(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第6628813号
(P6628813)

(45)発行日　令和2年1月15日(2020.1.15)　(24)登録日　令和1年12月13日(2019.12.13)

(51)Int.Cl.		F I	
C08L 35/02	(2006.01)	C08L	35/02
C08F 222/16	(2006.01)	C08F	222/16
C08K 3/36	(2006.01)	C08K	3/36
C08K 3/06	(2006.01)	C08K	3/06
C08K 3/22	(2006.01)	C08K	3/22

請求項の数 2　(全 12 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2017-559814(P2017-559814)
(86)(22)出願日　平成28年10月21日(2016.10.21)
(65)公表番号　特表2018-524417(P2018-524417A)
(43)公表日　平成30年8月30日(2018.8.30)
(86)国際出願番号　PCT/CN2016/102900
(87)国際公開番号　WO2017/097043
(87)国際公開日　平成29年6月15日(2017.6.15)
審査請求日　平成29年12月20日(2017.12.20)
(31)優先権主張番号　201510908543.8
(32)優先日　平成27年12月10日(2015.12.10)
(33)優先権主張国・地域又は機関
中国(CN)

(73)特許権者　512077859
北京化工大学
ＢＥＩＪＩＮＧ　ＵＮＩＶＥＲＳＩＴＹ　ＯＦ　ＣＨＥＭＩＣＡＬ　ＴＥＣＨＮＯＬＯＧＹ
中華人民共和国１００００２９北京市朝陽区北三環東路１５号
１５　Ｂｅｉｓａｎｈｕａｎ　Ｅａｓｔ　Ｒｏａｄ，Ｃｈａｏｙａｎｇ　Ｄｉｓｔｒｉｃｔ，Ｂｅｉｊｉｎｇ，１００００２９，Ｐ．Ｒ．Ｃｈｉｎａ
(74)代理人　100130111
弁理士　新保　斉

最終頁に続く

(54)【発明の名称】シランカップリングを不要とするシリカ／ポリ（イタコナート－イソプレン－グリシジルメタクリレート）エラストマー複合材料及びその調製方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

シランカップリングを不要とする、原材料のイタコン酸、アルコール、及びイソプレンはバイオ発酵法を通じて製造される、シリカ/ポリ（イタコナートーイソプレンーグリシジルメタクリレート）バイオベースエラストマー複合材料の製造方法であって、その工程は、次の通りとし、

工程Ａ：

イタコナート３０～９０ｗｔ．％、イソプレン１０～７０ｗｔ．％及びグリシジルメタクリレート０．５～２０ｗｔ．％を混合（イタコナート、イソプレン及びグリシジルメタクリレートがモノマーで、３者の割合の総和が１００％）し、分散剤としてモノマーの総質量に対して、５０～５００％となる脱イオン水、乳化剤０．５～１０％、キレート剤０～５％、還元剤０．０１～５％及び二次還元剤０．０１～５％、開始剤０．０１～５％を加え、５～３０℃の条件下で、６～７２時間反応させてポリ（イタコナート－イソプレン－グリシジルメタクリレート）ラテックスが得られ、凝集剤で乳化破壊・乾燥させた後にポリ（イタコナート－イソプレン－グリシジルメタクリレート）凝集ゲルが得られ、ポリ（イタコナート－イソプレン－グリシジルメタクリレート）凝集ゲルはエタノール及び水に順次浸漬して精製を行い、次に、６０℃の熱風オーブン中で２４時間乾燥させ、ポリ（イタコナートーイソプレンーグリシジルメタクリレート）バイオベースエラストマーを得；

前記乳化剤としては、オレイン酸カリウム、オレイン酸ナトリウム、不均化ロジン酸カリウム、不均化ロジン酸ナトリウム、ドデシル硫酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホ

ン酸ナトリウム、ドデシル硫酸ナトリウム、エトキシル化アルキルフェノールスルフェート(ＣＯ４３６)のうちのいずれか１種又はそれらの混合物が挙げられ；
前記還元剤としては、エチレンジアミン四酢酸（ＥＤＴＡ）鉄ナトリウム塩或いは硫酸第一鉄が挙げられ；
前記二次還元剤としては、ホルムアルデヒドスルホキシル酸ナトリウム又はポリエチレンポリアミンが挙げられ；
前記キレート剤としては、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム（ＥＤＴＡ－２Ｎａ）、エチレンジアミン四酢酸四ナトリウム（ＥＤＴＡ－４Ｎａ）或いはエチレンジアミン四酢酸鉄ナトリウム（ＥＤＴＡ－Ｆｅ・Ｎａ）が挙げられ；
前記開始剤としては、ｔｅｒｔ－ブチルヒドロペルオキシド、クミルヒドロペルオキシド或いは過酸化水素ｐ－メンタンが挙げられ；
前記凝集剤としては、質量濃度が１～１０％の塩化カルシウム水溶液、１～１０％の塩化カルシウム水溶液、１～５％の塩酸溶液、１～５％の硫酸溶液、エタノール或いはメタノールを用い；
工程Ｂ：シリカ/ポリ（イタコナートーイソプレンーグリシジルメタクリレート）バイオベースエラストマー複合材料の調製
前記ポリ（イタコナートーイソプレンーグリシジルメタクリレート）バイオベースエラストマー１００重量部を取ってシリカ１０部以上、硫黄０．５～３．０部、老化防止剤０．５～３部、酸化亜鉛０．５～１０部、ステアリン酸０．５～５部、促進剤０．５～５部、その他の充填剤０～３０部と一緒にミキシングロール機又は密閉型ミキサーで混合し、１３０～１７０℃において金型でプレス加硫してシリカ/ポリ（イタコナートーイソプレンーグリシジルメタクリレート）バイオベースエラストマー複合材料が製造され；
前記シリカとしては、高分散シリカであり、ＶＮ３、８３３ＭＰ（登録商標）であって、；
前記老化防止剤としては、Ｎ－イソプロピル－Ｎ’－フェニル－Ｐ－フェニレンジアミン（４０１０ＮＡ（登録商標）老化防止剤）、Ｎ（１，３－ジメチルブチル）－Ｎ’－フェニル－パラ－フェニレンジアミン（4020（登録商標）老化防止剤）であって、；
前記促進剤としては、２－メルカプトベンゾチアゾール（ノクセラーM（登録商標））、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（ノクセラーCZ（登録商標））が挙げられ、；
前記その他の充填剤としては、パラフィンワックス、アロマオイルが挙げられる、ことを特徴とするシランカップリングを不要とする、シリカ/ポリ（イタコナートーイソプレンーグリシジルメタクリレート）バイオベースエラストマー複合材料の製造方法。

