



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I882516 B

(45)公告日：中華民國 114 (2025) 年 05 月 01 日

(21)申請案號：112142981

(22)申請日：中華民國 112 (2023) 年 11 月 08 日

(51)Int. Cl. : C08F297/04 (2006.01)

C08F8/04 (2006.01)

(30)優先權：2022/11/08 日本

2022-178955

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

(72)發明人：杉本忠大 SUGIMOTO, TADAHIRO (JP)；早田大祐 HAYATA, DAISUKE (JP)；松岡大悟 MATSUOKA, DAIGO (JP)；安本敦 YASUMOTO, ATSUSHI (JP)；此元恒成 KONOMOTO, TSUNEAKI (JP)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

TW 200604222A

TW 201815833A

TW 201837063A

TW 202016153A

JP H9-291121A

JP 2010-280853A

期刊 Weijun Zhou, Charles Diehl, Dan Murray, Kurt A. Koppi, Stephen Hahn, Shin-Tson Wu, "Birefringent properties of cyclic block copolymers and low-retardation-film development", Journal of the Society for Information Display, 18, 1, Wiley-Blackwell, January 2010, 66-75.

審查人員：曾俊豪

申請專利範圍項數：9 項 圖式數：0 共 71 頁

(54)名稱

氫化共軛二烯系聚合物及氫化共軛二烯系聚合物之製造方法

(57)摘要

本發明提供一種氫化共軛二烯系聚合物，其滿足以下條件(i)~(iii)。

<條件(i)>

其係含有共軛二烯單體單元，且亦可含有芳香族乙烯基單體單元之無規聚合物，芳香族乙烯基單體嵌段未達上述氫化共軛二烯系聚合物之 10 質量%。

<條件(ii)>

重量平均分子量為 10×10^4 以上 200×10^4 以下。

<條件(iii)>

臭氧分解物之分子量分佈為 2.1 以上 6.0 以下。



I882516

【發明摘要】

【中文發明名稱】

氫化共軛二烯系聚合物及氫化共軛二烯系聚合物之製造方法

【中文】

本發明提供一種氫化共軛二烯系聚合物，其滿足以下條件(i)~(iii)。

<條件(i)>

其係含有共軛二烯單體單元，且亦可含有芳香族乙烯基單體單元之無規聚合物，

芳香族乙烯基單體嵌段未達上述氫化共軛二烯系聚合物之10質量%。

<條件(ii)>

重量平均分子量為 10×10^4 以上 200×10^4 以下。

<條件(iii)>

臭氧分解物之分子量分佈為2.1以上6.0以下。

【指定代表圖】

無

【代表圖之符號簡單說明】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

氫化共軛二烯系聚合物及氫化共軛二烯系聚合物之製造方法

【技術領域】

【0001】

本發明係關於一種氫化共軛二烯系聚合物及氫化共軛二烯系聚合物之製造方法。

【先前技術】

【0002】

先前以來，對於以輪胎為代表之橡膠製品，要求抗臭氧性及斷裂強度等耐久性之提高、以及低遲滯損失性。例如，專利文獻1及專利文獻2中提出有關於橡膠組合物之技術，該橡膠組合物係調配有氫化共軛二烯系聚合物者，且抗臭氧性變佳。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0003】

[專利文獻1]國際公開第2017/014282號

[專利文獻2]日本專利第6845679號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之問題]

【0004】

然而，若如上述專利文獻1、2中之記載般，於以分批形式進行共軛二烯系聚合物之氫化步驟之情形時，提高氫化率以使抗臭氧性變佳，則存

在因聚合物鏈之交聯而導致所獲得之氫化共軛二烯系聚合物之黏度大幅上升，該氫化共軛二烯系聚合物、及橡膠組合物之加工性大幅變差之問題。

若降低共軛二烯系聚合物之分子量以改善上述加工性，則抗冷流性會變差，而且斷裂物性會降低。

又，於降低氫化率之情形時，雖然加工性提高，但抗臭氧性、斷裂物性、抗冷流性變差。

另一方面，亦可藉由向共軛二烯系聚合物中導入少量之芳香族乙烯基單體嵌段，來提高氫化共軛二烯系聚合物及橡膠組合物之抗冷流性(流動性)、及斷裂物性，但於該情形時存在低遲滯損失性變差之問題。

【0005】

即，上述先前提出之氫化共軛二烯系聚合物及橡膠組合物存在難以確保良好之加工性及抗冷流性，並且達成優異之抗臭氧性、斷裂物性、及低遲滯損失性之問題。

【0006】

因此，本發明之目的在於鑒於上述先前技術之問題而提供一種氫化共軛二烯系聚合物，其能夠確保良好之加工性及抗冷流性，並且於製成橡膠組合物時達成優異之加工性、抗臭氧性、斷裂物性、及低遲滯損失性。

[解決問題之技術手段]

【0007】

本發明人等為了解決上述先前技術之問題而進行了銳意研究，結果發現具有特定之芳香族乙烯基嵌段量、重量平均分子量、及臭氧分解物之分子量分佈之氫化共軛二烯系聚合物能夠解決上述問題，從而完成本發明。

即，本發明如下所述。

【0008】

[1]

一種氫化共軛二烯系聚合物，其滿足以下條件(i)~(iii)。

<條件(i)>

其係含有共軛二烯單體單元，且亦可含有芳香族乙烯基單體單元之無規聚合物，

芳香族乙烯基單體嵌段之含量未達上述氫化共軛二烯系聚合物之10質量%。

<條件(ii)>

重量平均分子量為 10×10^4 以上 200×10^4 以下。

<條件(iii)>

臭氧分解物之分子量分佈為2.1以上6.0以下。

[2]

如上述[1]記載之氫化共軛二烯系聚合物，其氫化率為97莫耳%以下。

[3]

如上述[1]或[2]記載之氫化共軛二烯系聚合物，其氫化率為50莫耳%以上。

[4]

如上述[1]至[3]中任一項記載之氫化共軛二烯系聚合物，其中乙烯結構為1質量%以上。

[5]

如上述[1]至[4]中任一項記載之氫化共軛二烯系聚合物，其含有芳香族乙烯基單體單元。

[6]

一種如上述[1]至[5]中任一項記載之氫化共軛二烯系聚合物之製造方法，其具有以下步驟：

聚合步驟，其係獲得重量平均分子量為 10×10^4 以上 200×10^4 以下且芳香族乙烯基單體嵌段之含量未達10質量%之共軛二烯系聚合物；

氫化步驟，其係獲得氫化率不同之複數種氫化共軛二烯系聚合物；及

混合步驟，其係將上述複數種氫化共軛二烯系聚合物進行混合而使下述式(1)所表示之氫化率分佈HWD達到1.005以上。

【0009】

[數1]

$$HWD = \frac{\sum_{i=1}^n H_i^2 w_i}{\sum_{i=1}^n H_i w_i} \cdot \cdot \cdot \quad (1)$$

【0010】

式(1)中， n 表示具有不同氫化率之氫化共軛二烯系聚合物之總成分數， w_i 表示其中具有特定之氫化率 H_i 之氫化共軛二烯系聚合物於全部氫化共軛二烯系聚合物中所占之質量分率。

【0011】

[7]

一種如上述[1]至[5]中任一項記載之氫化共軛二烯系聚合物之製造方法，其具有以下步驟：

聚合步驟，其係獲得重量平均分子量為 10×10^4 以上 200×10^4 以下且芳香族乙烯基單體嵌段之含量未達10質量%之共軛二烯系聚合物；及

氫化步驟，其係對上述共軛二烯系聚合物加氫；且

將上述氫化步驟設為連續製程，並將以完全混合槽串聯模型利用脈衝響應法對反應器內之滯留時間分佈進行擬合時之完全混合槽串聯之數N設為1.0~2.5。

[8]

如上述[7]記載之氫化共軛二烯系聚合物之製造方法，其中自對向之方向對上述氫化步驟之反應器供給氫及上述共軛二烯系聚合物，或者分別自複數個位置對上述氫化步驟之反應器供給氫及/或上述共軛二烯系聚合物。

[9]

如上述[7]或[8]記載之氫化共軛二烯系聚合物之製造方法，其中於上述連續製程中，使用攪拌槽型反應器，自上述攪拌槽型反應器之槽上部供給上述共軛二烯系聚合物及氫化觸媒，自上述攪拌槽型反應器之槽底部供給氫，同時進行攪拌，且

自上述攪拌槽型反應器之槽底部擠出氫化共軛二烯系聚合物。

[發明之效果]

【0012】

根據本發明，可提供一種氫化共軛二烯系聚合物，其加工性及抗冷流性良好，且製成橡膠組合物時之加工性、抗臭氧性、斷裂物性、及低遲滯損失性優異。

【實施方式】

【0013】

以下，對用以實施本發明之形態(以下稱為「本實施方式」)進行詳細說明。

再者，以下之本實施方式係用以說明本發明之例示，本發明並不限定於以下實施方式。本發明可於其主旨之範圍內適當變化而實施。

【0014】

[氫化共軛二烯系聚合物]

本實施方式之氫化共軛二烯系聚合物滿足下述條件(i)~(iii)。

<條件(i)>

其係含有共軛二烯單體單元，且亦可含有芳香族乙烯基單體單元之無規聚合物，

芳香族乙烯基單體嵌段之含量未達上述氫化共軛二烯系聚合物之10質量%。

<條件(ii)>

重量平均分子量為 10×10^4 以上 200×10^4 以下。

<條件(iii)>

臭氧分解物之分子量分佈為2.1以上6.0以下。

【0015】

根據上述構成，加工性及抗冷流性良好，且於如下所述般對本實施方式之氫化共軛二烯系聚合物適當地組合其他聚合物、填充劑成分、塑化劑成分、交聯劑成分等而製成橡膠組合物時之加工性、抗臭氧性、斷裂物性、及低遲滯損失性優異。

【0016】

本實施方式之氫化共軛二烯系聚合物具有基於共軛二烯化合物之結構單元(以下亦稱為「共軛二烯單體單元」)、及基於使將共軛二烯作為單體進行聚合而得之部分氫化而得之結構或乙烯之結構單元(以下亦稱為

「乙烯結構」)。本實施方式之氫化共軛二烯系聚合物較佳為包含基於芳香族乙烯基化合物之結構單元(芳香族乙烯基單體單元)。

上述乙烯結構係藉由使共軛二烯單體單元進行氫化反應而使雙鍵部分之一部分成為乙烯結構而得者、或藉由使共軛二烯化合物及乙烯進行共聚而形成者。

【0017】

基於製造成本之觀點考慮，本實施方式之氫化共軛二烯系聚合物較佳為將共軛二烯系聚合物供於氫化反應而獲得。藉由將氫化率控制為較高，可提高乙烯結構之含量。

再者，於本實施方式之氫化共軛二烯系聚合物中，將使於共軛二烯單體單元之主鏈兩端形成聚合物鏈者(例如將1,3-丁二烯作為單體而得之聚合物之1,4-鍵)氫化而得者作為乙烯結構，使其他形態(例如將1,3-丁二烯作為單體而得之聚合物之1,2-乙烯基鍵)氫化而得者不包含於乙烯結構中。

