



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201638121 A

(43)公開日：中華民國 105 (2016) 年 11 月 01 日

(21)申請案號：105105014

(22)申請日：中華民國 105 (2016) 年 02 月 19 日

(51)Int. Cl.：

*C08F36/04 (2006.01)**C08F4/48 (2006.01)**C08F8/42 (2006.01)**C08C19/25 (2006.01)**C08L21/00 (2006.01)**C08L9/00 (2006.01)**B60C1/00 (2006.01)*

(30)優先權：2015/02/19 日本

2015-031098

(71)申請人：旭化成股份有限公司 (日本) ASAHI KASEI KABUSHIKI KAISHA (JP)

日本

(72)發明人：京美紀 KYO, MIKI (JP)；関川新一 SEKIKAWA, SHINICHI (JP)；仲二見裕美
NAKAFUTAMI, HIROMI (JP)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：19 項 圖式數：0 共 69 頁

(54)名稱

改質共軛二烯系聚合物及其製造方法、橡膠組合物、以及輪胎

(57)摘要

本發明提供一種改質共軛二烯系聚合物，其係重量平均分子量為 20×10^4 以上且 300×10^4 以下者，並且相對於該改質共軛二烯系聚合物之總量，包含 0.25 質量%以上且 30 質量%以下之分子量為 200×10^4 以上且 500×10^4 以下之該改質共軛二烯系聚合物，且收縮因子(g')未達 0.64。

發明摘要

※ 申請案號：105105014

※ 申請日：105.2.19

※IPC 分類：

C08F36/04(2006.01)
C08F4/48(2006.01)
C08F8/42(2006.01)
C08C19/25(2006.01)
C08L21/00(2006.01)
C08L9/00(2006.01)
B60C1/00(2006.01)

【發明名稱】

改質共軛二烯系聚合物及其製造方法、橡膠組合物、以及輪胎

【中文】

本發明提供一種改質共軛二烯系聚合物，其係重量平均分子量為 20×10^4 以上且 300×10^4 以下者，並且相對於該改質共軛二烯系聚合物之總量，包含0.25質量%以上且30質量%以下之分子量為 200×10^4 以上且 500×10^4 以下之該改質共軛二烯系聚合物，且收縮因子(g')未達0.64。

【英文】

無

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無。

【本代表圖之符號簡單說明】：

無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】

改質共軛二烯系聚合物及其製造方法、橡膠組合物、以及輪胎

【技術領域】

本發明係關於一種改質共軛二烯系聚合物及其製造方法、橡膠組合物、以及輪胎。

【先前技術】

近年來，對於汽車之低燃料效率化要求增高，而要求改良汽車用輪胎、尤其是與地面接觸之輪胎胎面所使用之材料。迄今為止，業界要求開發出滾動阻力較小、即具有低遲滯損失性之材料。又，為了使輪胎輕量化，而必須減少輪胎之胎面部之厚度，進而亦要求耐磨耗性較高之材料。另一方面，就安全性之觀點而言，對輪胎胎面用途所使用之材料要求優異之抗濕滑性、及實用上較充分之破壞特性。

作為滿足此種要求之材料，有包含橡膠與碳黑、二氧化矽等補強性填充劑之材料。例如，若使用包含二氧化矽之材料，則可謀求低遲滯損失性及抗濕滑性之平衡性之提高。又，嘗試藉由向運動性較高之橡膠之分子末端部導入具有與二氧化矽之親和性或反應性之官能基，而改良材料中之二氧化矽之分散性，進而藉由與二氧化矽粒子之鍵結而降低橡膠分子末端部之運動性，從而降低遲滯損失。

例如，專利文獻1中提出有一種使具有縮水甘油基胺基之改質劑與聚合物活性末端進行反應而獲得之改質二烯系橡膠。又，專利文獻2~4中提出有一種使含有胺基之烷氧基矽烷類與聚合物活性末端進行反應而獲得之改質二烯系橡膠、及該等與二氧化矽之組合物。進而，專利文獻5及6中提出有一種使環式氮雜矽環(azasilacycle)化合物與聚

合物活性末端進行反應使之官能化而成之聚合物。並且，專利文獻7中提出有一種使聚合物活性末端與多官能性矽烷化合物進行偶合反應而獲得之二烯系橡膠。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

[專利文獻1]國際公開第01/23467號說明書

[專利文獻2]日本專利特開2005-290355號公報

[專利文獻3]日本專利特開平11-189616號公報

[專利文獻4]日本專利特開2003-171418號公報

[專利文獻5]日本專利特表2008-527150號公報

[專利文獻6]國際公開第11/129425號說明書

[專利文獻7]國際公開第07/114203號說明書

【發明內容】

[發明所欲解決之問題]

然而，由於包含二氧化矽之材料相對於具有疏水性之表面之碳黑，具有親水性之表面，與共軛二烯系橡膠之親和性較低，故而與碳黑相比，具有分散性較差之缺點。因此，包含二氧化矽之材料為了賦予二氧化矽與橡膠間之鍵結，改良分散性，而必須另外含有矽烷偶合劑等。又，向橡膠之分子末端導入有與二氧化矽之反應性較高之官能基之材料由於在混練步驟中會進行與二氧化矽粒子之反應，而組合物之黏度上升，故而可見變得難以捏合，或變得容易產生於混練後製成片材時之表面粗糙或片材斷裂等加工性惡化之傾向。並且，將此種材料製成硫化物時、尤其是將包含二氧化矽等無機填充劑製成硫化物時之低遲滯損失性與抗濕滑性之平衡性、及耐磨耗性不充分。

因此，本發明之目的在於提供一種製成硫化物時之加工性優異，製成硫化物時之低遲滯損失性與抗濕滑性之平衡性及耐磨耗性優

異，具有實用上較充分之破壞特性之改質共軛二烯系聚合物。

[解決問題之技術手段]

本發明者等人為了解決上述先前技術之課題而進行努力研究探討，結果發現如下改質共軛二烯系聚合物，其重量平均分子量為特定範圍，並且包含特定範圍量之特定範圍之分子量之該改質共軛二烯系聚合物，且收縮因子(g')未達特定值，其於製成硫化物時之加工性優異，製成硫化物時之低遲滯損失性與抗濕滑性之平衡性及耐磨耗性優異，具有實用上較充分之破壞特性，從而完成本發明。

即，本發明如下所述。

[1]

一種改質共軛二烯系聚合物，其係重量平均分子量為 20×10^4 以上且 300×10^4 以下者，並且

相對於上述改質共軛二烯系聚合物之總量，包含0.25質量%以上且30質量%以下之分子量為 200×10^4 以上且 500×10^4 以下之該改質共軛二烯系聚合物，且

收縮因子(g')未達0.64。

[2]

如[1]中所記載之改質共軛二烯系聚合物，其具有氮原子與矽原子。

[3]

如[1]或[2]中所記載之改質共軛二烯系聚合物，其中上述重量平均分子量為 50×10^4 以上且 150×10^4 以下。

[4]

如[1]至[3]中任一項所記載之改質共軛二烯系聚合物，其中相對於上述改質共軛二烯系聚合物之總量，包含1.0質量%以上且30質量%以下之分子量為 200×10^4 以上且 500×10^4 以下之該改質共軛二烯系聚合物。

[5]

如[1]至[4]中任一項所記載之改質共軛二烯系聚合物，其具有分支，且

分支度為5以上。

[6]

如[5]中所記載之改質共軛二烯系聚合物，其中上述分支度為6以上。

[7]

如[5]或[6]中所記載之改質共軛二烯系聚合物，其具有1個以上之偶合殘基、及鍵結於該偶合殘基之共軛二烯系聚合物鏈，並且

上述分支包含於1個上述偶合殘基上鍵結有5個以上之上述共軛二烯系聚合物鏈之分支。

[8]

如[5]至[7]中任一項所記載之改質共軛二烯系聚合物，其中上述分支包含於1個上述偶合殘基上鍵結有6個以上之上述共軛二烯系聚合物鏈之分支。

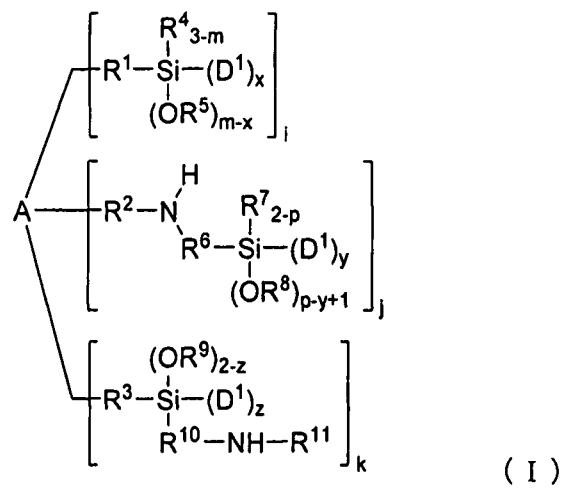
[9]

如[7]或[8]中所記載之改質共軛二烯系聚合物，其中上述偶合殘基所具有之至少1個矽原子構成碳數1～20之烷氧基矽烷基或矽烷醇基。

[10]

如[1]至[9]中任一項所記載之改質共軛二烯系聚合物，其係由下述通式(I)所表示。

[化1]

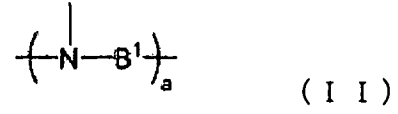


(式(I)中，D¹表示二烯系聚合物鏈，R¹~R³分別獨立地表示單鍵或碳數1~20之伸烷基，R⁴及R⁷分別獨立地表示碳數1~20之烷基，R⁵、R⁸、及R⁹分別獨立地表示氫原子或碳數1~20之烷基，R⁶及R¹⁰分別獨立地表示碳數1~20之伸烷基，R¹¹表示氫原子或碳數1~20之烷基。m及x分別獨立地表示1~3之整數，x≤m，p表示1或2，y表示1~3之整數，y≤(p+1)，z表示1或2之整數。分別存在複數個之情形時之D¹、R¹~R¹¹、m、p、x、y、及z分別獨立，可相同亦可不同。i表示0~6之整數，j表示0~6之整數，k表示0~6之整數，(i+j+k)為3~10之整數，((x×i)+(y×j)+(z×k))為5~30之整數。A表示碳數1~20之烴基、或具有選自由氧原子、氮原子、矽原子、硫原子、及磷原子所組成之群中之至少1種原子且不具有活性氫之有機基)

[11]

如[10]中所記載之改質共軛二烯系聚合物，其中於式(I)中，A係由下述通式(II)~(V)之任一者所表示。

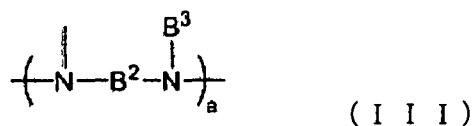
[化2]



(式(II)中，B¹表示單鍵或碳數1~20之烴基，a表示1~10之整

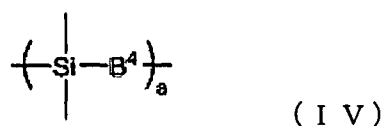
數。存在複數個之情形時之 B^1 分別獨立)

[化3]



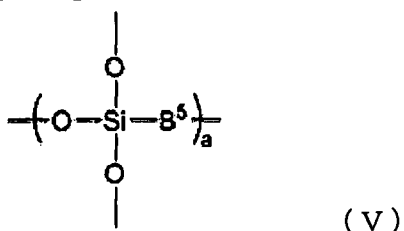
(式(III)中， B^2 表示單鍵或碳數1~20之烴基， B^3 表示碳數1~20之烷基， a 表示1~10之整數。分別存在複數個之情形時之 B^2 及 B^3 分別獨立)

[化4]



(式(IV)中， B^4 表示單鍵或碳數1~20之烴基， a 表示1~10之整數。存在複數個之情形時之 B^4 分別獨立)

[化5]



(式(V)中， B^5 表示單鍵或碳數1~20之烴基， a 表示1~10之整數。存在複數個之情形時之 B^5 分別獨立)

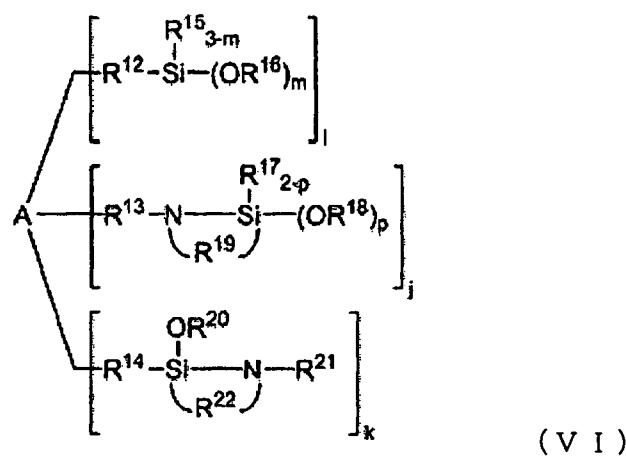
[12]

一種改質共軛二烯系聚合物之製造方法，其係如[1]至[11]中任一項所記載之改質共軛二烯系聚合物之製造方法，且包括如下步驟：

聚合步驟，其使用有機單鋰化合物作為聚合起始劑，至少使共軛二烯化合物聚合，而獲得共軛二烯系聚合物；及

反應步驟，其使上述共軛二烯系聚合物與下述通式(VI)所表示之化合物進行反應。

[化6]

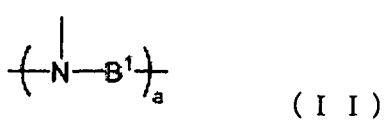


(式(VI)中， $R^{12} \sim R^{14}$ 分別獨立地表示單鍵或碳數1～20之伸烷基， $R^{15} \sim R^{18}$ 、及 R^{20} 分別獨立地表示碳數1～20之烷基， R^{19} 及 R^{22} 分別獨立地表示碳數1～20之伸烷基， R^{21} 表示碳數1～20之烷基或三烷基矽烷基， m 表示1～3之整數， p 表示1或2。分別存在複數個之情形時之 $R^{12} \sim R^{22}$ 、 m 、及 p 分別獨立，可相同亦可不同。 i 表示0～6之整數， j 表示0～6之整數， k 表示0～6之整數， $(i + j + k)$ 為3～10之整數。 A 表示碳數1～20之烴基、或具有選自由氧原子、氮原子、矽原子、硫原子、及磷原子所組成之群中之至少1種原子且不具有活性氫之有機基)

[13]

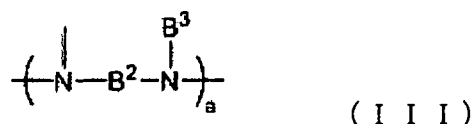
如[12]中所記載之改質共軛二烯系聚合物之製造方法，其中於式(VI)中， A 係由下述通式(II)～(V)之任一者所表示。

[化7]



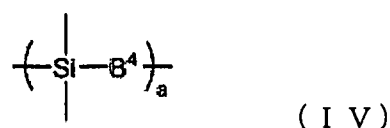
(式(II)中， B^1 表示單鍵或碳數1～20之烴基， a 表示1～10之整數。存在複數個之情形時之 B^1 分別獨立)

[化8]



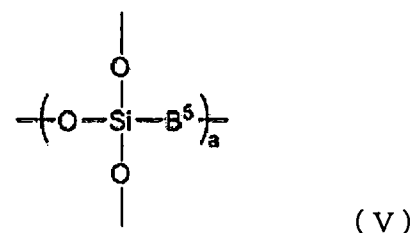
(式(III)中， B^2 表示單鍵或碳數1~20之烴基， B^3 表示碳數1~20之烷基， a 表示1~10之整數。分別存在複數個之情形時之 B^2 及 B^3 分別獨立)

[化9]



(式(IV)中， B^4 表示單鍵或碳數1~20之烴基， a 表示1~10之整數。存在複數個之情形時之 B^4 分別獨立)

[化10]



(式(V)中， B^5 表示單鍵或碳數1~20之烴基， a 表示1~10之整數。存在複數個之情形時之 B^5 分別獨立)

[14]

如[13]中所記載之改質共軛二烯系聚合物之製造方法，其中於式(VI)中， A 係由式(II)或式(III)所表示， k 表示0。

[15]

如[13]或[14]中所記載之改質共軛二烯系聚合物之製造方法，其中於式(VI)中， A 係由式(II)或式(III)所表示， k 表示0，且

於式(II)或式(III)中， a 表示2~10之整數。

[16]

如[12]至[15]中任一項之改質共軛二烯系聚合物之製造方法，其

中上述有機單鋰化合物係具有取代胺基之烷基鋰化合物、或二烷基胺基鋰。

[17]

如[12]至[15]中任一項所記載之改質共軛二烯系聚合物之製造方法，其中上述有機單鋰化合物為烷基鋰化合物。

[18]

一種橡膠組合物，其包含橡膠成分、及相對於該橡膠成分100質量份為5.0質量份以上且150質量份以下之填充劑，並且

上述橡膠成分相對於該橡膠成分之總量，包含10質量%以上之如[1]至[11]中任一項所記載之改質共軛二烯系聚合物。

[19]

一種輪胎，其係使用如[18]中所記載之橡膠組合物而成。

[發明之效果]

根據本發明之改質共軛二烯系聚合物，可獲得製成硫化物時之優異之加工性、製成硫化物時之優異之低遲滯損失性與抗濕滑性之平衡性及耐磨耗性、及實用上較充分之破壞特性。

【圖式簡單說明】

無

【實施方式】

以下，對用以實施本發明之形態(以下，稱為「本實施形態」)詳細地進行說明。以下之本實施形態係用以說明本發明之例示，並非將本發明限定為以下之內容之主旨。本發明可於其主旨之範圍內適當地進行變化而實施。

[改質共軛二烯系聚合物]

本實施形態之改質共軛二烯系聚合物之重量平均分子量為 20×10^4 以上且 300×10^4 以下，並且相對於該改質共軛二烯系聚合物之總量

(100質量%)，包含0.25質量%以上且30質量%以下之分子量為 200×10^4 以上且 500×10^4 以下之該改質共軛二烯系聚合物，且收縮因子(g')未達0.64。