【請求項２】
イタコナートとしては、イタコン酸ジメチル、イタコン酸ジエチル、イタコン酸ジプロピル、イタコン酸ジイソプロピル、イタコン酸ジブチル、イタコン酸ジイソブチル、イタコン酸ジペンチル、イタコン酸ジイソペンチル、イタコン酸ジヘキシル、イタコン酸ジヘプチル或いはイタコン酸ジオクチルが挙げられることを特徴とする請求項１に記載のシランカップリングを不要とするシリカ/ポリ（イタコナートーイソプレンーグリシジルメタクリレート）バイオベースエラストマー複合材料の製造方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、シリカ／エラストマー複合材料及びその調製方法に関し、特に、シランカップリング剤を不要で、シリカの分散を改善してゴム製品の力学特性を向上し、ウエットスキッド抵抗性を向上すると共に転がり抵抗性を下げることができ、かつ調製過程中にＶＯＣガス生成がないグリーン・環境配慮型ゴム複合材料の調製方法に関する。
【背景技術】
【０００２】

ゴムは、重要な基幹産業の一つとして、国民経済において非常に重要な役割を担う。従来のゴムは、天然ゴム及び合成ゴムに区分できる。しかしながら、現在天然ゴムは、栽培可能な地域が小さく、生長条件が厳しいこと等の問題に直面し；合成ゴムの多くは、化石資源由来で、化石資源が急速な枯渇、環境汚染等の問題に直面している。よって、従来のゴムの優れた特性を満たすことができることや、その直面する問題を解決できる新型ゴムを見つけるのは、現在ゴム分野の一つの重要な発展方向である。バイオベースエンジニアリングエラストマー（Ｂｉｏ－ｂａｓｅｄ　Ｅｎｇｉｎｅｅｒｉｎｇ　Ｅｌａｓｔｏｍｅｒ）は、このような背景下で北京化工大学張立群課題組が提出された。バイオベースエンジニアリングエラストマーの原材料は、化石資源に依存することなく、また従来のゴム加工工程を通じて加工でき、製造した製品が良好な環境安定性を持っている。

【０００３】

ゴムの分子構造により、ゴムは高弾性を持つが力学的強度が劣り、一般的に充填剤を使用して補強することで、その使用価値を十分発揮できる。ゴム分野中、最も多く使用している補強性充填剤は、カーボンブラック及びシリカである。シリカの製造は、化石資源に依存することなく、かつカーボンブラックに比べると、シリカで充填したゴムがより良好なウエットスキッド抵抗性及び低転がり抵抗性を持っている。ただし、シリカ表面にヒドロキシル基が大量に存在し、非常に充填剤の凝集が生じやすく、均一に分散されないことでシリカ充填ゴム製品の性能発揮に影響を及ぼす。現在工業上大半シランカップリングを使用し、シリカとゴムをカップリングすることによってシリカの分散及びシリカとゴム間の界面相互作用を改善する。ただし、一般にシランカップリングを加えたゴムは、熱処理を必要とし、調製コストを増えるだけではなく、かつゴムの加工工程が煩雑になる。また、ゴム複合材料の加工過程中、通常メタノール、エタノール等のようなＶＯＣガスが生成され、環境へ一定の汚染を起こしていた。

【０００４】

ポリ（イタコナート－イソプレン－グリシジルメタクリレート）は、新型の環境配慮型バイオベースエラストマーで、その原材料のイタコン酸、アルコール及びイソプレンがバイオ発酵法を通じて製造できる。ポリ（イタコナート－イソプレン－グリシジルメタクリレート）の分子中に大量のエステル基及び一部のエポキシ官能基が含まれ、エステル基はシリカ表面と水素結合を形成することによってシリカの分散を改善でき、エポキシ官能基がシリカ表面のヒドロキシル基と開環架橋を発生でき、従ってシリカのゴムマトリックスにおける分散及びシリカとゴムマトリックスの間の界面相互作用を大幅に改善することで、グリーンゴム製品の力学特性及びウエットスキッド抵抗性を向上し、製品の転がり抵抗性を下げると共にシランカップリングの使用を避け、加工工程を簡略化させ、ＶＯＣガスの発生を防止する。よって、シリカ／ポリ（イタコナート－イソプレン－グリシジルメタクリレート）バイオベースエラストマー複合材料は、広大な応用展望を有するグリーンバイオベース「グリーンタイヤ」のゴム材料である。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００５】

