

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6074161号
(P6074161)

(45) 発行日 平成29年2月1日(2017.2.1)

(24) 登録日 平成29年1月13日(2017.1.13)

(51) Int. Cl. F I
CO8F 36/06 (2006.01) CO8F 36/06
CO8L 9/00 (2006.01) CO8L 9/00
B60C 1/00 (2006.01) B60C 1/00 Z

請求項の数 5 (全 12 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2012-117019 (P2012-117019) (22) 出願日 平成24年5月22日 (2012.5.22) (65) 公開番号 特開2013-241550 (P2013-241550A) (43) 公開日 平成25年12月5日 (2013.12.5) 審査請求日 平成27年5月15日 (2015.5.15)</p> <p>前置審査</p>	<p>(73) 特許権者 000005278 株式会社ブリヂストン 東京都中央区京橋三丁目1番1号 (74) 代理人 100078732 弁理士 大谷 保 (72) 発明者 塩野 岳史 東京都小平市小川東町3-1-1 株式会 社ブリヂストン 技術センター内 審査官 安田 周史</p>
--	--

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ゴム組成物およびタイヤの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

植物資源を含む生物由来の資源から合成されるバイオブタジエン単量体を重合してなるブタジエン重合体を含有するゴム組成物の製造方法であって、

植物資源を含む生物由来の資源からバイオエタノールを合成する工程と、

前記バイオエタノールと、ゾルゲル法により合成したシリカ - マグネシアの複合酸化物とを接触させることによりバイオブタジエン単量体を含む混合物を製造する工程と、

該バイオブタジエン単量体を重合する工程とからなり、

該ブタジエン重合体がブタジエン単量体の単独重合体で、ブタジエンの単独重合体の¹ 14Cの値が - 7.5 ~ - 2.25%であるブタジエン重合体を用いたゴム組成物の製造方法

10

【請求項2】

植物資源を含む生物由来の資源から合成されるバイオブタジエン単量体を重合してなるブタジエン重合体を含有するゴム組成物の製造方法であって、

植物資源を含む生物由来の資源からバイオエタノールを合成する工程と、

前記バイオエタノールと、ゾルゲル法により合成したシリカ - マグネシアの複合酸化物とを接触させることによりバイオブタジエン単量体を含む混合物を製造する工程と、

該バイオブタジエン単量体を重合する工程とからなり、

該ブタジエン重合体がブタジエン単量体の単独重合体で、ブタジエンの単独重合体の¹ 4Cの壊変毎分毎グラム量値が 0.1 dpm/gC以上であるブタジエン重合体を用いた

20

ゴム組成物の製造方法。

【請求項 3】

標準ポリスチレン換算の数平均分子量が 1000 ~ 5000000 であるブタジエン重合体を用いた請求項 1 又は 2 に記載のゴム組成物の製造方法。

【請求項 4】

前記ゾルゲル法により合成したシリカ - マグネシアの複合酸化物が、 $Mg(OH)_2$ ゲルと $Si(OH)_4$ ゲルとを混合し、焼成して得られたものである請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のゴム組成物の製造方法。

【請求項 5】

請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載のゴム組成物の製造方法によりゴム組成物を得、得られたゴム組成物を用いてタイヤを製造する、タイヤの製造方法。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、化石資源を出発物質としないブタジエン重合体、ブタジエン重合体の製造方法、該ブタジエン重合体を用いたゴム組成物、及び該ゴム組成物を用いたタイヤに関する。

【背景技術】

【0002】

近年、化石資源の消費量低減、温室効果ガスの排出量削減などの要求の高まりから、植物資源を含む生物由来の資源（いわゆる、バイオマス）から燃料油を精製する方法が提案されている（特許文献 1 参照）。このような燃料油は、バイオ燃料と称され、二酸化炭素の総排出量が増えないことから、今後、化石資源由来の燃料油の代替物として期待されている。

20

燃料油の分野のみならず、家電製品、生活雑貨、自動車などの分野においても化石資源由来の化合物が多く用いられている。一例として、アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン共重合樹脂（ABS 樹脂）の主原料、或いは自動車のタイヤの素材として多用されているスチレン・ブタジエンゴムなどの合成ゴムの主原料として用いられるブタジエンなどの化合物にも同様に、化石資源を出発物質として使用しない製造方法が求められている。

