤は、任意の段階で組成物に添加することができる。例えば、当該添加剤をインターポリマーに添加してからクレイを添加することができ、又は、インターポリマーとクレイの混合物に添加することもできる。或いは、更に別の実施態様では、まず当該添加剤をクレイとブレンドしてから、インターポリマーとブレンドすることができる。

20

【0045】

本発明の別の実施態様では、少なくとも1の多官能性硬化剤の存在によって、インターポリマーの不透過性が改善される。そのような多官能性硬化剤の例は、 $Z - - R^{17} - - Z'$ の化学式で表わすことができる。ここで、 R^{17} は、 C_1 乃至 C_{15} のアルキル、 C_2 乃至 C_{15} のアルケニル、及び、置換又は未置換の C_6 乃至 C_{12} の環状芳香族部位の1つであり；ZとZ'は、同一でも異なってもよく、チオ硫酸基、メルカプト基、アルデヒド基、カルボン酸基、ペルオキシド基、アルケニル基、又は、反応基(例えば、不飽和)を有するポリマーの1以上のストランドを分子間或いは分子内で架橋することができるその他の同様な官能基の1つである。上記の化学式に含まれる多官能性化合物の望ましい種の例は、所謂ビス-チオ硫酸化合物である。そのような多官能性硬化剤の非限定的な例は、ヘキサメチレンビス(チオ硫酸ナトリウム)及びヘキサメチレンビス(シンナムアルデヒド)であり、その他はゴム配合分野において周知である。これら及びその他の適切な試薬は、例えば、the BLUE BOOK, Materials, COMPOUNDING INGREDIENTS, MACHINERY, AND SERVICES FOR RUBBER(Don. R. Smith編集、Lippincott & Petto Inc. 2001)に開示されている。当該多官能性硬化剤が存在する場合、それは、1の実施態様では0.1乃至8phr、別の実施態様では0.2乃至0.5phrで組成物中に存在することができる。

30

【0046】

上述の膨潤剤で処理することにより、層状プレートレットのインターカレーション又は“剥離”が生じる。これは、当該層を結び付けているイオン力の減少及び層間への分子の導入により、層間が4より大きく(好ましくは、9より大きく)なるからである。この分離によって、層状シリケートは重合性モノマー材料及びポリマー材料をより容易に層間に吸着することができるようになり、さらに、層間挿入物(intercalate)がマトリクスポリマー材料とせん断混合されて、剥離層がポリマー母材中に均一に分散する場合には、当該層の更なる離層が促進される。

40

【0047】

本発明のナノ複合物に取り込まれるクレイ又は剥離クレイの量は、ナノ複合物の機械的性質又は遮断性(例えば、引張り強度、又は酸素透過性)における改良を進めるのに十分である。一般に、この量は、ナノ複合物のポリマー含有量に基づいて、1の実施態様では

50

0.5乃至10重量%、別の実施態様では1乃至5重量%である。100分の1ゴム率で表すと、クレイ又は剥離クレイは、1の実施態様では1乃至30phr、別の実施態様では5乃至20phrで存在し得る。1の実施態様では、剥離クレイはアルキルアミン剥離クレイである。

【0048】

副次ゴム成分

副次ゴム、すなわち“汎用ゴム”成分が、本発明の組成物及び最終用途品中に存在し得る。これらのゴムには、天然ゴム、ポリイソプレンゴム、ポリ(スチレン-ブタジエンゴム)(SBR)、ポリブタジエンゴム(BR)、ポリ(イソプレン-ブタジエンゴム)(IBR)、スチレン-イソプレン-ブタジエンゴム(SIBR)、エチレン-プロピレンゴム(EPDM)、エチレン-プロピレン-ジエンゴム(EPR)、ポリスルフィド、ニトリルゴム、プロピレンオキシドポリマー、星状分枝ブチルゴム及びハロゲン化星状分枝ブチルゴム、臭素化ブチルゴム、塩素化ブチルゴム、星状分枝ポリイソブチレンゴム、星状臭素化ブチル(ポリイソブチレン/イソブレンコポリマー)ゴム;ポリ(イソブチレン-p-メチルスチレン)及びハロゲン化ポリ(イソブチレン-p-メチルスチレン)(例えば、イソブチレン由来のユニット、p-メチルスチレン由来のユニット、及びp-プロモメチルスチレン由来のユニットのターポリマー等)、及びこれらの混合物が含まれる(ただし、これらに限定されるものではない)。

【0049】

副次ゴム成分の望ましい実施態様は、天然ゴムである。天然ゴムについては、Subramaniamにより、RUBBER TECHNOLOGY、179-208頁(Maurice Morton、Chapman & Hall、1995年)において詳細に記載されている。本発明における天然ゴムの望ましい実施態様は、SMR CV、SMR 5、SMR 10、SMR 20、及びSMR 50、及びそれらの混合物等のマレーシアゴムから選択されるものであり、当該天然ゴムは、30乃至120、より好ましくは40乃至65の、100におけるムーニー粘度(ML 1+4)を有する。本明細書におけるムーニー粘度試験は、ASTM D-1646によるものである。

【0050】

本発明の組成物において有用なもう1つの望ましい副次ゴムは、ポリブタジエンゴム(BR)である。ポリブタジエンゴムの100におけるムーニー粘度(ML 1+4)は、35乃至70、別の実施態様では40乃至約65、さらに別の実施態様では45乃至60の範囲であることができる。本発明において有用なこれらの合成ゴムの市販例は、NATSYN(商標登録)(Goodyear Chemical Company)、及びBUDENE(商標)1207又はBR1207(Goodyear Chemical Company)である。望ましいゴムは、高シス-ポリブタジエン(cis-BR)である。“シス-ポリブタジエン”又は“高シス-ブタジエン”は、1,4-シスポリブタジエンが用いられることを意味し、ここで、シス成分の量は、少なくとも95%である。組成物において用いられる高シス-ポリブタジエン市販品の例は、BUDENE(商標)1207である。

【0051】

エチレン及びプロピレン由来のユニットからなるゴム(例えば、EPDM及びEPR)もまた、副次ゴムとして適切である。EPRの製造において適切なモノマーの例は、エチリデンノルボルネン、1,4-ヘキサジエン、ジシクロペンタジエン等である。これらのゴムは、RUBBER TECHNOLOGY(1995年)の260-283頁に開示されている。適切なエチレン-プロピレンゴムは、VISTALON(商標)(ExxonMobil Chemical Company、ヒューストン、TX)として市販されている。