【0018】

作為用於形成共軛二烯單體單元之共軛二烯化合物，例如可例舉：1,3-丁二烯、異戊二烯、1,3-戊二烯、2,3-二甲基丁二烯、2-苯基-1,3-丁二烯、1,3-己二烯等，但並不限定於該等。該等可單獨使用1種，亦可將2種以上組合而使用。其中，基於單體之獲取容易性等實用方面之觀點考慮，較佳為1,3-丁二烯、異戊二烯，更佳為1,3-丁二烯。

【0019】

(條件(i) 芳香族乙烯基單體單元之含量)

本實施方式之氫化共軛二烯系聚合物亦可含有芳香族乙烯基單體單元，基於橡膠組合物之斷裂強度之觀點考慮，上述氫化共軛二烯系聚合物

中之芳香族乙烯基單體單元之含量相對於氫化共軛二烯系聚合物之總量，較佳為2質量%以上，更佳為3質量%以上，進而較佳為5質量%以上。

又，基於橡膠組合物之低遲滯損失性之觀點考慮，芳香族乙烯基單體單元之含量相對於本實施方式之氫化共軛二烯系聚合物之總量，較佳為50質量%以下，更佳為45質量%以下，進而較佳為40質量%以下。

再者，芳香族乙烯基單體單元之含量可藉由後述實施例中記載之方法進行測定，芳香族乙烯基單體之含量可藉由調整共軛二烯系聚合物之聚合步驟中之芳香族乙烯基化合物之添加時點、添加量、聚合時間而控制為上述數值範圍。

【0020】

作為形成芳香族乙烯基單體單元之芳香族乙烯基化合物，例如可例舉：苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、1-乙烯基萘、3-乙烯基甲苯、乙基乙烯基苯、二乙烯基苯、4-環己基苯乙烯、2,4,6-三甲基苯乙烯等，但並不限定於該等。該等可單獨使用1種，亦可將2種以上組合而使用。其中，基於單體之獲取容易性等實用方面之觀點考慮，尤佳為苯乙烯。

【0021】

本實施方式之氫化共軛二烯系聚合物中，基於橡膠組合物之低遲滯損失性之觀點考慮，芳香族乙烯基單體嵌段(基於芳香族乙烯基化合物之結構單元之長鏈比率)之含量相對於本實施方式之氫化共軛二烯系聚合物之總質量未達10質量%，較佳為7質量%以下，更佳為5質量%以下。橡膠組合物之低遲滯損失性具有如下優點，即，於用作輪胎用橡膠之情形時，有利於輪胎之省燃料性，此外，於緩衝橡膠等工業用品用途中，重複變形時之應力變化亦較少。

本實施方式之氫化共軛二烯系聚合物中之芳香族乙烯基單體嵌段之含量例如可藉由在聚合步驟中調整芳香族乙烯基化合物之添加量或添加時點、無規化劑(randomizer)之添加量等而控制為上述數值範圍。

【0022】

基於降低橡膠組合物之遲滯損失之觀點考慮，本實施方式之氫化共軛二烯系聚合物為無規聚合物。再者，於本說明書中，「無規聚合物」係指芳香族乙烯基單體單元之長鏈比率相對於氫化共軛二烯系聚合之總質量未達10質量%。此處，長鏈比率係指8個以上之結構單元連接而成之鏈(長鏈)相對於該結構單元整體之比率。再者，於本說明書中之「無規聚合物」為使用有2種以上之單體單元之聚合物之情形時，2種以上之單體單元在上述聚合物中可均勻分佈，亦可呈錐形、階梯狀、凸狀、或凹狀分佈。

【0023】

此處，芳香族乙烯基單體單元之長鏈比率係藉由如下方式獲得，即，利用將氘代氯仿作為溶劑對本實施方式之氫化共軛二烯系聚合物進行測定而獲得之¹H-NMR(Nuclear Magnetic Resonance，核磁共振)圖譜，算出(a)之範圍之積分值相對於以下(a)~(c)之各化學位移S範圍之積分值之合計的比率。例如，於芳香族乙烯基單體為苯乙烯之情形時，可藉由求出(a)之範圍之積分值相對於(a)~(c)之各範圍之積分值之合計的比率，並將該值放大至2.5倍，來計算苯乙烯之比率。藉此，可掌握芳香族乙烯基單體單元之長鏈比率。

(a)8條以上之芳香族乙烯基單體單元之鏈： $6.00 \leq S < 6.68$

(b)2~7條芳香族乙烯基單體單元之鏈： $6.68 \leq S < 6.89$

(c)芳香族乙烯基單體單元之單鏈： $6.89 \leq S \leq 8.00$

【0024】

如上所述，基於橡膠組合物之低遲滯損失性之觀點考慮，本實施方式之氫化共軛二烯系聚合物為無規聚合物。

又，本實施方式之氫化共軛二烯系聚合物可經改性，亦可未經改性，基於橡膠組合物之填充劑成分之補強性及耐磨性之觀點考慮，較佳為經改性之無規聚合物。

改性方法將於下文進行敘述，作為經改性之氫化共軛二烯系聚合物，例如可例舉藉由改性劑向聚合物之聚合結束末端導入官能基而得者。

【0025】

(乙烯結構之量、及氫化率)

於本實施方式之氫化共軛二烯系聚合物為使共軛二烯系聚合物進行氫化反應而得者之情形時，基於含有本實施方式之氫化共軛二烯系聚合物之橡膠組合物之抗臭氧性及拉伸強度之觀點考慮，較佳為具有1質量%以上之使1,4-鍵氫化而得之乙烯結構，更佳為具有2質量%以上，進而較佳為具有5質量%以上。又，作為乙烯結構之上限，雖然亦取決於氫化前之芳香族乙烯基單體單元之含量、及1,2-乙烯基鍵量，但基於加工性之觀點考慮，較佳為95質量%以下，更佳為90質量%以下。

【0026】

關於本實施方式之氫化共軛二烯系聚合物中之乙烯結構之量，例如於將苯乙烯及1,3-丁二烯作為單體而得之聚合物之情形時，可藉由調整苯乙烯與1,3-丁二烯之比率、及丁二烯部之1,4-鍵與1,2-乙烯基鍵之比率、以及氫化率來進行控制。

作為增加乙烯結構之量之方法，可例舉：降低苯乙烯比率並提高丁

二烯比率之方法、提高丁二烯部之1,4-鍵比率之方法、提高氫化率之方法等。

相反，可藉由提高苯乙烯比率並降低丁二烯比率、降低丁二烯部之1,4-鍵比率、降低氫化率來減少乙烯結構之量。

例如，於將1,3-丁二烯作為單體而得之聚合物之情形時，藉由聚合而生成1,4-鍵及1,2-乙炔基鍵，但於使包含兩者之聚合物氫化之情形時，有1,2-乙炔基鍵迅速地進行氫化反應而優先被氫化之傾向。因此，為了達成「具有1質量%以上之乙烯結構」，較佳為於藉由聚合而形成超過1質量%之1,4-鍵之後，進行氫化反應直至1,2-乙炔基鍵之大部分被消耗而1質量%以上之1,4-鍵被氫化之程度，從而形成1質量%以上之乙烯結構。

具體而言，較佳為使氫化率之數值較1,2-乙炔基鍵於共軛二烯單體單元之比率中所占之比率之數值高1%以上，更佳為高2%以上，但於氫化率如下所述具有分佈之情形時，即便氫化率之數值小於1,2-乙炔基鍵量之數值，有時亦會使1質量%以上之1,4-鍵氫化。該氫化率(共軛二烯部被氫化之比率)較佳為以具有1質量%以上之乙烯結構之方式使1,4-鍵氫化之氫化率，雖然亦取決於氫化前之1,2-乙炔基鍵量，但較佳之氫化率為50莫耳%以上，更佳為60莫耳%以上，進而較佳為70莫耳%以上。又，基於充分發揮後述之氫化率分佈之效果之觀點考慮，本實施方式之氫化共軛二烯系聚合物之氫化率較佳為97莫耳%以下，更佳為93莫耳%以下，進而較佳為90莫耳%以下，進而更佳為88莫耳%以下，最佳為85莫耳%以下。

氫化率可根據進行¹H-NMR測定而獲得之圖譜之不飽和鍵部之圖譜減少率而算出，於氫轉化率如下所述具有分佈時，相當於其平均氫化率。

【0027】

(重量平均分子量)

基於橡膠組合物之拉伸強度之觀點考慮，本實施方式之氫化共軛二烯系聚合物之重量平均分子量(Mw)為 10×10^4 以上，較佳為 15×10^4 以上，更佳為 20×10^4 以上。又，基於本實施方式之氫化共軛二烯系聚合物及橡膠組合物之加工性之觀點考慮，氫化共軛二烯系聚合物之重量平均分子量為 200×10^4 以下，較佳為 100×10^4 以下，更佳為 70×10^4 以下。

【0028】

(分子量分佈)

基於氫化共軛二烯系聚合物及橡膠組合物之加工性之觀點考慮，本實施方式之氫化共軛二烯系聚合物之分子量分佈(Mw/Mn)較佳為1.1以上，更佳為1.2以上，進而較佳為1.3以上。又，基於橡膠組合物之低遲滯損失性之觀點考慮，氫化共軛二烯系聚合物之分子量分佈較佳為4.0以下，更佳為3.5以下，進而較佳為3.0以下。

再者，重量平均分子量(Mw)、數量平均分子量(Mn)可藉由後述實施例中記載之方法進行測定。

【0029】

(臭氧分解物之分子量分佈(氫化率分佈))

基於使加工性、抗冷流性、及橡膠組合物之抗臭氧性與拉伸強度高度平衡之觀點考慮，本實施方式之氫化共軛二烯系聚合物之氫化率較佳為具有分佈。

於氫化共軛二烯系聚合物之氫化率分佈較窄之情形、即氫化率單一之情形或針對氫化率之頻數分佈顯示出陡峰之情形時，作為提高橡膠組合物之抗臭氧性及拉伸強度之方法，例如，如國際公開第2014/133097號公

報般考慮提高氫化率之方法，但若氫化率變高，則有所獲得之氫化共軛二烯系聚合物之慕尼黏度過度升高而加工性變差之傾向。為了確保良好之加工性，考慮降低分子量，但若降低分子量，則會導致製成橡膠組合物時之拉伸強度降低，因此有難以兼顧該等物性之傾向。

【0030】

另一方面，於氫化共軛二烯系聚合物之氫化率分佈具有廣度之情形、即針對氫化率之頻數分佈顯示出寬峰之情形時，由於加工性及交聯性優異之低氫化率成分、以及製成橡膠組合物時之抗臭氧性及拉伸特性優異之高氫化率成分共存，故而可使該等物性高度平衡。