そこで、本発明は、グリシジルメタクリレートの添加により、シリカの分散を高め、ゴム製品の力学特性及びウエットスキッド抵抗性を向上すると共にゴム製品の転がり抵抗性を下げてシランカップリングの導入を省略し、ゴム加工工程を簡略化し、またＶＯＣガスの発生を避けるシリカ／ポリ（イタコナート－イソプレン－グリシジルメタクリレート）バイオベースエラストマー複合材料の調製方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【０００６】

本発明は、グリシジルメタクリレートが官能基化されたエラストマーポリ（イタコナート－イソプレン－グリシジルメタクリレート）の調製方法を提供し、このエラストマーをシリカと混練して複合してシリカ／ポリ（イタコナート－イソプレン－グリシジルメタクリレート）エラストマー複合材料を調製する。該複合材料の調製過程中にシランカップリ

ング剤の導入を不要とする。

【０００７】

具体的調製条件及び工程は、次の通りとする。

【０００８】

行程Ａ：ポリ（イタコナート－イソプレン－グリシジルメタクリレート）エラストマーの調製

まず、イタコナート３０～９０ｗｔ．％、イソプレン１０～７０ｗｔ．％及びグリシジルメタクリレート０．５～２０ｗｔ．％を混合（イタコナート、イソプレン及びグリシジルメタクリレートがモノマーで、３者の割合の総和が１００％）し、分散剤としてモノマーの総質量に対して、５０～５００％となる脱イオン水、乳化剤０．５～１０％、キレート剤０～５％、還元剤０．０１～５％及び二次還元剤０．０１～５％、開始剤０．０１～５％を加え、５～３０℃の条件下で、６～７２時間反応させてポリ（イタコナート－イソプレン－グリシジルメタクリレート）ラテックスが得られ、凝集剤で乳化破壊・乾燥させた後にポリ（イタコナート－イソプレン－グリシジルメタクリレート）凝集ゲルが得られ、ポリ（イタコナート－イソプレン－グリシジルメタクリレート）凝集ゲルはエタノール及び水に浸漬して精製を行い、次に、６０℃の熱風オーブン中で２４時間乾燥させ、ポリ（イタコナート－イソプレン－グリシジルメタクリレート）エラストマーを得た。

【０００９】

前記イタコナートとしては、イタコン酸ジメチル、イタコン酸ジエチル、イタコン酸ジプロピル、イタコン酸ジイソプロピル、イタコン酸ジブチル、イタコン酸ジイソブチル、イタコン酸ジペンチル、イタコン酸ジイソペンチル、イタコン酸ジヘキシル、イタコン酸ジヘプチル或いはイタコン酸ジオクチルが挙げられるがこれに限定されない。

【００１０】

前記乳化剤としては、オレイン酸カリウム、オレイン酸ナトリウム、不均化ロジン酸カリウム、不均化ロジン酸ナトリウム、ドデシル硫酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ドデシル硫酸ナトリウム、ＣＯ４３６のうちのいずれか１種又はそれらの混合物が挙げられる。

【００１１】

前記還元剤としては、エチレンジアミン四酢酸（ＥＤＴＡ）鉄ナトリウム塩或いは硫酸第一鉄が挙げられる。

【００１２】

前記二次還元剤としては、ホルムアルデヒドスルホキシル酸ナトリウム又はポリエチレンポリアミンが挙げられる。

【００１３】

前記キレート剤としては、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム（ＥＤＴＡ－２Ｎａ）、エチレンジアミン四酢酸四ナトリウム（ＥＤＴＡ－４Ｎａ）或いはエチレンジアミン四酢酸鉄ナトリウム（ＥＤＴＡ－Ｆｅ・Ｎａ）が挙げられる。

【００１４】

前記開始剤としては、ｔｅｒｔ－ブチルヒドロペルオキシド、クミルヒドロペルオキシド或いは過酸化水素ｐ－メンタンが挙げられる。

【００１５】

前記凝集剤としては、質量濃度が１～１０％の塩化カルシウム水溶液、１～１０％の塩化カルシウム水溶液、１～５％の塩酸溶液、１～５％の硫酸溶液、エタノール或いはメタノールを用いる。

【００１６】

行程Ｂ：シリカ／ポリ（イタコナート－イソプレン－グリシジルメタクリレート）エラストマー複合材料の調製

前記ポリ（イタコナート－イソプレン－グリシジルメタクリレート）エラストマー１００重量部を取ってシリカ１０部以上、硫黄０．５～３．０部、老化防止剤０．５～３部、酸化亜鉛０．５～１０部、ステアリン酸０．５～５部、促進剤０．５～５部、その他の充

填剤０～３０部と一緒にミキシングロール機又は密閉型ミキサーで混合し、１３０～１７０℃において金型でプレス加硫してシリカ／ポリ（イタコナート－イソプレン－グリシジルメタクリレート）エラストマー複合材料が製造される。

【００１７】

前記シリカとしては、高分散シリカであり、例えばＶＮ３、８３３ＭＰ（登録商標）であるがこれに限られるものではない。

【００１８】

前記老化防止剤としては、Ｎ－イソプロピル－Ｎ’－フェニル－Ｐ－フェニレンジアミン（４０１０ＮＡ（登録商標）老化防止剤）、Ｎ（１，３－ジメチルブチル）－Ｎ’－フェニル－パラ－フェニレンジアミン（4020（登録商標）老化防止剤）が挙げられるが、これに限られるものではない。

【００１９】

前記促進剤としては、２－メルカプトベンゾチアゾール（ノクセラーM（登録商標））、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（ノクセラーCZ（登録商標））が挙げられるが、これに限られるものではない。