一般而言，具有分支之聚合物於與絕對分子量相同之直鏈狀之聚合物進行比較之情形時，有分子之大小縮小之傾向。本實施形態之收縮因子(g')係相對於假定上絕對分子量相同之直鏈狀聚合物的分子所占大小之比率之指標。即，若聚合物之分支度增大，則收縮因子(g')有減小之傾向。於本實施形態中，使用固有黏度作為分子大小之指標，直鏈狀之聚合物係以依據固有黏度 $[\eta] = -3.883M^{0.771}$ 之關係式者之形式而使用。算出改質共軛二烯系聚合物之各絕對分子量時之收縮因子(g')，將絕對分子量為 $100 \times 10^4 \sim 200 \times 10^4$ 時之收縮因子(g')之平均值設為該改質共軛二烯系聚合物之收縮因子(g')。此處，所謂「分支」，係藉由使其他聚合物直接或間接地鍵結於1個聚合物而形成者。又，「分支度」係直接或間接地相互鍵結於1個分支之聚合物之數量。例如，於下述之經由下述偶合劑殘基而間接地相互鍵結有下述5個共軛二烯系聚合物鏈之情形時，分支度為5。

收縮因子(g')未達0.64，較佳為0.63以下，更佳為0.60以下，進而較佳為0.59以下，進而更佳為0.57以下。又，收縮因子(g')之下限並無特別限定，可為檢測極限值以下，但較佳為0.30以上，更佳為0.33以上，進而較佳為0.35以上，進而更佳為0.45以上。收縮因子(g')為該範圍之改質共軛二烯系聚合物有製成硫化物時之加工性優異之傾向。

收縮因子(g')有依存於分支度之傾向，故而例如可將分支度作為指標而控制收縮因子(g')。具體而言，於製成分支度為6之改質共軛二烯系聚合物之情形時，其收縮因子(g')有成為0.59以上且0.63以下之傾向，於製成分支度為8之改質共軛二烯系聚合物之情形時，其收縮因子(g')有成為0.45以上且0.59以下之傾向。收縮因子(g')係藉由下述實

施例中所記載之方法而進行測定。

<共軛二烯系聚合物鏈>

本實施形態之共軛二烯系聚合物鏈為改質共軛二烯系聚合物之構成單元，例如係藉由使下述共軛二烯系聚合物與偶合劑進行反應而產生之源自共軛二烯系聚合物之結構單元。本實施形態之共軛二烯系聚合物鏈較佳為鍵結於下述1個偶合殘基。

<偶合殘基>

本實施形態之偶合殘基係與共軛二烯系聚合物鏈鍵結之改質共軛二烯系聚合物之構成單元，例如係藉由使下述共軛二烯系聚合物與偶合劑進行反應而產生之源自偶合劑之結構單元。

本實施形態之改質共軛二烯系聚合物較佳為具有分支，且分支度為5以上。又，改質共軛二烯系聚合物更佳為具有1個以上之偶合殘基、及鍵結於該偶合殘基之共軛二烯系聚合物鏈，進而，上述分支包含於1個該偶合殘基上鍵結有5個以上之該共軛二烯系聚合物鏈之分支。藉由分支度為5以上，並以分支包含於1個偶合殘基上鍵結有5個以上之共軛二烯系聚合物鏈之分支之方式特定出改質共軛二烯系聚合物之結構，而可更確實地將收縮因子(g')設為未達0.64。

本實施形態之改質共軛二烯系聚合物更佳為具有分支，且分支度為6以上。又，改質共軛二烯系聚合物進而較佳為具有1個以上之偶合殘基、及鍵結於該偶合殘基之共軛二烯系聚合物鏈，進而，上述分支包含於1個該偶合殘基上鍵結有6個以上之該共軛二烯系聚合物鏈之分支。藉由分支度為6以上，並以分支包含於1個偶合殘基上鍵結有6個以上之共軛二烯系聚合物鏈之分支之方式特定出改質共軛二烯系聚合物之結構，而可將收縮因子(g')設為0.63以下。

本實施形態之改質共軛二烯系聚合物進而較佳為具有分支，且分支度為7以上，更進一步較佳為分支度為8以上。分支度之上限並無

特別限定，較佳為18以下。又，改質共軛二烯系聚合物更進一步較佳為具有1個以上之偶合殘基、及鍵結於該偶合殘基之共軛二烯系聚合物鏈，進而，上述分支包含於1個該偶合殘基上鍵結有7個以上之該共軛二烯系聚合物鏈之分支，進而更佳為包含於1個該偶合殘基上鍵結有8個以上之該共軛二烯系聚合物鏈之分支。鍵結於1個偶合殘基之共軛二烯系聚合物鏈之數量可根據收縮因子(g')之值而確認，藉由分支度為8以上，並以分支包含於1個偶合殘基上鍵結有8個以上之共軛二烯系聚合物鏈之分支之方式特定出改質共軛二烯系聚合物之結構，而可將收縮因子(g')設為0.59以下。

進而，本實施形態之改質共軛二烯系聚合物較佳為具有氮原子與矽原子。藉此，有作為本實施形態之效果之製成硫化物時之加工性更優異，且製成硫化物時之低遲滯損失性與抗濕滑性之平衡性及耐磨耗性更優異之傾向。改質共軛二烯系聚合物具有氮原子可於下述實施例所記載之方法中，藉由有無向特定之管柱之吸附而進行確認。又，改質共軛二烯系聚合物具有矽原子可於下述實施例所記載之方法中，藉由金屬分析而進行確認。

又，改質共軛二烯系聚合物較佳為具有矽原子，更佳為該改質共軛二烯系聚合物所具有之至少1個矽原子構成碳數1~20之烷氧基矽烷基或矽烷醇基。藉此，有本實施形態之效果變得更顯著之傾向。又，就可與空氣進行反應而生成鹵化氫之觀點而言，改質共軛二烯系聚合物較佳為不具有鹵素。

5個以上之共軛二烯系聚合物鏈較佳為至少其1個末端分別與偶合殘基所具有之矽原子鍵結。藉此，有本實施形態之效果變得更顯著之傾向。於該情形時，複數個共軛二烯系聚合物鏈之末端可與1個矽原子鍵結。又，共軛二烯系聚合物鏈之末端及碳數1~20之烷氧基或羥基與一個矽原子鍵結，作為其結果，該1個矽原子可構成碳數1~20

之烷氧基矽烷基或矽烷醇基。就可與空氣進行反應而生成鹵化氫之觀點而言，偶合殘基較佳為不具有鹵素。

於本實施形態中，藉由使改質共軛二烯系聚合物或下述共軛二烯系聚合物於惰性溶劑中進一步氫化，可將雙鍵之全部或一部分轉化為飽和烴。於該情形時，有耐熱性、耐候性提高，可防止於高溫下加工之情形時之製品之劣化，作為橡膠之運動性能提高之傾向。其結果為，於汽車用途等各種用途中發揮出更優異之性能。更具體而言，基於共軛二烯化合物之不飽和雙鍵之氫化率可視目的而任意選擇，並無特別限定。於製成硫化物而使用之情形時，較佳為共軛二烯部之雙鍵部分地殘留。就該觀點而言，共軛二烯系聚合物中之共軛二烯部之氫化率較佳為3.0%以上且70%以下，更佳為5.0%以上且65%以下，進而較佳為10%以上且60%以下。尤其是藉由選擇性地將乙烯基氫化，有耐熱性及運動性能提高之傾向。氫化率可利用核磁共振裝置(NMR)而求出。

本實施形態之改質共軛二烯系共聚物可設為添加有增量油(extender oil)之充油聚合物(oil extended polymer)。本實施形態之改質共軛二烯系共聚物可為非充油，亦可為充油，就製成橡膠硫化物時之加工性與製成硫化物時之耐磨耗性之觀點而言，於100℃下測定之慕尼黏度(Mooney viscosity)較佳為20以上且100以下，更佳為30以上且80以下。慕尼黏度係藉由下述實施例中所記載之方法而進行測定。

改質共軛二烯系聚合物之重量平均分子量為 20×10^4 以上且 300×10^4 以下，較佳為 50×10^4 以上，更佳為 64×10^4 以上，進而較佳為 80×10^4 以上。又，上述重量平均分子量較佳為 250×10^4 以下，較佳為 180×10^4 以下，更佳為 150×10^4 以下。藉由重量平均分子量為 20×10^4 以上，作為本實施形態之效果之製成硫化物時之低遲滯損失性與抗濕滑性之平衡性及耐磨耗性優異。又，藉由重量平均分子量為 300×10^4 以

下，製成硫化物時之加工性及填充劑之分散性優異，可獲得實用上較充分之破壞特性。改質共軛二烯系聚合物及下述共軛二烯系聚合物之重量平均分子量係藉由下述實施例中所記載之方法而進行測定。

改質共軛二烯系聚合物相對於該改質共軛二烯系之總量(100質量%)，包含0.25質量%以上且30質量%以下之分子量為 200×10^4 以上且 500×10^4 以下之該改質共軛二烯系聚合物(以下，亦稱為「特定之高分子量成分」)。藉此，作為本實施形態之效果之製成硫化物時之低遲滯損失性與抗濕滑性之平衡性及耐磨耗性優異。改質共軛二烯系聚合物較佳為包含1.0質量%以上之特定之高分子量成分，更佳為包含1.4質量%以上，進而較佳為包含1.75質量%以上，更佳為包含2.0質量%以上，進而更佳為包含2.15質量%以上，極佳為包含2.5質量%以上。又，改質共軛二烯系聚合物較佳為包含28質量%以下之特定之高分子量成分，更佳為包含25質量%以下，進而較佳為包含20質量%以下，進而更佳為包含18質量%以下。又，於本說明書中所謂「分子量」，係藉由GPC(凝膠滲透層析法，Gel Permeation Chromatography)而獲得之標準聚苯乙烯換算分子量。為了獲得特定之高分子量成分之含量處於此種範圍內之改質共軛二烯系聚合物，較佳為控制下述聚合步驟與反應步驟中之反應條件。例如，於聚合步驟中，調整作為下述有機單鋰化合物之聚合起始劑之使用量即可，可以如下方式進行。於下述聚合步驟中，較佳為於連續式、及批次式之任一種聚合方式中均具有滯留時間分佈之方法，即，擴大成長反應之時間分佈。作為連續式之具體之方法，於連續式中，較佳為將附攪拌機之槽型反應器設為利用攪拌機劇烈地進行混合之形式之逆向混合反應器，更佳為可列舉如下方法：於將用作完全混合型反應器之管型反應器中使一部分再循環之方法；對聚合起始劑之進料場所，於單體入口或其附近之其他部位於聚合器中部設置聚合起始劑之入口之方法；及將槽型與管型組合之方

法。該等方法係增大滯留時間分佈，使滯留時間較長之聚合物成分成為高分子量成分之方法。又，作為批次式之具體之方法，例如，對聚合起始劑之進料方法較佳為可列舉如下方法：自聚合開始時至聚合中途之期間連續地或間斷地進料，於聚合開始時，及/或於聚合中途連續地或間斷地進料。該方法係設為如下者之方法：自最初饋送給聚合起始劑之聚合開始時點起進行聚合之聚合物成為高分子量成分，與其後開始之聚合物之間產生分子量之差。更具體而言，若針對單體，例如至轉化率0%~95%為止之期間，連續地饋送相當於目標分子量之聚合起始劑之量，則有可製成具有擴大後之分子量分佈之聚合物之傾向。藉由使用上述方法，亦有反應步驟前之共軛二烯系聚合物之活性末端之活性比率增高之傾向，亦有可獲得偶合後之偶合率、即改質率較高之改質共軛二烯系聚合物之傾向。該等方法之中，進而較佳為使用附攪拌機之槽型反應器，設為利用攪拌機劇烈地進行混合之形式之逆向混合反應器之方法。又，自聚合步驟後至添加偶合劑為止之溫度變化較佳為10℃以下，更佳為5℃以下。

除上述聚合步驟中之反應條件之控制以外，作為改質步驟中之反應條件之控制，例如，較佳為將反應時間設為較佳為10秒以上、更佳為30秒以上而使之反應。又，自聚合步驟之結束後至反應步驟之開始時間為止之時間較佳為更短之時間，進而較佳為5分鐘以內。藉由上述方式，有容易獲得較高之偶合率、及較高之改質率，且容易獲得高分子量成分之傾向。又，於偶合劑之官能基數越多，於反應步驟中越無法將偶合劑之添加量控制為所需範圍內之情形時，所獲得之改質共軛二烯聚合物之分支度容易偏離所需之值。因此，為了產生特定量之高分子量成分，較佳為適當地控制偶合劑之添加量。為了適當地控制偶合劑之添加量，例如，較佳為於稀釋偶合劑後添加之方法。此時之稀釋濃度較佳為0.1 mmol/L~1.1 mol/L，更佳為1 mmol/L~0.75

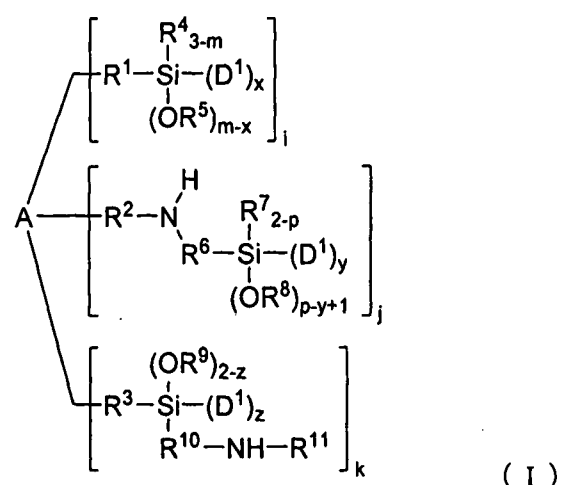
mol/L。於添加量之偏差相同之情形時，進行了稀釋者有共軛二烯系聚合物之莫耳數與偶合劑之莫耳數之偏差減小之傾向。進而，所稀釋之溶劑之水分量較佳為100質量ppm以下，更佳為50質量ppm以下，進而較佳為30質量ppm以下，進而更佳為10質量ppm以下。藉由所稀釋之溶劑之水分量為100質量ppm以下，偶合劑與水進行反應，該偶合劑中之官能基減少，故而可抑制共軛二烯系聚合物之莫耳數與偶合劑之莫耳數之偏差，而有容易獲得高分子量成分之傾向。

於改質共軛二烯系聚合物中，重量平均分子量(Mw)相對於數量平均分子量(Mn)之比所表示之分子量分佈(Mw/Mn)較佳為1.6以上且3.0以下。該範圍之分子量分佈之改質共軛二烯系聚合物有製成硫化物時之加工性更優異之傾向，且有製成硫化物時之磨耗性更優異之傾向。

相對於改質共軛二烯系聚合物及下述共軛二烯系聚合物之數量平均分子量、重量平均分子量、分子量分佈、特定之高分子量成分之含量係藉由下述實施例中所記載之方法而進行測定。

本實施形態之改質共軛二烯系聚合物較佳為由下述通式(I)所表示。

[化11]

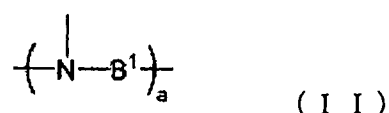


式(I)中，較佳為D¹表示二烯系聚合物鏈，且該二烯系聚合物鏈

之重量平均分子量為 $10 \times 10^4 \sim 100 \times 10^4$ 。 $R^1 \sim R^3$ 分別獨立地表示單鍵或碳數1~20之伸烷基， R^4 及 R^7 分別獨立地表示碳數1~20之烷基， R^5 、 R^8 、及 R^9 分別獨立地表示氫原子或碳數1~20之烷基， R^6 及 R^{10} 分別獨立地表示碳數1~20之伸烷基， R^{11} 表示氫原子或碳數1~20之烷基。 m 及 x 表示1~3之整數， $x \leq m$ ， p 表示1或2， y 表示1~3之整數， $y \leq (p+1)$ ， z 表示1或2之整數。分別存在複數個之情形時之 D^1 、 $R^1 \sim R^{11}$ 、 m 、 p 、 x 、 y 、及 z 分別獨立，可相同亦可不同。 i 表示0~6之整數， j 表示0~6之整數， k 表示0~6之整數， $(i+j+k)$ 為3~10之整數， $((x \times i) + (y \times j) + (z \times k))$ 為5~30之整數。 A 表示碳數1~20之烴基、或具有選自由氧原子、氮原子、矽原子、硫原子、及磷原子所組成之群中之至少1種原子且不具有活性氫之有機基。 A 所表示之烴基包含飽和、不飽和、脂肪族、及芳香族之烴基。上述不具有活性氫之有機基係使共軛二烯系聚合物所具有之活性末端惰性化之有機基。作為此種有機基，例如為不具有羥基(-OH)、二級胺基(>NH)、一級胺基(-NH₂)、巰基(-SH)等具有活性氫之官能基之有機基。式(1)所表示之改質共軛二烯系聚合物有作為本實施形態之效果之製成硫化物時之加工性更優異之傾向，且有製成硫化物時之低遲滯損失性與抗濕滑性之平衡性及耐磨耗性更優異之傾向。

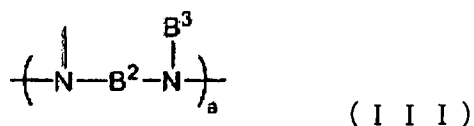
於本實施形態之改質共軛二烯系聚合物中，較佳為，於式(I)中， A 係由下述通式(II)~(V)之任一者所表示。

[化12]



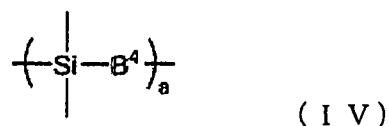
式(II)中， B^1 表示單鍵或碳數1~20之烴基， a 表示1~10之整數。存在複數個之情形時之 B^1 分別獨立。

[化13]



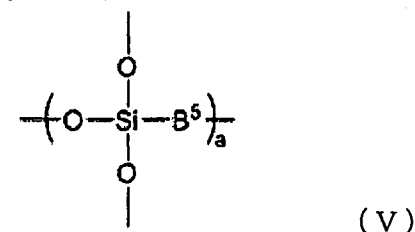
式(III)中， B^2 表示單鍵或碳數1~20之烴基， B^3 表示碳數1~20之烷基， a 表示1~10之整數。分別存在複數個之情形時之 B^2 及 B^3 分別獨立。