【0052】

別の実施態様では、当該副次ゴムは、ターポリマー組成物の一部のハロゲン化ゴムである。ハロゲン化ブチルゴムは、1の実施態様では臭素化ブチルゴムであり、別の実施態様

では塩素化ブチルゴムである。ハロゲン化ブチルゴムの一般的な性質と加工については、THE VANDERBILT RUBBER HANDBOOK 105 - 122頁 (Robert F. Ohm編集、R. T. Vanderbilt Co., Inc.、1990年)、及びRUBBER TECHNOLOGY 311 - 321頁 (1995年) に記載されている。ブチルゴム、ハロゲン化ブチルゴム、及び星状分枝ブチルゴムについては、Edward Kresge及びH. C. Wangの8 KIRK - OTTOME R ENCYCLOPEDIA OF CHEMICAL TECHNOLOGY 934 - 955頁 (John Wiley & Sons, Inc.、第4版、1993年) において記載されている。

【0053】

本発明の副次ゴム成分には、臭素化ブチルゴム、塩素化ブチルゴム、星状分枝ポリイソブチレンゴム、星状分枝臭素化ブチル (ポリイソブチレン/イソブレンコポリマー) ゴム ; ハロゲン化ポリ (イソブチレン - p - メチルスチレン) (例えば、イソブチレン由来のユニット、p - メチルスチレン由来のユニット、及びp - プロモメチルスチレン (BRIBMS) 由来のユニットのターポリマー等)、及び米国特許第5,162,445号、第4,074,035号、及び第4,395,506号に見られるような同様のハロメチル化芳香族インターポリマー ; ハロゲン化イソブレン及びハロゲン化イソブチレンのコポリマー、ポリクロロブレン、及び類似物、及び上記の任意の混合物が含まれる (ただし、これらに限定されるものではない)。ハロゲン化ゴム成分のいくつかの実施態様は、また、US4,703,091号及び4,632,963号に記載されている。

【0054】

本発明の1の実施態様では、いわゆる半結晶性コポリマー (“SCC”) が副次 “ゴム” 成分として存在する。半結晶性コポリマーについては、WO00/69966に記載されている。一般に、SCCは、エチレン又はプロピレン誘導ユニットと - オレフィン誘導ユニットのコポリマーであり (1の実施態様では、- オレフィンは4乃至16の炭素原子を有する)、別の実施態様では、SCCは、エチレン誘導ユニットと - オレフィン誘導ユニットのコポリマーであり (- オレフィンは、4乃至10の炭素原子を有する)、ここで、SCCはある程度の結晶性を有する。更なる実施態様では、SCCは、1 - ブテン誘導ユニットと別の - オレフィン誘導ユニットのコポリマーであり、その他の - オレフィンは5乃至16の炭素原子を有し、ここでSCCは、また、ある程度の結晶性を有する。SCCは、また、エチレンとスチレンのコポリマーであることもできる。

【0055】

エラストマー配合物の副次ゴム成分は、1の実施態様では90phrまで、別の実施態様では50phrまで、更なる実施態様では40phrまで、更なる実施態様では30phrまでの範囲において存在し得る。さらに別の実施態様では、当該副次ゴムは、少なくとも2phr、別の実施態様では少なくとも5phr、更なる実施態様では少なくとも5phr、更なる実施態様では少なくとも10phrで存在する。望ましい実施態様では、任意の上限phr値と任意の下限phr値との組合せを含むこともできる。例えば、当該副次ゴムは、単独で又はゴム (例えば、NR及びBR等) のブレンドとして、1の実施態様では5phr乃至90phr、別の実施態様では10phr乃至80phr、更なる実施態様では30phr乃至70phr、更なる実施態様では40phr乃至60phr、更なる実施態様では5phr乃至50phr、更なる実施態様では5phr乃至40phr、更なる実施態様では20phr乃至60phr、更なる実施態様では20phr乃至50phrで存在することができる。ここで選択される実施態様は、当該組成物についての所望の最終用途に依存する。

【0056】

熱可塑性樹脂

本発明の配合物は、所望ならば、熱可塑性樹脂を含み得る。本発明の実施において適切な熱可塑性エンジニアリング樹脂は、単独で又は組合せで用いることができ、それは、窒素、酸素、ハロゲン、硫黄、又は芳香族官能基と相互作用することができるその他の基 (

10

20

30

40

50

ハロゲン、酸性基等)を含む樹脂である。当該樹脂は、1の実施態様ではナノ複合物の30乃至90重量%、別の実施態様では40乃至80重量%、さらなる実施態様では50乃至70重量%で、ナノ複合物中に存在する。さらなる実施態様では、樹脂は、ナノ複合物の40重量%より多いレベルで、別の実施態様では60重量%より多いレベルで存在する。

【0057】

適切なエンジニアリング樹脂には、ポリアミド、ポリイミド、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリスルホン、ポリアクトン、ポリアセタール、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン樹脂(ABS)、ポリフェニレンオキシド(PPO)、ポリフェニレンスルフィド(PPS)、ポリスチレン、スチレン-アクリロニトリル樹脂(SAN)、スチレン無水マレイン酸樹脂(SMA)、芳香族ポリケトン(PEEK、PED、及びPEKK)、及びそれらの混合物、及び所望ならばポリオレフィンよりなる群から選択される樹脂が含まれる。

【0058】

適切な熱可塑性ポリアミド(ナイロン)は、ポリマー鎖に反復アミドユニットを有するコポリマー及びターポリマーを含む、結晶性又は樹脂状、高分子量の固体ポリマーからなる。ポリアミドは、二塩基酸とジアミンの縮合により、又は、カプロラクタム、ピロリジオン、ラウリルラクタム、及びアミノウンデカン酸ラクタム等の1以上のイブシロンラクタム、又はアミノ酸の重合により調製され得る。繊維形成ナイロン及び成形グレード(molding grade)のナイロンは、いずれも適切である。そのようなポリアミドの例は、ポリカプロラクタム(ナイロン-6)、ポリラウリルラクタム(ナイロン-12)、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アゼラミド(ナイロン-6,9)、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ルアミド(ナイロン-6,IP)、及び11-アミノ-ウンデカン酸の縮合生成物(ナイロン-11)である。十分なポリアミド(特に、275未満の軟化点を有するもの)の更なる例が、16 ENCYCLOPEDIA OF CHEMICAL TECHNOLOGY 1-105頁(John Wiley & Sons、1968年)、CONCISE ENCYCLOPEDIA OF POLYMER SCIENCE AND ENGINEERING 748-761(John Wiley & Sons、1990年)、及び10 ENCYCLOPEDIA OF POLYMER SCIENCE AND TECHNOLOGY 392-414(John Wiley & Sons、1969年)に記載されている。市販されている熱可塑性ポリアミドは、本発明の実施において有利に用いることができ、160乃至260の間の軟化点又は融点を有する線状結晶性ポリアミドが好ましい。