【００２０】

前記その他の充填剤としては、パラフィンワックス、アロマオイルが挙げられるが、これに限られるものではない。

【発明の効果】

【００２１】

同様の配合及び工程条件下、本発明のシリカ／ポリ（イタコナート－イソプレン－グリシジルメタクリレート）エラストマー複合材料は、グリシジルメタクリレートが官能基化されていないシリカ／ポリ（イタコナート－イソプレン）エラストマー複合材料に比べると、シリカの分散及び力学強度を明らかに改善し、同時にゴム製品の転がり抵抗性を下げ、そのウエットスキッド抵抗性を向上してシランカップリングの導入を避け、工程が簡単であり、広大な応用展望を有するバイオベース「グリーンタイヤ」のゴム材料である。

【図面の簡単な説明】

【００２２】

【図１】シリカ／ポリ（イタコナート－イソプレン－グリシジルメタクリレート）エラストマー複合材料の透過型電子顕微鏡写真である。

【発明を実施するための形態】

【実施例１】

【００２３】

５℃下で機械撹拌、窒素ガス出入口、温度計及び凝縮管を取り付けた装置の中に、窒素雰囲気下にいて脱イオン水１５０ｇ、オレイン酸カリウム５ｇ、硫酸第一鉄０．５ｇ、エチレンジアミン四酢酸四ナトリウム０．１ｇ、ホルムアルデヒドスルホキシル酸ナトリウム２ｇ、イタコン酸ジエチル６０ｇ、イソプレン３０ｇ、グリシジルメタクリレート１０ｇを加え、４００回転／分の回転速度で撹拌する。１時間経過後、開始剤のクミルヒドロペルオキシド０．１ｇを加えて重合を開始させ、回転速度を２００回転／分に下げて１０時間反応させてポリ（イタコン酸ジエチル－イソプレン－グリシジルメタクリレート）ラテックスが得られ、ラテックスを質量分率が２％の塩化カルシウム中に投入して乳化破壊・凝集を行うことで、ポリ（イタコン酸ジエチル－イソプレン－グリシジルメタクリレート）凝集ゲルが得られた。得られたポリ（イタコン酸ジエチル－イソプレン－グリシジルメタクリレート）凝集ゲルはエタノール及び水に順次浸漬して精製を行い、次に、６０℃熱風オーブン中で２４時間乾燥させ、ポリ（イタコン酸ジエチル－イソプレン－グリシジルメタクリレート）エラストマーが得られた。

【００２４】

オープンロール機により、上記得られたポリ（イタコン酸ジエチル－イソプレン－グリシジルメタクリレート）エラストマー１００ｇを高分散シリカ８３３ＭＰ５０ｇ、パラフィンワックス１ｇ、酸化亜鉛３ｇ、ステアリン酸１ｇ、４０１０ＮＡ（登録商標）老化防

止剤２ｇ、ノクセラーCZ（登録商標）２ｇ、ノクセラーM（登録商標）１ｇ及び硫黄１．５ｇと均一に混合して混練物が得られ、混練物が１５０℃において金型でプレス加硫してシリカ／ポリ（イタコン酸ジエチル－イソプレン－グリシジルメタクリレート）複合材料が製造された。

【実施例２】

【００２５】

１０℃下で機械撹拌、窒素ガス出入口、温度計及び凝縮管を取り付けた装置の中に、窒素雰囲気下にいて脱イオン水３００ｇ、不均化ロジン酸カリウム３．５ｇ、オレイン酸カリウム１．５ｇ、硫酸第一鉄０．０５ｇ、エチレンジアミン四酢酸四ナトリウム０．１ｇ、ホルムアルデヒドスルホキシル酸ナトリウム０．２ｇ、イタコン酸ジプロピル７８ｇ、イソプレン２０ｇ、グリシジルメタクリレート２ｇを加え、４００回転／分の回転速度で撹拌する。１時間経過後、開始剤の過酸化水素ｐ－メンタン０．０７ｇを加えて重合を開始させ、回転速度を２００回転／分に下げて１８時間反応させてポリ（イタコン酸ジプロピル－イソプレン－グリシジルメタクリレート）ラテックスが得られ、ラテックスを質量分率が１％の塩化カルシウム中に投入して乳化破壊・凝集を行うことで、ポリ（イタコン酸ジプロピル－イソプレン－グリシジルメタクリレート）凝集ゲルが得られた。得られたポリ（イタコン酸ジプロピル－イソプレン－グリシジルメタクリレート）凝集ゲルはエタノール及び水に順次浸漬して精製を行い、次に、６０℃熱風オーブン中で２４時間乾燥させ、ポリ（イタコン酸ジプロピル－イソプレン－グリシジルメタクリレート）エラストマーが得られた。

【００２６】

オープンロール機により、上記得られたポリ（イタコン酸ジプロピル－イソプレン－グリシジルメタクリレート）エラストマー１００ｇを高分散シリカＶＮ３４０ｇ、酸化亜鉛５ｇ、ステアリン酸１ｇ、4020（登録商標）老化防止剤１．５ｇ、ノクセラーCZ（登録商標）１ｇ、ノクセラーM（登録商標）１ｇ及び硫黄１．５ｇと均一に混合して混練物が得られ、混練物が１５０℃において金型でプレス加硫してシリカ／ポリ（イタコン酸ジプロピル－イソプレン－グリシジルメタクリレート）複合材料が製造された。

