(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7146599号
(P7146599)

(45)発行日　令和4年10月4日(2022.10.4)

(24)登録日　令和4年9月26日(2022.9.26)

(51)国際特許分類
C08F 279/02 (2006.01)

FI
C08F 279/02

請求項の数 3 （全10頁）

(21)出願番号　特願2018-225314(P2018-225314)
(22)出願日　平成30年11月30日(2018.11.30)
(65)公開番号　特開2020-84146(P2020-84146A)
(43)公開日　令和2年6月4日(2020.6.4)
審査請求日　令和3年9月17日(2021.9.17)

(73)特許権者　000003148
ＴＯＹＯ ＴＩＲＥ株式会社
兵庫県伊丹市藤ノ木２丁目２番１３号
(74)代理人　100076314
弁理士　蔦田 正人
(74)代理人　100112612
弁理士　中村 哲士
(74)代理人　100112623
弁理士　富田 克幸
(74)代理人　100163393
弁理士　有近 康臣
(74)代理人　100189393
弁理士　前澤 龍
(74)代理人　100203091
弁理士　水鳥 正裕

最終頁に続く

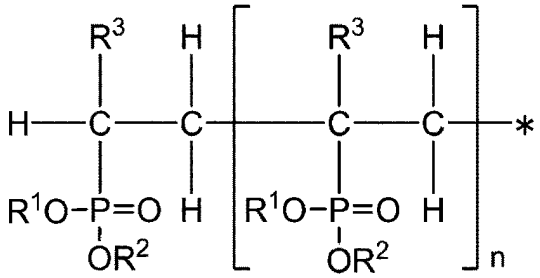
(54)【発明の名称】　変性ジエン系ポリマー及びその製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

イソプレンユニットを持つジエン系ポリマーからなる骨格と、前記骨格に結合した下記一般式（２）で表されるグラフト鎖とを有し、下記一般式（３）で表される構造を含む変性ジエン系ポリマー。

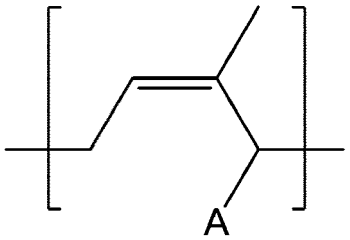
【化１】



(2)

式（２）中、R^1及びR^2は、それぞれ独立に、炭素数１～１０の炭化水素基を表し、R^3は、水素原子またはメチル基を表し、ｎは０以上の整数を示し、＊はジエン系ポリマー中の炭素原子との結合位置を示し、

【化２】



(3)

式（３）中のＡは、式（２）で表されるグラフト鎖を表す。

【請求項２】

ガラス転移温度が－７０℃～－２０℃である、請求項１に記載の変性ジエン系ポリマー。

【請求項３】

重量平均分子量が４００，０００～２，６００，０００である、請求項１に記載の変性ジエン系ポリマー。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は、変性ジエン系ポリマー及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【０００２】

従来、ジエン系ゴムなどのジエン系ポリマーに官能基を導入することにより、ジエン系ポリマーに新たな特性を付与することが知られている。

【０００３】

例えば、特許文献１には、天然ゴムラテックスに極性基含有単量体をグラフト重合することにより、低発熱性及び耐摩耗性が優れたゴム組成物が得られること、及び極性基含有単量体として極性基含有ビニル系単量体が用いられることが記載されている。特許文献２には、天然ゴムラテックスにアルコキシシランを有するビニルモノマーを添加してグラフト重合させるとともに、該アルコキシシランの加水分解及び縮合によりシリカを生成させることが記載されている。しかしながら、ビニルホスホン酸類をグラフト重合させることは記載されていない。

【０００４】

一方、特許文献３には、アセチルアセトナート配位子を有するマンガン触媒を用いて、ジエン系ポリマーにホスホン酸類を反応させることにより、変性ポリマーの主鎖又は側鎖を構成する炭素原子にホスホン酸残基を直接結合させることが記載されている。しかしながら、この場合、ホスホン酸残基の付加反応にジエン系ポリマーの二重結合を消費するため、変性ジエン系ポリマーを加硫する際の加硫速度や架橋密度の低下等が懸念される。