【0059】

用いられ得る適切な熱可塑性ポリエステルには、脂肪族又は芳香族ポリカルボン酸無水物の1或いは混合物とジオールの1或いは混合物の重合反応生成物が含まれる。十分なポリエステルの例には、ポリ(トランス-1,4-シクロヘキシレンC₂₋₆アルカンジカルボン酸エステル)、例えば、ポリ(トランス-1,4-シクロヘキシレンコハク酸エステル)及びポリ(トランス-1,4-シクロヘキシレンアジピン酸エステル);ポリ(シス又はトランス-1,4-シクロヘキサンジメチレン)アルカンジカルボン酸エステル、例えば、ポリ(シス-1,4-シクロヘキサンジメチレン)シュウ酸エステル及びポリ(シス-1,4-シクロヘキサンジメチレン)コハク酸エステル;ポリ(C₂₋₄アルキレンテレフタレート)、例えば、ポリエチレンテレフタレート及びポリテトラメチレンテレフタレート;ポリ(C₂₋₄アルキレンイソフタレート)、例えば、ポリエチレンイソフタレート及びポリテトラメチレンイソフタレート;及び類似物質、が含まれる。好ましいポリエステルは、ナフタル酸又はフタル酸等の芳香族ジカルボン酸、及びポリエチレテレフタレート及びポリブチレンテレフタレート等のC₂乃至C₄ジオール由来のものである。好ましいポリエステルは、160乃至260の範囲の融点を有するであろう。

【0060】

本発明において用いられ得るポリ(フェニレンエーテル)(PPE)熱可塑性エンジニアリング樹脂は周知であり、アルキル置換フェノールの酸化カップリング重合によって生成する商業的に入手可能な物質である。一般に、それらは、190乃至235の範囲のガラス転移温度を有する線状の非晶質ポリマーである。これらのポリマー、その調製方法、及びポリスチレンとのブレンドについては、US3,383,435号においてさらに記載されている。

【0061】

用いられ得るその他の熱可塑性樹脂には、上述のポリエステル、ポリカーボネート、アナログ、例えば、セグメントポリ(エーテル-コ-フタレート)；ポリカプロラクトンポリマー；スチレン、例えば、スチレンと50mol%未満のアクリロニトリルとのコポリマー(SAN)及びスチレン、アクリロニトリル、及びブタジエンの樹脂状コポリマー(ABS)；ポリフェニルスルホン等のスルホンポリマー；エチレン及びC₂乃至C₈-オレフィンのコポリマー及びホモポリマー、1の実施態様ではプロピレン誘導ユニットのホモポリマー、別の実施態様では、エチレン誘導ユニット及びプロピレン誘導ユニットのランダムコポリマー又はブロックコポリマー、及び当該技術分野において公知の同様なエンジニアリング樹脂が含まれる。

【0062】

本発明の組成物は、また、炭酸カルシウム、クレイ、マイカ、シリカ及びシリケート、タルク、二酸化チタン、及びカーボンブラック等の1以上の充填剤成分を含み得る。1の実施態様では、充填剤は、カーボンブラック又は修飾カーボンブラックである。好ましい充填剤は、ブレンドの10乃至150phr、より好ましくは30乃至120phrのレベルで存在する半強化(semi-reinforcing)グレードのカーボンブラックである。RUBBER TECHNOLOGY 59-85頁(1995年)に記載されているように、有用なカーボンブラックのグレードは、N110乃至N990の範囲である。より望ましくは、例えば、タイヤトレッドにおいて有用なカーボンブラックの例は、ASTM(D3037、D1510、及びD3765)によって、N229、N351、N339、N220、N234、及びN110である。例えば、タイヤのサイドウォールにおいて有用なカーボンブラックの例は、N330、N351、N550、N650、N660、及びN762である。例えば、インナーライナーにおいて有用なカーボンブラックの例は、N550、N650、N660、N762、N990である。

【0063】

所望ならば、本発明の組成物は、ブレンドの官能化エラストマー性コポリマー成分を硬化して加硫性組成物をもたらす得る硬化系を含むことができる。本発明のエラストマー性コポリマー成分に適切な硬化系には、有機過氧化物、及びステアリン酸亜鉛又はステアリン酸と組合せた酸化亜鉛が含まれ、所望ならば以下の加硫剤又は促進剤の1以上を含む。Permalux(ジカテコールホウ酸のジ-オルト-トリルグアニジン塩)、HVA-2(m-フェニレンビスマレイミド)、Zisnet(2,4,6-トリメルカプト-5-トリアジン)、ZEDC(ジエチルジチオカルバミン酸亜鉛)及びその他のジチオカルバミン酸塩、Tetrone A(ジペンタメチレンチウラムヘキサスルフィド)、Vultac-5(アルキル化フェノールジスルフィド)、SP1045(フェノールホルムアルデヒド樹脂)、SP1056(臭素化アルキルフェノールホルムアルデヒド樹脂)、DPPD(ジフェニルフェニレンジアミン)、サリチル酸(o-ヒドロキシ安息香酸)、ウッドロジン(アビエチン酸)、及び硫黄と組合せたTMDS(テトラメチルチウラムジスルフィド)。当該組成物はまた、紫外線照射又は電子線照射を用いて硬化することができる。

【0064】

本発明の組成物はまた、その他の慣用添加剤、例えば、染料、顔料、酸化防止剤、熱安定剤、光安定剤、可塑剤、オイル、及び当該技術分野において公知のその他の配合剤等を含むことができる。

【0065】

10

20

30

40

50

成分のブレンドは、バンバリー（商標）ミキサー、ブラベンダー（商標）ミキサー、又は好ましくはミキサー／押出し機などの任意の適切な混合装置においてポリマー成分とクレイを挿入の形式で結合させ、さらに、クレイが挿入され剥離し、ポリマー中に一様に分散してナノ複合物が形成され得るようなせん断条件下において、120乃至300の範囲の温度で混合することにより実行され得る。

【0066】

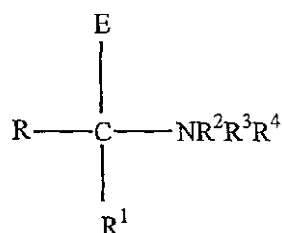
本発明の組成物は、繊維、フィルム、工業用製品（例えば、自動車部品）、電気製品の覆い、消費製品、包装等の種々の造形品に押出し、圧縮成形、吹込成形、又は射出成形することができる。得られる製品は、高い衝撃強さ及び低い透湿性を示す。特に、本明細書に記載の組成物は、ブラダー、自動車（商業用及び／又は旅客用トラックを含む）又は航空機のインナーライナー及びインナーチューブ等の空気遮断層として有用である。