【実施例３】

【００２７】

２０℃下で機械撹拌、窒素ガス出入口、温度計及び凝縮管を取り付けた装置の中に、窒素雰囲気下にいて脱イオン水２５０ｇ、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム２．５ｇ、エチレンジアミン四酢酸鉄ナトリウム塩０．０４ｇ、ホルムアルデヒドスルホキシル酸ナトリウム０．２ｇ、イタコン酸ジブチル６５ｇ、イソプレン３０ｇ、グリシジルメタクリレート５ｇを加え、４００回転／分の回転速度で撹拌する。１時間経過後、開始剤のｔｅｒｔ－ブチルヒドロペルオキシド０．０５ｇを加えて重合を開始させ、回転速度を２００回転／分に下げて１２時間反応させてポリ（イタコン酸ジブチル－イソプレン－グリシジルメタクリレート）ラテックスが得られ、ラテックスをエタノール中に投入して乳化破壊・凝集を行うことで、ポリ（イタコン酸ジブチル－イソプレン－グリシジルメタクリレート）凝集ゲルが得られた。得られたポリ（イタコン酸ジブチル－イソプレン－グリシジルメタクリレート）凝集ゲルはエタノール及び水に順次浸漬して精製を行い、次に、６０℃熱風オーブン中で２４時間乾燥させ、ポリ（イタコン酸ジブチル－イソプレン－グリシジルメタクリレート）エラストマーが得られた。

【００２８】

密閉型ミキサーにより、上記得られたポリ（イタコン酸ジブチル－イソプレン－グリシジルメタクリレート）エラストマー１００ｇを高分散シリカＶＮ３５０ｇ、酸化亜鉛５ｇ、ステアリン酸０．５ｇ、４０１０ＮＡ（登録商標）老化防止剤１ｇ、ノクセラーCZ（登録商標）１ｇ、ノクセラーM（登録商標）０．７ｇ及び硫黄１ｇと均一に混合して混練物が得られ、混練物が１５０℃において金型でプレス加硫してシリカ／ポリ（イタコン酸ジブチル－イソプレン－グリシジルメタクリレート）複合材料が製造された。

【実施例４】

【００２９】
２５℃下で機械撹拌、窒素ガス出入口、温度計及び凝縮管を取り付けた装置の中に、窒素雰囲気下にいて脱イオン水４００ｇ、ドデシル硫酸ナトリウム５ｇ、エチレンジアミン四酢酸鉄ナトリウム塩０．０５ｇ、ホルムアルデヒドスルホキシル酸ナトリウム０．２ｇ、イタコン酸ジイソペンチル６７ｇ、イソプレン３０ｇ、グリシジルメタクリレート３ｇを加え、４００回転／分の回転速度で撹拌する。１時間経過後、開始剤のｔｅｒｔ－ブチルヒドロペルオキシド０．０５ｇを加えて重合を開始させ、回転速度を２００回転／分に下げて２４時間反応させてポリ（イタコン酸ジイソペンチル－イソプレン－グリシジルメタクリレート）ラテックスが得られ、ラテックスをメタノール中に投入して乳化破壊・凝集を行うことで、ポリ（イタコン酸ジイソペンチル－イソプレン－グリシジルメタクリレート）凝集ゲルが得られた。得られたポリ（イタコン酸ジイソペンチル－イソプレン－グリシジルメタクリレート）凝集ゲルはエタノール及び水に順次浸漬して精製を行い、次に、６０℃熱風オーブン中で２４時間乾燥させ、ポリ（イタコン酸ジイソペンチル－イソプレン－グリシジルメタクリレート）エラストマーが得られた。

【００３０】
密閉型ミキサーにより、上記得られたポリ（イタコン酸ジイソペンチル－イソプレン－グリシジルメタクリレート）エラストマー１００ｇを高分散シリカ８３３ＭＰ７０ｇ、酸化亜鉛５ｇ、ステアリン酸１ｇ、4020（登録商標）老化防止剤２ｇ、ノクセラーCZ（登録商標）１ｇ、ノクセラーM（登録商標）１ｇ及び硫黄１ｇと均一に混合して混練物が得られ、混練物が１５０℃において金型でプレス加硫してシリカ／ポリ（イタコン酸ジイソペンチル－イソプレン－グリシジルメタクリレート）複合材料が製造された。

【実施例５】

【００３１】
３０℃下で機械撹拌、窒素ガス出入口、温度計及び凝縮管を取り付けた装置の中に、窒素雰囲気下にいて脱イオン水３００ｇ、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム２ｇ、ＣＯ４３６２ｇ、エチレンジアミン四酢酸鉄ナトリウム塩０．１ｇ、ホルムアルデヒドスルホキシル酸ナトリウム０．５ｇ、イタコン酸ジヘキシル５５ｇ、イソプレン４０ｇ、グリシジルメタクリレート５ｇを加え、４００回転／分の回転速度で撹拌する。１時間経過後、開始剤のクミルヒドロペルオキシド０．１ｇを加えて重合を開始させ、回転速度を２００回転／分に下げて２０時間反応させてポリ（イタコン酸ジヘキシル－イソプレン－グリシジルメタクリレート）ラテックスが得られ、ラテックスを質量分率が１％の塩酸溶液中に投入して乳化破壊・凝集を行うことで、ポリ（イタコン酸ジヘキシル－イソプレン－グリシジルメタクリレート）凝集ゲルが得られた。得られたポリ（イタコン酸ジヘキシル－イソプレン－グリシジルメタクリレート）凝集ゲルはエタノール及び水に順次浸漬して精製を行い、次に、６０℃熱風オーブン中で２４時間乾燥させ、ポリ（イタコン酸ジヘキシル－イソプレン－グリシジルメタクリレート）エラストマーが得られた。