[化14]



式(IV)中， B^4 表示單鍵或碳數1~20之烴基， a 表示1~10之整數。存在複數個之情形時之 B^4 分別獨立。

[化15]



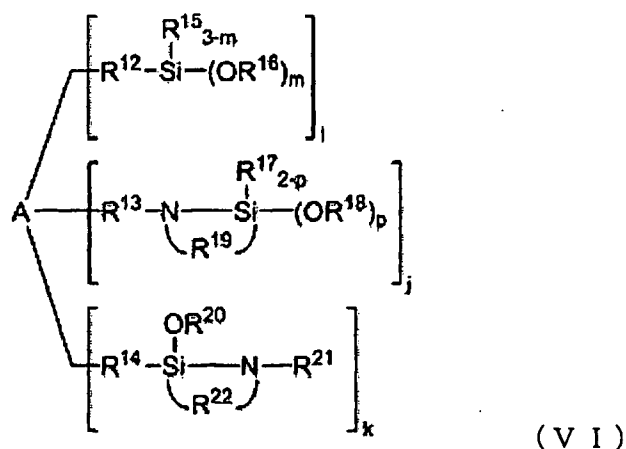
式(V)中， B^5 表示單鍵或碳數1~20之烴基， a 表示1~10之整數。存在複數個之情形時之 B^5 分別獨立。藉由A係由式(II)~(V)之任一者所表示，有作為本實施形態之效果之製成硫化物時之加工性更優異之傾向，且有製成硫化物時之低遲滯損失性與抗濕滑性之平衡性及耐磨耗性更優異之傾向。又，有實用上變得容易獲取之傾向。

[改質共軛二烯系聚合物之製造方法]

本實施形態之改質共軛二烯系聚合物之製造方法包括如下步驟：聚合步驟，其使用有機單鋰化合物作為聚合起始劑，至少使共軛二烯化合物聚合，而獲得共軛二烯系聚合物；及反應步驟，其使該共軛二烯系聚合物於本實施形態之共軛二烯系聚合物之活性末端與5官能以上之反應性化合物(以下，亦稱為「偶合劑」)進行反應。作為偶合劑，較佳為使具有氮原子與矽原子之5官能以上之反應性化合物進

行反應。較佳為具有與下述通式(VI)所示之化合物進行反應之反應步驟。

[化16]



式(VI)中， $\text{R}^{12} \sim \text{R}^{14}$ 分別獨立地表示單鍵或碳數1~20之伸烷基， $\text{R}^{15} \sim \text{R}^{18}$ 、及 R^{20} 分別獨立地表示碳數1~20之烷基， R^{19} 及 R^{22} 分別獨立地表示碳數1~20之伸烷基， R^{21} 表示碳數1~20之烷基或三烷基矽烷基。m表示1~3之整數，p表示1或2。分別存在複數個之情形時之 $\text{R}^{12} \sim \text{R}^{22}$ 、m、及p分別獨立，可相同亦可不同。i表示0~6之整數，j表示0~6之整數，k表示0~6之整數，(i+j+k)為3~10之整數。A表示碳數1~20之烴基、或具有選自由氧原子、氮原子、矽原子、硫原子、及磷原子所組成之群中之至少1種原子且不具有活性氫之有機基。A所表示之烴基包含飽和、不飽和、脂肪族、及芳香族之烴基。不具有活性氫之有機基係使共軛二烯系聚合物所具有之活性末端惰性化之有機基。作為此種有機基，例如為不具有烴基(-OH)、二級胺基(>NH)、一級胺基(-NH₂)、巰基(-SH)等具有活性氫之官能基之有機基。

[聚合步驟]

本實施形態之聚合步驟將有機單鋰化合物作為聚合起始劑，至少使共軛二烯化合物聚合，而獲得共軛二烯系聚合物。聚合步驟較佳

為利用由活性陰離子聚合反應所引起之成長反應進行之聚合，藉此，可獲得具有活性末端之共軛二烯系聚合物，而有可獲得高改質率之改質二烯系聚合物之傾向。

< 共軛二烯系聚合物 >

本實施形態之共軛二烯系聚合物可至少使共軛二烯化合物聚合而獲得，視需要可使共軛二烯化合物與乙烯基取代芳香族化合物之兩者進行共聚合而獲得。作為本實施形態之共軛二烯化合物，只要為可聚合之單體，則並無特別限定，較佳為每1分子包含4~12個碳原子之共軛二烯化合物，更佳為包含4~8個碳原子之共軛二烯化合物。作為此種共軛二烯化合物，並不限定於以下者，例如可列舉：1,3-丁二烯、異戊二烯、2,3-二甲基-1,3-丁二烯、1,3-戊二烯、3-甲基-1,3-戊二烯、1,3-己二烯、及1,3-庚二烯。該等之中，就工業途徑獲取之容易性之觀點而言，較佳為1,3-丁二烯、及異戊二烯。該等可單獨使用一種，亦可併用兩種以上。

作為乙烯基取代芳香族化合物，只要為可與共軛二烯化合物共聚合之單體，則並無特別限定，較佳為單乙烯基芳香族化合物。作為單乙烯基芳香族化合物，並不限定於以下者，例如可列舉：苯乙烯、對甲基苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、乙烯基乙基苯、乙烯基二甲苯、乙烯基萘、及二苯基乙烯。該等之中，就工業途徑獲取之容易性之觀點而言，較佳為苯乙烯。該等可單獨使用一種，亦可併用兩種以上。

於共軛二烯化合物及/或乙烯基取代芳香族化合物中，若含有丙二烯類、乙炔類等作為雜質，則有抑制下述反應步驟之反應之虞。因此，該等雜質之含量濃度(質量)之合計較佳為200 ppm以下，更佳為100 ppm以下，進而較佳為50 ppm以下。作為丙二烯類，例如可列舉：丙二烯、及1,2-丁二烯。作為乙炔類，例如可列舉：乙基乙炔、及乙烯基乙炔。

共軛二烯系聚合物可為無規共聚物，亦可為嵌段共聚物。為了使共軛二烯系聚合物形成為橡膠狀聚合物，相對於共軛二烯系聚合物之全部單體，較佳為使用40質量%以上之共軛二烯化合物，更佳為使用55質量%以上之共軛二烯化合物。

作為無規共聚物，並不限定於以下者，例如可列舉：丁二烯-異戊二烯無規共聚物等包含兩種以上之共軛二烯化合物之無規共聚物、丁二烯-苯乙烯無規共聚物、異戊二烯-苯乙烯無規共聚物、丁二烯-異戊二烯-苯乙烯無規共聚物之包含共軛二烯與乙烯基取代芳香族化合物之無規共聚物。作為共聚物鏈中之各單體之組成分佈，並無特別限定，例如可列舉：接近統計性無規之組成之完全無規共聚物、組成分佈為楔狀之楔形(梯度)無規共聚物。共軛二烯之鍵結方式、即1,4-鍵或1,2-鍵等之組成可均一，亦可存在分佈。

作為嵌段共聚物，並不限定於以下者，例如可列舉：包含2個嵌段之2型嵌段共聚物(二嵌段)、包含3個之3型嵌段共聚物(三嵌段)、包含4個之4型嵌段共聚物(四嵌段)。作為構成1個嵌段之聚合物，可為包含一種單體之聚合物，亦可為包含兩種以上單體之共聚物。例如，若以「B」表示包含1,3-丁二烯之聚合物嵌段，以「B/I」表示1,3-丁二烯與異戊二烯之共聚物，以「B/S」表示1,3-丁二烯與苯乙烯之共聚物，以「S」表示包含苯乙烯之聚合物嵌段，則係由B-B/I2型嵌段共聚物、B-B/S2型嵌段共聚物、S-B2型嵌段共聚物、B-B/S-S3型嵌段共聚物、S-B-S3型嵌段共聚物、S-B-S-B4型嵌段共聚物等所表示。

上述式中，各嵌段之邊界未必需要明確地進行區別。又，於1個聚合物嵌段為包含兩種單體A及B之共聚物之情形時，嵌段中之A及B可均勻地分佈，或亦可分佈為楔狀。

< 聚合起始劑 >

本實施形態之聚合起始劑至少使用有機單鋰化合物。作為有機

單鋰化合物，並不限定於以下者，例如可列舉：低分子化合物、經可溶化之低聚物之有機單鋰化合物。又，作為有機單鋰化合物，於其有機基與其鋰之鍵結方式方面，例如可列舉：具有碳-鋰鍵之化合物、具有氮-鋰鍵之化合物、及具有錫-鋰鍵之化合物。

作為有機單鋰化合物之聚合起始劑之使用量較佳為根據目標之共軛二烯系聚合物或改質共軛二烯系聚合物之分子量而決定。相對於聚合起始劑之使用量之共軛二烯化合物等單體之使用量係與聚合度相關，即，有與數量平均分子量及/或重量平均分子量相關之傾向。因此，為了增大分子量，較佳為調整為減少聚合起始劑之方向，為了降低分子量，較佳為調整為增加聚合起始劑量之方向。

關於有機單鋰化合物，就於向共軛二烯系聚合物導入氮原子之一個方法中使用之觀點而言，較佳為具有取代胺基之烷基鋰化合物、或二烷基胺基鋰。於該情形時，可獲得於聚合起始末端包含胺基之具有氮原子之共軛二烯系聚合物。

所謂取代胺基，係不具有活性氫或保護活性氫之結構之胺基。作為具有不具有活性氫之胺基之烷基鋰化合物，並不限定於以下者，例如可列舉：3-二甲基胺基丙基鋰、3-二乙基胺基丙基鋰、4-(甲基丙基胺基)丁基鋰、及4-六亞甲基亞胺基丁基鋰。作為具有保護活性氫之結構之胺基之烷基鋰化合物，並不限定於以下者，例如可列舉：3-雙三甲基矽烷基胺基丙基鋰、及4-三甲基矽烷基甲基胺基丁基鋰。

作為二烷基胺基鋰，並不限定於以下者，例如可列舉：二甲基醯胺鋰、二乙基醯胺鋰、二丙基醯胺鋰、二丁基醯胺鋰、二-正己基醯胺鋰、二庚基醯胺鋰、二異丙基醯胺鋰、二辛基醯胺鋰、二-2-乙基己基醯胺鋰、二癸基醯胺鋰、乙基丙基醯胺鋰、乙基丁基醯胺鋰、乙基苄基醯胺鋰、甲基苄基醯胺鋰、六亞甲基醯亞胺鋰、吡咯啉鋰、哌啶鋰、七亞甲基醯亞胺鋰、嗎啉鋰、氮環辛烷-1-鋰、1,3,3-三

甲基-6-氮雜雙環[3.2.1]辛烷-6-鋰、及1,2,3,6-四氫吡啶-1-鋰。

該等具有取代胺基之有機單鋰化合物亦可使可聚合之單體、例如1,3-丁二烯、異戊二烯、苯乙烯等單體少量進行反應，形成經可溶化之低聚物之有機單鋰化合物而使用。

就工業途徑獲取之容易性及聚合反應之控制之容易性之觀點而言，有機單鋰化合物較佳為烷基鋰化合物。於該情形時，可獲得於聚合起始末端具有烷基之共軛二烯系聚合物。作為烷基鋰化合物，並不限定於以下者，例如可列舉：正丁基鋰、第二丁基鋰、第三丁基鋰、正己基鋰、苄基鋰、苯基鋰、及萘鋰。作為烷基鋰化合物，就工業途徑獲取之容易性及聚合反應之控制之容易性之觀點而言，較佳為正丁基鋰、及第二丁基鋰。

該等有機單鋰化合物可單獨使用一種，亦可併用兩種以上。又，亦可與其他有機金屬化合物併用。作為其有機金屬化合物，例如可列舉：鹼土金屬化合物、其他鹼金屬化合物、其他有機金屬化合物。作為鹼土金屬化合物，並不限定於以下者，例如可列舉：有機鎂化合物、有機鈣化合物、及有機鋁化合物。又，亦可列舉：鹼土金屬之烷氧化物、磺酸鹽、碳酸鹽、及醯胺之化合物。作為有機鎂化合物，例如可列舉二丁基鎂、及乙基丁基鎂。作為其他有機金屬化合物，例如可列舉有機鋁化合物。

於聚合步驟中，作為聚合反應方式，並不限定於以下者，例如可列舉批次式(亦稱為「分批式」)、連續式之聚合反應方式。於連續式中，可使用1個或2個以上之經連接之反應器。連續式之反應器例如可使用附攪拌機之槽型、管型者。於連續式中，較佳為將單體、惰性溶劑、及聚合起始劑連續地饋送至反應器中，於該反應器內獲得包含聚合物之聚合物溶液，且連續地排出聚合物溶液。批次式之反應器例如可使用附攪拌機之槽型者。於批次式中，較佳為饋送單體、惰性溶

劑、及聚合起始劑，視需要於聚合中連續地或間斷地追加單體，於該反應器內獲得包含聚合物之聚合物溶液，且於聚合結束後排出聚合物溶液。於本實施形態中，於以較高之比率獲得具有活性末端之共軛二烯系聚合物時，較佳為可連續地排出聚合物，且於短時間內供給至以下之反應之連續式。

聚合步驟較佳為於惰性溶劑中進行聚合。作為溶劑，例如可列舉飽和烴、芳香族烴等烴系溶劑。作為具體之烴系溶劑，並不限定於以下者，例如可列舉：丁烷、戊烷、己烷、庚烷等脂肪族烴；環戊烷、環己烷、甲基環戊烷、甲基環己烷等脂環族烴；苯、甲苯、二甲苯等芳香族烴及包含該等之混合物之烴。於供於聚合反應之前，利用有機金屬化合物對作為雜質之丙二烯類、及乙炔類進行處理，藉此有可獲得具有高濃度之活性末端之共軛二烯系聚合物之傾向，且有可獲得較高之改質率之改質共軛二烯系聚合物之傾向，故而較佳。

於聚合步驟中，亦可添加極性化合物。可使芳香族乙烯系化合物與共軛二烯化合物無規地共聚合，而有亦可用作用以控制共軛二烯部之微結構之乙烯基化劑之傾向。又，有亦對促進聚合反應等具有效果之傾向。

作為極性化合物，並不限定於以下者，例如可使用：四氫呋喃、二乙醚、二噁烷、乙二醇二甲醚、乙二醇二丁醚、二乙二醇二甲醚、二乙二醇二丁醚、二甲氧基苯、2,2-雙(2-四氫呋喃基)丙烷等醚類；四甲基乙二胺、二哌啶基乙烷、三甲基胺、三乙基胺、吡啶、吡啶等三級胺化合物；第三戊醇鉀、第三丁酸鉀、第三丁酸鈉、戊醇鈉等鹼金屬烷氧化物化合物；三苯基膦等膦化合物等。該等極性化合物可單獨使用一種，亦可併用兩種以上。

極性化合物之使用量並無特別限定，可視目的等而加以選擇，相對於聚合起始劑1莫耳，較佳為0.01莫耳以上且100莫耳以下。此種

極性化合物(乙烯基化劑)作為聚合物共軛二烯部分之微結構之調節劑，可根據所需之乙烯鍵量而適量地使用。大多數極性化合物同時於共軛二烯化合物與芳香族乙烯系化合物之共聚合中具有有效之無規化效果，有可用作芳香族乙烯系化合物之分佈之調整或苯乙烯嵌段量之調整劑之傾向。作為使共軛二烯化合物與芳香族乙烯系化合物無規化之方法，例如亦可使用如日本專利特開昭59-140211號公報中所記載之利用苯乙烯之全部與1,3-丁二烯之一部分開始共聚合反應，並於共聚合反應之中途間斷地添加剩餘之1,3-丁二烯之方法。

於聚合步驟中，聚合溫度較佳為進行活性陰離子聚合之溫度，就生產性之觀點而言，更佳為0℃以上，進而較佳為120℃以下。藉由處於此種範圍內，有可充分地確保偶合劑相對於聚合結束後之活性末端之反應量之傾向。更佳為50℃以上且100℃以下。

於聚合步驟中所獲得之反應步驟前之共軛二烯系聚合物較佳為於110℃下測定之慕尼黑黏度為10以上且90以下，更佳為15以上且85以下，更佳為20以上且60以下。若為該範圍，則本實施形態之改質共軛二烯系聚合物有加工性及耐磨耗性優異之傾向。

本實施形態之共軛二烯系聚合物或改質共軛二烯系聚合物中之鍵結共軛二烯量並無特別限定，較佳為40質量%以上且100質量%以下，更佳為55質量%以上且80質量%以下。又，本實施形態之共軛二烯系聚合物或改質共軛二烯系聚合物中之鍵結芳香族乙烯基量並無特別限定，較佳為0質量%以上且60質量%以下，更佳為20質量%以上且45質量%以下。若鍵結共軛二烯量及鍵結芳香族乙烯基量為上述範圍，則有製成硫化物時之低遲滯損失性與抗濕滑性之平衡性及耐磨耗性、破壞特性更優異之傾向。此處，鍵結芳香族乙烯基量可藉由苯基之紫外吸光而進行測定，亦可據此求出鍵結共軛二烯量。具體而言，係依據下述實施例中所記載之方法而進行測定。

於本實施形態之共軛二烯系聚合物或改質共軛二烯系聚合物中，共軛二烯鍵結單元中之乙烯鍵量並無特別限定，較佳為10莫耳%以上且75莫耳%以下，更佳為20莫耳%以上且65莫耳%以下。若乙烯鍵量為上述範圍，則有製成硫化物時之低遲滯損失性與抗濕滑性之平衡性及耐磨耗性、破壞強度更優異之傾向。此處，於改質二烯系聚合物為丁二烯與苯乙烯之共聚物之情形時，可藉由Hampton之方法(R. R. Hampton, *Analytical Chemistry*, 21, 923 (1949))，求出丁二烯鍵結單元中之乙烯鍵量(1,2-鍵量)。具體而言，係藉由下述實施例中所記載之方法而進行測定。