10

【0067】

本発明の1の実施態様は、クレイ及び C_4 乃至 C_7 イソオレフィン由来のユニットを含むハロゲン化エラストマーを含むナノ複合物であって、当該ハロゲン化エラストマーは、エラストマーEに吊り下がった以下の官能基で表わされるアミン官能基化モノマーユニットをも含み、

【化7】



20

ここで、R及び R^1 は、同一でも異なっても良く、水素、 C_1 乃至 C_7 のアルキル、及び一級又は二級ハロゲン化アルキルの1であり； R^2 、 R^3 、及び R^4 は、同一でも異なっても良く、水素、 C_1 乃至 C_{20} のアルキル、アルケン、又はアリール、置換された C_1 乃至 C_{20} のアルキル、アルケン、又はアリール、 C_1 乃至 C_{20} の脂肪族アルコール又はエーテル、 C_1 乃至 C_{20} のカルボン酸、ニトリル、エトキシ化アミン、アクリル酸、エステル、及びアンモニウムイオンから選択される。望ましい実施態様では、 R^2 、 R^3 、及び R^4 の少なくとも1は、 C_1 乃至 C_{20} のアルケン、 C_1 乃至 C_{20} の脂肪族アルコール、 C_1 乃至 C_{20} の脂肪族エーテル、 C_1 乃至 C_{20} のカルボン酸、ニトリル、エトキシ化アミン、アクリル酸、エステル、及びアンモニウムイオンから選択される。

30

【0068】

1の実施態様では、上記ハロゲン化エラストマーEは、 C_4 乃至 C_7 イソオレフィン由来のユニット、パラ-メチルスチレン由来のユニット、及びパラ-（ハロメチルスチレン）由来のユニットを含む。

【0069】

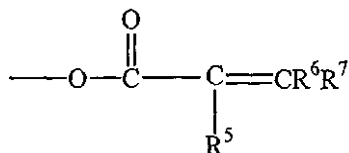
別の実施態様では、上記ハロゲン化エラストマーEは、 C_4 乃至 C_7 イソオレフィン由来のユニット、マルチオレフィン由来のユニット、及びハロゲン化マルチオレフィン由来のユニットを含む。

40

【0070】

当該エラストマーEに吊り下がった官能基は、さらに官能基化アミンとして記載することができる。上記のように R^2 、 R^3 、及び R^4 の少なくとも1は、 C_1 乃至 C_{20} の脂肪族アルコール又はエーテル、 C_1 乃至 C_{20} のカルボン酸、ニトリル、エステル、アンモニウムイオン、又はアクリル酸基から選択されるが、当該アクリル酸は以下の化学式によって表わされる。

【化 8】



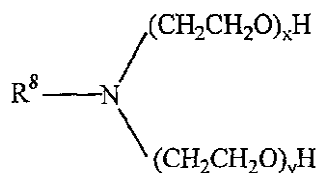
ここで、 R^5 、 R^6 、及び R^7 は、同一でも異なっても良く、水素及び C_1 乃至 C_7 のアルキル又はアルケニルの 1 つである。

【0071】

10

別の実施態様では、アミン官能基は、以下の構造を有するエトキシ化アミンから選択される。

【化 9】



ここで、 R^8 は C_1 乃至 C_{20} のアルキルであり、 $x + y$ は 2、5、10、15、又は 50 である。

20

【0072】

別の実施態様では、上記アミン官能基は、アクリル酸ジメチルアミノエチル、アクリル酸ジメチルアミノメチル、N - メチルアミノ - ビス - 2 - プロパノール、N - エチルアミノ - ビス - 2 - プロパノール、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、ジエチルアミノプロパノール、ジエチルエタノールアミン、ジメチルアミノ - 1 - プロパノール、トリプロパノールアミン、トリエタノールアミン、アミノラウリン酸、及びベタイン、及びそれらの組合せである。

【0073】

官能基化アミン由来のユニットは、1 の実施態様ではナノ複合物の 0.01 重量% 乃至 10 重量%、別の実施態様では 0.1 重量% 乃至 8 重量%、更なる実施態様では 0.2 重量% 乃至 6 重量% でハロゲン化エラストマー中に存在することができる。ここで、所望の範囲は、任意の上限重量% 値と任意の下限重量% 値との組合せであることもできる。

30

【0074】

当該ナノ複合物は、 $Z - R^{17} - Z'$ の化学式で表わされる構造から選択される 1 以上の多官能性硬化剤をさらに含むことができる。ここで、 R^{17} は、 C_1 乃至 C_{15} のアルキル、 C_2 乃至 C_{15} のアルケニル、及び、置換又は未置換の C_6 乃至 C_{12} 環状芳香族部位の 1 つであり； Z と Z' は、同一でも異なってもよく、チオ硫酸基、メルカプト基、アルデヒド基、カルボン酸基、ペルオキシド基、アルケニル基、又は、反応基（例えば、不飽和）を有するポリマーの 1 以上のストランドを分子間或いは分子内で架橋することができるその他の同様な官能基の 1 つである。

40

【0075】

当該ナノ複合物は、また、例えば、充填剤、プロセスオイル、酸化防止剤、顔料等のその他の材料を含むこともできる。充填剤の非限定的な例には、カーボンブラック、修飾カーボンブラック、シリカ、沈降シリカ、及びそれらのブレンドが含まれる。また、硬化剤も、本発明の組成物及び空気遮断層に存在することができ、それには、亜鉛、ステアリン酸亜鉛、脂肪酸（例えば、ステアリン酸）、硫黄、及びそれらの混合物が含まれる（ただし、これらに限定されるものではない）。

【0076】

本発明の更なる実施態様では、クレイは剥離クレイであって、当該剥離クレイは、剥離

50

剤と接触された（例えば、ブラベンダーミキサーによりブレンドされた）ものである。当該剥離クレイは、アンモニウムイオン、アルキルアミン又はアルキルアンモニウムイオン（一級、二級、三級、四級）、脂肪族、芳香族、又はアリール脂肪族アミンのホスホニウム又はスルホニウム誘導体、ホスフィン、及びスルフィド、及びそれらのブレンド等の試薬から選択され得る。当該クレイは、（ハロゲン化エラストマーとアミンの重量に基づいて）1の実施態様では0.1重量%乃至50重量%、別の実施態様では0.2乃至40重量%、更なる実施態様では1乃至30重量%、更なる実施態様では0.5重量%乃至10重量%で存在する。ここで、ナノ複合物中におけるクレイ又は剥離クレイの所望の範囲は、任意の上限重量%値と任意の下限重量%値との組合せである。

