

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

(43) 国際公開日  
2020年6月4日(04.06.2020)



(10) 国際公開番号

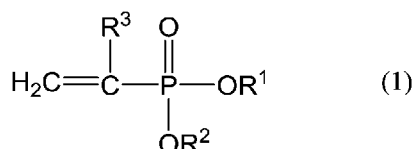
WO 2020/110521 A1

- (51) 国際特許分類:  
C08F 279/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2019/041502
- (22) 国際出願日: 2019年10月23日(23.10.2019)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2018-225314 2018年11月30日(30.11.2018) JP
- (71) 出願人: T O Y O T I R E 株式会社 (TOYO TIRE CORPORATION) [JP/JP]; 〒6640847 兵庫県伊丹市藤ノ木2丁目2番13号 Hyogo (JP).
- (72) 発明者: 岩地 大輝 (IWACHI, Taiki); 〒6640847 兵庫県伊丹市藤ノ木2丁目2番13号 T O Y O T I R E 株式会社内 Hyogo (JP).
- (74) 代理人: 蔦田 正人, 外 (TSUTADA, Masato et al.); 〒5410051 大阪府大阪市中央区備後町1丁目7番10号 ニッセイ備後町ビル9階 Osaka (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:  
一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: MODIFIED DIENE POLYMER AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(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) Abstract: A modified diene polymer according to an embodiment of the present invention is obtained by graft polymerizing vinyl phosphonic acids represented by general formula (1) on a diene polymer. In formula (1), R<sup>1</sup> and R<sup>2</sup> are each independently a hydrogen atom or a hydrocarbon group having 1 to 10 carbon atoms and R<sup>3</sup> is a hydrogen atom or a methyl group.

(57) 要約: 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。式(1)中、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>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<sup>3</sup>は、水素原子またはメチル基を表す。

WO 2020/110521 A1

## 明 細 書

発明の名称：変性ジエン系ポリマー及びその製造方法

### 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] 特許文献1：特開2013-147555号公報  
特許文献2：国際公開第2013/125415号  
特許文献3：特開2017-031370号公報  
特許文献4：特表2015-512461号公報

## 発明の概要

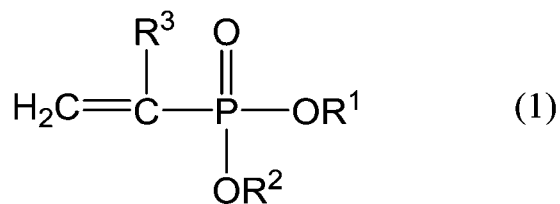
### 発明が解決しようとする課題

- [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]



- [0010] 式(1)中、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>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<sup>3</sup>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。

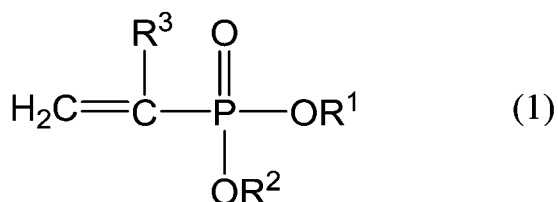
[0015] 変性対象としてのジエン系ポリマーは、常温（23℃）で液状であってもよく、固形状であってもよい。ジエン系ポリマーの重量平均分子量（Mw）は、特に限定されず、例えば、2,000～3,000,000でもよく、20,000～3,000,000でもよく、100,000～3,000,000でもよく、400,000～2,600,000でもよい。本明細書において、重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ（

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]



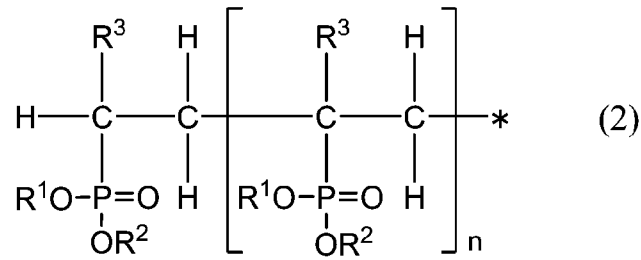
[0018] 式(1)中、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は、それぞれ独立に、水素原子または炭素数1～10の炭化水素基を表す。R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>について、炭化水素基としては、例えば、脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基が挙げられる。脂肪族炭化水素基は、直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれでもよい。脂肪族炭化水素基としては、炭素数1～10のアルキル基(例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基)、炭素数2～10のアルケニル基等が挙げられ、より好ましくは炭素数1～4のアルキル基である。芳香族炭化水素基としては、炭素数6～10のアリール基(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<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>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<sup>3</sup>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。

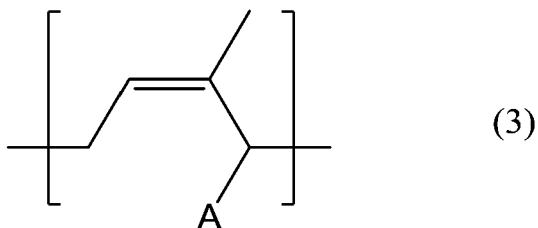
[0021] [化3]