關於改質共軛二烯系聚合物之微結構，於上述改質共軛二烯系聚合物中之各鍵量處於上述範圍內，進而，改質共軛二烯系聚合物之玻璃轉移溫度處於-45℃以上且-15℃以下之範圍內之時，有可獲得低遲滯損失性與抗濕滑性之平衡性更優異之硫化物之傾向。關於玻璃轉移溫度，依據ISO 22768：2006，一面於特定之溫度區域內升溫，一面記錄DSC(Differential Scanning Calorimeter，示差掃描熱析儀)曲線，並將DSC微分曲線之峰頂(反曲點(Inflection point))設為玻璃轉移溫度。具體而言，係藉由下述實施例中所記載之方法而進行測定。

於本實施形態之改質共軛二烯系聚合物為共軛二烯-芳香族乙烯基共聚物之情形時，較佳為30個以上芳香族乙烯基單元進行連鎖之嵌段之數量較少或不存在者。更具體而言，於共聚物為丁二烯-苯乙烯共聚物之情形時，藉由Kolthoff之方法(I. M. KOLTHOFF, et al., *J. Polym. Sci.* 1, 429 (1946)中所記載之方法)使共聚物分解，分析不溶於甲醇之聚苯乙烯量之公知之方法中，30個以上芳香族乙烯基單元進行連鎖之嵌段相對於共聚物之總量，較佳為5.0質量%以下，更佳為3.0質量%以下。

於本實施形態之共軛二烯系聚合物為共軛二烯-芳香族乙烯基共

聚物之情形時，較佳為芳香族乙烯基單元單獨存在之比率較多。具體而言，於共聚物為丁二烯-苯乙烯共聚物之情形時，藉由作為田中等人之方法(Polymer, 22, 1721 (1981))而巳知之利用臭氧分解之方法，使上述共聚物分解，於藉由GPC分析苯乙烯連鎖分佈之情形時，較理想為相對於全部鍵結苯乙烯量，單離苯乙烯量為40質量%以上，苯乙烯之連鎖為8個以上之連鎖苯乙烯結構為5.0質量%以下。於該情形時，所獲得之硫化橡膠成為尤其低之遲滯損失之優異之性能。

[反應步驟]

本實施形態之反應步驟中，於本實施形態之共軛二烯系聚合物之活性末端，使5官能以上之反應性化合物(以下，亦稱為「偶合劑」)進行反應，可獲得偶合殘基與5分子以上之共軛二烯系聚合物進行鍵結而成之本實施形態之改質共軛二烯系聚合物。較佳為使具有氮原子與矽原子之5官能以上之反應性化合物進行反應。

< 偶合劑 >

本實施形態之反應步驟中所使用之偶合劑只要為5官能以上之反應性化合物，則任何結構者均可，較佳為具有氮原子與矽原子之5官能以上之反應性化合物，較佳為具有至少3個含矽官能基。進而較佳之偶合劑係至少1個矽原子構成碳數1~20之烷氧基矽烷基或矽烷醇基者，更佳為作為偶合劑之上述式(VI)所表示之化合物。

偶合劑所具有之烷氧基矽烷基例如有如下傾向：與共軛二烯系聚合物所具有之活性末端進行反應，烷氧基鋰進行解離，而形成共軛二烯系聚合物鏈之末端與偶合殘基之矽之鍵。自偶合劑1分子所具有之SiOR之總數減去因反應而減少之SiOR數所得之值成為偶合殘基所具有之烷氧基矽烷基的數量。又，偶合劑所具有之azasilacycle基形成>N-Li鍵及共軛二烯系聚合物末端與偶合殘基之矽之鍵。再者，>N-Li鍵結有因最後加工時之水等而容易地變成>NH及LiOH之傾向。

又，於偶合劑中，因未反應而殘留之烷氧基矽烷基有可因最後加工時之水等而容易地變成矽烷醇(Si-OH基)之傾向。

於反應步驟中，於相對於1個矽原子具有3個烷氧基、即相對於三烷氧基矽烷基1莫耳，使3莫耳之共軛二烯系聚合物之活性末端反應之情形時，雖然會產生與至多2莫耳之共軛二烯系聚合物之反應，但1莫耳之烷氧基有因未反應而殘留之傾向，其可根據1莫耳之共軛二烯系聚合物未反應而以未反應之聚合物之形式殘留而確認到。再者，烷氧基由於多數進行反應，於最後加工時，於儲藏時會產生縮合反應，故而有可抑制聚合物黏度大幅度變動之傾向。尤其是相對於三烷氧基矽烷基1莫耳，2莫耳之共軛二烯共聚物進行反應者於改質共軛二烯共聚物中為3以上，即分支度為6以上，且此外可反應之烷氧基不存在於改質共軛二烯共聚物中之時，有可抑制縮合反應之傾向。

作為偶合劑，並不限定於以下者，例如可列舉：三(3-三甲氧基矽烷基丙基)胺、三(3-三乙氧基矽烷基丙基)胺、三(3-三丙氧基矽烷基丙基)胺、雙(3-三甲氧基矽烷基丙基)-[3-(2,2-二甲氧基-1-氮雜-2-矽雜環戊烷)丙基]胺、四(3-三甲氧基矽烷基丙基)-1,3-丙二胺、三(3-三甲氧基矽烷基丙基)-[3-(1-甲氧基-2-三甲基矽烷基-1-矽雜-2-氮環戊烷)丙基]-1,3-丙二胺、三(3-三甲氧基矽烷基丙基)-[3-(1-甲氧基-2-甲基-1-矽雜-2-氮環戊烷)丙基]-1,3-丙二胺、雙(3-三乙氧基矽烷基丙基)-[3-(2,2-二乙氧基-1-氮雜-2-矽雜環戊烷)丙基]-[3-(1-乙氧基-2-三甲基矽烷基-1-矽雜-2-氮環戊烷)丙基]-1,3-丙二胺、四(3-三甲氧基矽烷基丙基)-1,3-雙胺基甲基環己烷、三(3-三甲氧基矽烷基丙基)-[3-(2,2-二甲氧基-1-氮雜-2-矽雜環戊烷)丙基]-1,3-雙胺基甲基環己烷、四(3-三甲氧基矽烷基丙基)-1,6-六亞甲基二胺、五(3-三甲氧基矽烷基丙基)-二伸乙基三胺、三(3-三甲氧基矽烷基丙基)-甲基-1,3-丙二胺、四[3-(2,2-二甲氧基-1-氮雜-2-矽雜環戊烷)丙基]矽烷、雙(3-三甲氧基矽烷基丙基)-雙

[3-(2,2-二甲氧基-1-氮雜-2-矽雜環戊烷)丙基]矽烷、三[3-(2,2-二甲氧基-1-氮雜-2-矽雜環戊烷)丙基]-(3-三甲氧基矽烷基丙基)矽烷、三[3-(2,2-二甲氧基-1-氮雜-2-矽雜環戊烷)丙基]-[3-(1-甲氧基-2-三甲基矽烷基-1-矽雜-2-氮環戊烷)丙基]矽烷、3-三[2-(2,2-二甲氧基-1-氮雜-2-矽雜環戊烷)乙氧基]矽烷基-1-三甲氧基矽烷基丙烷、1-[3-(1-甲氧基-2-三甲基矽烷基-1-矽雜-2-氮環戊烷)丙基]-3,4,5-三(3-三甲氧基矽烷基丙基)-環己烷、1-[3-(2,2-二甲氧基-1-氮雜-2-矽雜環戊烷)丙基]-3,4,5-三(3-三甲氧基矽烷基丙基)-環己烷、3,4,5-三(3-三甲氧基矽烷基丙基)-環己基-[3-(2,2-二甲氧基-1-氮雜-2-矽雜環戊烷)丙基]醚、磷酸(3-三甲氧基矽烷基丙基)酯、磷酸雙(3-三甲氧基矽烷基丙基)-[3-(2,2-二甲氧基-1-氮雜-2-矽雜環戊烷)丙基]酯、磷酸雙[3-(2,2-二甲氧基-1-氮雜-2-矽雜環戊烷)丙基]-(3-三甲氧基矽烷基丙基)酯、及磷酸三[3-(2,2-二甲氧基-1-氮雜-2-矽雜環戊烷)丙基]酯。

反應步驟中之反應溫度較佳為與共軛二烯系聚合物之聚合溫度相同之溫度，更佳為0℃以上且120℃以下，進而較佳為50℃以上且100℃以下。又，自聚合步驟後至添加偶合劑為止之溫度變化較佳為10℃以下，更佳為5℃以下。

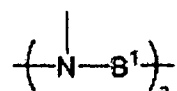
反應步驟中之反應時間較佳為10秒以上，更佳為30秒以上。自聚合步驟之結束時至反應步驟之開始時為止之時間較佳為更短，更佳為5分鐘以內。藉由上述方式，有可獲得較高之偶合率、及較高之改質率之傾向。

反應步驟中之混合可為機械攪拌、利用靜態混合器進行之攪拌等之任一種。於聚合步驟為連續式之情形時，反應步驟亦較佳為連續式。反應步驟中之反應器例如可使用附攪拌機之槽型、管型者。偶合劑亦可利用惰性溶劑進行稀釋而連續地向反應器供給。於聚合步驟為批次式之情形時，亦可藉由向聚合反應器中投入偶合劑之方法移送至

另一反應器中而進行反應步驟。

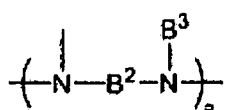
於式(VI)中，A較佳為下述通式(II)～(V)之任一者所表示。

[化17]



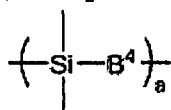
式(II)中，B¹表示單鍵或碳數1～20之烴基，a表示1～10之整數。存在複數個之情形時之B¹分別獨立。

[化18]



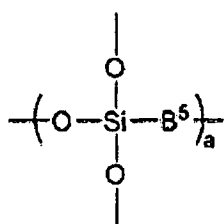
式(III)中，B²表示單鍵或碳數1～20之烴基，B³表示碳數1～20之烷基，a表示1～10之整數。分別存在複數個之情形時之B²及B³分別獨立。

[化19]



式(IV)中，B⁴表示單鍵或碳數1～20之烴基，a表示1～10之整數。存在複數個之情形時之B⁴分別獨立。

[化20]



式(V)中，B⁵表示單鍵或碳數1～20之烴基，a表示1～10之整數。存在複數個之情形時之B⁵分別獨立。藉由A係由式(II)～(V)之任一者所表示，有可獲得具有本實施形態之更優異之性能之改質共軛二烯系聚合物之傾向。

作為於式(VI)中A係由式(II)所表示之情形時之偶合劑，並不限定

於以下者，例如可列舉：三(3-三甲氧基矽烷基丙基)胺、雙(3-三甲氧基矽烷基丙基)-[3-(2,2-二甲氧基-1-氮雜-2-矽雜環戊烷)丙基]胺、雙[3-(2,2-二甲氧基-1-氮雜-2-矽雜環戊烷)丙基]-(3-三甲氧基矽烷基丙基)胺、三[3-(2,2-二甲氧基-1-氮雜-2-矽雜環戊烷)丙基]胺、三(3-乙氧基矽烷基丙基)胺、雙(3-三乙氧基矽烷基丙基)-[3-(2,2-二乙氧基-1-氮雜-2-矽雜環戊烷)丙基]胺、雙[3-(2,2-二乙氧基-1-氮雜-2-矽雜環戊烷)丙基]-(3-三乙氧基矽烷基丙基)胺、三[3-(2,2-二乙氧基-1-氮雜-2-矽雜環戊烷)丙基]胺、四(3-三甲氧基矽烷基丙基)-1,3-丙二胺、三(3-三甲氧基矽烷基丙基)-[3-(2,2-二甲氧基-1-氮雜-2-矽雜環戊烷)丙基]-1,3-丙二胺、雙(3-三甲氧基矽烷基丙基)-雙[3-(2,2-二甲氧基-1-氮雜-2-矽雜環戊烷)丙基]-1,3-丙二胺、三[3-(2,2-二甲氧基-1-氮雜-2-矽雜環戊烷)丙基]-(3-三甲氧基矽烷基丙基)-1,3-丙二胺、四[3-(2,2-二甲氧基-1-氮雜-2-矽雜環戊烷)丙基]-1,3-丙二胺、三(3-三甲氧基矽烷基丙基)-[3-(1-甲氧基-2-三甲基矽烷基-1-矽雜-2-氮環戊烷)丙基]-1,3-丙二胺、雙(3-三甲氧基矽烷基丙基)-[3-(2,2-二甲氧基-1-氮雜-2-矽雜環戊烷)丙基]-[3-(1-甲氧基-2-三甲基矽烷基-1-矽雜-2-氮環戊烷)丙基]-1,3-丙二胺、雙[3-(2,2-二甲氧基-1-氮雜-2-矽雜環戊烷)丙基]-(3-三甲氧基矽烷基丙基)-[3-(1-甲氧基-2-三甲基矽烷基-1-矽雜-2-氮環戊烷)丙基]-1,3-丙二胺、三[3-(2,2-二甲氧基-1-氮雜-2-矽雜環戊烷)丙基]-[3-(1-甲氧基-2-三甲基矽烷基-1-矽雜-2-氮環戊烷)丙基]-1,3-丙二胺、四(3-三乙氧基矽烷基丙基)-1,3-丙二胺、三(3-三乙氧基矽烷基丙基)-[3-(2,2-二乙氧基-1-氮雜-2-矽雜環戊烷)丙基]-1,3-丙二胺、雙(3-三乙氧基矽烷基丙基)-雙[3-(2,2-二乙氧基-1-氮雜-2-矽雜環戊烷)丙基]-1,3-丙二胺、三[3-(2,2-二乙氧基-1-氮雜-2-矽雜環戊烷)丙基]-(3-三乙氧基矽烷基丙基)-1,3-丙二胺、四[3-(2,2-二乙氧基-1-氮雜-2-矽雜環戊烷)丙基]-1,3-丙二胺、三(3-三乙氧基矽烷基丙基)-[3-(1-乙氧基-2-三甲基矽烷基-1-

矽雜-2-氮環戊烷)丙基]-1,3-丙二胺、雙(3-三乙氧基矽烷基丙基)-[3-(2,2-二乙氧基-1-氮雜-2-矽雜環戊烷)丙基]-[3-(1-乙氧基-2-三甲基矽烷基-1-矽雜-2-氮環戊烷)丙基]-1,3-丙二胺、雙[3-(2,2-二乙氧基-1-氮雜-2-矽雜環戊烷)丙基]-(3-三乙氧基矽烷基丙基)-[3-(1-乙氧基-2-三甲基矽烷基-1-矽雜-2-氮環戊烷)丙基]-1,3-丙二胺、三[3-(2,2-二乙氧基-1-氮雜-2-矽雜環戊烷)丙基]-[3-(1-乙氧基-2-三甲基矽烷基-1-矽雜-2-氮環戊烷)丙基]-1,3-丙二胺、四(3-三甲氧基矽烷基丙基)-1,3-雙胺基甲基環己烷、三(3-三甲氧基矽烷基丙基)-[3-(2,2-二甲氧基-1-氮雜-2-矽雜環戊烷)丙基]-1,3-雙胺基甲基環己烷、雙(3-三甲氧基矽烷基丙基)-雙[3-(2,2-二甲氧基-1-氮雜-2-矽雜環戊烷)丙基]-1,3-雙胺基甲基環己烷、三[3-(2,2-二甲氧基-1-氮雜-2-矽雜環戊烷)丙基]-(3-三甲氧基矽烷基丙基)-1,3-雙胺基甲基環己烷、四[3-(2,2-二甲氧基-1-氮雜-2-矽雜環戊烷)丙基]-1,3-丙二胺、三(3-三甲氧基矽烷基丙基)-[3-(1-甲氧基-2-三甲基矽烷基-1-矽雜-2-氮環戊烷)丙基]-1,3-雙胺基甲基環己烷、雙(3-三甲氧基矽烷基丙基)-[3-(2,2-二甲氧基-1-氮雜-2-矽雜環戊烷)丙基]-[3-(1-甲氧基-2-三甲基矽烷基-1-矽雜-2-氮環戊烷)丙基]-1,3-雙胺基甲基環己烷、雙[3-(2,2-二甲氧基-1-氮雜-2-矽雜環戊烷)丙基]-(3-三甲氧基矽烷基丙基)-[3-(1-甲氧基-2-三甲基矽烷基-1-矽雜-2-氮環戊烷)丙基]-1,3-雙胺基甲基環己烷、三[3-(2,2-二甲氧基-1-氮雜-2-矽雜環戊烷)丙基]-[3-(1-甲氧基-2-三甲基矽烷基-1-矽雜-2-氮環戊烷)丙基]-1,3-雙胺基甲基環己烷、四(3-三乙氧基矽烷基丙基)-1,3-丙二胺、三(3-三乙氧基矽烷基丙基)-[3-(2,2-二乙氧基-1-氮雜-2-矽雜環戊烷)丙基]-1,3-雙胺基甲基環己烷、雙(3-三乙氧基矽烷基丙基)-雙[3-(2,2-二乙氧基-1-氮雜-2-矽雜環戊烷)丙基]-1,3-雙胺基甲基環己烷、三[3-(2,2-二乙氧基-1-氮雜-2-矽雜環戊烷)丙基]-(3-三乙氧基矽烷基丙基)-1,3-丙二胺、四[3-(2,2-二乙氧基-1-氮雜-2-矽雜環戊烷)丙基]-1,3-丙二胺、三(3-三