【0031】

進而，氫化率之分佈以此方式具有廣度之氫化共軛二烯系聚合物具有如下特徵，即，於以相同之平均氫化率進行比較之情形時，相較於氫化率分佈較窄之氫化共軛二烯系聚合物，橡膠組合物之抗臭氧性更優異。認為其原因在於：高氫化率成分等分子鏈中具有較多源自乙烯結構之單元之成分相較於低氫化率成分，其表面自由能較低，因此，於將氫化共軛二烯系聚合物製成橡膠組合物時，有容易偏析至橡膠組合物表面之傾向，其於製成硫化物時，如上述硫化物之保護膜般發揮作用，具有防止臭氧侵入硫化物內部，從而防止硫化物劣化之效果。

【0032】

氫化共軛二烯系聚合物之氫化率分佈可藉由以下方法間接地進行評價。即，藉由作為田中等人之方法(Polymer, 22, 1721 (1981))而已知之藉由臭氧分解之方法對氫化共軛二烯系聚合物之氫化率分佈進行評價，該方法係利用臭氧將氫化共軛二烯系聚合物中之雙鍵分解，並藉由GPC(Gel

Permeation Chromatography，凝膠滲透層析法)對其分解物之分子量分佈進行分析。

具體而言，於假定丁二烯與苯乙烯之無規共聚物作為本實施方式之氫化共軛二烯系聚合物之情形時，若共軛二烯系聚合物中之雙鍵全部被氫化，則不存在會藉由臭氧分解被切斷之雙鍵，因此，分解物僅有未被切斷之聚合物一種。另一方面，若共軛二烯系聚合物未被氫化，則藉由丁二烯之1,4-鍵進行聚合而成之部分均會被切斷，因此，根據相鄰之1,4-鍵之長度，會產生一種或複數種包含苯乙烯之分解物、一種或複數種包含苯乙烯及1,2-鍵之分解物、及一種或複數種僅包含1,2-鍵之分解物之組合。於該情形時，雖然分解物之分子量分佈根據1,4-鍵之頻度或苯乙烯之無規情況而具有一定程度之廣度，但由於整體上低分子量之分解物較多，故而廣度為1.8左右而未達2.1以上。若氫化共軛二烯系聚合物之氫化率分佈較廣，則會包含接近於上述未被切斷之聚合物之分解物、及被細碎地切斷之分解物兩者，因此臭氧分解物之分子鏈長度之分佈亦產生廣度，故而臭氧分解物之分子量分佈變廣。

【0033】

於藉由上述臭氧分解物之分子量分佈對本實施方式之氫化共軛二烯系聚合物之氫化率分佈進行評價時，基於使本實施方式之氫化共軛二烯系聚合物及橡膠組合物之加工性、抗冷流性、以及橡膠組合物之抗臭氧性與拉伸強度高度平衡之觀點考慮，該臭氧分解物之分子量分佈為2.1以上，較佳為2.2以上，更佳為2.3以上，進而較佳為2.45以上，進而更佳為2.50以上。

臭氧分解物之分子量分佈為2.1以上意指本實施方式之氫化共軛二烯

系聚合物之氫化率分佈在一定程度上較廣，可使本實施方式之氫化共軛二烯系聚合物及橡膠組合物之加工性、抗冷流性、以及橡膠組合物之抗臭氧性與拉伸強度保持平衡。

又，基於充分發揮橡膠組合物之抗臭氧性及拉伸強度之觀點考慮，臭氧分解物之分子量分佈為6.0以下，較佳為5.7以下，更佳為5.5以下，進而較佳為5.0以下，進而更佳為4.7以下。

藉由將臭氧分解物之分子量分佈設定為6.0以下，難以包含氫化率極低之成分，可充分表現出橡膠組合物之抗臭氧性及拉伸強度。

【0034】

氫化共軛二烯系聚合物之分子量分佈幾乎不會對上述臭氧分解物之分子量分佈產生影響。其原因在於：本實施方式之氫化共軛二烯系聚合物中之芳香族乙烯基單體嵌段未達10質量%，不會被臭氧分解而分解之芳香族乙烯基單體嵌段不存在或較少，又，臭氧分解後之分子鏈長度不受臭氧分解前之分子鏈長度之影響。

臭氧分解物之分子量分佈例如可藉由調整本實施方式之氫化共軛二烯系聚合物之1,2-鍵或1,4-鍵之分佈、氫化率之分佈而控制為上述數值範圍。具體而言，可例舉：對1,2-鍵或1,4-鍵賦予分佈之方法、及以如下所述之方式對本實施方式之氫化共軛二烯系聚合物之氫化率賦予分佈之方法等。

【0035】

本實施方式之氫化共軛二烯系聚合物中，基於使本實施方式之氫化共軛二烯系聚合物及橡膠組合物之加工性、抗冷流性、以及橡膠組合物之抗臭氧性與拉伸強度高度平衡之觀點考慮，藉由上述利用臭氧分解法進行

分解後之GPC(凝膠滲透層析法)所測得之、下述式(I)所表示之臭氧分解物之至峰頂分子量為止之面積比率S較佳為50%以下，更佳為45%以下，進而較佳為40%以下。

臭氧分解物之至峰頂分子量為止之面積比率 $S = A/B \times 100 \dots (I)$

A：臭氧分解物之GPC之分子量200至峰頂分子量為止之峰面積

B：臭氧分解物之GPC之分子量200以上之峰整體的面積

【0036】

[氫化共軛二烯系聚合物之製造方法]

本實施方式之氫化共軛二烯系聚合物例如可藉由以下方法進行製造，即具有使共軛二烯化合物與芳香族乙烯基化合物進行聚合之聚合步驟、及將藉由聚合步驟而獲得之共軛二烯系聚合物供於氫化反應之氫化步驟之方法；或具有使共軛二烯化合物、乙烯及芳香族乙烯基化合物進行共聚之聚合步驟之方法。

為了形成上述乙烯結構，可進行氫化步驟，亦可於聚合步驟中使乙烯進行共聚。又，即便於聚合步驟中使乙烯進行共聚之情形時，亦可進行氫化步驟。

又，視需要亦可進行後述之改性步驟。

於聚合步驟中，使重量平均分子量為 10×10^4 以上 200×10^4 以下且芳香族乙烯基單體嵌段之含量未達10質量%之共軛二烯系聚合物進行聚合。

【0037】

(聚合步驟)

聚合步驟可藉由溶液聚合法來實施。溶液中之單體濃度較佳為5質量%以上，更佳為10質量%以上。藉由使溶液中之單體濃度為5質量%以上，

有所獲得之共軛二烯系聚合物之量增多，成本降低之傾向。又，溶液中之單體濃度較佳為50質量%以下，更佳為30質量%以下。藉由使溶液中之單體濃度為50質量%以下，有溶液黏度進一步降低，攪拌效率提高，容易聚合之傾向。

【0038】

於聚合步驟中進行陰離子聚合之情形時，作為聚合起始劑，並無特別限制，可較佳地使用有機鋰化合物。

作為有機鋰化合物，例如可例舉：乙基鋰、正丙基鋰、異丙基鋰、正丁基鋰、第二丁基鋰、第三丁基鋰、第三辛基鋰、正癸基鋰、苯基鋰、2-萘基鋰、2-丁基-苯基鋰、4-苯基-丁基鋰、環己基鋰、環戊基鋰、二異丙烯基鋰與丁基鋰之反應產物等，但並不限定於該等。其中，較佳為具有碳數2~20之烷基者，基於獲取容易性、安全性等觀點考慮，較佳為正丁基鋰或第二丁基鋰。

【0039】

又，於聚合步驟中進行配位聚合之情形時，作為聚合起始劑，較佳為使用日本專利特開2020-45500號公報中記載之聚合觸媒組合物。

【0040】

作為使用聚合起始劑進行陰離子聚合或配位聚合而製造共軛二烯系聚合物之方法，並無特別限定，可使用先前公知之方法。具體而言，可藉由如下方式獲得目標之共軛二烯系聚合物，即，於對反應為惰性之有機溶劑、例如脂肪族、脂環族、芳香族烴化合物等烴系溶劑中，將例如丁基鋰作為聚合起始劑，視需要於規定之無規化劑之存在下，使苯乙烯、1,3-丁二烯、乙烯等進行聚合。

【0041】

作為烴系溶劑，較佳為碳數3~8之烴系溶劑。例如可例舉：丙烷、正丁烷、異丁烷、正戊烷、異戊烷、正己烷、環己烷、丙烯、1-丁烯、異丁烯、反式-2-丁烯、順式-2-丁烯、1-戊烯、2-戊烯、1-己烯、2-己烯、苯、甲苯、二甲苯、乙基苯等，但並不限定於該等。

該等可單獨使用1種，亦可將2種以上混合而使用。

【0042】

上述無規化劑係指具有以下作用之化合物，即共軛二烯系聚合物中之共軛二烯部分之微結構控制、例如丁二烯中之1,2-乙烯基鍵、異戊二烯中之3,4-鍵之增加等、或共軛二烯系聚合物中之單體單元之組成分佈之控制、例如苯乙烯丁二烯共聚物中之苯乙烯單元、丁二烯單元之無規化等作用。

【0043】

作為上述無規化劑，並無特別限制，可使用先前通常用作無規化劑之公知化合物中之任意者。

上述無規化劑例如可例舉：二甲氧基苯、四氫呋喃、二甲氧基乙烷、二乙二醇二丁醚、二乙二醇二甲醚、2,2-二(2-四氫呋喃基)丙烷、三乙胺、吡啶、N-甲基咪啉、N,N,N',N'-四甲基乙二胺、1,2-二哌啶基乙烷等醚類及三級胺類等，但並不限定於該等。又，亦可使用第三戊醇鉀、第三丁醇鉀等鉀鹽類、第三戊醇鈉等鈉鹽類。

該等無規化劑可單獨使用1種，亦可將2種以上組合而使用。

【0044】

又，無規化劑之使用量相對於聚合起始劑1莫耳，較佳為0.01莫耳當

量以上，更佳為0.05莫耳當量以上。藉由使無規化劑之使用量相對於聚合起始劑1莫耳為0.01莫耳當量以上，有更容易無規化之傾向。又，無規化劑之使用量相對於聚合起始劑1莫耳，較佳為1000莫耳當量以下，更佳為500莫耳當量以下。藉由使無規化劑之使用量相對於聚合起始劑1莫耳為1000莫耳當量以下，有單體之反應速度之變化較小而抑制變得難以無規化之傾向。

【0045】

關於聚合步驟時之反應溫度，只要反應良好地進行即可，並無特別限定，通常較佳為10°C ~ 130°C，更佳為25°C ~ 110°C。

【0046】

(改性步驟)