【0077】

更に別の実施態様では、ナノ複合物は、天然ゴム、ポリブタジエンゴム、ニトリルゴム、シリコンゴム、ポリイソブレンゴム、ポリ（スチレン-ブタジエンゴム）、ポリ（イソブレン-ブタジエンゴム）、スチレン-イソブレン-ブタジエンゴム、エチレン-プロピレンゴム、臭素化ブチルゴム、塩素化ブチルゴム、ハロゲン化イソブレン、ハロゲン化イソブチレンコポリマー、ポリクロロブレン、星状分枝ポリイソブチレンゴム、星状分枝臭素化ブチルゴム、ポリ（イソブチレン-イソブレン）ゴム、ハロゲン化ポリ（イソブチレン-p-メチルスチレン）、及びそれらの混合物から選択される副次ゴムを含む。

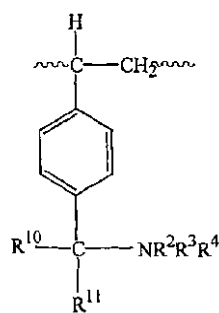
【0078】

或いは、本発明は、クレイ、 C_4 乃至 C_7 イソオレフィン由来のユニットを含むハロゲン化エラストマー、及び官能基化アミンを含むナノ複合物として記載することができ、当該官能基化アミンは $NR^2R^3R^4$ の化学式で表わされる。ここで、 R^2 、 R^3 、及び R^4 は同一でも異なっても良く、水素、 C_1 乃至 C_{20} のアルキル、アルケン、又はアリール、置換された C_1 乃至 C_{20} のアルキル、アルケン、又はアリール、 C_1 乃至 C_{20} の脂肪族アルコール又はエーテル、 C_1 乃至 C_{20} のカルボン酸、ニトリル、エトキシ化アミン、アクリル酸、エステル、及びアンモニウムイオンから選択される。当該官能基及び付加的な成分は、上述したとおりである。

【0079】

更に別の実施態様では、ナノ複合物は、クレイ及びインターポリマーのブレンドとして記載することができ、ここで当該インターポリマーは、以下の式で表わされる官能基化アミンモノマーユニットを含む。

【化10】



ここで、 R^{10} 及び R^{11} は、同一でも異なってもよく、水素原子、 C_1 乃至 C_7 アルキル、及び一級又は二級ハロゲン化アルキルの1つであり； R^2 、 R^3 、及び R^4 は、同一でも異なっても良く、水素、 C_1 乃至 C_{20} のアルキル、アルケン、又はアリール、置換された C_1 乃至 C_{20} のアルキル、アルケン、又はアリール、 C_1 乃至 C_{20} の脂肪族アルコール又はエーテル、 C_1 乃至 C_{20} のカルボン酸、ニトリル、エトキシ化アミン、アクリル酸、エステル、及びアンモニウムイオンから選択される。当該官能基及び付加的な成分は、表記の量の上述したとおりである。

【0080】

本発明はまた、クレイ、 C_4 乃至 C_7 イソオレフィン由来のユニットを含むハロゲン化エラストマー、及び官能基化アミンを含むナノ複合物の成形方法を含む。当該官能基化ア

ミンは $\text{NR}^2\text{R}^3\text{R}^4$ の化学式で表わされ、ここで、 R^2 、 R^3 、及び R^4 は同一でも異なっても良く、水素、 C_1 乃至 C_{20} のアルキル、アルケン、又はアリール、置換された C_1 乃至 C_{20} のアルキル、アルケン、又はアリール、 C_1 乃至 C_{20} の脂肪族アルコール又はエーテル、 C_1 乃至 C_{20} のカルボン酸、ニトリル、アクリル酸、エステル、及びアンモニウムイオンから選択される。

【0081】

1の実施態様では、第1の工程においてエラストマーと官能基化アミンが混合された後に、少なくとも1のクレイとブレンドされる。別の実施態様では、エラストマー、官能基化アミン、及びクレイが1段階のブレンド工程において混合される。更なる実施態様では、クレイは、インターポリマーとブレンドされる前に前処理される。更なる実施態様では、インターポリマー、クレイ、及び剥離剤と一緒に添加される（それゆえ、前処理はされない）。最終的な組成物は、空気遮断層（特に、インナーチューブ及びインナーライナー）等の製品へ、二次成形し（*formable*）及び硬化させることができる。

【0082】

以下の実施例は、本発明の具体例である。

【実施例】

【0083】

試験方法及び実施例

透過度試験：

全ての試料を徐冷しながら圧縮成形し、欠陥のないパッド（*defect free pad*）を得た。ゴム試料には、圧縮及び硬化プレスを用いた。圧縮成形したパッドの典型的な厚さは、約15milであった。その後、アーバプレスを用いて、成形パッドから2"の直径のディスクを打ち抜き、透過度試験に備えた。測定の前に、当該ディスクを60bの真空オーブンで一晩コンディショニングした。R. A. Pasternakらの8 JOURNAL OF POLYMER SCIENCE、A-2、467頁（1970年）に従い、40において、Macon OX-TRAN 2/61透過度試験機を用いて酸素透過測定を行った。調製したディスクを型板の上に設置し、真空グリースで密封した。ディスクの片側は10psiの窒素を保ち、もう一方は10psiの酸素にした。窒素側の酸素検出器を用いて、窒素側における酸素濃度の増加の経時変化をモニターした。酸素がディスクを透過するのに要する時間、又は窒素側の酸素濃度が一定値に達するまでに要する時間を記録し、酸素透過度の評価に用いた。

【0084】

Cloisiteクレイ及びアミンとBIMSの混合は、ブラベンダー（商標）ミキサーを用いて150及び60RPMにおいて行った。その後、硬化剤をミルに添加した。Cloisiteクレイは、混合に用いる前に一晩乾燥させた。これらの混合物の組成を表2に示す。三級アミンは、それぞれ、臭素の0.5及び1モル当量添加した。まず、ゴムと三級アミンを6分間添加し、その後、Cloisiteクレイを5分間添加した。全てのBIMSブレンドを硬化してパッドを調製し、Macon透過度試験機を用いる測定に備えた。選択した組成物1A-8A、1B-8B、1C-8C、及び1D-4Dについての透過度の値を表2から表5に示す。当該データから、三級アミン及び多官能性硬化剤の添加によって、BIMSインターポリマーの空気透過性が向上していることが分かる。表4では、前処理されたクレイを三級アミンと共に添加することにより、BIMSインターポリマー試料3C及び7Cの空気透過性がさらに向上していることが分かる。表5では、当該処理クレイとアミンの添加によって、1.2モル%の臭素レベルを有するBIMSインターポリマーの空気不透過性が向上していることが分かる。