作為式(VI)中A係由式(III)所表示之情形時之偶合劑，並不限定於以下者，例如可列舉：三(3-三甲氧基矽烷基丙基)-甲基-1,3-丙二胺、雙(2-三甲氧基矽烷基丙基)-[3-(2,2-二甲氧基-1-氮雜-2-矽雜環戊烷)丙基]-甲基-1,3-丙二胺、雙[3-(2,2-二甲氧基-1-氮雜-2-矽雜環戊烷)丙基]-(3-三甲氧基矽烷基丙基)-甲基-1,3-丙二胺、三(3-三乙氧基矽烷基丙基)-甲基-1,3-丙二胺、雙(2-三乙氧基矽烷基丙基)-[3-(2,2-二乙氧基-1-氮雜-2-矽雜環戊烷)丙基]-甲基-1,3-丙二胺、雙[3-(2,2-二乙氧基-1-氮雜-2-矽雜環戊烷)丙基]-(3-三乙氧基矽烷基丙基)-甲基-1,3-丙二胺、 $N^1, N^{1'}$ -(丙烷-1,3-二基)雙(N^1 -甲基- N^3, N^3 -雙(3-(三甲氧基矽烷基)丙基)-1,3-丙二胺)、及 N^1 -(3-(雙(3-(三甲氧基矽烷基)丙基)胺基)丙基)- N^1 -甲基- N^3 -(3-(甲基(3-(三甲氧基矽烷基)丙基)胺基)丙基)- N^3 -(3-(三甲氧基矽烷基)丙基)-1,3-丙二胺。

作為於式(VI)中A係由式(IV)所表示之情形時之偶合劑，並不限定於以下者，例如可列舉：四[3-(2,2-二甲氧基-1-氮雜-2-矽雜環戊烷)丙基]矽烷、三[3-(2,2-二甲氧基-1-氮雜-2-矽雜環戊烷)丙基]-(3-三甲氧基矽烷基丙基)矽烷、三[3-(2,2-二甲氧基-1-氮雜-2-矽雜環戊烷)丙

基]-[3-(1-甲氧基-2-三甲基矽烷基-1-矽雜-2-氮環戊烷)丙基]矽烷、雙(3-三甲氧基矽烷基丙基)-雙[3-(2,2-二甲氧基-1-氮雜-2-矽雜環戊烷)丙基]矽烷、(3-三甲氧基矽烷基)-[3-(1-甲氧基-2-三甲基矽烷基-1-矽雜-2-氮環戊烷)-雙[3-(2,2-二甲氧基-1-氮雜-2-矽雜環戊烷)丙基]矽烷、雙[3-(1-甲氧基-2-三甲基矽烷基-1-矽雜-2-氮環戊烷)-雙[3-(2,2-二甲氧基-1-氮雜-2-矽雜環戊烷)丙基]矽烷、三(3-三甲氧基矽烷基丙基)-[3-(2,2-二甲氧基-1-氮雜-2-矽雜環戊烷)丙基]矽烷、雙(3-三甲氧基矽烷基丙基)-[3-(1-甲氧基-2-三甲基矽烷基-1-矽雜-2-氮環戊烷)丙基]-[3-(2,2-二甲氧基-1-氮雜-2-矽雜環戊烷)丙基]矽烷、雙[3-(1-甲氧基-2-三甲基矽烷基-1-矽雜-2-氮環戊烷)丙基]-雙(3-三甲氧基矽烷基丙基)矽烷、及雙(3-三甲氧基矽烷基丙基)-雙[3-(1-甲氧基-2-甲基-1-矽雜-2-氮環戊烷)丙基]矽烷。

作為於式(VI)中A係由式(V)所表示之情形時之偶合劑，並不限定於以下者，例如可列舉：3-三[2-(2,2-二甲氧基-1-氮雜-2-矽雜環戊烷)乙氧基]矽烷基-1-(2,2-二甲氧基-1-氮雜-2-矽雜環戊烷)丙烷、及3-三[2-(2,2-二甲氧基-1-氮雜-2-矽雜環戊烷)乙氧基]矽烷基-1-三甲氧基矽烷基丙烷。

於式(VI)中，A較佳為由式(II)或式(III)所表示，k表示0。此種偶合劑有容易獲取之傾向，又，有將改質共軛二烯系聚合物製成硫化物時之耐磨耗性及低遲滯損失性能成為更優異者之傾向。作為此種偶合劑，並不限定於以下者，例如可列舉：雙(3-三甲氧基矽烷基丙基)-[3-(2,2-二甲氧基-1-氮雜-2-矽雜環戊烷)丙基]胺、三(3-三甲氧基矽烷基丙基)胺、三(3-三乙氧基矽烷基丙基)胺、三(3-三甲氧基矽烷基丙基)-[3-(2,2-二甲氧基-1-氮雜-2-矽雜環戊烷)丙基]-1,3-丙二胺、四[3-(2,2-二甲氧基-1-氮雜-2-矽雜環戊烷)丙基]-1,3-丙二胺、四(3-三甲氧基矽烷基丙基)-1,3-丙二胺、四(3-三甲氧基矽烷基丙基)-1,3-雙胺基甲

基環己烷、三(3-三甲氧基矽烷基丙基)-甲基-1,3-丙二胺、及雙[3-(2,2-二甲氧基-1-氮雜-2-矽雜環戊烷)丙基]-(3-三甲氧基矽烷基丙基)-甲基-1,3-丙二胺。

於式(VI)中，A更佳為由式(II)或式(III)所表示，k表示0，且於式(II)或式(III)中，a表示2~10之整數。藉此，有進行硫化時之耐磨耗性及低遲滯損失性能成為更優異者之傾向。作為此種偶合劑，並不限定於以下者，例如可列舉：四[3-(2,2-二甲氧基-1-氮雜-2-矽雜環戊烷)丙基]-1,3-丙二胺、四(3-三甲氧基矽烷基丙基)-1,3-丙二胺、四(3-三甲氧基矽烷基丙基)-1,3-雙胺基甲基環己烷、及 N^1 -(3-(雙(3-(三甲氧基矽烷基)丙基)胺基)丙基)- N^1 -甲基- N^3 -(3-(甲基(3-(三甲氧基矽烷基)丙基)胺基)丙基)- N^3 -(3-(三甲氧基矽烷基)丙基)-1,3-丙二胺。

作為偶合劑之式(VI)所表示之化合物之添加量可以共軛二烯系聚合物之莫耳數相對於偶合劑之莫耳數為所需之化學計量比率使之反應之方式進行調整，有藉此而達成所需之分支度之傾向。較佳為具體之聚合起始劑之莫耳數相對於偶合劑之莫耳數，較佳為5.0倍莫耳以上，更佳為6.0倍莫耳以上。於該情形時，於式(VI)中，偶合劑之官能基數 $((m-1) \times i + p \times j + k)$ 較佳為5~10之整數，更佳為6~10之整數。

於式(VI)所表示之化合物之官能基數越多，於反應步驟中越無法將偶合劑之添加量控制為所需範圍內之情形時，所獲得之改質共軛二烯系聚合物之分支度容易偏離所需之值。因此，較佳為適當地控制偶合劑之添加量。為了適當地控制偶合劑之添加量，例如，較佳為於稀釋偶合劑後添加之方法。於添加量之偏差相同之情形時，以進行了稀釋者有共軛二烯系聚合物之莫耳數與偶合劑之莫耳數之偏差減小之傾向。進而，所稀釋之溶劑之水分量較佳為100質量ppm以下，更佳為50質量ppm以下，進而較佳為30質量ppm以下，更佳為10質量ppm以下。藉由所稀釋之溶劑之水分量為100質量ppm以下，偶合劑與水進

行反應，該偶合劑中之官能基減少，故而有可抑制共軛二烯系聚合物之莫耳數與偶合劑之莫耳數之偏差之傾向。

為了獲得具有本實施形態之特定之高分子成分之改質共軛二烯系聚合物，較佳為將共軛二烯系聚合物之分子量分佈(Mw/Mn)設為1.5以上且2.5以下，更佳為設為1.8以上且2.2以下。又，所獲得之改質共軛二烯系聚合物較佳為由GPC所測得之分子量曲線檢測到單峰之波峰者。於該情形時，有本實施形態之目標之加工性及耐磨耗性更優異之傾向。

較佳為於將改質共軛二烯系聚合物之由GPC所測得之峰值分子量設為 Mp_1 ，將共軛二烯系聚合物之峰值分子量設為 Mp_2 之情形時，以下之式成立。

$$(Mp_1/Mp_2) < 1.8 \times 10^{-12} \times (Mp_2 - 120 \times 10^4)^2 + 2$$

更佳為 Mp_2 為 20×10^4 以上且 80×10^4 ， Mp_1 為 30×10^4 以上且 150×10^4 以下。 Mp_1 及 Mp_2 係藉由下述實施例中所記載之方法而求出。

關於本實施形態之改質共軛二烯系聚合物，其改質共軛聚合物中之偶合聚合物之比率係以改質率表示。改質率較佳為30質量%以上，更佳為50質量%以上，進而較佳為70質量%以上。藉由改質率為30質量%以上，有製成硫化物時之加工性優異，且製成硫化物時之耐磨耗性及低遲滯損失性能更為優異之傾向。再者，於本實施形態中，於偶合殘基具有包含氮、矽之官能基之情形時，偶合聚合物之比率與改質率含義相同。改質率係藉由下述實施例中所記載之方法而進行測定。

於本實施形態中，亦可於反應步驟後，或反應步驟前，設置於縮合促進劑之存在下進行縮合反應之縮合反應步驟。

使本實施形態之改質共軛二烯系聚合物之共軛二烯部氫化之方法並無特別限定，可利用公知之方法。作為適宜之氫化之方法，可列

舉如下方法：藉由在觸媒之存在下，向聚合物溶液中吹入氣體狀氫之方法而進行氫化。作為觸媒，例如可列舉：使貴金屬擔載於多孔質無機物質而成之觸媒等非勻相觸媒；使鎳、鈷等之鹽可溶化並使之與有機鋁等進行反應而成之觸媒、使用有二茂鈦等茂金屬之觸媒等勻相觸媒。該等之中，就可選擇溫和之氫化條件之觀點而言，較佳為二茂鈦觸媒。又，芳香族基之氫化可藉由使用貴金屬之擔載觸媒而進行。

作為氫化觸媒之具體例，並不限定於以下者，例如可列舉：(1)使Ni、Pt、Pd、Ru等金屬擔載於碳、二氧化矽、氧化鋁、矽藻土等而成之擔載型非勻相氫化觸媒、(2)使用有Ni、Co、Fe、Cr等之有機酸鹽或乙醯丙酮鹽等過渡金屬鹽與有機鋁等還原劑之所謂齊格勒型氫化觸媒、(3)Ti、Ru、Rh、Zr等之有機金屬化合物等所謂有機金屬錯合物等。進而，作為氫化觸媒，例如亦可列舉：日本專利特公昭42-8704號公報、日本專利特公昭43-6636號公報、日本專利特公昭63-4841號公報、日本專利特公平1-37970號公報、日本專利特公平1-53851號公報、日本專利特公平2-9041號公報、日本專利特開平8-109219號公報中所記載之公知之氫化觸媒。作為較佳之氫化觸媒，可列舉二茂鈦化合物與還原性有機金屬化合物之反應混合物。

於本實施形態之改質共軛二烯系聚合物之製造方法中，亦可於反應步驟後，向共聚物溶液中視需要添加失活劑、中和劑等。作為失活劑，並不限定於以下者，例如可列舉：水；甲醇、乙醇、異丙醇等醇等。作為中和劑，並不限定於以下者，例如可列舉：硬脂酸、油酸、特十碳酸(碳數為9~11個，以10個為中心之分支較多之羧酸混合物)等羧酸；無機酸之水溶液、二氧化碳。

就防止聚合後之凝膠產生之觀點、及提高加工時之穩定性之觀點而言，本實施形態之改質共軛二烯系聚合物較佳為添加橡膠用穩定劑。作為橡膠用穩定劑，並不限定於以下者，可使用公知者，例如，

較佳為2,6-二-第三丁基-4-羥基甲苯(BHT)、3-(4'-羥基-3',5'-二-第三丁基苯酚)丙酸正十八烷基酯、2-甲基-4,6-雙[(辛基硫)甲基]苯酚等抗氧化劑。

為了進一步改善本實施形態之改質共軛二烯系聚合物之加工性，視需要可將增量油添加至改質共軛二烯系共聚物中。作為將增量油添加至改質共軛二烯系聚合物中之方法，並不限定於以下者，較佳為對將增量油添加至該聚合物溶液中並進行混合而製成充油共聚物溶液者進行脫溶劑之方法。作為增量油，例如可列舉：芳香油、環烷油、烷烴油等。該等之中，就環境安全上之觀點、以及防止滲油及濕地抓地特性之觀點而言，較佳為IP346法之多環芳香族(PCA)成分為3質量%以下之芳香族油代替品。作為芳香族油代替品，除Kautschuk Gummi Kunststoffe 52 (12) 799 (1999)所示之TDAE(Treated Distillate Aromatic Extracts，經處理之芳香族提取物)、MES(Mild Extraction Solvate，溫和提取之溶劑)等以外，可列舉RAE(Residual Aromatic Extracts，殘留之芳香族提取物)。增量油之添加量並無特別限定，相對於改質共軛二烯系聚合物100質量份，較佳為10質量份以上且60質量份以下，更佳為20質量份以上且37.5質量份以下。

作為自聚合物溶液取得本實施形態之改質共軛二烯系聚合物之方法，可使用公知之方法。作為其方法，例如可列舉：藉由蒸汽汽提等將溶劑分離後，將聚合物過濾分離，進而將其脫水及乾燥而取得聚合物之方法；利用閃蒸罐進行濃縮，進而利用排氣式擠出機等進行脫揮發分之法；利用轉筒乾燥器等直接進行脫揮發分之法。

本實施形態之改質共軛二烯系聚合物可適宜地製成硫化物而使用。作為硫化物，例如可列舉：輪胎、軟管、鞋底、抗振橡膠、汽車零件、隔振橡膠，又，亦可列舉：耐衝擊性聚苯乙烯、ABS(Acrylonitrile-Butadiene-Styrene，丙烯腈-丁二烯-苯乙烯)樹脂等

樹脂強化用橡膠。尤其是改質共軛二烯系聚合物可適宜地用於輪胎用之胎面橡膠之組合物。硫化物例如可藉由將本實施形態之改質共軛二烯系聚合物視需要與二氧化矽系無機填充劑、碳黑等無機填充劑、本實施形態之改質共軛二烯系聚合物以外之橡膠狀聚合物、矽烷偶合劑、橡膠用軟化劑、硫化劑、硫化加速劑、硫化助劑等混練，製成改質共軛二烯系聚合物組合物後，加熱並進行硫化而獲得。

[橡膠組合物]

本實施形態之橡膠組合物包含橡膠成分、及相對於該橡膠成分100質量份為5.0質量份以上且150質量份以下之填充劑。又，該橡膠成分相對於該橡膠成分之總量(100質量%)，包含10質量%以上之上述改質共軛二烯系聚合物。又，該填充劑較佳為包含二氧化矽系無機填充劑。橡膠組合物藉由使二氧化矽系無機填充劑分散，有製成硫化物時之加工性更優異之傾向，且有製成硫化物時之低遲滯損失性與抗濕滑性之平衡性及耐磨耗性、破壞強度更優異之傾向。本實施形態之橡膠組合物於用於輪胎、抗振橡膠等汽車零件、鞋等硫化橡膠用途之情形時，亦較佳為包含二氧化矽系無機填充劑。

於橡膠組合物中，可將本實施形態之改質共軛二烯系聚合物以外之橡膠狀聚合物(以下，簡稱為「橡膠狀聚合物」)與本實施形態之分支改質二烯系聚合物組合而使用。作為此種橡膠狀聚合物，並不限定於以下者，例如可列舉：共軛二烯系聚合物或其氫化物、共軛二烯系化合物與乙烯基芳香族化合物之無規共聚物或其氫化物、共軛二烯系化合物與乙烯基芳香族化合物之嵌段共聚物或其氫化物、非二烯系聚合物、天然橡膠。作為具體之橡膠狀聚合物，並不限定於以下者，例如可列舉：丁二烯橡膠或其氫化物、異戊二烯橡膠或其氫化物、苯乙烯-丁二烯橡膠或其氫化物、苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物或其氫化物、苯乙烯-異戊二烯嵌段共聚物或其氫化物等苯乙烯系彈性體、丙

烯腈-丁二烯橡膠或其氫化物。

作為非二烯系聚合物，並不限定於以下者，例如可列舉：乙烯-丙烯橡膠、乙烯-丙烯-二烯橡膠、乙烯-丁烯-二烯橡膠、乙烯-丁烯橡膠、乙烯-己烯橡膠、乙烯-辛烯橡膠等烯烴系彈性體、丁基橡膠、溴化丁基橡膠、丙烯酸系橡膠、氟橡膠、聚矽氧橡膠、氯化聚乙烯橡膠、表氯醇橡膠、 α 、 β -不飽和腈-丙烯酸酯-共軛二烯共聚合橡膠、胺基甲酸酯橡膠、及聚硫橡膠。

作為天然橡膠，並不限定於以下者，例如可列舉：作為煙化膠片(smoked sheet)之RSS3~5號、SMR(Standard Malaysian Rubber，標準馬來西亞橡膠)、環氧化天然橡膠。

上述各種橡膠狀聚合物亦可為賦予了具有羥基、胺基等極性之官能基之改質橡膠。於用於輪胎用途之情形時，可較佳地使用丁二烯橡膠、異戊二烯橡膠、苯乙烯-丁二烯橡膠、天然橡膠、及丁基橡膠。

關於橡膠狀聚合物之重量平均分子量，就性能與加工特性之平衡性之觀點而言，較佳為2000以上且2000000以下，更佳為5000以上且1500000以下。又，亦可使用低分子量之橡膠狀聚合物、所謂液狀橡膠。該等橡膠狀聚合物可單獨使用一種，亦可併用兩種以上。

於製成包含本實施形態之改質共軛二烯系聚合物與橡膠狀聚合物之橡膠組合物之情形時，改質共軛二烯系聚合物相對於橡膠狀聚合物之含有比率(質量比)以(改質共軛二烯系聚合物/橡膠狀聚合物)計，較佳為10/90以上且100/0以下，更佳為20/80以上且90/10以下，進而較佳為50/50以上且80/20以下。因此，橡膠成分相對於該橡膠成分之總量(100質量份)，較佳為包含改質共軛二烯系聚合物10質量份以上且100質量份以下，更佳為包含20質量份以上且90質量份以下，進而較佳為包含50質量份以上且80質量份以下。若(改質共軛二烯系聚合