【００３２】
オープンロール機により、上記得られたポリ（イタコン酸ジヘキシル－イソプレン－グリシジルメタクリレート）エラストマー１００ｇを高分散シリカ８３３ＭＰ７０ｇ、酸化亜鉛６ｇ、ステアリン酸１ｇ、４０１０ＮＡ（登録商標）老化防止剤０．５ｇ、ノクセラーCZ（登録商標）２ｇ、ノクセラーM（登録商標）１ｇ及び硫黄１．５ｇと均一に混合して混練物が得られ、混練物が１５０℃において金型でプレス加硫してシリカ／ポリ（イタコン酸ジヘキシル－イソプレン－グリシジルメタクリレート）複合材料が製造された。

【００３３】
（比較例１）
５℃下で機械撹拌、窒素ガス出入口、温度計及び凝縮管を取り付けた装置の中に、窒素雰囲気下にいて脱イオン水１５０ｇ、オレイン酸カリウム５ｇ、硫酸第一鉄０．５ｇ、エチレンジアミン四酢酸四ナトリウム０．１ｇ、ホルムアルデヒドスルホキシル酸ナトリウム２ｇ、イタコン酸ジエチル７０ｇ、イソプレン３０ｇを加え、４００回転／分の回転速度で撹拌する。１時間経過後、開始剤のクミルヒドロペルオキシド０．１ｇを加えて重合

を開始させ、回転速度を２００回転／分に下げて１０時間反応させてポリ（イタコン酸ジエチル－イソプレン）ラテックスが得られ、ラテックスを質量分率が２％の塩化カルシウム中に投入して乳化破壊・凝集を行うことで、ポリ（イタコン酸ジエチル－イソプレン）凝集ゲルが得られた。得られたポリ（イタコン酸ジエチル－イソプレン）凝集ゲルはエタノール及び水に順次浸漬して精製を行い、次に、６０℃熱風オーブン中で２４時間乾燥させ、ポリ（イタコン酸ジエチル－イソプレン）エラストマーが得られた。

【００３４】

オープンロール機により、上記得られたポリ（イタコン酸ジエチル－イソプレン）エラストマー１００ｇを高分散シリカ８３３ＭＰ５０ｇ、パラフィンワックス１ｇ、酸化亜鉛３ｇ、ステアリン酸１ｇ、４０１０ＮＡ（登録商標）老化防止剤２ｇ、ノクセラーCZ（登録商標）２ｇ、ノクセラーM（登録商標）１ｇ及び硫黄１．５ｇと均一に混合して混練物が得られ、混練物が１５０℃において金型でプレス加硫してシリカ／ポリ（イタコン酸ジエチル－イソプレン）複合材料が製造された。

【００３５】

（比較例２）

１０℃下で機械撹拌、窒素ガス出入口、温度計及び凝縮管を取り付けた装置の中に、窒素雰囲気下にいて脱イオン水３００ｇ、不均化ロジン酸カリウム３．５ｇ、オレイン酸カリウム１．５ｇ、硫酸第一鉄０．０５ｇ、エチレンジアミン四酢酸四ナトリウム０．１ｇ、ホルムアルデヒドスルホキシル酸ナトリウム０．２ｇ、イタコン酸ジプロピル８０ｇ、イソプレン２０ｇを加え、４００回転／分の回転速度で撹拌する。１時間経過後、開始剤の過酸化水素ｐ－メンタン０．０７ｇを加えて重合を開始させ、回転速度を２００回転／分に下げて１８時間反応させてポリ（イタコン酸ジプロピル－イソプレン）ラテックスが得られ、ラテックスを質量分率が１％の塩化カルシウム中に投入して乳化破壊・凝集を行うことで、ポリ（イタコン酸ジプロピル－イソプレン）凝集ゲルが得られた。得られたポリ（イタコン酸ジプロピル－イソプレン）凝集ゲルはエタノール及び水に順次浸漬して精製を行い、次に、６０℃熱風オーブン中で２４時間乾燥させ、ポリ（イタコン酸ジプロピル－イソプレン）エラストマーが得られた。

【００３６】

オープンロール機により、上記得られたポリ（イタコン酸ジプロピル－イソプレン）エラストマー１００ｇを高分散シリカＶＮ３４０ｇ、酸化亜鉛５ｇ、ステアリン酸１ｇ、4020（登録商標）老化防止剤１．５ｇ、ノクセラーCZ（登録商標）１ｇ、ノクセラーM（登録商標）１ｇ及び硫黄１．５ｇと均一に混合して混練物が得られ、混練物が１５０℃において金型でプレス加硫してシリカ／ポリ（イタコン酸ジプロピル－イソプレン）複合材料が製造された。

【００３７】

（比較例３）

２０℃下で機械撹拌、窒素ガス出入口、温度計及び凝縮管を取り付けた装置の中に、窒素雰囲気下にいて脱イオン水２５０ｇ、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム２．５ｇ、エチレンジアミン四酢酸鉄ナトリウム塩０．０４ｇ、ホルムアルデヒドスルホキシル酸ナトリウム０．２ｇ、イタコン酸ジブチル７０ｇ、イソプレン３０ｇを加え、４００回転／分の回転速度で撹拌する。１時間経過後、開始剤のｔｅｒｔ－ブチルヒドロペルオキシド０．０５ｇを加えて重合を開始させ、回転速度を２００回転／分に下げて１２時間反応させてポリ（イタコン酸ジブチル－イソプレン）ラテックスが得られ、ラテックスをエタノール中に投入して乳化破壊・凝集を行うことで、ポリ（イタコン酸ジブチル－イソプレン）凝集ゲルが得られた。得られたポリ（イタコン酸ジブチル－イソプレン）凝集ゲルはエタノール及び水に順次浸漬して精製を行い、次に、６０℃熱風オーブン中で２４時間乾燥させ、ポリ（イタコン酸ジブチル－イソプレン）エラストマーが得られた。