【先行技術文献】

30

【特許文献】

【0003】

【特許文献 1】特開 2009 - 046661 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明は、化石資源を出発物質としないブタジエン重合体、ブタジエン重合体の製造方法、該ブタジエン重合体を用いたゴム組成物、及び該ゴム組成物を用いたタイヤの提供を課題とする。

【課題を解決するための手段】

40

【0005】

本発明は、

[1] 植物資源を含む生物由来の資源から合成されるバイオブタジエン単量体を重合してなるブタジエン重合体であって、該ブタジエン重合体の ^{14}C の値が $-75 \sim -22.5\%$ であるブタジエン重合体、

[2] 植物資源を含む生物由来の資源から合成されるバイオブタジエン単量体を重合してなるブタジエン重合体であって、該ブタジエン重合体の ^{14}C の壊変毎分毎グラム量値が 0.1 dpm/gC 以上であるブタジエン重合体、

[3] 上記 [1] 又は [2] のブタジエン重合体の製造方法であって、植物資源を含む生物由来の資源からバイオブタジエン単量体を含む混合物を生成し、該混合物を用いてブ

50

タジエン重合体を合成するブタジエン重合体の製造方法、

[4] ブタジエン単量体と、該ブタジエン単量体と共重合可能な単量体とを共重合してなるブタジエン共重合体であって、該ブタジエン単量体が植物資源を含む生物由来の資源から合成されるバイオブタジエン単量体を含み、該ブタジエン共重合体の ^{14}C の値が $-75 \sim -225\%$ であるブタジエン共重合体、

[5] ブタジエン単量体と、該ブタジエン単量体と共重合可能な単量体とを共重合してなるブタジエン共重合体であって、該ブタジエン単量体が植物資源を含む生物由来の資源から合成されるバイオブタジエン単量体を含み、該ブタジエン共重合体の ^{14}C の壊変毎分毎グラム量値が 0.1 d p m / g C 以上であるブタジエン共重合体、

[6] 上記 [4] 又は [5] のブタジエン共重合体の製造方法であって、植物資源及び生物由来の資源からバイオブタジエン単量体を生成し、該バイオブタジエン単量体と、該バイオブタジエン単量体と共重合可能な単量体とを共重合させるブタジエン共重合体の製造方法、

[7] 上記 [6] のブタジエン共重合体の製造方法であって、植物資源及び生物由来の資源からエタノールを合成し、合成されたエタノールを、加熱下において、金属元素として少なくともマグネシウム及びケイ素を含む複合金属酸化物に接触させることによりバイオブタジエン単量体を生成し、該バイオブタジエン単量体と、該バイオブタジエン単量体と共重合可能な単量体とを共重合させるブタジエン共重合体の製造方法、

[8] 上記 [1] 又は [2] のブタジエン重合体、又は、上記 [4] 又は [5] のブタジエン共重合体を含むゴム組成物、

[9] 上記 [8] のゴム組成物を含むタイヤ、
を提供する。

【発明の効果】

【 0 0 0 6 】

本発明によれば、化石資源を出発物質としないブタジエン重合体、ブタジエン重合体の製造方法、該ブタジエン重合体を用いたゴム組成物、及び該ゴム組成物を用いたタイヤを提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 0 7 】

以下、本発明の実施形態に係るブタジエン重合体について、詳細に説明する。

[ブタジエン重合体]

本発明の実施形態に係るブタジエン重合体は、植物資源を含む生物由来の資源から合成されるバイオブタジエン単量体を重合してなるブタジエン重合体であって、該ブタジエン重合体の ^{14}C の値が $-75 \sim -225\%$ である。

また、本発明の実施形態に係るブタジエン重合体は、植物資源を含む生物由来の資源から合成されるバイオブタジエン単量体を重合してなるブタジエン重合体であって、該ブタジエン重合体の ^{14}C の壊変毎分毎グラム量値が 0.1 d p m / g C 以上である。

【 0 0 0 8 】

ここで、ブタジエン重合体の ^{14}C の値とは、試料である炭素が $^{13}\text{C} = -25.0\%$ であると仮定したときの、 ^{14}C 濃度 ($^{14}\text{A N}$) に換算した値である。なお、ブタジエン重合体の ^{13}C の値は、安定同位体比測定装置により測定されたものである。

^{13}C は、物質における安定同位体の比率を表す。 ^{13}C は、対象とする物質中の ^{13}C と ^{12}C との比である $^{13}\text{C} / ^{12}\text{C}$ が、標準試料 (白亜紀のペレムナイト (矢石) 類の化石) 中の同位体比と比較して、どの程度ずれているかを表す指標であり、この比は、‰ (千分率) で表される。 ^{13}C の値 (負値) がゼロから離れるほど、物質中の ^{13}C の割合が低いことを意味する。