物/橡膠狀聚合物)之含有比率為上述範圍，則製成硫化物時之低遲滯損失性與抗濕滑性之平衡性及耐磨耗性優異，亦滿足破壞強度。

作為填充劑，並不限定於以下者，例如可列舉：二氧化矽系無機填充劑、碳黑、金屬氧化物、金屬氫氧化物。其中，較佳為二氧化矽系無機填充劑。該等可單獨使用一種，亦可併用兩種以上。

關於橡膠組合物中之填充劑之含量，相對於包含改質共軛二烯系聚合物之橡膠成分100質量份，為5.0質量份以上且150質量份，較佳為20質量份以上且100質量份以下。關於填充劑之含量，就表現出填充劑之添加效果之觀點而言，為5.0質量份以上，就使填充劑充分地分散，使組合物之加工性及機械強度成為於實用方面較充分者之觀點而言，為150質量份以下。

作為二氧化矽系無機填充劑，並無特別限定，可使用公知者，較佳為包含 SiO_2 或 Si_3Al 作為構成單元之固體粒子，更佳為包含 SiO_2 或 Si_3Al 作為構成單元之主成分之固體粒子。此處，所謂主成分，係指於二氧化矽系無機填充劑中含有50質量%以上、較佳為含有70質量%以上、更佳為含有80質量%以上之成分。

作為具體之二氧化矽系無機填充劑，並不限定於以下者，例如可列舉：二氧化矽、黏土、滑石、雲母、矽藻土、矽灰石、蒙脫石、沸石、玻璃纖維等無機纖維狀物質。又，亦可列舉：使表面疏水化之二氧化矽系無機填充劑、二氧化矽系無機填充劑與二氧化矽系以外之無機填充劑之混合物。該等之中，就強度及耐磨耗性等觀點而言，較佳為二氧化矽及玻璃纖維，更佳為二氧化矽。作為二氧化矽，例如可列舉：乾式二氧化矽、濕式二氧化矽、合成矽酸鹽二氧化矽。該等二氧化矽之中，就破壞特性之改良效果及抗濕滑性之平衡性優異之觀點而言，較佳為濕式二氧化矽。

就獲得橡膠組合物之實用上良好之耐磨耗性及破壞特性之觀點

而言，二氧化矽系無機填充劑之藉由BET吸附法求出之氮吸附比表面積較佳為 $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上且 $300 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下，更佳為 $170 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上且 $250 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下。又，視需要可將比表面積相對較小(例如比表面積為 $200 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下)之二氧化矽系無機填充劑、與比表面積相對較大(例如為 $200 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上)之二氧化矽系無機填充劑)組合而使用。於本實施形態中，尤其於使用比表面積相對較大(例如為 $200 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上)之二氧化矽系無機填充劑之情形時，改質共軛二烯系聚合物改善二氧化矽之分散性，尤其是於耐磨耗性之提高方面存在效果，有可使良好之破壞特性與低遲滯損失性高度地平衡之傾向。

關於橡膠組合物中之二氧化矽系無機填充劑之含量，相對於包含改質共軛二烯系聚合物之橡膠成分100質量份，為5.0質量份以上且150質量份，較佳為20質量份以上且100質量份以下。關於二氧化矽系無機填充劑之含量，就表現出無機填充劑之添加效果之觀點而言，為5.0質量份以上，就使無機填充劑充分地分散，使組合物之加工性及機械強度於實用方面較充分之觀點而言，為150質量份以下。

作為碳黑，並不限定於以下者，例如可列舉：SRF(Semi-Reinforcing Furnace Black，半補強爐黑)、FEF(Fast Extruding Furnace Black，快壓出爐黑)、HAF(High Abrasion Furnace Black，高耐磨爐黑)、ISAF(Intermediate Super Abrasion Furnace Black，中超耐磨爐黑)、SAF(Super Abrasion Furnace Black，中超耐磨爐黑)等各等級之碳黑。該等之中，較佳為氮吸附比表面積為 $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、且鄰苯二甲酸二丁酯(DBP)吸油量為 $80 \text{ mL}/100 \text{ g}$ 以下之碳黑。

關於碳黑之含量，相對於包含改質共軛二烯系聚合物之橡膠成分100質量份，較佳為0.5質量份以上且100質量份以下，更佳為3.0質量份以上且100質量份以下，進而較佳為5.0質量份以上且50質量份以下。關於碳黑之含量，就表現出乾地抓地性能、導電性等輪胎等用途

所要求之性能之觀點而言，較佳為設為0.5質量份以上，就分散性之觀點而言，較佳為設為100質量份以下。

所謂金屬氧化物，係指以化學式 M_xO_y (M表示金屬原子，x及y分別獨立地表示1~6之整數)作為構成單元之主成分之固體粒子。作為金屬氧化物，並不限定於以下者，例如可列舉：氧化鋁、氧化鈦、氧化鎂、及氧化鋅。作為金屬氫氧化物，並不限定於以下者，例如可列舉：氫氧化鋁、氫氧化鎂、及氫氧化鋇。

橡膠組合物可含有矽烷偶合劑。矽烷偶合劑具有使橡膠成分與無機填充劑之相互作用變得緊密之功能，較佳為具有對於橡膠成分及二氧化矽系無機填充劑之各者之親和性或鍵結性之基，且一分子中具有硫鍵部分與烷氧基矽烷基或矽烷醇基部分之化合物。作為此種化合物，例如可列舉：雙-[3-(三乙氧基矽烷基)-丙基]-四硫醚、雙-[3-(三乙氧基矽烷基)-丙基]-二硫醚、雙-[2-(三乙氧基矽烷基)-乙基]-四硫醚。

關於矽烷偶合劑之含量，相對於上述無機填充劑100質量份，較佳為0.1質量份以上且30質量份以下，更佳為0.5質量份以上且20質量份以下，進而較佳為1.0質量份以上且15質量份以下。若矽烷偶合劑之含量為上述範圍，則有可使由矽烷偶合劑所產生之上述添加效果變得更顯著之傾向。

橡膠組合物就謀求其加工性之改良之觀點而言，可含有橡膠用軟化劑。作為橡膠用軟化劑，較佳為礦物油、或液狀或低分子量之合成軟化劑。用以謀求橡膠之軟化、增積、及加工性之提高之被稱為加工處理油或增量油之礦物油系橡膠用軟化劑為芳香族環、環烷環、及烷烴鏈之混合物，烷烴鏈之碳數於總碳中占50%以上者被稱為烷烴系，環烷環碳數於總碳中占30%以上且45%以下者被稱為環烷系，芳香族碳數於總碳中占超過30%者被稱為芳香族系。於本實施形態之共

軛二烯系聚合物為共軛二烯化合物與乙烯基芳香族化合物之共聚物之情形時，作為所使用之橡膠用軟化劑，具有適度之芳香族含量者有與共聚物之融合性良好之傾向，故而較佳。

關於橡膠用軟化劑之含量，相對於含有改質共軛二烯系聚合物之橡膠成分100質量份，較佳為0質量份以上且100質量份以下，更佳為10質量份以上且90質量份以下，進而較佳為30質量份以上且90質量份以下。藉由橡膠用軟化劑之含量相對於橡膠成分100質量份為100質量份以下，有抑制滲出，而抑制橡膠組合物表面之黏性之傾向。

關於混合改質共軛二烯系聚合物與其他橡膠狀聚合物、二氧化矽系無機填充劑、碳黑或其他填充劑、矽烷偶合劑、橡膠用軟化劑等添加劑之方法，並不限定於以下者，例如可列舉：使用開口滾筒、班伯裏混練機、捏合機、單軸螺旋擠出機、雙軸螺旋擠出機、多軸螺旋擠出機等一般之溶混機之熔融混練方法；將各成分溶解混合後，加熱去除溶劑之方法。該等之中，就生產性、良混練性之觀點而言較佳為利用滾筒、班伯裏混練機、捏合機、擠出機之熔融混練法。又，一次將橡膠成分與其他填充劑、矽烷偶合劑、及添加劑混練之方法、分成複數次混合之方法之任一種均可應用。

橡膠組合物亦可設為利用硫化劑實施了硫化處理之硫化組合物。作為硫化劑，並不限定於以下者，例如可列舉：有機過氧化物及偶氮化合物等自由基產生劑、肟化合物、亞硝基化合物、聚胺化合物、硫、硫化合物。硫化合物包含一氯化硫、二氯化硫、二硫醚化合物、高分子多硫化合物等。關於硫化劑之含量，相對於橡膠成分100質量份，較佳為0.01質量份以上且20質量份以下，更佳為0.1質量份以上且15質量份以下。作為硫化方法，可應用先前公知之方法，硫化溫度較佳為120℃以上且200℃以下，更佳為140℃以上且180℃以下。

於硫化時，視需要亦可使用硫化加速劑。作為硫化加速劑，可

使用先前公知之材料，並不限定於以下者，例如可列舉：亞磺醯胺系、胍系、秋蘭姆系、醛-胺系、醛-氨系、噻唑系、硫脲系、二硫代胺基甲酸酯系之硫化加速劑。又，作為硫化助劑，並不限定於以下者，例如可列舉：鋅白、硬脂酸。關於硫化加速劑之含量，相對於橡膠成分100質量份，較佳為0.01質量份以上且20質量份以下，更佳為0.1質量份以上且15質量份以下。

於不損及本實施形態之目的之範圍內，亦可於橡膠組合物中使用上述以外之其他軟化劑及填充劑、耐熱穩定劑、防靜電劑、耐候穩定劑、抗老化劑、著色劑、潤滑劑等各種添加劑。作為其他軟化劑，可使用公知之軟化劑。作為其他填充劑，具體而言，可列舉：碳酸鈣、碳酸鎂、硫酸鋁、硫酸鋇。作為上述耐熱穩定劑、防靜電劑、耐候穩定劑、抗老化劑、著色劑、潤滑劑，可分別使用公知之材料。

[輪胎]

本實施形態之改質二烯系聚合物組合物可適宜地用作輪胎用橡膠組合物。即，本實施形態之輪胎係使用橡膠組合物而成。

本實施形態之輪胎用橡膠組合物並不限定於以下者，例如可用於省燃料效率輪胎、四季輪胎、高性能輪胎、無防滑釘輪胎等各種輪胎之胎面、胎體、側壁、胎緣部等輪胎各部位。尤其是由於輪胎用橡膠組合物於製成硫化物時低遲滯損失性與抗濕滑性之平衡性及耐磨耗性優異，因此可更適宜地用作省燃料效率輪胎、高性能輪胎之胎面用。

[實施例]

列舉以下之具體之實施例及比較例更詳細地說明本實施形態，但本實施形態只要不超出其主旨，則並不受以下之實施例及比較例之任何限定者。下述實施例及比較例中之各種物性係藉由下述所示之方法而進行測定。

(物性1)鍵結苯乙烯量

將改質共軛二烯系聚合物設為試樣，將試樣100 mg利用氯仿定容為100 mL，進行溶解而設為測定樣品。根據由苯乙烯之苯基所產生之紫外線吸收波長(254 nm附近)之吸收量，測定相對於作為試樣之改質共軛二烯系聚合物100質量%之鍵結苯乙烯量(質量%)(島津製作所公司製造之分光光度計「UV-2450」)。

(物性2)丁二烯部分之微結構(1,2-乙烯鍵量)

將改質共軛二烯系聚合物設為試樣，使試樣50 mg溶解於10 mL之二硫化碳中而設為測定樣品。使用溶液池，於 $600 \sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ 之範圍內測定紅外線光譜，並藉由特定之波數下之吸光度，依據Hampton之方法(R. R. Hampton, Analytical Chemistry 21, 923 (1949)中所記載之方法)之計算式，求出丁二烯部分之微結構、即1,2-乙烯鍵量(mol%)(日本分光公司製造之傅立葉變換紅外分光光度計「FT-IR230」)。

(物性3)分子量

測定條件1：將共軛二烯系聚合物或改質共軛二烯系聚合物設為試樣，使用連接有3根將聚苯乙烯系凝膠設為填充劑之管柱GPC測定裝置(Tosoh公司製造之商品名「HLC-8320GPC」)，並使用RI(Refractive Index，折射率)檢測器(Tosoh公司製造之商品名「HLC8020」)測定層析圖，基於使用標準聚苯乙烯而獲得之校準曲線，求出重量平均分子量(M_w)、數量平均分子量(M_n)及分子量分佈(M_w/M_n)、改質共軛二烯系聚合物之峰頂分子量(M_{p1})、共軛二烯系聚合物之峰頂分子量(M_{p2})及其比率(M_{p1}/M_{p2})、及分子量 200×10^4 以上且 500×10^4 以下之比率。溶離液使用添加有5 mmol/L之三乙基胺之THF(Tetrahydrofuran，四氫呋喃)。關於管柱，係連接3根Tosoh公司製造之商品名「TSKgel SuperMultiporeHZ-H」，並於其前段連接作為保

護管柱之Tosoh公司製造之商品名「TSKguardcolumn SuperMP (HZ)-H」而使用。使將測定用之試樣10 mg溶解於10 mL之THF中而設為測定溶液，將測定溶液10 μ L注入至GPC測定裝置中，並於烘箱溫度40 $^{\circ}$ C、THF流量0.35 mL/min之條件下進行測定。於上述測定條件1下測得之各種試樣之中，分子量分佈(M_w/M_n)之值未達1.6之試樣係再次藉由下述測定條件2而進行測定。於測定條件1下進行測定，針對其分子量分佈之值為1.6以上之試樣，將於測定條件1下測得之結果示於表1及表2。

測定條件2：將共軛二烯系聚合物或改質共軛二烯系聚合物設為試樣，使用連接有3根將聚苯乙烯系凝膠設為填充劑之管柱GPC測定裝置，測定層析圖，並基於使用標準聚苯乙烯之校準曲線，求出重量平均分子量(M_w)與數量平均分子量(M_n)、改質共軛二烯系聚合物之峰頂分子量(M_{p1})、共軛二烯系聚合物之峰頂分子量(M_{p2})及其比率(M_{p1}/M_{p2})、及分子量 200×10^4 以上且 500×10^4 以下之比率。溶離液使用添加有5 mmol/L之三乙基胺之THF。管柱使用保護管柱：Tosoh公司製造之商品名「TSKguardcolumn SuperH-H」、管柱：Tosoh公司製造之商品名「TSKgel SuperH5000」、「TSKgel SuperH6000」、「TSKgel SuperH7000」。於烘箱溫度40 $^{\circ}$ C、THF流量0.6 mL/min之條件下，使用RI檢測器(Tosoh公司製造之商品名「HLC8020」)。將測定用之試樣10 mg溶解於20 mL之THF中而設為測定溶液，將測定溶液20 μ L注入至GPC測定裝置中而進行測定。於測定條件1下進行測定，針對其分子量分佈之值未達1.6之試樣，將於測定條件2下測得之結果示於表1及表2。

上述峰頂分子量(M_{p1} 及 M_{p2})於測定條件1及2之任一者下均可以如下方式求出。於進行測定而獲得之GPC曲線中，選擇作為最高分子量之成分而檢測到之波峰。對該所選擇之波峰，算出相當於其波峰之

最大值之分子量，並設為峰頂分子量。又，上述分子量 200×10^4 以上且 500×10^4 以下之比率於測定條件1及2之任一者下均係藉由如下方法而算出：根據積分分子量分佈曲線，自分子量 500×10^4 以下於整體中所占之比率減去分子量未達 200×10^4 所占之比率。

(物性4)收縮因子(g')

將改質共軛二烯系聚合物設為試樣，使用連接有3根將聚苯乙烯系凝膠設為填充劑之管柱GPC測定裝置(Malvern公司製造之商品名「GPCmax VE-2001」)，使用依光散射檢測器、RI檢測器、黏度檢測器(Malvern公司製造之商品名「TDA305」)之順序連接之3個檢測器而進行測定，基於標準聚苯乙烯，根據光散射檢測器與RI檢測器結果求出絕對分子量，並根據RI檢測器與黏度檢測器之結果求出固有黏度。直鏈聚合物係製成依據固有黏度 $[\eta] = -3.883M^{-0.771}$ 者而使用，算出作為與各分子量相對應之固有黏度之比之收縮因子(g')。溶離液使用添加有5 mmol/L之三乙基胺之THF。管柱係連接Tosoh公司製造之商品名「TSKgel G4000HXL」、「TSKgel G5000HXL」、及「TSKgel G6000HXL」而使用。將測定用之試樣20 mg溶解於10 mL之THF中而設為測定溶液，將測定溶液100 μ L注入至GPC測定裝置中，並於烘箱溫度40℃、THF流量1 mL/min之條件下進行測定。

(物性5)聚合物慕尼黏度

將共軛二烯系聚合物或改質共軛二烯系聚合物設為試樣，使用慕尼黏度計(上島製作所公司製造之商品名「VR1132」)，依據JIS K6300，使用L形轉子進行慕尼黏度測定。關於測定溫度，於將共軛二烯系聚合物設為試樣之情形時係設為110℃，於將改質共軛二烯系聚合物設為試樣之情形時係設為100℃。首先，於將試樣於試驗溫度下預熱1分鐘後，於2 rpm下使轉子旋轉，測定4分鐘後之扭矩，並設為慕尼黏度($ML_{(1+4)}$)。

(物性6)玻璃轉移溫度(Tg)

將改質共軛二烯系聚合物設為試樣，依據ISO 22768：2006，使用MAC Science公司製造之示差掃描熱量計「DSC3200S」，於氮氣50 mL/min之流通下，一面自-100℃以20℃/min升溫，一面記錄DSC曲線，並將DSC微分曲線之峰頂(Inflection point)設為玻璃轉移溫度。

(物性7)改質率

將改質共軛二烯系聚合物設為試樣，應用改質後之鹼性聚合物成分吸附於將二氧化矽系凝膠設為填充劑之GPC管柱之特性，藉此進行測定。根據利用聚苯乙烯系管柱對包含試樣及低分子量內部標準聚苯乙烯之試樣溶液進行測定而得之層析圖、及利用二氧化矽系管柱進行測定之而得之層析圖之差量，測定向二氧化矽系管柱之吸附量，並求出改質率。具體而言，係如下所示。又，於上述(物性3)之測定條件1下進行測定，針對其分子量分佈之值為1.6以上之試樣於下述測定條件3下進行測定，並針對其分子量分佈之值未達1.6之試樣於下述測定條件4下進行測定，將其結果示於表1及2。