【０００５】

特許文献４には、ポリマーにメタル化有機ホスフィンを導入するために、メタル化した有機ホスフィンを共役ジエンモノマーに導入して反応性ポリマーを生成することが記載されている。しかしながら、メタル化有機ホスフィンを重合開始剤として用いるものであり、ジエン系ポリマーに対してビニルホスホン酸類をグラフト重合させることは記載されていない。

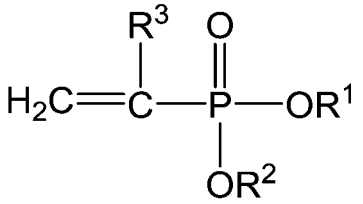
【先行技術文献】

【特許文献】

【０００６】

【文献】特開２０１３－１４７５５５号公報
国際公開第２０１３／１２５４１５号
特開２０１７－０３１３７０号公報

特表２０１５－５１２４６１号公報
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００７】
本発明の実施形態は、ジエン系ポリマーにホスホン酸基が導入された新規な変性ジエン系ポリマー及びその製造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】
【０００８】
本発明の実施形態に係る変性ジエン系ポリマーは、ジエン系ポリマーに下記一般式（１）で表されるビニルホスホン酸類をグラフト重合してなるものである。本発明の実施形態に係る変性ジエン系ポリマーの製造方法は、ジエン系ポリマーに下記一般式（１）で表されるビニルホスホン酸類をグラフト重合させるものである。
【０００９】
【化１】



(1)

【００１０】
式（１）中、R^1及びR^2は、それぞれ独立に、水素原子または炭素数１～１０の炭化水素基を表し、R^3は、水素原子またはメチル基を表す。
【発明の効果】
【００１１】
本発明の実施形態によれば、ジエン系ポリマーにビニルホスホン酸類をグラフト重合してなる新規な変性ジエン系ポリマーを提供することができる。
【発明を実施するための形態】
【００１２】
本実施形態に係る変性ジエン系ポリマーは、ジエン系ポリマーにビニルホスホン酸類をグラフト重合してなるものである。
【００１３】
［ジエン系ポリマー］
変性対象としてのジエン系ポリマーは、共役ジエンモノマーからなる構成単位を含む重合体であり、１種類の共役ジエンモノマーの単独重合体でもよく、２種以上の共役ジエンモノマーの共重合体でもよく、１種又は２種以上の共役ジエンモノマーとビニルモノマーとの共重合体でもよい。ジエン系ポリマーとしては、例えば、ポリイソプレン、ポリブタジエン、スチレンブタジエン共重合体、スチレンイソプレン共重合体、ブタジエンイソプレン共重合体、アクリロニトリルブタジエン共重合体、イソブテンイソプレン共重合体などが挙げられ、これらを１種単独で用いてもよく、２種以上併用してもよい。
【００１４】
ジエン系ポリマーとしては、加硫されることでゴム弾性を示す未加硫のジエン系ゴムを用いることが好ましい。ジエン系ゴムとしては、例えば、天然ゴム（ＮＲ）、イソプレンゴム（ＩＲ）、ブタジエンゴム（ＢＲ）、スチレンブタジエンゴム（ＳＢＲ）、スチレンイソプレン共重合体ゴム、ブタジエンイソプレン共重合体ゴム、アクリロニトリルブタジエンゴム（ＮＢＲ）、ブチルゴム（ＩＩＲ）等が挙げられ、これらを１種単独で用いてもよく、２種以上併用してもよい。これらの中でも、天然ゴム、イソプレンゴム、ブタジエンゴム及びスチレンブタジエンゴムからなる群から選択される少なくとも１種であること

が好ましく、より好ましくはイソプレンゴム、ブタジエンゴム及びスチレンブタジエンゴムからなる群から選択される少なくとも１種である。

【００１５】

変性対象としてのジエン系ポリマーは、常温（２３℃）で液状であってもよく、固形状であってもよい。ジエン系ポリマーの重量平均分子量（Ｍｗ）は、特に限定されず、例えば、２，０００～３，０００，０００でもよく、２０，０００～３，０００，０００でもよく、１００，０００～３，０００，０００でもよく、４００，０００～２，６００，０００でもよい。本明細書において、重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ（ＧＰＣ）による測定によりポリスチレン換算で求められる。