軽い同位体は、重い同位体よりも拡散が早く、反応性も高いことから、例えば、光合成によって植物体内に取り込まれた大気中の二酸化炭素の炭素原子の場合、 ^{13}C よりも ^{12}C のほうが植物体内に固定され易いことがわかっている。

すなわち、植物体内に取り込まれた炭素原子は、大気中の炭素原子に比べて、相対的に

10

20

30

40

50

^{12}C が多く ^{13}C が少なくなる。したがって、植物体内に取り込まれた炭素の安定同位体比 (^{13}C)は、大気中に存在する炭素の安定同位体比よりも低くなる。

このようにして同位体比が変わることを同位体分別と呼び、 ^{13}C で表される (^{13}C は、 ^{13}C と区別される)。

$$^{13}\text{C} = (\text{大気中の } ^{13}\text{C}) - (\text{試料中の } ^{13}\text{C})$$

^{14}C は、上述した ^{13}C の値から、さらに下記のようにして算出できる。

$$^{14}\text{C} = [(^{14}\text{A s} - ^{14}\text{A R}) / ^{14}\text{A R}] \times 1000 \quad (1)$$

$$^{13}\text{C} = [(^{13}\text{A s} - ^{13}\text{A P D B}) / ^{13}\text{A P D B}] \times 1000 \quad (2)$$

ここで、

$$^{14}\text{A s} : \text{試料炭素の } ^{14}\text{C} \text{濃度} : (^{14}\text{C} / ^{12}\text{C}) \text{s または } (^{14}\text{C} / ^{13}\text{C}) \text{s} \quad 10$$

$$^{14}\text{A R} : \text{標準現代炭素の } ^{14}\text{C} \text{濃度} : (^{14}\text{C} / ^{12}\text{C}) \text{R または } (^{14}\text{C} / ^{13}\text{C}) \text{R}$$

(1)式の ^{14}C 濃度を、 ^{13}C の測定値をもとに、次式に基づいて換算する。

$$^{14}\text{A N} = ^{14}\text{A s} \times (0.975 / (1 + ^{13}\text{C} / 1000))^2 \quad (^{14}\text{A s} \text{として } ^{14}\text{C} / ^{12}\text{C} \text{を使用するとき})$$

または

$$^{14}\text{A N} = ^{14}\text{A s} \times (0.975 / (1 + ^{13}\text{C} / 1000)) \quad (^{14}\text{A s} \text{として } ^{14}\text{C} / ^{13}\text{C} \text{を使用するとき})$$

以上より、

$$^{14}\text{C} = [(^{14}\text{A N} - ^{14}\text{A R}) / ^{14}\text{A R}] \times 1000 \quad (\%)$$

【0009】

ブタジエン重合体の ^{14}C の値が $-75 \sim -225\%$ であることは、現在の大気中の二酸化炭素における炭素の ^{14}C と同等のレベルであり、現存生育する植物体内中に固定された有機物に含まれる炭素であることを意味する。

放射性炭素 ^{14}C の半減期は、約5730年であるため、化石資源中に含まれる炭素には、 ^{14}C は含まれない。化石資源由来のブタジエンの ^{14}C は、 -1000% 程度である。

したがって、ブタジエン重合体の ^{14}C 値、或いは ^{14}C の壊変毎分毎グラム量、 ^{13}C の値により、ブタジエン重合体の由来物質を特定することができる。

【0010】

ブタジエン重合体の数平均分子量は、1000から5000000とすることができる。好ましくは、100000~500000であり、より好ましくは、150000~300000である。なお、ブタジエン重合体の数平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーを使用し、検出器として示差屈折計を用いて測定された標準ポリスチレン換算の数平均分子量である。

また、ブタジエン単量体の全質量に対して、バイオブタジエン単量体が、10~100質量%含まれることが好ましい。

【0011】

<バイオブタジエン単量体成分>

バイオブタジエン単量体成分は、植物資源及び生物由来の資源から合成されるバイオエタノールを出発物質として合成して得られる。

【0012】

[バイオブタジエン単量体の製造方法]