試樣溶液之製備：使試樣10 mg及標準聚苯乙烯5 mg溶解於20 mL之THF中，而設為試樣溶液。

使用聚苯乙烯系管柱之GPC測定條件(測定條件3)：使用Tosoh公司製造之商品名「HLC-8320GPC」，使用添加有5 mmol/L之三乙基胺之THF作為溶離液，將試樣溶液10 μ L注入至裝置中，於管柱烘箱溫度40℃、THF流量0.35 mL/min之條件下，使用RI檢測器而獲得層析圖。關於管柱，連接3根Tosoh公司製造之商品名「TSKgel SuperMultiporeHZ-H」，並於其前段連接作為保護管柱之Tosoh公司製造之商品名「TSKguardcolumn SuperMP (HZ)-H」而使用。

測定條件4：使用添加有5 mmol/L之三乙基胺之THF作為溶離液，將試樣溶液20 μ L注入至裝置中而進行測定。管柱係使用保護管

柱：Tosoh公司製造之商品名「TSKguardcolumn SuperH-H」、管柱：Tosoh公司製造之商品名「TSKgel SuperH5000」、「TSKgel SuperH6000」、「TSKgel SuperH7000」。於管柱烘箱溫度40℃、THF流量0.6 mL/min之條件下，使用RI檢測器(Tosoh公司製造之HLC8020)進行測定而獲得層析圖。

使用二氧化矽系管柱之GPC測定條件：使用Tosoh公司製造之商品名「HLC-8320GPC」，使用THF作為溶離液，將試樣溶液50 μL注入至裝置中，於管柱烘箱溫度40℃、THF流量0.5ml/min之條件下，使用RI檢測器而獲得層析圖。關於管柱，連接商品名「Zorbax PSM-1000S」、「PSM-300S」、「PSM-60S」而使用，並於其前段連接作為保護管柱之商品名「DIOL 4.6×12.5 mm 5 micron」而使用。

改質率之計算方法：將使用聚苯乙烯系管柱之層析圖之峰面積之全部設為100，將試樣之峰面積設為P1，將標準聚苯乙烯之峰面積設為P2，將使用二氧化矽系管柱之層析圖之峰面積之全部設為100，將試樣之峰面積設為P3，將標準聚苯乙烯之峰面積設為P4，並根據下述式求出改質率(%)。

$$\text{改質率(\%)} = [1 - (P2 \times P3) / (P1 \times P4)] \times 100$$

(其中， $P1 + P2 = P3 + P4 = 100$)

(物性8)氮原子之有無

進行與(物性7)相同之測定，於所算出之改質率為10%以上之情形時，判斷具有氮原子。藉此，確認到實施例1～9、及比較例2、3之改質共軛二烯系聚合物具有氮原子，比較例1之改質共軛二烯系聚合物不具有氮原子。

(物性9)矽原子之有無

將改質共軛二烯系聚合物0.5 g設為試樣，依據JIS K 0101 44.3.1，使用紫外可見分光光度計(島津製作所公司製造之商品名

「UV-1800」)而進行測定，並藉由鉛青吸光光度法進行定量。藉此，於檢測到矽原子之情形時(檢測下限為10質量ppm)，判斷具有矽原子。藉此，確認到實施例1~9、及比較例1~3之改質共軛二烯系聚合物具有矽原子。

(實施例1)改質共軛二烯系聚合物(試樣1)

將內容積為10 L，內部之高度(L)與直徑(D)之比(L/D)為4.0，底部具有入口，頂部具有出口，且具有附攪拌機之槽型反應器之攪拌機及溫度控制用之套管之槽型壓力容器設為聚合反應器。將預先去除了水分之1,3-丁二烯於17.9 g/min之條件下、苯乙烯於9.8 g/min之條件下、正己烷於145.3 g/min之條件下混合。向設置於將該混合溶液供至反應器之入口之配管之中部之靜態混合器中，以0.104 mmol/min添加殘留雜質惰性處理用之正丁基鋰，混合後，連續地供至反應器之底部。進而，以0.0194 g/min之速度將作為極性物質之2,2-雙(2-四氫呋喃基)丙烷、及以0.255 mmol/min之速度將作為聚合起始劑之正丁基鋰供給至利用攪拌機劇烈混合之聚合反應器之底部，連續地使之持續聚合反應。控制溫度，以使反應器頂部出口之聚合溶液之溫度成為75℃。於聚合充分穩定時，自反應器頂部出口少量排出偶合劑添加前之聚合物溶液，以相對於聚合物每100 g成為0.2 g之方式添加抗氧化劑(BHT)，其後去除溶劑，並對110℃之慕尼黑黏度及各種分子量進行測定。將其他物性亦一併示於表1。

其次，向自反應器之出口流出之聚合物溶液中，以0.0425 mmol/min(含水分5.2 ppm之正己烷溶液)之速度連續地添加作為偶合劑之稀釋為2.74 mmol/L之雙(3-三甲氧基矽烷基丙基)-[3-(2,2-二甲氧基-1-氮雜-2-矽雜環戊烷)丙基]胺(表中，簡稱為「A」)，添加有偶合劑之聚合物溶係藉由液通過靜態混合器而進行混合，從而進行偶合反應。此時，於向自反應器之出口流出之聚合溶液中添加偶合劑之前之

時間為4.8分鐘，溫度為68℃，聚合步驟中之溫度與添加改質劑之前之溫度之差為7℃。向進行了偶合反應之聚合物溶液中，以相對於聚合物每100 g成為0.2 g之方式以0.055 g/min(正己烷溶液)連續地添加抗氧化劑(BHT)，而結束偶合反應。與抗氧化劑同時，以相對於聚合物100 g油(JX NIPPON OIL & ENERGY公司製造之JOMO Process NC140)成為37.5 g之方式連續地添加，並利用靜態混合器進行混合。藉由蒸汽汽提去除溶劑，而獲得改質共軛二烯系聚合物(試樣1)。將試樣1之物性示於表1。

(實施例2)改質共軛二烯系聚合物(試樣2)

將偶合劑自雙(3-三甲氧基矽烷基丙基)-[3-(2,2-二甲氧基-1-氮雜-2-矽雜環戊烷)丙基]胺替代為三(3-三甲氧基矽烷基丙基)胺(表中，簡稱為「B」)，除此以外，以與實施例1相同之方式，獲得改質共軛二烯系聚合物(試樣2)。將試樣2之物性示於表1。

(實施例3)改質共軛二烯系聚合物(試樣3)

將偶合劑自雙(3-三甲氧基矽烷基丙基)-[3-(2,2-二甲氧基-1-氮雜-2-矽雜環戊烷)丙基]胺替代為三(3-三乙氧基矽烷基丙基)胺(表中，簡稱為「C」)，除此以外，以與實施例1相同之方式，獲得改質共軛二烯系聚合物(試樣3)。將試樣3之物性示於表1。

(實施例4)改質共軛二烯系聚合物(試樣4)

將處理正丁基鋰之添加量設為0.117 mmol/min，將聚合正丁基鋰之添加量設為0.242 mmol/min，將偶合劑自雙(3-三甲氧基矽烷基丙基)-[3-(2,2-二甲氧基-1-氮雜-2-矽雜環戊烷)丙基]胺替代為三(3-三甲氧基矽烷基丙基)-[3-(2,2-二甲氧基-1-氮雜-2-矽雜環戊烷)丙基]-1,3-丙二胺(表中，簡稱為「D」)，並將偶合劑之添加量設為0.0302 mmol/min，除此以外，以與實施例1相同之方式，獲得改質共軛二烯系聚合物(試樣4)。將試樣4之物性示於表1。

(實施例5)改質共軛二烯系聚合物(試樣5)

將處理正丁基鋰之添加量設為0.108 mmol/min，將聚合正丁基鋰之添加量設為0.251 mmol/min，將偶合劑自雙(3-三甲氧基矽烷基丙基)-[3-(2,2-二甲氧基-1-氮雜-2-矽雜環戊烷)丙基]胺替代為三(3-三甲氧基矽烷基丙基)-[3-(1-甲氧基-2-三甲基矽烷基-1-矽雜-2-氮環戊烷)丙基]-1,3-丙二胺(表中，簡稱為「E」)，並將偶合劑之添加量設為0.0359 mmol/min，除此以外，以與實施例1相同之方式，獲得改質共軛二烯系聚合物(試樣5)。將試樣5之物性示於表1。

(實施例6)改質共軛二烯系聚合物(試樣6)

將處理正丁基鋰之添加量設為0.117 mmol/min，將聚合正丁基鋰之添加量設為0.242 mmol/min，將偶合劑自雙(3-三甲氧基矽烷基丙基)-[3-(2,2-二甲氧基-1-氮雜-2-矽雜環戊烷)丙基]胺替代為四[3-(2,2-二甲氧基-1-氮雜-2-矽雜環戊烷)丙基]-1,3-丙二胺(表中，簡稱為「F」)，並將偶合劑之添加量設為0.0302 mmol/min，除此以外，以與實施例1相同之方式，獲得改質共軛二烯系聚合物(試樣6)。將試樣6之物性示於表1。

(實施例7)改質共軛二烯系聚合物(試樣7)

將處理正丁基鋰之添加量設為0.117 mmol/min，將聚合正丁基鋰之添加量設為0.242 mmol/min，將偶合劑自雙(3-三甲氧基矽烷基丙基)-[3-(2,2-二甲氧基-1-氮雜-2-矽雜環戊烷)丙基]胺替代為四(3-三甲氧基矽烷基丙基)-1,3-丙二胺(表中，簡稱為「G」)，並將偶合劑之添加量設為0.0302 mmol/min，除此以外，以與實施例1相同之方式，獲得改質共軛二烯系聚合物(試樣7)。將試樣7之物性示於表1。

(實施例8)改質共軛二烯系聚合物(試樣8)

將處理正丁基鋰之添加量設為0.117 mmol/min，將聚合正丁基鋰之添加量設為0.242 mmol/min，將偶合劑自雙(3-三甲氧基矽烷基丙

基)-[3-(2,2-二甲氧基-1-氮雜-2-矽雜環戊烷)丙基]胺替代為四(3-三甲氧基矽烷基丙基)-1,3-雙胺基甲基環己烷(表中，簡稱為「H」)，並將偶合劑之添加量設為0.0302 mmol/min，除此以外，以與實施例1相同之方式，獲得改質共軛二烯系聚合物(試樣8)。將試樣8之物性示於表2。

(實施例9)改質共軛二烯系聚合物(試樣9)

將處理正丁基鋰之添加量設為0.124 mmol/min，將聚合正丁基鋰之添加量設為0.286 mmol/min，將極性物質之2,2-雙(2-四氫呋喃基)丙烷設為0.0265 g/min，將偶合劑自雙(3-三甲氧基矽烷基丙基)-[3-(2,2-二甲氧基-1-氮雜-2-矽雜環戊烷)丙基]胺替代為三(3-三甲氧基矽烷基丙基)胺(B)，並將偶合劑之添加量設為0.0477 mmol/min，除此以外，以與實施例1相同之方式，獲得改質共軛二烯系聚合物(試樣9)。將試樣9之物性示於表2。

(比較例1)改質共軛二烯系聚合物(試樣10)

將處理正丁基鋰之添加量設為0.114 mmol/min，將聚合正丁基鋰之添加量設為0.248 mmol/min，將偶合劑自雙(3-三甲氧基矽烷基丙基)-[3-(2,2-二甲氧基-1-氮雜-2-矽雜環戊烷)丙基]胺替代為雙(三甲氧基矽烷基)乙烷(表中，簡稱為「I」)，並將偶合劑之添加量設為0.0620 mmol/min，除此以外，以與實施例1相同之方式，獲得改質共軛二烯系聚合物(試樣10)。將試樣11之物性示於表2。

(比較例2)改質共軛二烯系聚合物(試樣11)

將處理正丁基鋰之添加量設為0.114 mmol/min，將聚合正丁基鋰之添加量設為0.248 mmol/min，將偶合劑自雙(3-三甲氧基矽烷基丙基)-[3-(2,2-二甲氧基-1-氮雜-2-矽雜環戊烷)丙基]胺替代為雙(3-三甲氧基矽烷基丙基)甲基胺(表中，簡稱為「J」)，並將偶合劑之添加量設為0.0620 mmol/min，除此以外，以與實施例1相同之方式，獲得改

質共軛二烯系聚合物(試樣11)。將試樣11之物性示於表2。

(比較例3)分支改質二烯系聚合物(試樣12)

使用內容量30 L、且具備攪拌機及套管之可控制溫度之高壓釜作為反應器，將預先去除了雜質之正己烷17200 g、苯乙烯1022 g、1,3-丁二烯1778 g、及作為極性物質之2,2-雙(2-四氫呋喃基)丙烷1.26 g添加至反應器中，於反應器內為48℃之時添加聚合起始劑正丁基鋰17.0 mmol而開始聚合。自聚合剛開始後，反應器內之溫度不斷上升，於迎來峰值溫度(83℃)並確認到溫度之降低時，添加偶合劑雙(3-三甲氧基矽烷基丙基)甲基胺(J)3.48 mmol，進而攪拌10分鐘。添加作為聚合終止劑之乙醇17.0 mmol，停止反應，而獲得含有改質共軛二烯系聚合物之聚合物溶液。向所獲得之聚合物溶液中，以聚合物每100 g成為0.2 g之方式添加5.6 g抗氧化劑(BHT)後，藉由蒸汽汽提去除溶劑，而獲得分支改質二烯系聚合物(試樣12)。將試樣12之物性示於表2。

[表 1]

改質共軛二烯系聚合物(試樣No.)		實施例1	實施例2	實施例3	實施例4	實施例5	實施例6
聚合條件	丁二烯	1	2	3	4	5	6
	苯乙烯	17.9	17.9	17.9	17.9	17.9	17.9
	正己烷	9.8	9.8	9.8	9.8	9.8	9.8
	聚合溫度	145.3	145.3	145.3	145.3	145.3	145.3
	處理正丁基鋰	75	75	75	75	75	75
	聚合起始正丁基鋰	(°C)	0.104	0.104	0.117	0.108	0.117
	極性物質添加量	(mmol/min)	0.255	0.255	0.242	0.251	0.242
物性值	偶合劑	(g/min)	0.0194	0.0194	0.0194	0.0194	0.0194
	種類	A	B	C	D	E	F
	添加量	(mmol/min)	0.0425	0.0425	0.0302	0.0359	0.0302
	(物性3)重量平均分子量	(10 ⁴ g/mol)	33.9	33.9	34.9	34.9	34.9
	(物性3)數量平均分子量	(10 ⁴ g/mol)	15.7	15.7	16.9	16.9	16.9
	(物性5)慕尼黏度(110°C)		44	44	46	46	46
	(物性3)峰頂分子量Mp ₂	(10 ⁴ g/mol)	29.9	29.9	30.6	30.6	30.6
	(物性3)Mw/Mn		2.16	2.16	2.07	2.07	2.07
	(物性1)鍵結苯乙烯量	(質量%)	35	35	35	35	35
	(物性2)乙烯鍵量(1,2-鍵量)	(mol%)	42	42	42	42	42
	(物性3)重量平均分子量	(10 ⁴ g/mol)	67.7	71.4	64.8	77.7	86.1
	(物性3)數量平均分子量	(10 ⁴ g/mol)	33.0	35.3	30.5	35.7	39.5
	(物性3)峰頂分子量Mp ₁	(10 ⁴ g/mol)	72.3	74.5	70.9	85.3	97.1
改質共軛二烯系聚合物	(物性3)Mw/Mn		2.05	2.12	2.22	2.18	2.18
	(物性3)Mp ₁ /Mp ₂		2.42	2.49	3.13	2.79	3.17
	(物性3)分子量200~500萬之比率	(%)	1.8	2.1	1.5	3.2	4.8
	分支度		6	6	8	7	8
	SiOR殘基數		3	3	4	4	4
	(物性4)收縮因子(g')		0.63	0.62	0.58	0.61	0.56
	(物性5)聚合物慕尼黏度(100°C)		56	59	52	62	64
	(物性6)玻璃轉移溫度	(°C)	-24	-24	-24	-24	-24
	(物性7)改質率	(%)	79	85	78	83	81

[表 2]

改質共軛二烯系聚合物(試樣No.)		實施例7	實施例8	實施例9	比較例1	比較例2	比較例3
聚合條件	丁二烯	7	8	9	10	11	12
	苯乙烯	17.9	17.9	17.9	17.9	17.9	-
	正己烷	9.8	9.8	9.8	9.8	9.8	-
	(g/min)	145.3	145.3	145.3	145.3	145.3	-
	聚合溫度	75	75	75	75	75	-
	(°C)						
	(mmol/min)	0.117	0.117	0.124	0.114	0.114	-
物性值	處理正丁基鋰	0.242	0.242	0.286	0.248	0.248	-
	聚合起始正丁基鋰	(mmol/min)					
	極性物質添加量	(g/min)	0.0194	0.0265	0.0194	0.0194	-
	種類	G	H	B	I	J	J
	偶合劑						
	添加量	(mmol/min)	0.0302	0.0477	0.0620	0.0620	-
	(物性3)重量平均分子量	(10 ⁴ g/mol)	35.8	25.8	34.2	34.9	26.7
改質共軛二烯系聚合物	(物性3)數量平均分子量	(10 ⁴ g/mol)	16.6	14.2	16.0	16.9	25.3
	(物性5)慕尼黏度(110°C)		47	21	44	46	-
	(物性3)峰頂分子量Mp ₂	(10 ⁴ g/mol)	30.9	21.7	30.5	30.6	82.8
	(物性3)Mw/Mn		2.16	2.16	2.14	2.07	1.06
	(物性1)鍵結苯乙烯量	(質量%)	35	35	34	35	35
	(物性2)乙烯鍵量(1,2-鍵量)	(mol%)	42	42	41	42	40
	(物性3)重量平均分子量	(10 ⁴ g/mol)	85.2	86.6	61.0	59.4	70.8
	(物性3)數量平均分子量	(10 ⁴ g/mol)	38.2	39.0	32.3	30.8	55.7
	(物性3)峰頂分子量Mp ₁	(10 ⁴ g/mol)	96.8	99.5	58.6	56.0	82.8
	(物性3)Mw/Mn		2.23	2.22	1.89	1.87	1.27
	(物性3)Mp ₁ /Mp ₂		3.13	3.22	1.92	1.83	2.88
	(物性3)分子量200~500萬之比率	(%)	4.6	4.9	0.5	0.3	0
	分支度		8	6	4	4	4
	SiOR殘基數		4	3	2	2	2
	(物性4)收縮因子(g')		0.57	0.62	0.69	0.70	0.71
	(物性5)聚合物慕尼黏度(100°C)		65	45	52	49	119
	(物性6)玻璃轉移溫度	(°C)	-24	-24	-23	-24	-25
	(物性7)改質率	(%)	80	82	-	83	78