【００３８】

密閉型ミキサーにより、上記得られたポリ（イタコン酸ジブチル－イソプレン）エラストマー１００ｇを高分散シリカＶＮ３５０ｇ、酸化亜鉛５ｇ、ステアリン酸０．５ｇ、４

０１０ＮＡ（登録商標）老化防止剤１ｇ、ノクセラーCZ（登録商標）１ｇ、ノクセラーM（登録商標）０．７ｇ及び硫黄１ｇと均一に混合して混練物が得られ、混練物が１５０℃において金型でプレス加硫してシリカ／ポリ（イタコン酸ジブチル－イソプレン）複合材料が製造された。

【００３９】

（比較例４）

２５℃下で機械撹拌、窒素ガス出入口、温度計及び凝縮管を取り付けた装置の中に、窒素雰囲気下にいて脱イオン水４００ｇ、ドデシル硫酸ナトリウム５ｇ、エチレンジアミン四酢酸鉄ナトリウム塩０．０５ｇ、ホルムアルデヒドスルホキシル酸ナトリウム０．２ｇ、イタコン酸ジイソペンチル７０ｇ、イソプレン３０ｇを加え、４００回転／分の回転速度で撹拌する。１時間経過後、開始剤のｔｅｒｔ－ブチルヒドロペルオキシド０．０５ｇを加えて重合を開始させ、回転速度を２００回転／分に下げて２４時間反応させてポリ（イタコン酸ジイソペンチル－イソプレン）ラテックスが得られ、ラテックスをメタノール中に投入して乳化破壊・凝集を行うことで、ポリ（イタコン酸ジイソペンチル－イソプレン）凝集ゲルが得られた。得られたポリ（イタコン酸ジイソペンチル－イソプレン）凝集ゲルはエタノール及び水に順次浸漬して精製を行い、次に、６０℃熱風オーブン中で２４時間乾燥させ、ポリ（イタコン酸ジイソペンチル－イソプレン）エラストマーが得られた。

【００４０】

密閉型ミキサーにより、上記得られたポリ（イタコン酸ジイソペンチル－イソプレン）エラストマー１００ｇを高分散シリカ８３３ＭＰ７０ｇ、酸化亜鉛５ｇ、ステアリン酸１ｇ、4020（登録商標）老化防止剤２ｇ、ノクセラーCZ（登録商標）１ｇ、ノクセラーM（登録商標）１ｇ及び硫黄１ｇと均一に混合して混練物が得られ、混練物が１５０℃において金型でプレス加硫してシリカ／ポリ（イタコン酸ジイソペンチル－イソプレン）複合材料が製造された。

【００４１】

（比較例５）

３０℃下で機械撹拌、窒素ガス出入口、温度計及び凝縮管を取り付けた装置の中に、窒素雰囲気下にいて脱イオン水３００ｇ、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム２ｇ、ＣＯ４３６２ｇ、エチレンジアミン四酢酸鉄ナトリウム塩０．１ｇ、ホルムアルデヒドスルホキシル酸ナトリウム０．５ｇ、イタコン酸ジヘキシル６０ｇ、イソプレン４０ｇを加え、４００回転／分の回転速度で撹拌する。１時間経過後、開始剤のクミルヒドロペルオキシド０．１ｇを加えて重合を開始させ、回転速度を２００回転／分に下げて２０時間反応させてポリ（イタコン酸ジヘキシル－イソプレン）ラテックスが得られ、ラテックスを質量分率が１％の塩酸溶液中に投入して乳化破壊・凝集を行うことで、ポリ（イタコン酸ジヘキシル－イソプレン）凝集ゲルが得られた。得られたポリ（イタコン酸ジヘキシル－イソプレン）凝集ゲルはエタノール及び水に順次浸漬して精製を行い、次に、６０℃熱風オーブン中で２４時間乾燥させ、ポリ（イタコン酸ジヘキシル－イソプレン）エラストマーが得られた。

【００４２】

オープンロール機により、上記得られたポリ（イタコン酸ジヘキシル－イソプレン）エラストマー１００ｇを高分散シリカ８３３ＭＰ７０ｇ、酸化亜鉛６ｇ、ステアリン酸１ｇ、４０１０ＮＡ（登録商標）老化防止剤０．５ｇ、ノクセラーCZ（登録商標）２ｇ、ノクセラーM（登録商標）１ｇ及び硫黄１．５ｇと均一に混合して混練物が得られ、混練物が１５０℃において金型でプレス加硫してシリカ／ポリ（イタコン酸ジヘキシル－イソプレン）複合材料が製造された。

【００４３】

（比較例６）

２０℃下で機械撹拌、窒素ガス出入口、温度計及び凝縮管を取り付けた装置の中に、窒素雰囲気下にいて脱イオン水２５０ｇ、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム２．５ｇ

、エチレンジアミン四酢酸鉄ナトリウム塩０．０４ｇ、ホルムアルデヒドスルホキシル酸ナトリウム０．２ｇ、イタコン酸ジブチル７０ｇ、イソプレン３０ｇを加え、４００回転／分の回転速度で撹拌する。１時間経過後、開始剤のｔｅｒｔ－ブチルヒドロペルオキシド０．０５ｇを加えて重合を開始させ、回転速度を２００回転／分に下げて１２時間反応させてポリ（イタコン酸ジブチル－イソプレン）ラテックスが得られ、ラテックスをエタノール中に投入して乳化破壊・凝集を行うことで、ポリ（イタコン酸ジブチル－イソプレン）凝集ゲルが得られた。得られたポリ（イタコン酸ジブチル－イソプレン）凝集ゲルはエタノール及び水に順次浸漬して精製を行い、次に、６０℃熱風オーブン中で２４時間乾燥させ、ポリ（イタコン酸ジブチル－イソプレン）エラストマーが得られた。