<製造方法>

植物資源を含む生物由来の資源(バイオマス)から合成されるバイオエタノールを出発物質として、バイオブタジエン単量体を製造する方法について説明する。

まず、バイオマスからバイオエタノールを生成する。生成されたバイオエタノールを加熱下において、金属元素として少なくともマグネシウム及びケイ素を含む複合金属酸化物に接触させることにより、バイオブタジエン単量体成分を含む混合物を生成する。この混合物からバイオブタジエン単量体成分を抽出し、抽出されたバイオブタジエン単量体成分を用いてブタジエン重合体を製造する。

この製造方法では、複合金属酸化物は、触媒として作用する。良好な触媒活性を発現させる観点から、バイオエタノールを複合金属酸化物に接触させる際における温度は、350 ~ 450 とすることが好ましい。

【0013】

(バイオエタノールの生成)

バイオエタノールの原料となる生物由来の資源としては、サトウキビ、トウモロコシ、甜菜、キャッサバ、ビート、木材、藻類などが挙げられる。これらの資源のなかでも、生産効率の面から糖質あるいはデンプン質を多く含む、サトウキビ、トウモロコシ、甜菜を用いることが好ましい。

【0014】

(複合金属酸化物)

複合金属酸化物は、金属元素として、少なくともマグネシウム及びケイ素を含む。なかでも、ゾルゲル法により合成したシリカ-マグネシアの複合酸化物を使用することが好ましい。使用可能な金属元素としては、亜鉛、ジルコニウム、銅、アルミニウム、カルシウム、リン、タンタルなどが挙げられる。

【0015】

(複合金属酸化物の製造方法)

複合金属酸化物の製造方法としては、ゾルゲル法や、金属塩の水溶液中とシリカを混合し、蒸発乾燥により担持させる方法などが挙げられる。

【0016】

(バイオエタノールと複合金属酸化物との接触反応)

複合金属酸化物とバイオエタノールとの接触反応は、一般的に知られている反応方式を用いることができる。例えば、特開2009-051760号公報に開示された反応方式のうち、固定床ガス流通式触媒反応装置を用いた反応方式が適用可能である。

複合金属酸化物を反応管に充填し、前処理として窒素ガスなどのキャリアガス雰囲気下において加熱した後、反応管の温度を反応温度まで下げる。その後、所定量のキャリアガスと、バイオエタノールとを導入する。反応により生成したガスからバイオブタジエン単量体を分離する。分離方法としては、生成したガスを冷却した凝縮器に通し、未反応のバイオエタノールや水などの重質不純物を分離し、その後、反応ガスを有機溶媒中にバブリングし、バイオブタジエン単量体を溶媒中に溶解させて、溶液として回収する。エチレンやキャリアガスである N_2 などの軽質不純物は、有機溶媒中に溶解せずに通過させて、溶媒タンクから排出する。

【0017】

[ブタジエン重合体の製造方法]

ブタジエン重合体の製造方法としては、特に制限はなく、溶液重合法、気相重合法、バルク重合法のいずれも用いることができる。これらのなかでも、溶液重合法が好ましい。また、重合形式は、回分式及び連続式のいずれであってもよい。また、重合方法としては、有機金属化合物を重合開始剤とするアニオン重合法、及び希土類金属化合物を重合開始剤とする配位重合法のいずれも用いることができる。

アニオン重合法で使用する重合開始剤としては、有機金属化合物を用いることができ、金属種としては、アルカリ金属及びアルカリ土類金属から選ばれる1種であることが好ましく、アルカリ金属が好ましく、特にリチウム金属が好ましい。配位重合法で使用する重合開始剤としては、希土類金属化合物を用いることができ、ランタン化合物が好ましい。また、ニッケル系触媒を用いることで、トランスポリブタジエンを合成することも可能である。

【0018】

また、特開平9-020811号公報に記載されている懸濁重合法により、シンジオタクチック-1,2-ポリブタジエンを製造することも可能である。すなわち、ブタジエンの存在下で、コバルト化合物、第I~III族の有機金属化合物または水素化金属化合物と、ケトン、カルボン酸エステル、ニトリル、スルホキシド、アミド及び燐酸エステルか

10

20

30

40

50

らなる群から選ばれた化合物とを接触させて得られた熟成液（A成分）と、二硫化炭素、イソチオシアン酸フェニル及びキサントゲン酸化合物からなる群から選ばれた化合物（B成分）からなる触媒とを用いて製造できる。また、可溶性コバルト - 有機アルミニウム化合物 - 二硫化炭素 - 融点調節剤からなる触媒系からなる溶液重合法を用いてもよい。