【0085】

本発明には、上述の官能基化アミンと、市販されているプロモ-及びクロロブチルゴム並びに臭素化及び塩素化星状分枝ブチル（例えば、Butyl 1065、Butyl 2222、及びButyl 6666、ExxonMobil Chemical Company、ヒューストン、TX）、及びEXXPRO（商標）エラストマー（Exxo

n M o b i l C h e m i c a l C a m p a n y、ヒューストン、TX)、及び所望ならば熱可塑性樹脂のナノ複合物ブレンドが含まれる。当該ブレンドを以下の実施例により例証する。200 における圧縮成形により硬化組成物のパッドを得て、その後、M O C O N 透過度試験機を用いて透過度測定を行った。試料 1 E 乃至 1 4 E は、官能基化アミン、及び当該アミンと B I M S 及びクレイ材料のブレンドについての代表例である。

【0086】

ハロゲン化エラストマーは、まず官能基化アミンと混合され、アミン官能基化エラストマーが生成し得る。1の実施態様では、当該エラストマーとアミンは、溶媒を用いることなく混合することができる。別の実施態様では、シクロヘキサン、テトラヒドロフラン(T H F)、ヘキサン、及びその他の炭化水素溶媒等の溶媒が、官能基化アミン及びエラストマーと混合される。第1の実施例では、100 g の E X X P R O (商標) 96 - 4 (10 重量%の P M S、0.85 モル%の B r) を 1200 m L のシクロヘキサンに溶解させた。当該ポリマーセメントを70 まで加熱し、メタクリル酸2 - (ジメチルアミノ)エチル(5.2 g)を添加した。当該反応を3時間70 に保った。2000 m L のイソプロピルアルコールをポリマーセメントに添加することにより、生成物が沈殿した。その後、当該官能基化ポリマーを、60 の温度で14時間減圧乾燥した。

10

【0087】

第2の実施例では、100 g の E X X P R O (商標) 96 - 4 (10 重量%の P M S、0.8 モル%の B r) を 1200 m L のシクロヘキサンに溶解させた。当該ポリマーセメントを70 まで加熱し、メタクリル酸2 - (ジエチルアミノ)エチル(7.9 g)を添加した。当該反応を3時間70 に保った。2000 m L のイソプロピルアルコールをポリマーセメントに添加することにより、生成物が沈殿した。その後、当該官能基化ポリマーを、60 の温度で14時間減圧乾燥した。

20

【0088】

第3の実施例では、52.5 グラムの E X X P R O (商標) 89 - 1 (5 重量%の P M S、0.75 モル%の B r) を室温(20)において800 m l の T H F に溶解させた。この溶液に、0.98 グラムのジメチルアミノ安息香酸を添加した。得られた混合物を4時間攪拌し、その後、アセトン中に移行し、少なくとも1以上のアミン官能基化モノマーユニットを含むエラストマーを得た。当該官能基化エラストマーに4.5 グラムのクレイ(C L O I S I T E 6 A)を添加し、その後、ブラベンダーにおいて60 r p m の回転速度、160 で10分間当該混合物をブレンドした。生成物を捕集し、T E M 像によりナノ複合物の形成を確認した。

30

【0089】

その他の実施態様では、エラストマー及び官能基化アミンは、(溶媒の有り無しにかかわらず)10 乃至250 、別の実施態様では20 乃至200 においてブレンドされ得る。更なる実施態様では、当該成分は、10 からエラストマーの融点までの温度においてブレンドされ得る。1の実施態様では、当該エラストマーは、クレイとのブレンドの前に、任意の適切な手段によって官能基化アミンとブレンド(p r e - b l e n d)することができる。別の実施態様では、当該エラストマー、アミン、及びクレイは、ワンステップでブレンドされ得る。

40

【0090】

官能基化アミン、エラストマー、及びクレイのブレンドの実施例 1 E - 4 E、及びそれらの空気透過性(透過度及び透過速度)(40)の測定結果を表6に示す(これらは、上記に従って調製した)。当該データから、エラストマーと共に官能基化アミンが存在することによって、ナノ複合物の空気遮断性の質が向上していることが分かる。クレイは、1の実施態様では1 p h r 乃至50 p h r、別の実施態様では6 p h r 乃至30 p h r、更なる実施態様では5 p h r 乃至25 p h r で組成物中に存在する。別の言い方をすると、当該クレイは、組成物の重量に基づいて、1の実施態様では0.5 重量%乃至20 重量%、別の実施態様では0.5 重量%乃至15 重量%で組成物中に存在し得る。当該クレイは、1の実施態様では上述のアミンで前処理されることができ、別の実施態様では前処理

50

されないこともできる。

【0091】

官能基化アミンは、1の実施態様では0.1phr乃至15phr、別の実施態様では0.2phr乃至10phrで存在し得る。別の言い方をすると、当該官能基化アミンは、1の実施態様では0.1重量%乃至15重量%、別の実施態様では0.2重量%乃至10重量%で存在し得る。

【0092】

ハロゲン化エラストマーと官能基化アミンのブレンドについての更なる実施例では、プロモブチルポリマー(BIIR 2222)を表7に示すようにブレンドした。まず、当該BIIRをブラベンダーにおいて60rpmの回転速度で約1分間ブレンドし、その後、官能基化アミンであるN,N'-ジエタノールアミン(DEEAM)を添加した。当該混合物を10分間ブレンドした後、剥離クレイを添加した(6A)。その後、当該ブレンドをさらに10分間混合した。その後、当該試料を120℃で24時間減圧乾燥してから、40℃における空気透過速度を測定した。比較のために、120℃で24時間減圧乾燥したBIIR 2222単独についても測定した。得られた結果を表7に示す。試料5E-7Eにおけるアミン官能基化ハロゲン化エラストマーは、ハロゲン化エラストマー単独の場合よりも改善された透過速度を示すことが分かる。

【0093】

本発明のナノ複合物組成物の透過速度は、望ましくは、1の実施態様では150cc・mm/m²・日未満(40℃において)、別の実施態様では140cc・mm/m²・日未満(40℃において)、更なる実施態様では120cc・mm/m²・日未満(40℃において)、更なる実施態様では150cc・mm/m²・日未満(40℃において)、及び、望ましくは、更なる実施態様では110cc・mm/m²・日未満(40℃において)、更なる実施態様では100cc・mm/m²・日未満(40℃において)である。