進而，於本實施方式之氫化共軛二烯系聚合物之製造方法中，亦可於上述聚合步驟後具有使所獲得之共軛二烯系聚合物改性之改性步驟。

於進行改性步驟之情形時，較佳為藉由在聚合步驟之最後追加共軛二烯化合物而使聚合末端成為共軛二烯單體單元。藉此，有利用改性劑之反應更良好地進行之傾向。

【0047】

改性步驟例如為使藉由聚合步驟所獲得之共軛二烯系聚合物之活性末端、和具有會與二氧化矽及/或碳黑進行相互作用之官能基之化合物進行反應的步驟。

藉由改性步驟，能夠向共軛二烯系聚合物之聚合結束末端導入會與二氧化矽及/或碳黑進行相互作用之官能基，從而獲得聚合結束末端經改性之共軛二烯系聚合物。再者，上述末端意指分子鏈之端存在之除源自具

有碳-碳雙鍵之單體之結構以外之部分。

【0048】

於改性步驟中，使藉由聚合步驟所獲得之共軛二烯系聚合物之活性末端、和具有會與二氧化矽及/或碳黑進行相互作用之官能基之化合物進行反應。又，藉由使用分子中具有會與二氧化矽及/或碳黑進行相互作用之官能基之聚合起始劑進行聚合，可向共軛二烯系聚合物之起始末端導入官能基。進而，視需要亦可向起始末端及結束末端兩末端導入官能基。

【0049】

用於改性反應(以下亦稱為「末端改性反應」)之共軛二烯系聚合物只要具有活性末端，則既可為聚合起始末端未經改性者，亦可為聚合起始末端經改性者。又，作為具有上述官能基之化合物，只要為具有會與二氧化矽及/或碳黑進行相互作用之官能基，且可與共軛二烯系聚合物之聚合活性末端進行反應之化合物即可，並無特別限定，但作為使用該等共軛二烯系聚合物及具有官能基之化合物之具體之改性反應，較佳為使用含有錫原子或氮原子之末端改性劑向共軛二烯系聚合物導入官能基之方法，更佳為使用含有氮原子之末端改性劑向共軛二烯系聚合物導入官能基之方法。

【0050】

作為上述含有氮原子之末端改性劑，基於聚合生產性及高改性率之觀點考慮，例如可例舉異氰酸酯化合物、異硫氰酸酯化合物、異三聚氰酸衍生物、含有氨基之羰基化合物、含有氨基之乙基化合物、含有氨基之環氧化合物、含有氨基之烷氧基矽烷化合物、環狀脲化合物等作為較佳者。尤其是，基於聚合生產性、高改性率、及填料之補強性之觀點考慮，更佳為含有氨基之烷氧基矽烷化合物、及環狀脲化合物。

該等改性劑可單獨使用1種，亦可將2種以上進行組合。

【0051】

作為含有氨基之烷氧基矽烷化合物，例如可例舉：2,2-二甲氧基-1-(3-三甲氧基矽烷基丙基)-1-氮雜-2-矽雜環戊烷、2,2-二乙氧基-1-(3-三乙氧基矽烷基丙基)-1-氮雜-2-矽雜環戊烷、2,2-二甲氧基-1-(4-三甲氧基矽烷基丁基)-1-氮雜-2-矽雜環己烷、2,2-二甲氧基-1-(5-三甲氧基矽烷基戊基)-1-氮雜-2-矽雜環庚烷、2,2-二甲氧基-1-(3-二甲氧基甲基矽烷基丙基)-1-氮雜-2-矽雜環戊烷、2,2-二乙氧基-1-(3-二乙氧基乙基矽烷基丙基)-1-氮雜-2-矽雜環戊烷、2-甲氧基,2-甲基-1-(3-三甲氧基矽烷基丙基)-1-氮雜-2-矽雜環戊烷、2-乙氧基,2-乙基-1-(3-三乙氧基矽烷基丙基)-1-氮雜-2-矽雜環戊烷、2-甲氧基,2-甲基-1-(3-二甲氧基甲基矽烷基丙基)-1-氮雜-2-矽雜環戊烷、2-乙氧基,2-乙基-1-(3-二乙氧基乙基矽烷基丙基)-1-氮雜-2-矽雜環戊烷、三(3-三甲氧基矽烷基丙基)胺、三(3-甲基二甲氧基矽烷基丙基)胺、三(3-三乙氧基矽烷基丙基)胺、三(3-甲基二乙氧基矽烷基丙基)胺、三(三甲氧基矽烷基甲基)胺、三(2-三甲氧基矽烷基乙基)胺、三(4-三甲氧基矽烷基丁基)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、及N1-(3-(雙(3-(三甲氧基矽烷基)丙基)胺基)丙基)-N1-甲基-N3-(3-(甲基(3-(三甲氧基矽烷基)丙基)胺基)丙基)-N3-(3-(三甲氧基矽烷基)丙基)-1,3-丙二胺，但並不限定於該等。

【0052】

作為環狀脲化合物，例如可例舉：1,3-二乙基-2-咪唑啉酮、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮、1,3-二丙基-2-咪唑啉酮、1-甲基-3-乙基-2-咪唑啉酮、1-

甲基-3-丙基-2-咪唑啉酮、1-甲基-3-丁基-2-咪唑啉酮、1,3-二氫-1,3-二甲基-2H-咪唑-2-酮、1,3-二乙基-2-咪唑啉酮、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮、1,3-二丙基-2-咪唑啉酮、1-甲基-3-乙基-2-咪唑啉酮、1-甲基-3-丙基-2-咪唑啉酮、1-甲基-3-丁基-2-咪唑啉酮等，但並不限定於該等。

【0053】

共軛二烯系聚合物之末端改性反應例如可以溶液反應之方式進行。該溶液反應可使用包含聚合步驟中之聚合反應結束後之未反應單體之溶液而進行，亦可於單離出該溶液中所含之共軛二烯系聚合物，並將其溶解於環己烷等適當之溶劑後進行。又，末端改性反應可採用分批式及連續式之任一種、或其等之組合之任一種而進行。此時，末端改性劑之添加方法並無特別限定，可為一次添加之方法、分批添加之方法、連續添加之方法等之任一種。

【0054】

用於末端改性反應之末端改性劑之量只要根據用於反應之末端改性劑之種類而適當地設定即可，相對於聚合起始劑所具有之參與聚合反應之金屬原子，較佳為0.1莫耳當量以上，更佳為0.3莫耳當量以上。藉由設為0.1莫耳當量以上，可使改性反應充分進行，且可與二氧化矽或碳黑等填充劑成分良好地進行相互作用，從而良好地改良填充劑成分之分散性。

【0055】

末端改性反應之溫度通常與上述聚合反應之溫度相同，較佳為-20～150℃，更佳為0～120℃，尤佳為20～100℃。有改性反應之溫度越高，改性後之共軛二烯系聚合物之黏度越低之傾向。另一方面，有改性反應之溫度越低，聚合活性末端越難以失活之傾向。改性反應之反應時間較佳為

5秒~1小時，更佳為10秒~45分鐘，進而較佳為15秒~30分鐘。

【0056】

(聚合步驟之反應終止)

上述氫化共軛二烯系聚合物之製造方法中之聚合步驟可藉由添加該領域中通常使用之反應終止劑而終止。作為此種反應終止劑，例如可例舉：甲醇、乙醇、異丙醇等醇、或乙酸等具有活性質子之極性溶劑、及該等之混合液、或該等極性溶劑與己烷、環己烷等無極性溶劑之混合液。

關於反應終止劑之添加量，通常，相對於陰離子聚合起始劑為相同莫耳量或2倍莫耳量左右時較充分。

【0057】

(氫化步驟)

於藉由對共軛二烯系聚合物之氫化而製造本實施方式之氫化共軛二烯系聚合物之情形時，氫化之方法、反應條件並無特別限定，可使用公知之方法於公知之條件下進行。

通常可於20~150℃、0.1~10 MPa之氫氣加壓下、氫化觸媒之存在下實施氫化反應。再者，本實施方式之氫化共軛二烯系聚合物之氫化率可藉由調整氫化觸媒之量、種類、氫化反應時之氫氣壓力、反應時間等來進行控制。

【0058】

作為氫化之反應製程，可採用分批式及連續式之任一種、或其等之組合之任一種，但為了將本實施方式之氫化共軛二烯系聚合物之臭氧分解物之分子量分佈設為2.1~6.0，需要對氫化率賦予分佈。

作為對氫化率分佈賦予分佈之方法，例如可例舉：獲得氫化率不同

之複數種氫化共軛二烯系聚合物，進而將該等複數種氫化共軛二烯系共聚合物進行混合之方法；及將氫化步驟設為連續製程，並對實施氫化步驟之反應器內之滯留時間分佈進行控制之方法等。

【0059】

於獲得氫化率不同之複數種氫化共軛二烯系聚合物，再將該等進行混合之情形時，所獲得之氫化共軛二烯系聚合物之氫化率分佈HWD可由以下式(1)表示。

【0060】

[數2]

$$HWD = \frac{\sum_{i=1}^n H_i^2 w_i}{\sum_{i=1}^n H_i w_i} \cdot \cdot \cdot (1)$$

【0061】

上述式(1)中，n表示具有不同氫化率之氫化共軛二烯系聚合物之總成分數， w_i 表示其中具有特定之氫化率 H_i 之氫化共軛二烯系聚合物於全部氫化共軛二烯系聚合物中所占之質量分率。

【0062】

雖然所獲得之氫化共軛二烯系聚合物之氫化率分佈HWD及臭氧分解物之分子量分佈亦取決於其微結構、基準氫化率、及複數種氫化共軛二烯系聚合物之混合比率，但例如於使苯乙烯含量被設為8質量%且1,2-乙炔基鍵量被設為40%之共軛二烯系聚合物氫化，並將具有相對於基準氫化率，使氫化率分別於高氫化側及低氫化側改變20%後之氫化率之氫化共軛二烯系聚合物，以各者成為相同量之比率進行混合之情形時，氫化率分佈HWD為1.02~1.1，臭氧分解物之分子量分佈為2.2~4.5左右。又，於使

與上述者相同之共軛二烯系聚合物氫化，並將具有相對於基準氫化率，使氫化率分別於高氫化側及低氫化側改變10%後之氫化率之氫化共軛二烯系聚合物，以各者成為相同量之比率進行混合之情形時，氫化率分佈HWD為1.005~1.02，臭氧分解物之分子量分佈為2.1~3.5左右。藉由採用氫化率分佈變廣之方法，可將氫化共軛二烯系聚合物之臭氧分解物之分子量分佈控制為2.1~6.0。藉由將上述氫化率分佈HWD設為1.005以上，並將氫化共軛二烯系聚合物之臭氧分解物之分子量分佈控制為2.1~6.0之數值範圍，有獲得抗冷流性、抗臭氧性與拉伸強度高度平衡之氫化共軛二烯系聚合物之傾向。