【0019】

ブタジエン重合体は、バイオブタジエン単量体と、このバイオブタジエン単量体と共重合可能な単量体とから合成された共重合体であってもよい。バイオブタジエン単量体と共重合可能な単量体として、共役ジエン化合物、芳香族ビニル化合物などが挙げられる。共役ジエン化合物としては、1, 3 - ペンタジエン、2, 3 - ジメチルブタジエン、2 - フェニル - 1, 3 - ブタジエン、1, 3 - ヘキサジエン等が挙げられる。なお、本実施形態では、イソプレンは、バイオブタジエン単量体と共重合可能な共役ジエン化合物からは除かれる。

10

芳香族ビニル化合物としては、スチレン、p - メチルスチレン、m - メチルスチレン、p - tert - ブチルスチレン、 - メチルスチレン、クロロメチルスチレン、ビニルトルエン等が挙げられる。

【0020】

なお、バイオブタジエン単量体と共重合可能な単量体は、植物資源を含む生物由来の資源から合成されたもの、及び石油化学由来のものいずれでもよい。また、バイオエタノール由来ではない、通常のブタジエン単量体が所定量含まれていてもよい。

【0021】

20

[ゴム組成物]

本発明のゴム組成物は、本発明のブタジエン重合体を含み、さらに、本発明のブタジエン重合体以外のゴム成分、無機充填剤、カーボンブラック、その他添加剤などを含むことが好ましい。ゴム組成物は、本発明のブタジエン重合体を含んでいればよく、ブタジエン重合体以外の成分は、目的に応じて適宜選択することができる。

本発明のブタジエン重合体のゴム組成物における、ブタジエン重合体の含有量に特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。ブタジエン重合体の含有量は、10質量%以上であることが好ましい。

【0022】

< ゴム成分 >

30

本発明のゴム組成物に配合可能なゴム成分に特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

ゴム成分としては、例えば、本発明のブタジエン重合体、天然ゴム、エポキシ化天然ゴム、各種ブタジエンゴム、各種スチレン - ブタジエン共重合体ゴム、イソプレンゴム、ブチルゴム、イソブチレンとp - メチルスチレンの共重合体の臭化物、ハロゲン化ブチルゴム、アクリロニトリロブタジエンゴム、クロロブレンゴム、エチレン - プロピレン共重合体ゴム、エチレン - プロピレン - ジエン共重合体ゴム、スチレン - イソプレン共重合体ゴム、スチレン - イソブレン - ブタジエン共重合体ゴム、イソブレン - ブタジエン共重合体ゴム、クロロスルホン化ポリエチレン、アクリルゴム、エピクロルヒドリンゴム、多硫化ゴム、シリコーンゴム、フッ素ゴム、ウレタンゴムなどが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

40

【0023】

< 補強性充填剤 >

ゴム組成物には、必要に応じて補強性充填剤を配合することができる。補強性充填剤としては、カーボンブラック、無機充填剤、などを挙げることができ、カーボンブラック及び無機充填剤から選択される少なくとも一種が好ましい。

無機充填剤に特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。無機充填剤としては、例えば、シリカ、水酸化アルミニウム、クレー、アルミナ、タルク、マイカ、カオリン、ガラスバルーン、ガラスビーズ、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウム、炭酸カルシウム、酸化マグネシウム、酸化チタン、チタン酸カリウム、硫酸

50

バリウムなどが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。なお、無機充填剤を用いる場合には、シランカップリング剤を適宜使用してもよい。

補強性充填剤の含有量に特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。補強性充填剤は、ゴム成分100質量部に対し、5質量部～200質量部含まれることが好ましい。

補強性充填剤の含有量が、5質量部以上であると、ゴム組成物を補強する効果が得られる。200質量部以下であると、ゴム成分と補強性充填剤とを混合させることができ、ゴム組成物としての性能を向上することができる。

【0024】

<その他の添加剤>

その他の添加剤として、加硫促進剤が挙げられる。加硫促進剤としては、グアジニン系、アルデヒド-アミン系、アルデヒド-アンモニア系、チアゾール系、スルフェンアミド系、チオ尿素系、チウラム系、ジチオカルバメート系、ザンテート系等の化合物が使用できる。

必要に応じて、補強剤、軟化剤、充填剤、加硫助剤、着色剤、難燃剤、滑剤、発泡剤、可塑剤、加工助剤、酸化防止剤、老化防止剤、スコーチ防止剤、紫外線防止剤、帯電防止剤、着色防止剤、その他の配合剤など公知のものをその使用目的に応じて使用することができる。