【0094】

ハロゲン化エラストマーと官能基化アミンのブレンドについての更なる実施例では、別のBIMSエラストマー(EXXPRO(商標)89-1)を、剥離クレイ及び(表8に示すように)ジメチルアミノ-1-プロパノール(DMAMP)又はN,N'-ジエタノールアミン(DEEAM)のいずれかとブレンドした。まず、当該エラストマーをブラベンダーにおいて60rpmの回転速度で約1分間ブレンドし、その後、官能基化アミンを添加した。当該混合物を10分間ブレンドした後、剥離クレイを添加した(6A)。その後、当該ブレンドをさらに10分間混合した。その後、当該試料を120℃で24時間減圧乾燥してから、試料8E乃至14Eについて40℃における空気透過速度を測定した。比較のために、120℃で24時間減圧乾燥したEXXPRO(商標)89-1単独についても測定した。得られた結果を表8に示す。

【0095】

本発明の最終的な配合物の実施態様は、自動車用タイヤについてのインナーライナーの製造において用いられるような空気遮断層として有用である。特に、当該ナノ複合物は、トラック用タイヤ、バス用タイヤ、旅客自動車、オートバイ用タイヤ、オフロード用タイヤ等の製品のインナーライナー及びインナーチューブにおいて有用である。本発明のインナーライナー組成物は、その改善された熱老化耐性によりトラック用タイヤにおける使用に特に適しており、タイヤの再生能力を増大させる。

【0096】

特定の実施態様を参照することにより本発明を記載及び説明してきたが、当該技術分野における当業者には、本発明が本明細書に説明されていない多くの異なるバリエーションに適することが明らかであろう。従って、これらの理由により、当該添付される請求項は、本発明の正確な範囲を定める目的のみにおいて参照されるべきである。

【0097】

全ての先行文献は、そのような取り込みが許容される全ての法域において、引用により本明細書中に完全に取り込まれる。さらに、本明細書中に引用されている、試験方法を含

10

20

30

40

50

む全ての文献は、そのような取り込みが許容される全ての法域において、引用により本明細書中に完全に取り込まれる。

【 0 0 9 8 】

【 表 1 】

表 1. 材料の詳細

名称	詳細	材料
BIMS 89-1	BIMS ゴム、35 ML*、 0.75 モル%の Br、5 重量% PMS	EXXPRO 89-1, ExxonMobil Chemical
BIMS 89-4	BIMS ゴム、45 ML*、 0.75 モル%の Br、5 重量% PMS	EXXPRO 89-4, ExxonMobil Chemical
BIMS 96-4	BIMS ゴム、45 ML*、 0.85 モル%の Br、10 重量% PMS	EXXPRO 96-4, ExxonMobil Chemical
BIMS 3035	BIMS ゴム、45 ML*、 0.48 モル%の Br、5 重量% PMS	EXXPRO Elastomers 3035, ExxonMobil Chemicals
BIMS 3745	BIMS ゴム、45 ML*、 1.2 モル%の Br、7.5 重量% PMS	EXXPRO Elastomers 3745, ExxonMobil Chemicals
BIIR 2222	ブロムブチルゴム、2 重量%Br	ExxonMobil Chemical
DM16D	三級アミン、ヘキサメチレンジアミン	Armeen DM16D, Akzo Nobel Chemical
DMAMP	ジメチルアミノ-1-プロパノール	Aldrich Chemical
メタクリル酸 2-(ジエチルアミノ)エチル	メタクリル酸 2-(ジエチルアミノ)エチル	Sanester Corporation 又は Aldrich Chemical
メタクリル酸 2-(ジメチルアミノ)エチル	メタクリル酸 2-(ジメチルアミノ)エチル	Sanester Corporation 又は Aldrich Chemical
DEEAM	N,N'-ジエチルエタノールアミン	Aldrich Chemical
M2HT	三級アミン、 二水素化牛脂アミン**	Armeen M2HT, Akzo Nobel Chemical
6A	塩化 ジメチル二水素化牛脂アミン アンモニアで処理したモンモリロナイトクレイ	Cloisite 6A, Southern Clay
20A	塩化 ジメチル二水素化牛脂アミン アンモニアで処理したモンモリロナイトクレイ	Cloisite 20A, Southern Clay
Na	Na 交換イオンを有するモンモリロナイトクレイ	Cloisite Na, Southern Clay
HTS	ヘキサメチレンジアミン硫酸 2 ナトリウム塩	Flexsys Duralink HTS
アセチレンブラック	カーボンブラック	例えば Harwick Standard; R.T. Vanderbilt; Degussa-Huls.
THF-N	アミンを末端基とするポリテトラヒドロフラン	Aldrich Chemical

* : 125°C ~1 s⁻¹ で測定したムーニー粘度 (1+8)

** : 水素化牛脂は飽和 C14 を 3.5%、C15 を 0.5%、C16 を 31%、C17 を 1%、C18 を 61%、不飽和 C18 を 3%含有する (アルキル基の 2/3 が C18 である)

【 0 0 9 9 】

【表 2】

表 2. DM16D/M2HT 及び Na (未処理クレイ)を含む BIMS クレイブレンド

成分 (phr)	1A	2A	3A	4A	5A	6A	7A	8A
BIMS 8-94	200	200	200	200	180	180	180	180
Na (クレイ)	10	10	10	10	18	18	18	18
DM16D (t-アミン)	3.6	7.2	0	0	3.2	6.4	0	0
M2HT (t-アミン)	0	0	7	14	0	0	6.3	12.6
ZnO	2	2	2	2	1.8	1.8	1.8	1.8
ステアリン酸 Zn	2	2	2	2	1.8	1.8	1.8	1.8
ステアリン酸	4	4	4	4	3.6	3.6	3.6	3.6
透過度 (cc mil/(m ² ・日 mmHg))	-	-	25.1	26.9	-	-	22.3	25.4

10

【 0 1 0 0 】

【表 3】

表 3. HTS/THF-N を含む BIMS クレイブレンド

成分 (phr)	1B	2B	3B	4B	5B	6B	7B	8B
BIMS 3035	100	100	100	100	100	100	100	100
THF-N (アミン)	0	0	0	0	0	0	1	1
6A (クレイ)	0	0	9	0	9	0	0	0
Na (クレイ)	0	0	0	9	0	9	9	9
カーボンブラック	30	30	30	30	30	30	30	30
酸化亜鉛	2	0	2	2	0	0	2	0
オクタン酸亜鉛	0	2	0	0	2	2	0	2
HTS (チオ硫酸)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
透過度 (cc mil/(m ² ・日 mmHg))	19.1	19.9	18.7	16.9	19.3	17.0	17.1	16.8