【0063】

於以連續製程實施氫化步驟之情形時，可藉由調整溶液黏度、反應器內之溶液量、或攪拌條件，或者改變共軛二烯系聚合物對連續氫化反應器之供給口數，而使共軛二烯系聚合物通過之流路發生變化，來調整反應時間分佈(滯留時間分佈)，藉此控制所生成之氫化共軛二烯系聚合物之氫化率之分佈寬度。

作為反應時間分佈(滯留時間分佈)之指標，有以完全混合槽串聯模型表示混合之程度時之N值，該完全混合槽串聯模型係假定容積相等之N個完全混合槽串聯連結。較佳為使N值較小而接近於完全混合，具體而言，可藉由降低溶液黏度、提高攪拌轉速、降低液面高度(H)相對於反應器直徑(D)之比即H/D之值等，使N值較小，藉此接近於完全混合。

更具體而言，於以連續製程實施氫化步驟之情形時，藉由將以完全混合槽串聯模型利用脈衝響應法對反應器內之滯留時間分佈進行擬合時之完全混合槽串聯之數N設為1.0~2.5，可擴寬所生成之氫化共軛二烯系聚

合物之氫化率之分佈寬度，且可將氫化共軛二烯系聚合物之臭氧分解物之分子量分佈控制為2.1~6.0之數值範圍，從而獲得抗冷流性、抗臭氧性與拉伸強度高度平衡之氫化共軛二烯系聚合物。

【0064】

除了上述方法以外，作為調整反應時間分佈，擴寬氫化率之分佈寬度之方法，例如亦可例舉(1)、(2)之方法。

(1)之方法：自對向之方向對進行氫化步驟之反應器供給氫及共軛二烯系聚合物之方法。

(2)之方法：分別自複數個位置供給氫及/或共軛二烯系聚合物之方法。

【0065】

於上述(1)之方法之情形時，例如可例舉以下方法等作為用以擴寬反應時間分佈以使氫化率分佈變廣之更佳之方法，即，自上述攪拌槽型反應器之槽上部供給共軛二烯系聚合物溶液及氫化觸媒，自攪拌槽型反應器之槽底部連續供給氫，同時進行攪拌，藉由連續之供給自攪拌槽型反應器之槽底部擠出。

於上述(2)之方法之情形時，例如可例舉以下方法等作為較佳之方法，即，設置複數處擴寬反應時間分佈之共軛二烯系聚合物對氫化之連續反應製程中之反應器的供給口，自反應器上部連續供給聚合物總量之80%，自反應器中部連續供給總量之20%，自反應器下部連續取出氫化反應後之全部聚合物。

【0066】

於上述(1)、(2)之方法之情形時，上述完全混合槽串聯模型之N值雖然亦取決於該進行氫化反應之反應器之L/D(L：反應器之高度、D：反應

器之直徑)、以及攪拌葉之形狀及轉速、溶液黏度,但為1.0~1.8左右,所獲得之氫化共軛二烯系聚合物之臭氧分解物之分子量分佈雖然亦取決於微結構及基準氫化率等,但為約2.3~6.0左右。

【0067】

此外,於上述氫化步驟之連續製程中,可採用以下方法,即,使用攪拌槽型反應器,藉由向攪拌槽型反應器之槽底部連續供給共軛二烯系聚合物溶液、均相氫化觸媒、及氫並同時進行攪拌,而填滿攪拌槽型反應器內部,並且,藉由連續供給該等聚合物溶液、氫化觸媒、及氫,而自攪拌槽型反應器之槽上部擠出氫化共軛二烯系聚合物。

【0068】

作為擴寬氫化反應之反應時間分佈之攪拌條件之具體方法,可例舉:採用使用攪拌槽型反應器並利用攪拌機激烈地進行混合之形式之逆混合反應器之方法、較佳為採用完全混合型反應器之方法等。根據該方法,可降低以完全混合槽串聯表示氫化之連續反應製程時之N數,擴大反應時間分佈,從而可獲得氫化率分佈較廣之氫化共軛二烯系聚合物。

作為算出完全混合槽串聯之數N之擬合,例如可使用化學工學便覽中記載之脈衝響應法或步階響應法等公知之方法。

【0069】

作為氫化觸媒,通常可使用包含元素週期表4~11族金屬之任一者之化合物。例如可使用包含Ti、V、Co、Ni、Zr、Ru、Rh、Pd、Hf、Re、Pt原子之化合物作為氫化觸媒。作為更具體之氫化觸媒,可例舉:Ti、Zr、Hf、Co、Ni、Pd、Pt、Ru、Rh、Re等之茂金屬化合物;使Pd、Ni、Pt、Rh、Ru等金屬擔載於碳、二氧化矽、氧化鋁、矽藻土等載體而

成之擔載型非均相觸媒；將Ni、Co等金屬元素之有機鹽或乙醯丙酮鹽與有機鋁等還原劑進行組合而得之均相齊格勒型觸媒；Ru、Rh等之有機金屬化合物或錯合物；吸藏有氫之富勒烯及奈米碳管等。

【0070】

其中，包含Ti、Zr、Hf、Co、Ni之任一者之茂金屬化合物就可於惰性有機溶劑中以均相進行氫化反應之方面而言較佳。進而較佳為包含Ti、Zr、Hf之任一者之茂金屬化合物。

氫化觸媒可單獨使用1種，亦可將2種以上組合而使用。

【0071】

獲得氫化共軛二烯系聚合物之較佳之方法如下：進行溶液聚合，直接使用所獲得之聚合物溶液進行改性處理，繼而視需要供於氫化步驟。又，由於氫化反應通常會導致溶液黏度上升，故而根據所應用之製程，亦可於氫化步驟之前增加利用溶劑進行稀釋而預先降低溶液黏度之步驟。

【0072】

(脫溶劑步驟)

氫化共軛二烯系聚合物係自藉由上述方式獲得之聚合物溶液去除溶劑，單離出聚合物而獲得。

作為單離出氫化共軛二烯系聚合物之方法，例如可例舉：蒸汽汽提等公知之脫溶劑方法、及藉由使用脫水擠出機、乾燥擠出機、輸送機之熱處理等乾燥操作而進行之方法。

【0073】

[橡膠組合物]

本實施方式之氫化共軛二烯系聚合物可藉由與其他聚合物、填充劑

成分、塑化劑成分、交聯劑成分等進行組合而製成具有所需特性之橡膠組合物。

【0074】

作為其他聚合物，例如可例舉：天然橡膠(NR)、異戊二烯橡膠(IR)、苯乙烯丁二烯橡膠(SBR)、丁二烯橡膠(BR)等，但並不限定於該等。該等可單獨使用1種，亦可併用2種以上。

【0075】

填充劑成分係以對橡膠進行補強為目的而調配於橡膠組合物者，例如可例舉：二氧化矽、碳酸鈣、雲母、氫氧化鋁、氧化鎂、氫氧化鎂、黏土、滑石、氧化鋁、氧化鈦、雲母等白色填充劑(無機填充劑)、及碳黑等，但並不限定於該等。該等可單獨使用1種，亦可併用2種以上。尤其是，較佳為二氧化矽、碳黑。

【0076】

基於橡膠組合物之拉伸強度之觀點考慮，填充劑之含量相對於包含本實施方式之氫化共軛二烯系聚合物及其他聚合物之橡膠成分100質量份，較佳為30質量份以上，更佳為50質量份以上。又，於使用二氧化矽作為填充劑之情形時，基於加工性及低遲滯損失性之觀點考慮，二氧化矽之含量較佳為120質量份以下，更佳為100質量份以下。

【0077】

作為二氧化矽，並無特別限定，例如可例舉乾式法二氧化矽(無水二氧化矽)、濕式法二氧化矽(含水二氧化矽)等，就矽烷醇基較多之理由而言，較佳為濕式法二氧化矽。

【0078】

關於二氧化矽之氮吸附比表面積(N_2SA)，基於橡膠組合物之耐磨性之觀點考慮，較佳為 $60\text{ m}^2/\text{g}$ 以上，更佳為 $120\text{ m}^2/\text{g}$ 以上，基於橡膠組合物之低耗油性之觀點考慮，較佳為 $300\text{ m}^2/\text{g}$ 以下，更佳為 $200\text{ m}^2/\text{g}$ 以下。再者，二氧化矽之氮吸附比表面積係依據ASTM D3037-81，藉由布厄特法測得之值。

【0079】

作為碳黑，例如可例舉：SAF(Super abrasion furnace black，超耐磨爐黑)、ISAF(Intermediate super abrasion furnace black，中超耐磨爐黑)、HAF(High abrasion furnace black，高耐磨爐黑)、MAF(Medium abrasion furnace black，中耐磨爐黑)、FEF(Fast extruding furnace black，快壓出爐黑)、SRF(Semi-reinforcing furnace black，半補強爐黑)、GPF(General purpose furnace black，通用爐黑)、APF(All-purpose furnace black，全用爐黑)、FF(Fine Furnace black，細粒子爐黑)、CF(Conductive furnace black，導電爐黑)、SCF(Super conductive furnace black，超導電爐黑)及ECF(Extra conductive furnace black，特導電爐黑)等爐黑(爐法碳黑)；乙炔黑(乙炔碳黑)；FT(Fine thermal black，細粒子熱碳黑)及MT(Medium thermal black，中粒子熱碳黑)等熱碳黑(熱法碳黑)；EPC(Easy processing channel black，易加工煙囪黑)、MPC(Medium processing channel black，中等加工煙囪黑)及CC(Conductive channel black，導電煙囪黑)等煙囪黑(煙囪法碳黑)；石墨等，但並不限定於該等。該等可單獨使用1種，亦可將2種以上組合而使用。

【0080】

碳黑之氮吸附比表面積(N_2SA)通常為 $5\sim 200\text{ m}^2/\text{g}$ ，基於橡膠組合物之耐磨性之觀點考慮，較佳為 $30\text{ m}^2/\text{g}$ 以上，更佳為 $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以上，又，基於橡膠組合物之低耗油性之觀點考慮，較佳為 $150\text{ m}^2/\text{g}$ 以下，更佳為 $120\text{ m}^2/\text{g}$ 以下。碳黑之氮吸附比表面積係依照ASTM D4820-93進行測定。

【0081】

又，碳黑之鄰苯二甲酸二丁酯(DBP)吸收量通常為 $5\sim 300\text{ mL}/100\text{ g}$ ，較佳為，下限為 $80\text{ mL}/100\text{ g}$ 以上，上限為 $180\text{ mL}/100\text{ g}$ 以下。碳黑之DBP吸收量係依照ASTM D2414-93進行測定。