【0025】

[架橋ゴム組成物]

本発明のゴム組成物は、本発明のブタジエン重合体、ブタジエン重合体以外のゴム成分、無機充填剤、カーボンブラック、その他添加剤などのほかに架橋剤を含んでいてもよい。ゴム組成物は、架橋された架橋ゴム組成物を形成することができる。

【0026】

<架橋剤>

架橋ゴム組成物の作製に使用可能な架橋剤に特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。例えば、硫黄系架橋剤、有機過酸化物系架橋剤、無機架橋剤、ポリアミン架橋剤、樹脂架橋剤、硫黄化合物系架橋剤、オキシム-ニトロソアミン系架橋剤硫黄などが挙げられる。これらのなかでも、タイヤ用ゴム組成物の場合には、硫黄系架橋剤を用いることが好ましい。

架橋剤の含有量に特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。架橋剤は、ゴム成分100質量部に対し、0.1質量部～20質量部含まれることが好ましい。

架橋剤の含有量が0.1質量部以上であれば、所定の効果が得られるように架橋させることができる。20質量部以下であれば、混練り中に架橋が進行することを防止でき、加硫物の物性を損なうことも無い。

【0027】

[タイヤ]

本発明のタイヤは、本発明のゴム組成物又は架橋ゴム組成物を含む。本発明のタイヤにおいて、ゴム組成物又は架橋ゴム組成物以外の成分は、目的に応じて適宜選択することができる。

本発明のゴム組成物又は架橋ゴム組成物のタイヤにおける適用部位は、例えば、トレッド、ベアストレッド、サイドウォール、サイド補強ゴム及びビードフィラーなどが挙げられ。適用部位は、これらに限定されない。

本発明のタイヤは、慣用の方法を用いて製造できる。例えば、タイヤ成形用ドラム上に未加硫ゴムからなるカーカス層、ベルト層、トレッド層等の通常タイヤ製造に用いられる部材を順次貼り重ね、ドラムを抜き去ってグリーンタイヤとする。次いで、このグリーンタイヤを常法に従って加熱加硫することにより、所望のタイヤを製造することができる。

【0028】

[タイヤ以外の用途]

10

20

30

40

50

タイヤ用途以外にも、防振ゴム、免震ゴム、ベルト（コンベアベルト）、ゴムクローラ、各種ホース、モランなどに本発明のゴム組成物、又は、本発明の架橋ゴム組成物を使用することができる。

【実施例】

【0029】

以下に、実施例を挙げて本発明をさらに詳しく説明するが、本発明は下記の実施例に何ら限定されるものではない。

[バイオブタジエン重合体の製造例]

< 触媒の製造 >

触媒として、ゾルゲル法により合成したシリカ - マグネシアの複合酸化物を使用した。この触媒の製造方法は以下の通りである。まず $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (64g) を蒸留水 100mL に溶解した溶液に、14% アンモニア水溶液 100mL を滴下することで $Mg(OH)_2$ ゲルを合成した。一方で、 $Si(OC_2H_5)_4$ (55mL) をエタノール 150mL に溶解した溶液に 1.38M 硝酸 12.5mL 及び 14% アンモニア水溶液 50mL を滴下することにより $Si(OH)_4$ ゲルを合成した。得られた $Mg(OH)_2$ ゲルは蒸留水で洗浄後、吸引ろ過を行い、 $Si(OH)_4$ ゲルについてはエタノールで洗浄後、吸引ろ過を行った。これら 2 種類のゲルを混合し、混合後のゲルを風乾、その後 80 乾燥、500、 N_2 雰囲気下において焼成を行うことで、シリカ - マグネシアの複合酸化物触媒を製造した。

10

【0030】

< バイオブタジエン単量体の生成 >

出発物質として、サトウキビ、タピオカ、トウモロコシのデンプン質を酵母で発酵させて得たバイオエタノールを使用した。

上記方法により製造した触媒と、上記バイオエタノールとを接触させることによりバイオブタジエン単量体を生成した。

反応装置として、固定床ガス流通式触媒反応装置を用いた。製造したシリカ - マグネシア複合酸化物触媒を、石英製の反応管に充填し、前処理としてキャリアガス雰囲気下 (N_2 ; ガス流量 66mL/min) で 500、2 時間加熱処理を行った。