20

30

【 0 1 0 1 】

【表 4】

表 4. DM16D/M2HT 及び 6A (処理クレイ)を含む BIMS クレイブレンド

成分 (phr)	1C	2C	3C	4C	5C	6C	7C	8C
BIMS 8-94	200	200	200	200	180	180	180	180
6A (クレイ)	10	10	10	10	18	18	18	18
DM16D (アミン)	3.6	7.2	0	0	3.2	6.4	0	0
M2HT (アミン)	0	0	7	14	0	0	6.3	12.6
ZnO	2	2	2	2	1.8	1.8	1.8	1.8
ステアリン酸 Zn	2	2	2	2	1.8	1.8	1.8	1.8
ステアリン酸	4	4	4	4	3.6	3.6	3.6	3.6
透過度 (cc mil/(m ² ・日 mmHg))	23.7	-	17.3	-	-	-	15.7	-

40

50

【 0 1 0 2 】

【 表 5 】

表 5. クレイ及びDM16D/M2HTを含むBIMS/CB配合物

成分 (phr)	1D	2D	3D	4D
BIMS 3745	100	100	100	100
NG60 (カーボンブラック)	60	60	60	60
6A (クレイ)	0	3	3	3
DM16D (アミン)	0	0	1.48	0
M2HT (アミン)	0	0	0	0.96
ZnO	1	1	1	1
MBTS	1.25	1.25	1.25	1.25
S	0.5	0.5	0.5	0.5
ステアリン酸	1	1	1	1
透過度 (cc mil/(m ² ・日 mmHg))	15.85	15.38	13.68	12.92

10

【 0 1 0 3 】

【 表 6 】

表 6. 剥離クレイを含むBIMS96-4/官能基化アミンブレンドについての透過度及び透過速度

成分 (phr)	1E	2E	3E	4E
EXXPRO 96-4	100	100	100	100
6A (クレイ)	10	10	10	10
メタクリル酸ジメチル アミノエチル	0.5	1.5	3	5.3
透過係数 (cc mil/(m ² ・日 mmHg))	3.9	5	5.6	6.2
透過速度 cc mm/m ² ・日	76.7	98.2	109.9	122.7

20

30

【 0 1 0 4 】

【 表 7 】

表 7. 剥離クレイを含むBIIR2222/官能基化アミンブレンドについての透過速度

試料	ポリマー (グラム)	クレイの種類 (グラム)	改質剤 (mg)	混合温度 (°C)	40°Cにおける 透過速度 (mm cc/(m ² ・日))
比較例 BIIR	-	-	-	-	156.2
5E	43	Cloisite 6Å (3.7)	DEFAM (450 mg)	140	132.2
6E	43	Cloisite 6Å (3.7)	DEEAM (300 mg)	140	128.5
7E	43	Cloisite 6Å (3.7)	DEEAM (150 mg)	140	141.9

40

【 0 1 0 5 】

【表 8】

表 8. 剥離クレイを含む BIMS89-1/官能基化アミンプレンドについての
透過速度

試料	ポリマー (グラム)	クレイの 種類 (グラム)	改質剤 (mg)	混合温度 (°C)	40°Cにおける O ₂ 透過速度 (mm cc/[m ² ・日])
比較例 BIMS 89-1	-	-	-	-	143.2
8E	41	Cloisite 6A (3.5)	DMAMP (600 mg)	120	未測定 ¹
9E	41	Cloisite 6A (3.5)	DMAMP (350 mg)	120	未測定 ¹
10E	41	Cloisite 6A (3.5)	DMAMP (150 mg)	120	未測定 ¹
11E	41	Cloisite 6A (3.5)	DMAMP (685 mg)	120	127.3
12E	41	Cloisite 6A (3.5)	DMAMP (398 mg)	120	111.8
13E	41	Cloisite 6A (3.5)	DMAMP (170 mg)	120	117.5
14E	41	Cloisite 20A (3.5)	DMAMP (685 mg)	120	145.4

1. 高い架橋度のため測定できず

10

20

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 8 K 5/07 (2006.01) C 0 8 K 5/07

(74)代理人 100126767

弁理士 白銀 博

(74)代理人 100122839

弁理士 星 貴子

(74)代理人 100118647

弁理士 赤松 利昭

(72)発明者 ディアス、アンソニー・ジェイ

アメリカ合衆国、テキサス州 7 7 0 6 2、ヒューストン、ノーブル・スプリングス・ロード 9
1 8

(72)発明者 ゴン、カイグオ

アメリカ合衆国、テキサス州 7 7 0 5 8、ヒューストン、ナンバー 1 2 0 3、ペイ・エリア・ブ
ールバード 1 2 3 9

(72)発明者 ウェン、ウェイチン

アメリカ合衆国、テキサス州 7 7 0 5 9、ヒューストン、ドリフトウッド・オーク・コート 1
5 4 1 8

(72)発明者 チュン、ディビッド・ワイ

アメリカ合衆国、テキサス州 7 7 4 0 1、ベレア、パ - ム・ストリート 4 8 1 5

(72)発明者 ツォウ、アンディ・エイチ

アメリカ合衆国、テキサス州 7 7 0 5 9、ヒューストン、プレーリー・ノール・コート 3 0 0
7

審査官 吉備永 秀彦

(56)参考文献 特開 2 0 0 2 - 0 8 8 2 0 9 (J P , A)

特表平 0 8 - 5 1 1 5 6 7 (J P , A)

米国特許第 0 5 8 0 7 6 2 9 (U S , A)

特表平 0 8 - 5 1 0 4 2 1 (J P , A)

特開 2 0 0 2 - 0 0 8 2 0 8 (J P , A)

特表 2 0 0 0 - 5 0 4 3 5 8 (J P , A)

特表 2 0 0 4 - 5 3 0 0 3 5 (J P , A)

米国特許第 0 6 0 3 4 1 6 4 (U S , A)

米国特許第 0 6 0 6 0 5 4 9 (U S , A)

特表 2 0 0 1 - 5 0 6 3 0 6 (J P , A)

特開平 1 0 - 2 5 0 3 0 6 (J P , A)

特開平 1 1 - 1 5 8 3 2 3 (J P , A)

特開 2 0 0 0 - 0 6 3 5 7 3 (J P , A)

特表 2 0 0 2 - 5 4 4 3 5 7 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C08L 1/00-101/16

C08K 3/00- 13/08

B60C 1/00- 19/12