【0082】

二氧化矽較佳為與矽烷偶合劑併用。

作為矽烷偶合劑，可使用先前公知者。例如可例舉：雙(3-三乙氧基矽烷基丙基)四硫化物、雙(2-三乙氧基矽烷基乙基)四硫化物、雙(3-三甲氧基矽烷基丙基)四硫化物、雙(2-三甲氧基矽烷基乙基)四硫化物、雙(3-三乙氧基矽烷基丙基)三硫化物、雙(3-三甲氧基矽烷基丙基)三硫化物、雙(3-三乙氧基矽烷基丙基)二硫化物、雙(3-三甲氧基矽烷基丙基)二硫化物、3-三甲氧基矽烷基丙基-N,N-二甲硫基胺甲醯基四硫化物、3-三甲氧基矽烷基丙基苯并噻唑基四硫化物、3-三乙氧基矽烷基丙基苯并噻唑四硫化物、3-三乙氧基矽烷基丙基甲基丙烯酸酯單硫化物、3-三甲氧基矽烷基丙基甲基丙烯酸酯單硫化物等硫化物系矽烷偶合劑；3-巰基丙基三甲氧基矽烷、3-巰基丙基三乙氧基矽烷、2-巰基乙基三甲氧基矽烷、2-巰基乙基三乙氧基矽烷等巰基系化合物；乙烯基三乙氧基矽烷、乙烯基三甲氧基矽烷等乙烯基系矽烷偶合劑；3-胺基丙基三乙氧基矽烷、3-胺基丙基三甲氧基矽烷、3-(2-胺基乙基)胺基丙基三乙氧基矽烷、3-(2-胺基乙基)胺基丙

基三甲氧基矽烷等胺基系矽烷偶合劑； γ -縮水甘油氧基丙基三乙氧基矽烷、 γ -縮水甘油氧基丙基三甲氧基矽烷、 γ -縮水甘油氧基丙基甲基二乙氧基矽烷、 γ -縮水甘油氧基丙基甲基二甲氧基矽烷等縮水甘油氧基系矽烷偶合劑；3-硝基丙基三甲氧基矽烷、3-硝基丙基三乙氧基矽烷等硝基系矽烷偶合劑；3-氯丙基三甲氧基矽烷、3-氯丙基三乙氧基矽烷、2-氯乙基三甲氧基矽烷、2-氯乙基三乙氧基矽烷等氯系矽烷偶合劑，但並不限定於該等。

再者，矽烷偶合劑可單獨使用1種，亦可將2種以上組合而使用。尤其是，基於矽烷偶合劑之偶合效果、加工性、成本之觀點考慮，較佳為硫化物系矽烷偶合劑，更佳為雙(3-三乙氧基矽烷基丙基)四硫化物、雙(3-三乙氧基矽烷基丙基)二硫化物。

基於橡膠組合物之低耗油性、耐磨性之觀點考慮，矽烷偶合劑之含量相對於二氧化矽100質量份，較佳為3質量份以上，更佳為5質量份以上。又，基於橡膠組合物之加工性及成本之觀點考慮，矽烷偶合劑之含量相對於二氧化矽100質量份，較佳為15質量份以下，更佳為10質量份以下。

【0083】

作為塑化劑成分，例如可例舉：增量油、除上述其他聚合物以外之樹脂、防老化劑、蠟、硬脂酸、硫化加速劑等，但並不限定於該等。該等可單獨使用1種，亦可併用2種以上。

【0084】

作為增量油，例如可例舉：芳烴系礦物油(黏度比重常數(V.G.C.值)0.900~1.049)、環烷系礦物油(V.G.C.值0.850~0.899)、石蠟系礦物

油(V.G.C.值0.790~0.849)等，但並不限定於該等。

增量油之多環芳香族含量較佳為未達3質量%，更佳為未達1質量%。增量油之多環芳香族含量可依照英國石油學會346/92法進行測定。又，增量油之芳香族化合物含量(CA)較佳為20質量%以上。增量油可單獨使用1種，亦可將2種以上組合而使用。

基於慕尼黏度之觀點考慮，增量油之含量相對於橡膠成分100質量份，較佳為5質量份以上，更佳為10質量份以上。又，基於橡膠組合物之低遲滯損失性及硬度之觀點考慮，增量油之含量相對於橡膠成分100質量份，較佳為50質量份以下，更佳為40質量份以下。

【0085】

作為樹脂，例如可例舉：C5系石油樹脂、C9系石油樹脂、苯并呋喃-茛樹脂、茛樹脂、酚系樹脂、 α -甲基苯乙烯及/或苯乙烯之共聚物等，但並不限定於該等。

該等可單獨使用1種，亦可併用2種以上。尤其是，較佳為苯并呋喃-茛樹脂、酚系樹脂(尤其是萘酚樹脂)、 α -甲基苯乙烯及/或苯乙烯之共聚物，更佳為 α -甲基苯乙烯及苯乙烯之共聚物。

基於橡膠組合物之濕地抓地性能之觀點考慮，樹脂之含量相對於橡膠成分100質量份，較佳為1質量份以上，更佳為3質量份以上。又，基於橡膠組合物之低遲滯損失性之觀點考慮，樹脂之含量相對於橡膠成分100質量份，較佳為20質量份以下，更佳為10質量份以下。

【0086】

作為防老化劑，例如可例舉：苯基- α -萘胺等萘胺系防老化劑；辛基化二苯胺、4,4'-雙(α,α' -二甲基苄基)二苯胺等二苯胺系防老化劑；N-苯基

-N'-異丙基-對苯二胺、N-(1,3-二甲基丁基)-N'-苯基-對苯二胺、N,N'-二-2-萘基-對苯二胺等對苯二胺系防老化劑；2,2,4-三甲基-1,2-二氫喹啉之聚合物等喹啉系防老化劑；2,6-二-第三丁基-4-甲基苯酚、苯乙烯化苯酚等單酚系防老化劑；四-[亞甲基-3-(3',5'-二-第三丁基-4'-羥基苯基)丙酸酯]甲烷等雙、三、多酚系防老化劑等，但並不限定於該等。

該等可單獨使用1種，亦可將2種以上組合而使用。尤其是，較佳為對苯二胺系防老化劑，更佳為N-苯基-N'-異丙基-對苯二胺。

防老化劑之含量相對於橡膠成分100質量份，較佳為0.1~5質量份，更佳為0.2~4質量份。

【0087】

作為蠟，例如可例舉：石蠟、微晶蠟等石油系蠟；植物系蠟、動物系蠟等天然系蠟；乙烯、丙烯等之聚合物等合成蠟等，但並不限定於該等。

該等可單獨使用1種，亦可併用2種以上。尤其是，較佳為石油系蠟，更佳為石蠟。

蠟之含量相對於橡膠成分100質量份，較佳為0.1~5質量份，更佳為0.2~4質量份。

【0088】

作為硬脂酸，可使用先前公知者，例如可例舉：日油(股份)、NOF公司、花王(股份)、和光純藥工業(股份)、千葉脂肪酸(股份)等之製品，但並不限定於該等。該等可單獨使用1種，亦可併用2種以上。

硬脂酸之含量相對於橡膠成分100質量份，較佳為0.1~5質量份，更佳為0.2~4質量份。

【0089】

作為硫化加速劑，例如可例舉：2-巯基苯并噻唑、二硫化二苯并噻唑、N-環己基-2-苯并噻唑次磺醯胺等噻唑系硫化加速劑；單硫化四甲基秋蘭姆、二硫化四甲基秋蘭姆等秋蘭姆系硫化加速劑；N-環己基-2-苯并噻唑次磺醯胺、N-第三丁基-2-苯并噻唑次磺醯胺、N-氧伸乙基-2-苯并噻唑次磺醯胺、N-氧伸乙基-2-苯并噻唑次磺醯胺、N,N'-二異丙基-2-苯并噻唑次磺醯胺等次磺醯胺系硫化加速劑；二苯胍、二鄰甲苯基胍、鄰甲苯基雙胍等胍系硫化加速劑，但並不限定於該等。

該等可單獨使用1種，亦可併用2種以上。尤其是，就更良好地獲得本實施方式之效果之理由而言，較佳為次磺醯胺系硫化加速劑，更佳為N-環己基-2-苯并噻唑次磺醯胺。又，亦較佳為進而併用胍系硫化加速劑。

硫化加速劑之含量相對於橡膠成分100質量份，較佳為0.1～5質量份，更佳為0.2～4質量份。

【0090】

作為交聯劑成分，可根據目的適當地選擇，例如可例舉：硫系交聯劑、有機過氧化物系交聯劑、無機交聯劑、聚胺交聯劑、樹脂交聯劑、硫化化合物系交聯劑、肟-亞硝基胺系交聯劑等，但並不限定於該等。該等可單獨使用1種，亦可併用2種以上。尤其是，就更良好地獲得本實施方式之效果之理由而言，較佳為硫系交聯劑，更佳為硫。本實施方式之橡膠組合物中之交聯劑之含量相對於橡膠成分100質量份，較佳為0.1質量份以上20質量份以下。較佳為0.1質量份以上，更佳為0.5質量份以上，進而較佳為1.5質量份以上。又，較佳為20質量份以下，更佳為5質量份以下，進而較佳為3質量份以下。藉此，可更良好地獲得本實施方式之效果。

【0091】

本實施方式之橡膠組合物中亦可併用硫化加速劑。

作為上述硫化加速劑，例如可例舉：胍系、醛-胺系、醛-氨系、噻唑系、次磺醯胺系、硫脲系、秋蘭姆系、二硫代胺基甲酸酯系、黃原酸酯系等化合物。

【0092】

又，除了上述各種成分以外，本實施方式之橡膠組合物中亦可含有其他軟化劑及填充劑、耐熱穩定劑、抗靜電劑、耐候穩定劑、防老化劑、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，例如可例舉：碳酸鈣、碳酸鎂、硫酸鋁、硫酸鋇。作為上述耐熱穩定劑、抗靜電劑、耐候穩定劑、防老化劑、著色劑、潤滑劑，可分別使用公知之材料。

【0093】

(橡膠組合物之製造方法)

含有本實施方式之氫化共軛二烯系聚合物之橡膠組合物可藉由通常之方法進行製造。例如，可藉由利用班布里混合機、捏合機或開放輥等將各成分進行混練，其後進行硫化之方法等進行製造。

[實施例]

【0094】

以下，例舉具體之實施例及比較例而更詳細地對本實施方式進行說明，但本發明並不受以下實施例及比較例之任何限定。

實施例及比較例中之各種物性係藉由下文所示之方法進行測定，進而，藉由後述之方法進行評價。

【0095】

[物性測定方法]

(共軛二烯系聚合物之鍵結苯乙烯量)

使氫化前之試樣100 mg溶解於氯仿100 mL而製成測定樣品。藉由苯乙烯之苯基之紫外線吸收波長(254 nm附近)之吸收量，測定相對於作為試樣之共軛二烯系聚合物100質量%之鍵結苯乙烯量(質量%)。

作為測定裝置，使用島津製作所公司製造之光譜儀「UV-2450」。

【0096】

(共軛二烯系聚合物之丁二烯部分之1,2-乙烯基鍵量)