前処理終了後、触媒管の温度を反応温度まで下げ、 N_2 で希釈したバイオエタノールガスを導入した。反応温度は 350 若しくは 450 で行った。

30

反応により生成したガスに対し、以下の分離操作を行うことでバイオブタジエン単量体を含む混合物を回収した。まず、生成ガスをヘキサン中にバブリングすることで、目的物であるバイオブタジエン単量体を溶媒中に溶解させた。回収したブタジエン溶液を乾燥精製し、不純物であるエタノール、アセトアルデヒド、ジエチルエーテル、エトキシエチレン、酢酸エチルをさらに除去した。

【0031】

[重合体 A の製造]

窒素置換された 5 L オートクレーブに、窒素雰囲気下、シクロヘキサン 2.4kg、1,3-ブタジエン 300g が溶解したモノマー溶液を仕込んだ。該オートクレーブに、触媒成分としてパーサチック酸ネオジム (0.09mmol) のシクロヘキサン溶液、メチルアルミノキサン (MAO、3.6mmol) のトルエン溶液、水素化ジイソブチルアルミニウム (DIABAH、5.5mmol) 及びジエチルアルミニウムクロリド (0.18mmol) のトルエン溶液と、1,3-ブタジエン (4.5mmol) とを 40 で 30 分間反応熟成させて予備調製した触媒組成物を仕込み、60 で 60 分間重合を行った。この重合体溶液 200g を、2,4-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール 0.2g を含むメタノール溶液に抜き取り、重合停止させた後、スチームストリッピングにより脱溶媒し、110 のロールで乾燥させて、重合体 A を得た。

40

【0032】

[重合体 B の製造]

1,3-ブタジエン 300g の代わりに、上記バイオブタジエン単量体の製造例に基づ

50

いて製造したバイオブタジエン単量体300gが溶解したモノマー溶液を使用した以外は、上記重合体Aの製造に従って同様に重合を行って、重合体Bを得た。

【0033】

[評価方法]

<ブタジエン重合体の各物性>

ミクロ構造[シス-1,4結合含量(%),1,2-ビニル結合含量(%)]

フーリエ変換赤外分光光度計(F T / I R - 4 1 0 0、日本分光社製)を使用し、赤外法(モレロ法)によって測定した。

ブタジエン重合体の重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)との比(Mw/Mn)

10

ゲルパーメーションクロマトグラフィー(商品名「HLC-8120GPC」、東ソー社製)を使用し、検知器として示差屈折計を用いて、以下の条件で測定し、標準ポリスチレン換算値として算出した。

カラム;商品名「GMHXL」(東ソー社製) 2本

カラム温度;40

移動相;テトラヒドロフラン

流速;1.0ml/min

サンプル濃度;10mg/20ml

【0034】

<14Cの測定>

20

出発物質として、サトウキビ、タピオカ、トウモロコシのデンプン質を酵母で発酵させて得たバイオエタノールから生成されたブタジエン重合体の13Cの値を安定同位体比測定装置により測定し、上述した換算方法により、14Cを算出した。

【0035】

<14Cの壊変毎分毎グラム量の測定>

トウモロコシ、サトウキビ、タピオカ由来のエタノールから生成されたブタジエン重合体の14Cの壊変毎分毎グラム量値を加速器質量分析法(Accelerator Mass Spectrometry;AMS)、液体シンチレーション法(Liquid Scintillation Counting Method;LSC)により測定した。

30

【0036】

<ゴム組成物の耐亀裂成長性、及び低発熱性の評価>

出発物質として、サトウキビ、タピオカ、トウモロコシのデンプン質を酵母で発酵させて得たバイオエタノールから生成されたバイオブタジエン単量体を含むゴム組成物の耐亀裂成長性及び低発熱特性を下記方法によって測定した。

なお、本発明のゴム組成物には、上記ブタジエン重合体を含むゴム成分、カーボンブラックのほか、加硫剤、加硫促進剤、老化防止剤、スコーチ防止剤、軟化剤、酸化亜鉛、ステアリン酸、シランカップリング剤などのゴム業界で通常使用される配合剤を適宜選択し配合することができる。なお、上記ゴム組成物は、ゴム成分に、必要に応じて適宜選択した各種配合剤を配合して、混練り、熱入れ、押出等することにより製造することができる。

40

【0037】

耐亀裂成長性

JIS3号試験片中心部に0.5mmの亀裂を入れ、室温で50~100%の歪みで繰り返し疲労を与え、サンプルが切断するまでの回数を測定した。各歪みでの値を求め、その平均値を用いた。表2においては、重合体Aを配合した比較例1を100とする指標で表した。指標値が大きいほど、耐亀裂成長性が良好であることを示す。