表1、表2中所示之所謂「分支度」，係根據偶合劑之官能基數與添加量假定之分支數，亦可根據收縮因子之值加以確認。表1及表2中所示之所謂「SiOR殘基數」，係自偶合劑1分子所具有之SiOR之總數減去因反應而減少之SiOR數所得之值。藉由比較例1中所使用之偶合劑(I)而進行偶合之橡膠未吸附於二氧化矽管柱，而無法測定改質率。

(實施例10~18、及比較例4~6)

將表1及表2所示之試樣1~12設為原料橡膠，依據如下所示之組成，獲得含有各原料橡膠之橡膠組合物。

改質共軛二烯系聚合物(試樣1~12)：100質量份(排油)

二氧化矽 1(Evonik Degussa 公司製造之商品名「Ultrasil 7000GR」氮吸附比表面積 $170 \text{ m}^2/\text{g}$)：50.0質量份

二氧化矽 2(Rhodia公司製造之商品名「Zeosil Premium 200MP」氮吸附比表面積 $220 \text{ m}^2/\text{g}$)：25.0質量份

碳黑(東海碳公司製造之商品名「Seast KH(N339)」)：5.0質量份

矽烷偶合劑(Evonik Degussa公司製造之商品名「Si75」、雙(三乙氧基矽烷基丙基)二硫醚)：6.0質量份

S-RAE 油 (JX NIPPON OIL & ENERGY 公司製造之商品名「Process NC140」)：37.5質量份

鋅白：2.5質量份

硬脂酸：1.0質量份

抗老化劑(N-(1,3-二甲基丁基)-N'-苯基-對苯二胺)：2.0質量份

硫：2.2質量份

硫化加速劑1(N-環己基-2-苯并噻唑次磺醯胺)：1.7質量份

硫化加速劑2(二苯基胍)：2.0質量份

合計：239.4質量份

將上述材料藉由以下之方法混練而獲得橡膠組合物。使用具備

溫度控制裝置之密閉混練機(內容量0.3 L)，作為第一段之混練，於填充率65%、轉子轉數30~50 rpm之條件下，將原料橡膠(試樣1~12)、填充劑(二氧化矽1、二氧化矽2、碳黑)、矽烷偶合劑、加工處理油、鋅白、硬脂酸混練。此時，控制密閉混合機之溫度，於排出溫度155~160℃下獲得各橡膠組合物(調配物)。

其次，作為第二段之混練，將上述中所獲得之調配物冷卻至室溫後，添加抗老化劑，為了提高二氧化矽之分散而再次進行混練。於該情形時亦藉由控制混合機之溫度，將調配物之排出溫度調整為155~160℃。冷卻後，作為第三段之混練，藉由設定為70℃之開口滾筒，添加硫、硫化加速劑1、2並進行混練。其後，進行成型，於160℃下利用硫化加壓機進行20分鐘硫化。對硫化前之橡膠組合物、及硫化後之橡膠組合物進行評價。具體而言，藉由下述方法進行評價。將其結果示於表3、表4。

(評價1)調配物慕尼黏度

將上述中所獲得之於第二段之混練後、且第三段之混練前之調配物設為試樣，使用慕尼黏度計，依據JIS K6300-1，於進行130℃、1分鐘之預熱後，對以每分鐘旋轉2次使轉子旋轉4分鐘後之黏度進行測定。將比較例4之結果設為100而進行指數化。指數越小表示加工性越良好。

(評價2)黏彈性參數

使用Rheometrics Scientific公司製造之黏彈性試驗機「ARES」，於扭轉模式下測定黏彈性參數。各測定值係將針對比較例4之橡膠組合物之結果設為100而進行指數化。將於0℃下頻率10 Hz、應變1%下測得之 $\tan\delta$ 設為濕地抓地性之指標。指數越大表示濕地抓地性越良好。又，將於50℃下頻率10 Hz、應變3%下測得之 $\tan\delta$ 設為省燃料效率性之指標。指數較小表示省燃料效率性越良好。

(評價3)拉伸強度及拉伸伸長率

依據JIS K6251之拉伸試驗法，測定拉伸強度及拉伸伸長率，將比較例4之結果設為100而進行指數化。指數越大表示拉伸強度、拉伸伸長率越良好。

(評價4)耐磨耗性

使用阿克隆磨耗試驗機(安田精機製作所公司製造)，依據JIS K6264-2，測定荷重44.4 N、1000旋轉之磨耗量，將比較例4之結果設為100而進行指數化。指數越大表示耐磨耗性越良好。

[表3]

		實施例10	實施例11	實施例12	實施例13	實施例14	實施例15
改質二烯系聚合物(試樣No.)		1	2	3	4	5	6
(物性4)改質二烯系聚合物慕尼黏度(100℃)		56	60	52	63	62	64
(評價1)調配物慕尼黏度(130℃)	指數	94	91	88	89	103	92
硫化物物性	(評價2)50℃ tanδ (應變3%)	指數	83	82	85	76	80
	(評價2)0℃ tanδ (應變1%)	指數	122	127	118	130	128
	(評價3)拉伸強度	指數	100	102	100	102	103
	(評價3)拉伸伸長率	指數	104	101	103	99	105
	(評價4)耐磨耗性	指數	110	113	108	114	113

[表4]

		實施例16	實施例17	實施例18	比較例4	比較例5	比較例6
改質二烯系聚合物(試樣No.)		7	8	9	10	11	12
(物性4)改質二烯系聚合物慕尼黏度(100℃)		64	65	45	52	49	119
(評價1)	(評價1)調配物慕尼黏度(130℃)	指數	89	89	66	100	92
硫化物物性	(評價2)50℃ tanδ (應變3%)	指數	74	73	72	100	87
	(評價2)0℃ tanδ (應變1%)	指數	133	130	135	100	103
	(評價3)拉伸強度	指數	101	105	96	100	104
	(評價3)拉伸伸長率	指數	98	101	95	100	102
	(評價4)耐磨耗性	指數	116	117	106	100	101

如表3及表4所示，實施例10～18之改質共軛二烯系聚合物與比較例4～6之改質共軛二烯系聚合物相比，至少確認到製成硫化物時之濕地抓地性與省燃料效率性之平衡性優異，且耐磨耗性亦優異。又，亦確認到，製成硫化物時之調配物慕尼黏度較低，顯示出良好之加工

性。並且，亦確認到具有製成硫化物時之實用上較充分之破壞強度。

本申請案係基於2015年2月19日向日本專利廳提出申請之日本專利申請(日本專利特願2015-031098號)者，其內容係以參照之形式併入至本文中。

[產業上之可利用性]

本發明之改質共軛二烯系聚合物於輪胎胎面、汽車之內裝、外裝品、抗振橡膠、皮帶、鞋類、發泡體、各種工業用品用途等領域中具有產業上之可利用性。

【符號說明】

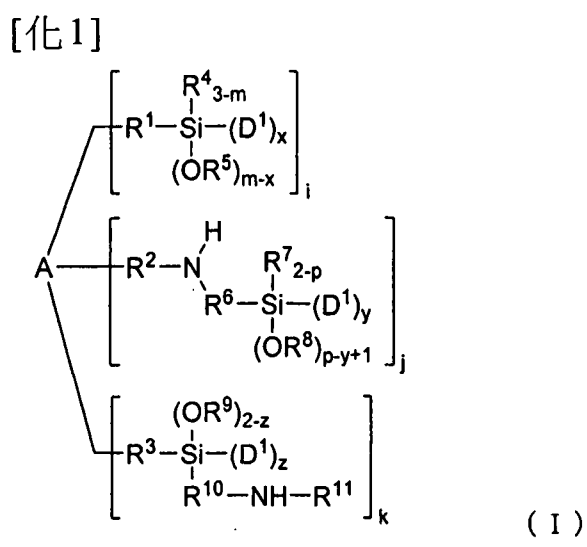
無

申請專利範圍

1. 一種改質共軛二烯系聚合物，其係重量平均分子量為 20×10^4 以上且 300×10^4 以下者，並且
相對於上述改質共軛二烯系聚合物之總量，包含0.25質量%以上且30質量%以下之分子量為 200×10^4 以上且 500×10^4 以下之該改質共軛二烯系聚合物，且
收縮因子(g')未達0.64。
2. 如請求項1之改質共軛二烯系聚合物，其具有氮原子與矽原子。
3. 如請求項1或2之改質共軛二烯系聚合物，其中上述重量平均分子量為 50×10^4 以上且 150×10^4 以下。
4. 如請求項1至3中任一項之改質共軛二烯系聚合物，其中相對於上述改質共軛二烯系聚合物之總量，包含1.0質量%以上且30質量%以下之分子量為 200×10^4 以上且 500×10^4 以下之該改質共軛二烯系聚合物。
5. 如請求項1至4中任一項之改質共軛二烯系聚合物，其具有分支，且
分支度為5以上。
6. 如請求項5之改質共軛二烯系聚合物，其中上述分支度為6以上。
7. 如請求項5或6之改質共軛二烯系聚合物，其具有1個以上之偶合殘基、及鍵結於該偶合殘基之共軛二烯系聚合物鏈，並且
上述分支包含於1個上述偶合殘基上鍵結有5個以上之上述共軛二烯系聚合物鏈之分支。
8. 如請求項5至7中任一項之改質共軛二烯系聚合物，其中上述分支包含於1個上述偶合殘基上鍵結有6個以上之上述共軛二烯系

聚合物鏈之分支。

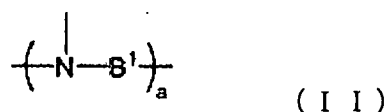
- 9. 如請求項7或8之改質共軛二烯系聚合物，其中上述偶合殘基所具有之至少1個矽原子構成碳數1~20之烷氧基矽烷基或矽烷醇基。
- 10. 如請求項1至9中任一項之改質共軛二烯系聚合物，其係由下述通式(I)所表示，



(式(I)中，D¹表示二烯系聚合物鏈，R¹~R³分別獨立地表示單鍵或碳數1~20之伸烷基，R⁴及R⁷分別獨立地表示碳數1~20之烷基，R⁵、R⁸、及R⁹分別獨立地表示氫原子或碳數1~20之烷基，R⁶及R¹⁰分別獨立地表示碳數1~20之伸烷基，R¹¹表示氫原子或碳數1~20之烷基；m及x分別獨立地表示1~3之整數，x≤m，p表示1或2，y表示1~3之整數，y≤(p+1)，z表示1或2之整數；分別存在複數個之情形時之D¹、R¹~R¹¹、m、p、x、y、及z分別獨立，可相同亦可不同；i表示0~6之整數，j表示0~6之整數，k表示0~6之整數，(i+j+k)為3~10之整數，((x×i)+(y×j)+(z×k))為5~30之整數；A表示碳數1~20之烴基、或具有選自由氧原子、氮原子、矽原子、硫原子、及磷原子所組成之群中之至少1種原子且不具有活性氫之有機基)。

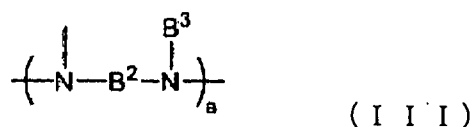
11. 如請求項10之改質共軛二烯系聚合物，其中於式(I)中，A係由下述通式(II)~(V)之任一者所表示，

[化2]



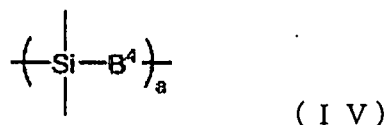
(式(II)中， B^1 表示單鍵或碳數1~20之烴基， a 表示1~10之整數；存在複數個之情形時之 B^1 分別獨立)

[化3]



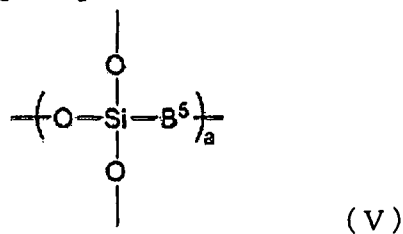
(式(III)中， B^2 表示單鍵或碳數1~20之烴基， B^3 表示碳數1~20之烷基， a 表示1~10之整數；分別存在複數個之情形時之 B^2 及 B^3 分別獨立)

[化4]



(式(IV)中， B^4 表示單鍵或碳數1~20之烴基， a 表示1~10之整數；存在複數個之情形時之 B^4 分別獨立)

[化5]



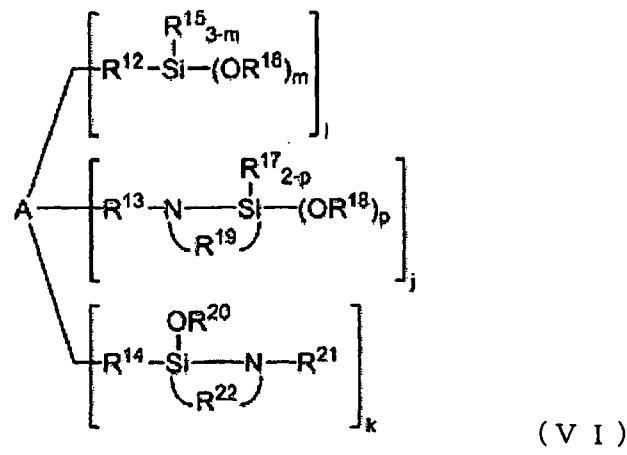
(式(V)中， B^5 表示單鍵或碳數1~20之烴基， a 表示1~10之整數；存在複數個之情形時之 B^5 分別獨立)。

12. 一種改質共軛二烯系聚合物之製造方法，其係如請求項1至11中任一項之改質共軛二烯系聚合物之製造方法，且包括如下步驟：

聚合步驟，其使用有機單鋰化合物作為聚合起始劑，至少使共軛二烯化合物聚合，而獲得共軛二烯系聚合物；及

反應步驟，其使上述共軛二烯系聚合物與下述通式(VI)所表示之化合物進行反應，

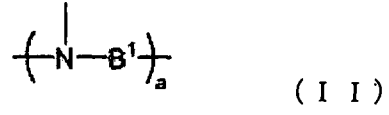
[化6]



(式(VI)中，R¹²~R¹⁴分別獨立地表示單鍵或碳數1~20之伸烷基，R¹⁵~R¹⁸、及R²⁰分別獨立地表示碳數1~20之烷基，R¹⁹及R²²分別獨立地表示碳數1~20之伸烷基，R²¹表示碳數1~20之烷基或三烷基矽烷基，m表示1~3之整數，p表示1或2；分別存在複數個之情形時之R¹²~R²²、m、及p分別獨立，可相同亦可不同；i表示0~6之整數，j表示0~6之整數，k表示0~6之整數，(i+j+k)為3~10之整數；A表示碳數1~20之烴基、或具有選自由氧原子、氮原子、矽原子、硫原子、及磷原子所組成之群中之至少1種原子且不具有活性氫之有機基)。

13. 如請求項12之改質共軛二烯系聚合物之製造方法，其中於式(VI)中，A係由下述通式(II)~(V)之任一者所表示，

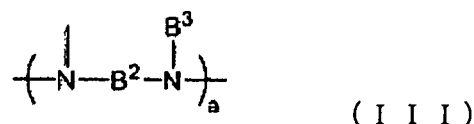
[化7]



(式(II)中，B¹表示單鍵或碳數1~20之烴基，a表示1~10之整

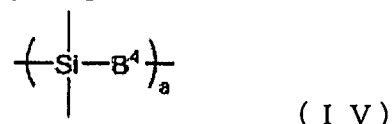
數；存在複數個之情形時之 B^1 分別獨立)

[化8]



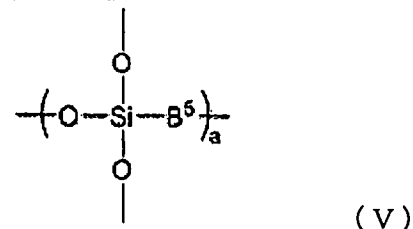
(式(III)中， B^2 表示單鍵或碳數1~20之烴基， B^3 表示碳數1~20之烷基， a 表示1~10之整數；分別存在複數個之情形時之 B^2 及 B^3 分別獨立)

[化9]



(式(IV)中， B^4 表示單鍵或碳數1~20之烴基， a 表示1~10之整數；存在複數個之情形時之 B^4 分別獨立)

[化10]



(式(V)中， B^5 表示單鍵或碳數1~20之烴基， a 表示1~10之整數；存在複數個之情形時之 B^5 分別獨立)。

14. 如請求項13之改質共軛二烯系聚合物之製造方法，其中於式(VI)中， A 係由式(II)或式(III)所表示， k 表示0。
15. 如請求項13或14之改質共軛二烯系聚合物之製造方法，其中於式(VI)中， A 係由式(II)或式(III)所表示， k 表示0，且
於式(II)或式(III)中， a 表示2~10之整數。
16. 如請求項12至15中任一項之改質共軛二烯系聚合物之製造方法，其中上述有機單鋰化合物係具有取代胺基之烷基鋰化合物、或二烷基胺基鋰。

17. 如請求項12至15中任一項之改質共軛二烯系聚合物之製造方法，其中上述有機單鋰化合物為烷基鋰化合物。
18. 一種橡膠組合物，其包含橡膠成分、及相對於該橡膠成分100質量份為5.0質量份以上且150質量份以下之填充劑，並且
上述橡膠成分相對於該橡膠成分之總量，包含10質量%以上之如請求項1至11中任一項之改質共軛二烯系聚合物。
19. 一種輪胎，其係使用如請求項18之橡膠組合物而成。