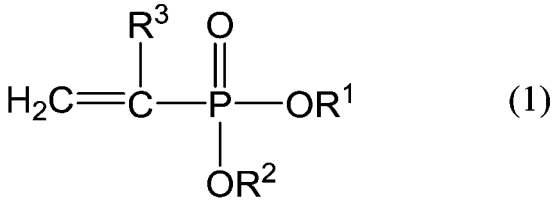
【００１６】

［変性剤］

変性剤としてのビニルホスホン酸類としては、下記一般式（１）で表される化合物が用いられる。

【００１７】

【化２】



(1)

【００１８】

式（１）中、R^1及びR^2は、それぞれ独立に、水素原子または炭素数１～１０の炭化水素基を表す。R^1及びR^2について、炭化水素基としては、例えば、脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基が挙げられる。脂肪族炭化水素基は、直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれでもよい。脂肪族炭化水素基としては、炭素数１～１０のアルキル基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基）、炭素数２～１０のアルケニル基等が挙げられ、より好ましくは炭素数１～４のアルキル基である。芳香族炭化水素基としては、炭素数６～１０のアリール基（例えば、フェニル基、トリル基、キシリル基）、炭素数７～１０のアラルキル基（例えば、ベンジル基、フェネチル基）等が挙げられる。一実施形態として、R^1及びR^2は、ともに水素原子でもよく、ともに炭素数１～１０（より好ましくは１～４）のアルキル基でもよい。

【００１９】

式（１）中、R^3は、水素原子またはメチル基を表し、好ましくは水素原子である。

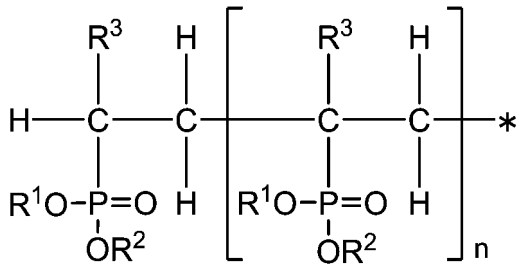
【００２０】

［変性ジエン系ポリマー］

本実施形態に係る変性ジエン系ポリマーにおいて、上記ビニルホスホン酸類は、ジエン系ポリマーにグラフト重合されている。そのため、変性ジエン系ポリマーは、上記のジエン系ポリマー（好ましくはジエン系ゴム）からなる骨格（即ち、幹）と、該骨格に結合した下記式（２）で表されるグラフト鎖とを有するものである。

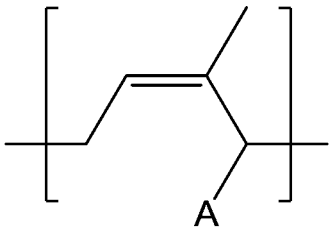
【００２１】

【化３】



(2)

【００２２】
式（２）中のＲ^{1}、Ｒ^{2}及びＲ^{3}は、式（１）中のＲ^{1}、Ｒ^{2}及びＲ^{3}と同じであり、ｎは０以上の整数を示し、＊はジエン系ポリマー中の炭素原子との結合位置を示す。
【００２３】
詳細には、ジエン系ポリマーに含まれる炭素－炭素二重結合の隣の炭素原子に対し、ビニルホスホン酸類のビニル基が結合して、式（２）で表されるグラフト鎖が成長したものでもよい。例えば、イソプレンユニットを持つジエン系ポリマーでは、グラフト鎖が導入された構成単位は下記式（３）で表される構造を持つものでもよい。このように、ジエン系ポリマーの炭素－炭素二重結合を消費せずに、それに隣接する炭素原子にグラフト鎖が生成するため、得られた変性ジエン系ポリマーを加硫する際の加硫速度や架橋密度の低下を抑えることができると考えられる。
【００２４】
【化４】



(3)