[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]



[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本数に対する前記グラフト鎖が導入された構成単位の本数

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ジョン、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、攪拌混合する。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 1 k g 当たり 0. 2 0 ~ 4. 0 モルであることが好ましく、より好ましくは 0. 2 5 ~ 3. 0 モルである。ビニルホスホン酸類の添加量が 0. 2 0 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、t e r t -ブチルヒドロペルオキシド、ジ- t e r t -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せられる還元剤には、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. 0 1 ~ 5 モル%でもよく、0. 0 1 ~ 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] [  $^{31}\text{P}$  - NMR ]

$^{31}\text{P}$  - 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 ]

$^{13}\text{C}$  - NMR 定量スペクトルより変性率を算出した。 $^{13}\text{C}$  - 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（16 ppmのスペクトルを使用）と主鎖由来のスペクトル（23 ppm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時間攪拌した。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時間攪拌した。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<sup>31</sup>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、<sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>)、 $\delta$  = 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時間攪拌した。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時間攪拌した。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<sup>31</sup>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、<sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>)、 $\delta$  = 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時間攪拌した。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0.25 mL、ビニルホスホン酸ジエチル3.45 gを加え、30℃で2時間攪拌した。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1 kg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<sup>31</sup>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、<sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>)、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]

6.0 gのIR2200をトルエン200 mL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48 mg、テトラエチレンペンタミン70 mg、ビニルホスホン酸0.97 gを加え、30℃で2時間攪拌した。ここで、ビニルホスホン酸の添加量はイソプレンゴム1 kg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<sup>31</sup>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、<sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>)、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]

6.0 gのIR2200をトルエン200 mL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96 mg、テトラエチレンペンタミン140 mg、ビニルホスホン酸1.94 gを

加え、30℃で2時間攪拌した。ここで、ビニルホスホン酸の添加量はイソプレングム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グムを得た。得られた生成物の<sup>31</sup>P-NMRスペクトルからホスホン酸基がイソプレング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グムは、<sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>)、 $\delta = 20.3$  (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グムについて抗張積を測定した。なお、比較例1として、未変性イソプレングムについても抗張積を測定した。未変性イソプレングムとしては、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グムを用いた。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の変性イソプレングムであると、比較例1の未変性イソプレングムに対して、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。

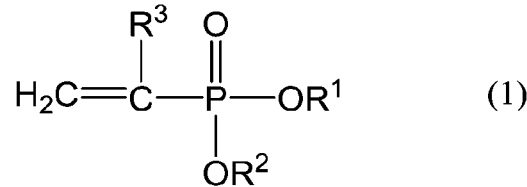
[0060] [表1]

	抗張積 [MPa・%]
実施例1の変性イソプレングム	78.8
実施例3の変性イソプレングム	60.8
比較例1の未変性イソプレングム	59.5

## 請求の範囲

[請求項1] 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変性ジエン系ポリマー。

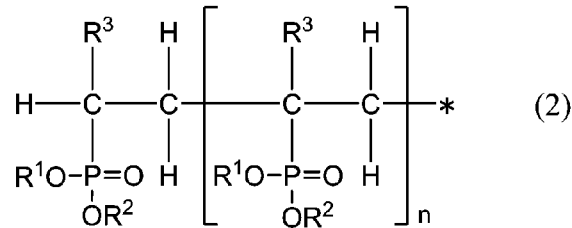
[化1]



式（1）中、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>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<sup>3</sup>は、水素原子またはメチル基を表す。

[請求項2] 前記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する、請求項1に記載の変性ジエン系ポリマー。

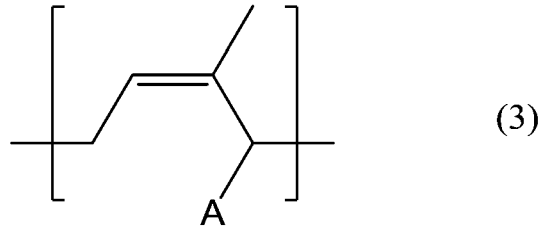
[化2]



式（2）中、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>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<sup>3</sup>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、\*は前記ジエン系ポリマー中の炭素原子との結合位置を表す。

[請求項3] 下記式（3）で表される構成単位を有する請求項2に記載の変性ジエン系ポリマー。

[化3]



式(3)中、Aは前記式(2)で表されるグラフト鎖を表す。

[請求項4] ガラス転移温度が $-70^{\circ}\text{C}$ ～ $-20^{\circ}\text{C}$ である、請求項1～3のいずれか1項に記載の変性ジエン系ポリマー。

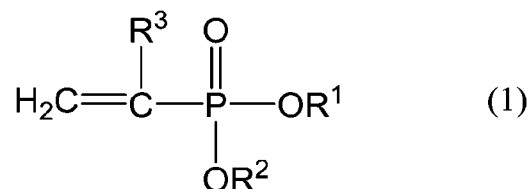
[請求項5] 重量平均分子量が400,000～2,600,000である、請求項1～4のいずれか1項に記載の変性ジエン系ポリマー。