【００４４】

密閉型ミキサーにより、上記得られたポリ（イタコン酸ジブチル－イソプレン）エラストマー１００ｇを高分散シリカＶＮ３５０ｇ、シランカップリングＴＥＳＰＴ５ｇ、酸化亜鉛５ｇ、ステアリン酸０．５ｇ、４０１０ＮＡ（登録商標）老化防止剤１ｇ、ノクセラーCZ（登録商標）１ｇ、ノクセラーM（登録商標）０．７ｇ及び硫黄１ｇと均一に混合して混練物が得られ、混練物が１５０℃において金型でプレス加硫してゴム製品が製造された。

【００４５】

【表１】

本発明の実施例と比較例で調製した複合材料の特性試験結果

	引張り強さ、ＭＰａ	切断時伸び、％	１００％の引張応力、ＭＰａ	０℃におけるｔａｎδ値	６０℃におけるｔａｎδ値
実施例１	１１．２	３４０	２．８	０．４５１	０．２５６
実施例２	１０．９	３３２	３．１	０．６６７	０．１１４
実施例３	１１．６	３５２	３．０	０．８０８	０．１０７
実施例４	１２．３	３０５	３．６	０．８６１	０．０９４
実施例５	１２．１	３３６	３．７	０．７６２	０．０８２
比較例１	８．９	５６０	１．３	０．４２１	０．３０５
比較例２	８．７	５０２	１．５	０．６３４	０．１８５
比較例３	９．４	５３８	１．３	０．３９８	０．１４７
比較例４	１０．６	４５７	１．９	０．４６０	０．１２８
比較例５	９．２	４２４	２．３	０．３８１	０．０９７
比較例６	１１．１	４０１	１．９	０．５２１	０．１２６

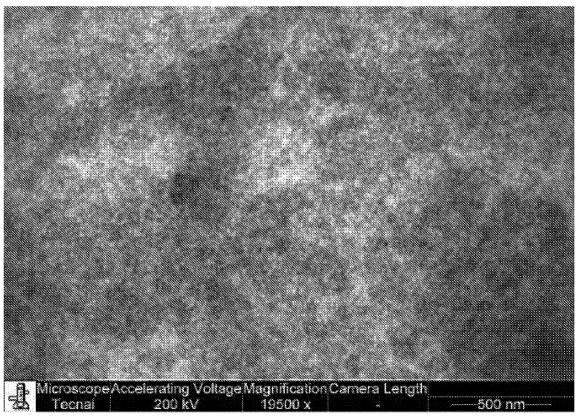
（注：表内のデータは、均しく国家規格の試験方法で得られたもの）

【００４６】

表１の比較データからも分かるように、本発明に係るシリカ／ポリ（イタコナート－イソプレン－グリシジルメタクリレート）エラストマー複合材料は、より良好な機械的性質を持ち、かつグリシジルメタクリレートを加えない複合材料と比べると、グリシジルメタ

クリレートを加えたシリカ／ポリ（イタコナート－イソプレン－グリシジルメタクリレート）がより高い引張り強さ及び弾性率を有する。ゴム分野において、一般的に０℃におけるｔａｎδ値は、ある程度にタイヤのウエットスキッド抵抗特性を反映でき、６０℃におけるｔａｎδ値がある程度にタイヤの転がり抵抗性を反映できる。グリシジルメタクリレートの導入は、複合材料のウエットスキッド抵抗性を向上し、複合材料の転がり抵抗性を下げる。本発明に係るシリカ／ポリ（イタコナート－イソプレン－グリシジルメタクリレート）エラストマー複合材料の調製は、シランカップリングの導入を避け、工程が簡単でかつＶＯＣガスの生成がなく、広大な応用展望を有するグリーンバイオベース「グリーンタイヤ」のゴム材料である。

【図１】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.			FI		
C08K	*5/09*	*(2006.01)*	C08K	5/09	
C08J	*3/24*	*(2006.01)*	C08J	3/24	CEQZ

(72)発明者 張 立群
中華人民共和国 １０００２９ 北京市朝陽区北三環東路１５号
(72)発明者 喬 荷
中華人民共和国 １０００２９ 北京市朝陽区北三環東路１５号
(72)発明者 王 潤国
中華人民共和国 １０００２９ 北京市朝陽区北三環東路１５号
(72)発明者 許 文集
中華人民共和国 １０００２９ 北京市朝陽区北三環東路１５号
(72)発明者 雷 巍巍
中華人民共和国 １０００２９ 北京市朝陽区北三環東路１５号
(72)発明者 周 シンシン
中華人民共和国 １０００２９ 北京市朝陽区北三環東路１５号
(72)発明者 晁 明遠
中華人民共和国 １０００２９ 北京市朝陽区北三環東路１５号

審査官 三宅 澄也

(56)参考文献 中国特許出願公開第１０４７２５７５６（CN，A）
国際公開第２０１５／０７５９７１（WO，A1）
米国特許第０４０９４８３１（US，A）
特開平０６－２５６６８４（JP，A）
特開２０１０－２１５７２５（JP，A）

(58)調査した分野(Int.Cl.，DB名)
C08C 19／00－ 19／44
C08F 6／00－246／00
301／00
C08K 3／00－ 13／08
C08L 1／00－101／14
CAplus／REGISTRY（STN）