【００２５】
式（３）中のＡは、式（２）で表されるグラフト鎖を表す。
【００２６】
変性ジエン系ポリマーの変性率は、特に限定されず、例えば０．１～５０モル％でもよく、０．５～３０モル％でもよく、１～２０モル％でもよく、２～１０モル％でもよい。ここで、変性率は、変性ジエン系ポリマーを構成する全構成単位のモル数に対する前記グラフト鎖が導入された構成単位のモル数の比率である。
【００２７】
変性ジエン系ポリマーは、常温（２３℃）で液状であってもよく、固形状であってもよい。変性ジエン系ポリマーの重量平均分子量（Ｍｗ）は、特に限定されず、例えば、２，０００～３，０００，０００でもよく、２０，０００～３，０００，０００でもよく、１００，０００～３，０００，０００でもよい。好ましくは、変性ジエン系ポリマーは常温で固形状の変性ジエン系ゴムであり、その重量平均分子量は４００，０００～２，６００，０００であることが好ましい。
【００２８】
変性ジエン系ポリマーのガラス転移温度（Ｔｇ）は、特に限定されないが、－７０℃～－２０℃であることが好ましく、より好ましくは－７０℃～－５０℃であり、更に好ましくは－６５℃～－６０℃である。ここで、ガラス転移温度は、ＪＩＳ　Ｋ７１２１に準拠した示差走査熱量測定（ＤＳＣ）法により測定される。

【００２９】
［変性ジエン系ポリマーの製造方法］
本実施形態に係る変性ジエン系ポリマーの製造方法は、ジエン系ポリマーに上記ビニルホスホン酸類をグラフト重合させる方法である。
【００３０】
ジエン系ポリマーとしては、プロトン性溶媒である水中にミセル状になった水系エマルション、すなわちラテックスを用いてもよく、あるいはまた、有機溶媒に溶解させた溶液を用いてもよい。一実施形態として、ジエン系ポリマーとしては、ゴムラテックス、即ちジエン系ゴムのラテックスを用いることが好ましい。これらの濃度は特に限定されず、例えば、ラテックスの場合、ジエン系ポリマーの固形分濃度は５～７０質量％でもよく、１０～５０質量％でもよい。また、溶液の場合、ジエン系ポリマーの固形分濃度は１～３０質量％でもよく、１～１０質量％でもよい。
【００３１】
グラフト重合では、ジエン系ポリマーのラテックス又は溶液に、上記ビニルホスホン酸類と重合開始剤とを添加し、撹拌混合する。ラテックスの場合、更に、乳化剤やバッファーを添加してもよい。ラテックスの場合のｐＨは特に限定されず、例えばｐＨ５～１２でもよい。
【００３２】
ビニルホスホン酸類の添加量は、特に限定されないが、ジエン系ポリマー１ｋｇ当たり０．２０～４．０モルであることが好ましく、より好ましくは０．２５～３．０モルである。ビニルホスホン酸類の添加量が０．２０モル以上であることにより、変性ジエン系ポリマーの物性向上効果を高めることができる。また４．０モル以下であることにより、グラフト重合反応時における変性ジエン系ポリマーの凝固を抑制することができる。
【００３３】
重合開始剤としては、特に限定されず、単量体としてのビニルホスホン酸類をラジカルグラフト重合させることができるものを用いることができる。例えば、ｔｅｒｔ－ブチルヒドロペルオキシド、ジ－ｔｅｒｔ－ブチルペルオキシド、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過酸化ベンゾイル、過酸化水素、クメンヒドロペルオキシド、２，２－アゾビスイソブチロニトリルなどの過酸化物が挙げられる。これらはいずれか１種用いても、２種以上併用してもよい。
【００３４】
重合開始剤としては、重合温度を低くできることから、レドックス系重合開始剤を用いてもよい。レドックス系重合開始剤として、過酸化物と組み合わされる還元剤には、例えば、テトラエチレンペンタミン、メルカプタン類、酸性亜硫酸ナトリウム、還元性金属イオン、アスコルビン酸等が挙げられる。
【００３５】
重合開始剤の添加量は特に限定されず、例えばビニルホスホン酸類に対して０．０１～５モル％でもよく、０．０１～０．１モル％でもよい。
【００３６】
上記グラフト重合工程により得られた変性ジエン系ポリマーを含むラテックス又は溶液は、凝固乾燥させることにより、変性ジエン系ポリマーが得られる。凝固方法としては、特に限定されず、ギ酸を用いて凝固させてもよく、アセトンやメタノールなどの親水性有機溶媒を用いて凝固させてもよい。乾燥方法も特に限定されず、例えば、真空乾燥機、熱風式乾燥機などの通常の乾燥機を用いることができる。なお、乾燥前に、凝固物を水洗してもよい。
【００３７】
本実施形態に係る変性ジエン系ポリマーであると、極性基であるホスホン酸基がジエン系ポリマーに導入される。そのため、例えば、該変性ジエン系ポリマーを含む組成物に充填剤としてシリカを配合する際に、当該シリカの分散性を向上させる効果が期待できる。
【００３８】