[請求項6] 前記ジエン系ポリマーが、天然ゴム、イソプレンゴム、ブタジエンゴム、スチレンブタジエンゴム、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、及びブチルゴムからなる群から選択される少なくとも1種である、請求項1～5のいずれか1項に記載の変性ジエン系ポリマー。

[請求項7]  $\text{R}^1$ 及び $\text{R}^2$ が、それぞれ独立に、水素原子または炭素数1～4の炭化水素基を表す、請求項1～6のいずれか1項に記載の変性ジエン系ポリマー。

[請求項8] 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変性ジエン系ポリマーの製造方法。

[化4]



式(1)中、 $\text{R}^1$ 及び $\text{R}^2$ 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、 $\text{R}^3$ は、水素原子またはメチル基

を表す。

- [請求項9] 前記ビニルホスホン酸類の添加量が前記ジエン系ポリマー 1 k g 当たり 0.20～4.0 モルである、請求項 8 に記載の変性ジエン系ポリマーの製造方法。
- [請求項10] 前記ジエン系ポリマーとしてゴムラテックスを用いる、請求項 8 又は 9 に記載の変性ジエン系ポリマーの製造方法。
- [請求項11] 前記ジエン系ポリマーのラテックス又は溶液に前記ビニルホスホン酸類と重合開始剤を添加してグラフト重合させ、得られたジエン系ポリマーを含むラテックス又は溶液を凝固乾燥させる、請求項 8～10 のいずれか 1 項に記載の変性ジエン系ポリマーの製造方法。



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2019/041502

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

C08F 279/02 (2006.01) i  
FI: C08F279/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
C08F279/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2020
Registered utility model specifications of Japan	1996-2020
Published registered utility model applications of Japan	1994-2020

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	US 3255276 A (FARBWERKE HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT VORMALS MEISTER LUCIUS & BRUNING) 07.06.1966 (1966-06-07) claims, columns 2-4 claims, columns 2-4	1-9, 11 10, 11
X Y	JP 57-111306 A (RHONE POULENC IND) 10.07.1982 (1982-07-10) page 8, upper left column to lower right column, examples	1, 2, 4, 6-11 10, 11
X	US 2017/0022296 A1 (COMPAGNIE GENERALE DES ETABLISSEMENTS MICHELIN) 26.01.2017 (2017-01-26) claims, paragraphs [0060], [0106]-[0126], [0162], examples	1, 2, 4-7

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date  
“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  
“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
09 January 2020 (09.01.2020)

Date of mailing of the international search report  
21 January 2020 (21.01.2020)

Name and mailing address of the ISA/  
Japan Patent Office  
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,  
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer  
  
Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2019/041502

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
US 3255276 A	07 Jun. 1966	GB 997820 A	
JP 57-111306 A	10 Jul. 1982	FR 1323837 A	
		US 4390597 A	
		column 7, examples	
		EP 52561 A1	
US 2017/0022296 A1	26 Jan. 2017	WO 2015/121224 A1	
		EP 3105269 A1	
		CN 105940028 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08F 279/02(2006.01)i FI: C08F279/02		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C08F279/02 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922 - 1996年 日本国公開実用新案公報 1971 - 2020年 日本国実用新案登録公報 1996 - 2020年 日本国登録実用新案公報 1994 - 2020年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	US 3255276 A (FARBWERKE HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT VORMALS MEISTER LUCIUS & BRUNING) 07.06.1966 (1966 - 06 - 07) 特許請求の範囲、第2欄 - 第4欄	1-9, 11
Y	特許請求の範囲、第2欄 - 第4欄	10, 11
X	JP 57-111306 A (ローヌ-プーラン-アンデユストリイ) 10.07.1982 (1982 - 07 - 10) 8頁左上欄 - 同右下欄	1, 2, 4, 6-11
Y	実施例	10, 11
X	US 2017/0022296 A1 (COMPAGNIE GENERALE DES ETABLISSEMENTS MICHELIN) 26.01.2017 (2017 - 01 - 26) 特許請求の範囲、[0060]、[0106] - [0126]、[0162]、 実施例	1, 2, 4-7
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献	
国際調査を完了した日 09.01.2020	国際調査報告の発送日 21.01.2020	
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 大久保 智之 4J 3446 電話番号 03-3581-1101 内線 3457	

国際調査報告  
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号  
 PCT/JP2019/041502

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
US	3255276	A	07.06.1966	GB	997820	A	
				FR	1323837	A	
JP	57-111306	A	10.07.1982	US	4390597	A	
				Column7, Examples			
				EP	52561	A1	
US	2017/0022296	A1	26.01.2017	WO	2015/121224	A1	
				EP	3105269	A1	
				CN	105940028	A	