使氫化前之試樣50 mg溶解於二硫化碳10 mL而製成測定樣品。

使用溶液池，於 $600 \sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ 之範圍內測定紅外線光譜，根據規定波數下之吸光度，依照漢普頓法(R. R. Hampton, Analytical Chemistry 21, 923 (1949)中記載之方法)之計算式，求出丁二烯部分之微結構、即1,2-乙烯基鍵量(mol%)。作為測定裝置，使用日本分光公司製造之傅立葉轉換紅外光譜儀「FT-IR230」。

【0097】

(氫化共軛二烯系聚合物及臭氧分解物之重量平均分子量(Mw)及分子量分佈)

使用將3根以聚苯乙烯系凝膠作為填充劑之管柱連結而成之GPC測定裝置，測定層析圖，基於使用標準聚苯乙烯而得之校準曲線，求出氫化共軛二烯系聚合物及臭氧分解物之重量平均分子量(Mw)及分子量分佈(Mw/Mn)。

再者，氫化共軛二烯系聚合物之臭氧分解物之分子量分佈(Mw/Mn)

係將聚苯乙烯換算之分子量為200以上之範圍作為對象。

以下示出具體之測定條件。

將下述測定用液20 μL 注入至GPC測定裝置而進行測定。

<測定條件>

溶析液：添加有5 mmol/L之三乙胺之四氫呋喃(THF)

保護管柱：東曹公司製造之商品名「TSKguardcolumn SuperH-H」

分離管柱：將東曹公司製造之商品名「TSKgel SuperH5000」、
「TSKgel SuperH6000」、「TSKgel SuperH7000」依序連結而成者。

烘箱溫度：40 $^{\circ}\text{C}$

流量：0.6 mL/分鐘

檢測器：RI(Differential refractive index，示差折射率)檢測器(東曹公司製造之商品名「HLC8020」)

測定溶液：使測定用試樣10 mg溶解於20 mL之THF而得之測定溶液
<氫化共軛二烯系聚合物之臭氧分解物之製造方法>

一面將使氫化共軛二烯系聚合物100 mg溶解於二氯甲烷100 mL而得之樣品溶液冷卻至-30 $^{\circ}\text{C}$ ，一面使經臭氧產生器調整過之臭氧(O₃)濃度為2%之氧氣以150 mL/分鐘通過樣品溶液，並使自樣品溶液出來之氣體通過檢測液(向3%碘化鉀水溶液75 mL中添加6滴3%澱粉水溶液而得之溶液)。當檢測液變成黃色1分鐘後，終止氧氣之流入，獲得臭氧化物之樣品溶液。

將所獲得之臭氧化物之樣品溶液一面於氮氣環境下冷卻至-30 $^{\circ}\text{C}$ ，一面以6 mL/分鐘之速度滴加至混合有氫化鋁鋰0.5 g之二乙醚50 mL中，其後，使樣品溶液於50 $^{\circ}\text{C}$ 下回流15分鐘而進行還原反應。繼而，一面冷卻

至-30°C，一面向樣品溶液中以3 mL/分鐘之速度滴加純水3 mL而進行水解，進而，添加碳酸鉀3 g進行鹽析、過濾，並使用蒸發器將所獲得之濾液之溶劑去除，藉此獲得氫化共軛二烯系聚合物之臭氧分解物。

【0098】

(氫化共軛二烯系聚合物之臭氧分解物之至峰頂分子量為止之面積比率S)

藉由上述利用臭氧分解法進行分解後之GPC(凝膠滲透層析法)，利用下述式(I)算出臭氧分解物之至峰頂分子量為止之面積比率S，並按照以下指標對該值進行評價。

○：利用式(I)算出之面積比率S為40%以下

×：利用式(I)算出之面積比率S大於40%

臭氧分解物之至峰頂分子量為止之面積比率 $S = A/B \times 100$ (I)

A：臭氧分解物之GPC之分子量200至峰頂分子量為止之峰面積

B：臭氧分解物之GPC之分子量200以上之峰整體的面積

【0099】

(氫化共軛二烯系聚合物之氫化率)

藉由¹H-NMR測定而獲得氫化前之共軛二烯系聚合物之不飽和鍵部之累計值。繼而，藉由向氫化反應後之反應液中添加大量甲醇，而使氫化共軛二烯系聚合物沉澱並進行回收。繼而，利用丙酮對氫化共軛二烯系聚合物進行萃取，並對氫化共軛二烯系聚合物進行真空乾燥。使用其作為¹H-NMR測定之樣品而測定氫化率。將測定條件記載於下文。

<測定條件>

測定機器：JNM-LA400(JEOL製造)

溶劑：氘代氯仿

測定樣品：使聚合物氫化前後之抽樣品

樣品濃度：50 mg/mL

觀測頻率：400 MHz

化學位移基準：TMS(Tetramethylsilane，四甲基矽烷)

脈波延遲：2.904秒

掃描次數：64次

脈波寬度：45°

測定溫度：26°C

【0100】

(氫化共軛二烯系聚合物之苯乙烯嵌段量)

將8個以上之苯乙烯結構單元相連而成之鏈作為苯乙烯嵌段，藉由如下方式求出苯乙烯嵌段量。將氘代氯仿作為溶劑而測定橡膠狀聚合物之400 MHz之¹H-NMR圖譜。根據上述圖譜，求出以下(X)之各化學位移範圍之積分值比率，從而求出橡膠狀聚合物中所含之苯乙烯嵌段量。

8條以上之苯乙烯鏈： $6.00 \leq X < 6.68$

【0101】

(氫化共軛二烯系聚合物之乙烯結構量)

藉由¹H-NMR測定，使用氫化共軛二烯系聚合物測定氫化共軛二烯系聚合物之乙烯結構量。將條件記載於下文。

<測定條件>

測定機器：JNM-LA400(JEOL製造)

溶劑：氘代氯仿

測定樣品：氫化共軛二烯系聚合物

樣品濃度：50 mg/mL

觀測頻率：400 MHz

化學位移基準：TMS(四甲基矽烷)

脈波延遲：2.904秒

掃描次數：64次

脈波寬度：45°

測定溫度：26°C

【0102】

(氫化共軛二烯系聚合物之改性率)

藉由管柱吸附GPC法，以如下方式測定後述實施例及比較例之氫化共軛二烯聚合物之改性率。

利用藉由含氮原子官能基改性之共軛二烯聚合物會吸附於管柱之特性而進行測定。

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獲得之層析圖、與利用二氧化矽系管柱對該試樣溶液進行測定而獲得之層析圖之差異，測定向二氧化矽系管柱之吸附量，從而求出改性率。

具體而言，如下所示。

<試樣溶液之製備>：

使測定用試樣10 mg及標準聚苯乙烯5 mg溶解於20 mL之THF(四氫呋喃)而製成試樣溶液。

<使用聚苯乙烯系管柱之GPC測定條件>：

使用添加有5 mmol/L之三乙胺之THF作為溶析液，將試樣溶液20 μ L

注入至裝置而進行測定。管柱係使用保護管柱：東曹公司製造之商品名「TSKguardcolumn SuperH-H」、管柱：東曹公司製造之商品名「TSKgel SuperH5000」、「TSKgel SuperH6000」、「TSKgel SuperH7000」。於管柱烘箱溫度40°C、THF流量0.6 mL/分鐘之條件下，使用RI檢測器(東曹公司製造 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>：

利用東曹公司製造之商品名「HLC-8320GPC」，使用THF作為溶析液，將試樣溶液50 μL注入至裝置，於管柱烘箱溫度40°C、THF流量0.5 ml/分鐘之條件下，使用RI檢測器獲得層析圖。管柱係將商品名「Zorbax PSM-1000S」、「PSM-300S」、「PSM-60S」連接而使用，並於其前段連接作為保護管柱之商品名「DIOL 4.6×12.5 mm 5 μm」而使用。

<改性率之計算方法>：

將使用聚苯乙烯系管柱而獲得之層析圖之峰面積整體設為100，並將試樣之峰面積記為P1，將標準聚苯乙烯之峰面積記為P2，將使用二氧化矽系管柱而獲得之層析圖之峰面積整體設為100，並將試樣之峰面積記為P3，將標準聚苯乙烯之峰面積記為P4，根據下述式求出改性率(%)。

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

(上述式中，P1 + P2 = P3 + P4 = 100)

【0103】

[特性評價方法]

(氫化共軛二烯系聚合物之慕尼黏度(ML))

使用慕尼黏度計(上島製作所公司製造之商品名「VR1132」)，依據ISO 289測定慕尼黏度。將試樣於100°C下預熱1分鐘後，使L型轉子以2 rpm

進行旋轉，測定4分鐘後之轉矩而獲得慕尼黏度($ML_{(1+4)}$)。

【0104】

(氫化共軛二烯系聚合物之抗冷流性)

將加溫至60°C之試樣填充至尺寸為長邊210 mm、短邊105 mm、深度200 mm之長方型容器中，利用缸體施加10秒3.5 MPa之壓力而進行壓縮，獲得長方體之成形體。使用所獲得之成形體，於外部氣溫25°C、濕度50%下施加5 kg之荷重而放置72小時，根據此時之厚度(H72)，藉由下式計算上述厚度之變化率(%)，進而算出厚度之變化指數。

$$\text{厚度之變化率(\%)} = (H_0 - H_{72}) \times 100 / H_0$$

厚度之變化指數 = (作為基準之氫化共軛二烯系聚合物之厚度之變化率) ÷ (作為評價對象之氫化共軛二烯系聚合物之厚度之變化率) × 100

H₀表示剛成形後之試樣厚度。

厚度之變化率、及厚度之變化指數越小，則表示保管中之試樣之冷流越小而操作性越優異。

按照以下指標對作為評價對象之氫化共軛二烯系聚合物之厚度之變化指數進行評價。

(關於作為基準之氫化共軛二烯系聚合物，參照下述表1)

- ◎：厚度之變化指數為140以上
- ：厚度之變化指數為120以上且未達140
- △：厚度之變化指數為80以上且未達120
- ×：厚度之變化指數未達80

【0105】

[氫化共軛二烯系聚合物之製造]

(氫化觸媒之製備)

藉由下述方法製備於後述實施例及比較例中製備氫化共軛二烯系聚合物時所使用之氫化觸媒。

向經氮氣置換之反應容器中加入經乾燥及精製之環己烷1 L，並添加二氯化雙(η^5 -環戊二烯基)鈦100 mmol，一面充分進行攪拌，一面添加包含三甲基鋁200 mmol之正己烷溶液，於室溫下反應約3日而獲得氫化觸媒。

【0106】

(實施例1：氫化共軛二烯系聚合物A1之製造)

向經氮氣置換之內容積40 L之高壓釜反應器中加入環己烷22000 g、四氫呋喃(THF)30 mmol、2,2-二(2-四氫呋喃基)丙烷7.0 mmol、苯乙烯450 g、1,3-丁二烯2550 g。將反應器內容物之溫度調整為43°C，其後，添加包含正丁基鋰40.0 mmol之環己烷溶液而使聚合開始，於隔熱條件下實施聚合。