また、グラフト重合による反応中に水素結合によるホスホン酸基の凝集が期待できるとともに、グラフト鎖によるナノマトリックス構造の形成も期待できる。そのため、これらの効果により、引張強度を向上させることができる。

【００３９】

本実施形態に係る変性ジエン系ポリマーの用途は特に限定されず、種々のゴム製品、樹脂製品に用いることができる。

【実施例】

【００４０】

以下、本発明の実施例を示すが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【００４１】

変性ジエン系ポリマーに関する各測定方法は、以下の通りである。

【００４２】

［^{31}Ｐ－ＮＭＲ］

^{31}Ｐ－ＮＭＲ定量スペクトルは、測定試料を重水素化クロロホルムに溶解させたものを用い、ＢＬＵＫＥＲ社製「４００ＵＬＴＲＡＳＨＩＥＬＤＴＭ　ＰＬＵＳ」により測定した。なお、ケミカルシフトの補正はトリフェニルホスフィンを外部標準として用いて行った。

【００４３】

［変性率］

^{13}Ｃ－ＮＭＲ定量スペクトルより変性率を算出した。^{13}Ｃ－ＮＭＲ定量スペクトルは、測定試料を重水素化クロロホルムに溶解させたものを用い、ＢＬＵＫＥＲ社製「４００ＵＬＴＲＡＳＨＩＥＬＤＴＭ　ＰＬＵＳ」により測定した。グラフト鎖由来のスペクトル（１６ｐｐｍのスペクトルを使用）と主鎖由来のスペクトル（２３ｐｐｍのスペクトルを使用）の積分比より、変性ジエン系ポリマーを構成する全構成単位のモル数に対するグラフト鎖が導入された構成単位のモル数の比率である変性率を算出した。

【００４４】

［重量平均分子量（Ｍｗ）］

ゲルパーミエーションクロマトグラフィ（ＧＰＣ）での測定により、ポリスチレン換算のＭｗを求めた。詳細には、測定試料をテトラヒドロフラン（ＴＨＦ）に溶解させたものを用いた。（株）島津製作所「ＬＣ－２０Ａ」を使用し、試料をフィルター透過後、温度４０℃、流量１．０ｍＬ／分で、カラム（Ｓｈｏｄｅｘ　ＫＬ－８０６）を通し、示差屈曲検出器（ＲＩ）で検出した。

【００４５】

［ガラス転移温度（Ｔｇ）］

ＪＩＳ　Ｋ７１２１に準拠して示差走査熱量測定（ＤＳＣ）法により、昇温速度：２０℃／分にて測定した（測定温度範囲：－１３０℃～２００℃）。

【００４６】

実施例で用いた試薬の詳細は以下の通りである。

・ＩＲラテックス：イソプレンゴムラテックス、ＫＲＡＴＯＮポリマージャパン（株）製「Ｃａｌｉｆｌｅｘ　ＩＲ０４０１　ＳＵ　Ｌａｔｅｘ」
・りん酸水素二ナトリウム：富士フィルム和光純薬（株）製
・ドデシル硫酸ナトリウム：富士フィルム和光純薬（株）製
・ｔｅｒｔ－ブチルヒドロペルオキシド：東京化成工業（株）製
・テトラエチレンペンタミン：東京化成工業（株）製
・ＩＲ２２００：イソプレンゴム、ＪＳＲ（株）製「ＪＳＲ　ＩＲ２２００」
・トルエン：ナカライテスク（株）製
・ビニルホスホン酸：東京化成工業（株）製
・ビニルホスホン酸ジエチル：東京化成工業（株）製