【0038】

低発熱性(3%tan)

動的スペクトロメーター(米国レオメトリックス社製)を使用し、引張動歪3%、周波

50

数 15 Hz、50 の条件で測定した。表 2 においては、重合体 A を配合した比較例 1 を 100 とする指標で表した。指標値が小さいほど、低発熱性（低ロス性）に優れることを示す。

【0039】

[実施例 1、比較例 1]

重合体 A、B のそれぞれを用いて、表 1 に示す配合処方によりゴム組成物を調製し、145 で 33 分間加硫して加硫ゴムを得た。

重合体 A、B の物性、14C の値、及び¹⁴C の壊変毎分毎グラム量の測定を上記方法により測定した。また、得られた加硫ゴムの耐亀裂成長性及び低発熱性（3% tan δ）を、上述した評価方法に従って測定した。結果を表 2 に示す。

10

【0040】

【表 1】

第1表

	配合物	質量部
第一段階	ブタジエン重合体	50
	天然ゴム	50
	カーボンブラック※1	50
	ステアリン酸	2
	老化防止剤6C※2	3.5
第二段階	亜鉛華	3
	老化防止剤※3	1
	加硫促進剤CZ-G※4	0.4
	加硫促進剤DM-P※5	0.2
	硫黄	1.4

20

30

【0041】

1：使用したカーボンブラックの窒素吸着比表面積；42 m²/g

2：N-(1,3-ジメチルブチル)-N'-p-フェニレンジアミン、大内新興化学(株)製、ノクラック6C

3：2,2,4-トリメチル-1,2-ジヒドロキノリン重合体、大内新興化学(株)製、ノクラック224

4：N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド、大内新興化学(株)製、ノクセラ-CZ-G

5：ジベンゾチアジルスルフィド、大内新興化学(株)製、ノクセラ-DM-P

【0042】

40

【表 2】

第2表

		実施例 1	比較例 1
ブタジエン 重合体	種類	B	A
	$\Delta 14C$ (‰)	-100	-1000
	^{14}C の壊変毎分毎グラム量値 (d p m / g C)	0.2	0.05
	シス1, 4-結合含量 (%)	96.3	96.3
	1, 2-ビニル結合含量 (%)	0.63	0.63
	Mw / Mn	1.8	1.8
耐亀裂成長性 (指標)		100	100
3%tan δ (指標)		100	100

10

【 0 0 4 3 】

20

得られた重合体 A のシス - 1 , 4 結合含量は 9 6 . 3 % であり、1 , 2 - ビニル結合含量は 0 . 6 3 % であった。重合体 A の重量平均分子量と数平均分子量との比 (分散比) は、 $M_w / M_n = 1 . 8$ であった。

また、得られた重合体 B のシス - 1 , 4 結合含量は 9 6 . 3 % であり、1 , 2 - ビニル結合含量は 0 . 6 3 % であった。重合体 B の分散比は、 $M_w / M_n = 1 . 8$ であった。

また、得られた重合体 A の ^{14}C の値は - 1 0 0 0 ‰ であり、重合体 B の ^{14}C の値は - 1 0 0 ‰ であった。

さらに、得られた重合体 A の ^{14}C の壊変毎分毎グラム量値は 0 . 0 5 d p m / g C であり、重合体 B の ^{14}C の壊変毎分毎グラム量値は 0 . 2 d p m / g C であった。

上記結果から、重合体 B を用いた実施例 1 の加硫ゴムの耐亀裂成長性の指標及び 3 % t a n の指標は、重合体 A を用いた比較例 1 の加硫ゴムと同程度の値を示しており、耐亀裂成長性及び低発熱性において、従来品と遜色ないことが判った。

30

フロントページの続き

- (56)参考文献 国際公開第2011/085223(WO, A1)
国際公開第2010/099201(WO, A1)
特開2008-088140(JP, A)
特開昭57-102822(JP, A)
特開昭58-059928(JP, A)
国際公開第2012/050931(WO, A1)
特表2011-526943(JP, A)
国際公開第2011/075534(WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

IPC	C08L	1/00	-	101/14
	C08K	3/00	-	13/08
	C08C	19/00	-	19/44
	C08F	6/00	-	246/00
	C08F	301/00		
	B60C	1/00	-	19/12
	C12P	1/00	-	41/00
	C12N	15/00		

DB名 CAplus/REGISTRY(STN)