【００４７】

［実施例１］

ＩＲラテックスに水を加えて、ゴム固形分濃度２０質量％のラテックス１０３ｇを調製した。該ラテックスにドデシル硫酸ナトリウム０．１０ｇを加え、窒素雰囲気下で１時間撹拌した。その後、更に、ｔｅｒｔ－ブチルヒドロペルオキシド０．１８ｍＬ、テトラエチレンペンタミン０．２５ｍＬ、ビニルホスホン酸０．５４ｇを加え、３０℃で２時間撹拌した。ここで、ビニルホスホン酸の添加量はイソプレンゴム１ｋｇ当たり０．２５モルである。得られた反応溶液をアセトンに滴下し、ゴム分を凝集させた。得られたゴム分を水で洗浄し、５０℃で減圧乾燥することにより、目的生成物として、ビニルホスホン酸がグラフト重合された変性イソプレンゴムを得た。得られた生成物の^{31}Ｐ－ＮＭＲスペクトルからホスホン酸基がイソプレンゴムポリマーに導入されたことを確認した。

【００４８】

得られた変性イソプレンゴムは、^{31}Ｐ－ＮＭＲ（ＣＤＣｌ$_3$），ｄ＝２３．１（ｂｒ）であった。また、変性率：１０モル％、Ｍｗ：５６４，０００、Ｔｇ：－６２℃であった。

【００４９】

［実施例２］

ＩＲラテックスに水を加えて、ゴム固形分濃度２０質量％のラテックス２００ｇを調製した。該ラテックスにドデシル硫酸ナトリウム０．１３ｇを加え、窒素雰囲気下で１時間撹拌した。その後、更に、ｔｅｒｔ－ブチルヒドロペルオキシド０．３６ｍＬ、テトラエチレンペンタミン０．５０ｍＬ、ビニルホスホン酸６．４ｇを加え、３０℃で２時間撹拌した。ここで、ビニルホスホン酸の添加量はイソプレンゴム１ｋｇ当たり１．５モルである。得られた反応溶液をアセトンに滴下し、ゴム分を凝集させた。得られたゴム分を水で洗浄し、５０℃で減圧乾燥することにより、目的生成物として、ビニルホスホン酸がグラフト重合された変性イソプレンゴムを得た。得られた生成物の^{31}Ｐ－ＮＭＲスペクトルからホスホン酸基がイソプレンゴムポリマーに導入されたことを確認した。

【００５０】

得られた変性イソプレンゴムは、^{31}Ｐ－ＮＭＲ（ＣＤＣｌ$_3$），ｄ＝２１．４（ｂｒ）であった。また、変性率：１０モル％、Ｍｗ：５６５，０００、Ｔｇ：－６２℃であった。

【００５１】

［実施例３］

ＩＲラテックスに水を加えて、ゴム固形分濃度２０質量％のラテックス１０３ｇを調製した。該ラテックスに、りん酸水素二ナトリウム０．１１ｇとドデシル硫酸ナトリウム０．１０ｇを加え、窒素雰囲気下で１時間撹拌した。その後、更に、ｔｅｒｔ－ブチルヒドロペルオキシド０．１８ｍＬ、テトラエチレンペンタミン０．２５ｍＬ、ビニルホスホン酸ジエチル３．４５ｇを加え、３０℃で２時間撹拌した。ここで、ビニルホスホン酸ジエチルの添加量はイソプレンゴム１ｋｇ当たり１．０５モルである。得られた反応溶液をアセトンに滴下し、ゴム分を凝集させた。得られたゴム分を水で洗浄し、５０℃で減圧乾燥することにより、目的生成物として、ビニルホスホン酸ジエチルがグラフト重合された変性イソプレンゴムを得た。得られた生成物の^{31}Ｐ－ＮＭＲスペクトルからホスホン酸エステル基がイソプレンゴムポリマーに導入されたことを確認した。

【００５２】

得られた変性イソプレンゴムは、^{31}Ｐ－ＮＭＲ（ＣＤＣｌ$_3$），ｄ＝３６．７（ｂｒ）であった。また、変性率：１０モル％、Ｍｗ：２，０６０，０００、Ｔｇ：－６２℃であった。

【００５３】

［実施例４］

６．０ｇのＩＲ２２００をトルエン２００ｍＬに溶解させてゴム溶液を調製した。得られたゴム溶液に、ｔｅｒｔ－ブチルヒドロペルオキシド４８ｍｇ、テトラエチレンペンタミン７０ｍｇ、ビニルホスホン酸０．９７ｇを加え、３０℃で２時間撹拌した。ここで、ビニルホスホン酸の添加量はイソプレンゴム１ｋｇ当たり１．５モルである。得られた反応溶液をアセトンに滴下し、ゴム分を凝集させた。得られたゴム分を水で洗浄し、５０℃で減圧乾燥することにより、目的生成物として、ビニルホスホン酸がグラフト重合された

変性イソプレンゴムを得た。得られた生成物の^{31}Ｐ－ＮＭＲスペクトルからホスホン酸基がイソプレンゴムポリマーに導入されたことを確認した。

【００５４】

得られた変性イソプレンゴムは、^{31}Ｐ－ＮＭＲ（ＣＤＣｌ$_3$），ｄ＝１９．８（ｂｒ）であった。また、変性率：２モル％、Ｍｗ：４８５，０００、Ｔｇ：－６５℃であった。

【００５５】

［実施例５］

６．０ｇのＩＲ２２００をトルエン２００ｍＬに溶解させてゴム溶液を調製した。得られたゴム溶液に、ｔｅｒｔ－ブチルヒドロペルオキシド９６ｍｇ、テトラエチレンペンタミン１４０ｍｇ、ビニルホスホン酸１．９４ｇを加え、３０℃で２時間撹拌した。ここで、ビニルホスホン酸の添加量はイソプレンゴム１ｋｇ当たり３．０モルである。得られた反応溶液をアセトンに滴下し、ゴム分を凝集させた。得られたゴム分を水で洗浄し、５０℃で減圧乾燥することにより、目的生成物として、ビニルホスホン酸がグラフト重合された変性イソプレンゴムを得た。得られた生成物の^{31}Ｐ－ＮＭＲスペクトルからホスホン酸基がイソプレンゴムポリマーに導入されたことを確認した。

【００５６】

得られた変性イソプレンゴムは、^{31}Ｐ－ＮＭＲ（ＣＤＣｌ$_3$），ｄ＝２０．３（ｂｒ）であった。また、変性率：３モル％、Ｍｗ：６２６，０００、Ｔｇ：－６４℃であった。

【００５７】

実施例１，３の未加硫の変性イソプレンゴムについて抗張積を測定した。なお、比較例１として、未変性イソプレンゴムについても抗張積を測定した。未変性イソプレンゴムとしては、上記ＩＲラテックスをアセトンに滴下して凝固し、水で洗浄後に５０℃で減圧乾燥して得られた未加硫のイソプレンゴムを用いた。抗張積の測定方法は以下の通りである。

【００５８】

［抗張積］

未加硫ゴムを厚さ５ｍｍのシート状に成形し、該シートから縦６０ｍｍ×横２０ｍｍに切り抜いたサンプルを、オートグラフを用いて引張試験を行い、破断特性としての抗張積（ＴＢ（引張強さ）×ＥＢ（破断時伸び））を求めた。数値が大きいほど、破壊特性に優れることを示す。

【００５９】

結果は下記表１に示す通りであり、実施例１，３の変性イソプレンゴムであると、比較例１の未変性イソプレンゴムに対して、未加硫のゴム単体での評価でも、抗張積が向上しており、ビニルホスホン酸類による変性による物性向上効果が認められた。

【００６０】

【表１】

	抗張積［MPa・%］
実施例1の変性イソプレンゴム	78．8
実施例3の変性イソプレンゴム	60．8
比較例1の未変性イソプレンゴム	59．5

フロントページの続き

(72)発明者　岩地 大輝
兵庫県伊丹市藤ノ木２丁目２番１３号 東洋ゴム工業株式会社内

審査官　久保田 葵

(56)参考文献　米国特許第０５２９２８１７（ＵＳ，Ａ）
米国特許第０５３１０８０８（ＵＳ，Ａ）
米国特許第０３２５５２７６（ＵＳ，Ａ）
特開昭５７－１１１３０６（ＪＰ，Ａ）
米国特許出願公開第２０１７／００２２２９６（ＵＳ，Ａ１）

(58)調査した分野　(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ０８Ｆ２５１／００－２８３／００、
２８３／０２－２８９／００、
２９１／００－２９７／０８