【0107】

於反應溫度達到峰值2分鐘後，添加作為改性劑之2,2-二甲氧基-1-(3-(三甲氧基矽烷基)丙基)-1,2-氮雜矽環戊烷8.0 mmol，與聚合物之活性部位反應20分鐘。其後，向該聚合物溶液中添加作為反應終止劑之甲醇8.0 mmol，獲得氫化前之共軛二烯系聚合物溶液。

【0108】

於後續之氫化反應步驟中，使用如下反應器，即，具備轉速為114 rpm之旋轉式攪拌機，內容量為40 L，L/D(L：反應器之高度、D：反應器之直徑)為2.2，頂部與底部各具有3個噴嘴(分別記為頂部：噴嘴A及噴

嘴B及噴嘴C、底部：噴嘴D及噴嘴E及噴嘴F)，進而於反應器之中央側部具有1個噴嘴(記為噴嘴G)。

將反應器之溫度調整為90°C，其後，自反應器之頂部之噴嘴A，以聚合物量為1.7 kg/h之速度供給藉由上述方式獲得之共軛二烯系聚合物溶液(聚合物濃度12質量%)，進而，以相對於添加單體量以鈦基準計為100 ppm之方式，向上述聚合物溶液中添加以上述方式調整之氫化觸媒，一面以反應器內之液面水平達到60%之方式進行調整，一面自反應器之下部之噴嘴D抽出。此時，聚合物之平均滯留時間 τ 為70分鐘，H/D(H：液面之高度、D：反應器之直徑)為1.3。

其後，自反應器下部之噴嘴E，以達到0.6 MPa之方式向反應器內瞬間導入氫，並立即停止供給。繼而，每10分鐘對自反應器之抽出噴嘴D流出之聚合物進行一次採樣，測定氫化率。

基於脈衝響應法將所獲得之氫化率之結果相對於平均滯留時間 τ 進行繪圖，並藉由以下式(2)進行擬合，結果完全混合槽數即N獲得近似值1.1。

【0109】

[數3]

$$F(\tau) = 1 - e^{-N\tau} \sum_{n=1}^N \frac{(N\tau)^{n-1}}{(n-1)!} \cdot \cdot \cdot \quad (2)$$

【0110】

於上述反應器條件下，以成為0.6 MPa之方式連續供給氫而進行氫化反應。

繼而，向所獲得之氫化共軛二烯系聚合物溶液中添加作為抗氧化劑

之3-(3,5-二-第三丁基-4-羥基苯基)-丙酸正十八烷基酯12.6 g、及4,6-雙(辛硫基甲基)-鄰甲酚3.0 g。其後，向脫溶劑槽中加入利用作為pH值調整劑之氨將pH值調整為8.5(利用玻璃電極法測得之80°C下之pH值，以下相同)之水溶液(溫度：80°C)，進而，向脫溶劑槽中添加上述氫化共軛二烯系聚合物溶液(相對於聚合物溶液100質量份，水溶液為200質量份之比率)，於脫溶劑槽之液相(溫度：95°C)下，藉由2小時之蒸汽汽提(蒸汽溫度：190°C)進行脫溶劑。其後，利用乾燥機使殘留之水乾燥，獲得氫化共軛二烯系聚合物A1。

將氫化共軛二烯系聚合物A1之分析值示於下述表3。

【0111】

(比較例1：氫化共軛二烯系聚合物A1'之製造)

向經氮氣置換之內容積40 L之高壓釜反應器中加入環己烷22000 g、四氫呋喃(THF)30 mmol、2,2-二(2-四氫呋喃基)丙烷7.0 mmol、苯乙烯450 g、1,3-丁二烯2550 g。將反應器內容物之溫度調整為43°C後，添加包含正丁基鋰40.0 mmol之環己烷溶液而使聚合開始，於隔熱條件下實施聚合。

【0112】

於反應溫度達到峰值2分鐘後，添加作為改性劑之2,2-二甲氧基-1-(3-(三甲氧基矽烷基)丙基)-1,2-氮雜矽環戊烷8.0 mmol，與共軛二烯系聚合物之活性部位反應20分鐘。其後，向該共軛二烯系聚合物溶液中添加作為反應終止劑之甲醇8.0 mmol，獲得氫化前之共軛二烯系聚合物溶液。

【0113】

於後續之氫化反應步驟中，使用如下反應器，即，具備轉速為114

rpm之旋轉式攪拌機，內容量為40 L，L/D為2.2。將反應器之溫度調整為90℃後，將藉由上述方式獲得之共軛二烯系聚合物溶液(聚合物濃度12質量%)全部填充至反應器中，進而，以相對於添加單體量以鈦基準計為100 ppm之方式，向上述共軛二烯系聚合物溶液中添加以上述方式調整之氫化觸媒，一面以達到0.6 MPa之方式向反應器內填充氫，一面進行70分鐘氫化反應。繼而，向所獲得之聚合物溶液中添加作為抗氧化劑之3-(3,5-二-第三丁基-4-羥基苯基)-丙酸正十八烷基酯12.6 g、及4,6-雙(辛硫基甲基)-鄰甲酚3.0 g，其後，向脫溶劑槽中加入利用作為pH值調整劑之氨將pH值調整為8.5(利用玻璃電極法測得之80℃下之pH值，以下相同)之水溶液(溫度：80℃)，進而，向脫溶劑槽中添加上述氫化共軛二烯系聚合物溶液(相對於聚合物溶液100質量份，水溶液為200質量份之比率)，於脫溶劑槽之液相(溫度：95℃)下，藉由2小時之蒸汽汽提(蒸汽溫度：190℃)進行脫溶劑。其後，利用乾燥機使殘留之水乾燥，獲得氫化共軛二烯系聚合物A1'。

將氫化共軛二烯系聚合物A1'之分析值示於表3。

【0114】

(實施例2：氫化共軛二烯系聚合物A2之製造)

向經氮氣置換之內容積40 L之高壓釜反應器中加入環己烷22000 g、四氫呋喃(THF)30 mmol、2,2-二(2-四氫呋喃基)丙烷7.0 mmol、苯乙烯240 g，將反應器內容物之溫度調整為43℃後，添加包含正丁基鋰40.0 mmol之環己烷溶液而使聚合開始，於隔熱條件下實施10分鐘聚合。其後，進而添加苯乙烯210 g、1,3-丁二烯2550 g，於隔熱條件下實施聚合，除此以外，藉由與上述實施例1相同之方法獲得氫化共軛二烯系聚合物A2。

【0115】

(比較例2：氫化共軛二烯系聚合物A2'之製造)

向經氮氣置換之內容積40 L之高壓釜反應器中加入環己烷22000 g、四氫呋喃(THF)30 mmol、2,2-二(2-四氫呋喃基)丙烷7.0 mmol、苯乙烯360 g，將反應器內容物之溫度調整為43°C後，添加包含正丁基鋰40.0 mmol之環己烷溶液而使聚合開始，於隔熱條件下實施10分鐘聚合。其後，進而添加苯乙烯90 g、1,3-丁二烯2550 g，於隔熱條件下實施聚合，除此以外，藉由與上述實施例1相同之方法獲得氫化共軛二烯系聚合物A2'。

【0116】

(比較例3：氫化共軛二烯系聚合物A3'之製造)

將氫化步驟之反應時間設為100分鐘，除此以外，藉由與比較例1相同之方法獲得氫化共軛二烯系聚合物A3'。

【0117】

(比較例4：氫化共軛二烯系聚合物A4'之製造)

將2,2-二(2-四氫呋喃基)丙烷設為56 mmol，將正丁基鋰設為320 mmol，將2,2-二甲氧基-1-(3-(三甲氧基矽烷基)丙基)-1,2-氮雜矽環戊烷設為64 mmol，將甲醇設為64 mmol，除此以外，藉由與實施例1相同之方法獲得氫化共軛二烯系聚合物A4'。

【0118】

(比較例5：氫化共軛二烯系聚合物A5'之製造)

將2,2-二(2-四氫呋喃基)丙烷設為1.2 mmol，將正丁基鋰設為6.4 mmol，將2,2-二甲氧基-1-(3-(三甲氧基矽烷基)丙基)-1,2-氮雜矽環戊烷設為1.3 mmol，將甲醇設為1.3 mmol，除此以外，藉由與實施例1相同之方

法獲得氫化共軛二烯系聚合物A5'。

【0119】

(實施例3：氫化共軛二烯系聚合物A3之製造)

將2,2-二(2-四氫呋喃基)丙烷設為6.1 mmol，將正丁基鋰設為35 mmol，將甲醇設為35 mmol，且未添加2,2-二甲氧基-1-(3-(三甲氧基矽烷基)丙基)-1,2-氮雜矽環戊烷，除此以外，藉由與實施例1相同之方法獲得氫化共軛二烯系聚合物A3。

【0120】

(比較例6：氫化共軛二烯系聚合物A6'之製造)

將2,2-二(2-四氫呋喃基)丙烷設為6.1 mmol，將正丁基鋰設為35 mmol，將甲醇設為35 mmol，且未添加2,2-二甲氧基-1-(3-(三甲氧基矽烷基)丙基)-1,2-氮雜矽環戊烷，除此以外，藉由與比較例1相同之方法獲得氫化共軛二烯系聚合物A6'。

【0121】

(實施例4：氫化共軛二烯系聚合物A4之製造)

將2,2-二(2-四氫呋喃基)丙烷設為6.1 mmol，將正丁基鋰設為35 mmol，將1,3-二甲基-2-咪唑啉酮設為28 mmol，將甲醇設為7.0 mmol，除此以外，藉由與實施例1相同之方法獲得氫化共軛二烯系聚合物A4。

【0122】

(比較例7：氫化共軛二烯系聚合物A7'之製造)

將2,2-二(2-四氫呋喃基)丙烷設為6.1 mmol，將正丁基鋰設為35 mmol，將1,3-二甲基-2-咪唑啉酮設為28 mmol，將甲醇設為7.0 mmol，除此以外，藉由與比較例1相同之方法獲得氫化共軛二烯系聚合物A7'。

【0123】

(實施例5：氫化共軛二烯系聚合物B1之製造)

將2,2-二(2-四氫呋喃基)丙烷設為4.6 mmol，將苯乙烯設為120 g，將1,3-丁二烯設為2880 g，除此以外，藉由與實施例1相同之方法獲得氫化共軛二烯系聚合物B1。

【0124】

(比較例8：氫化共軛二烯系聚合物B1'之製造)

將2,2-二(2-四氫呋喃基)丙烷設為4.6 mmol，將苯乙烯設為120 g，將1,3-丁二烯設為2880 g，除此以外，藉由與比較例1相同之方法獲得氫化共軛二烯系聚合物B1'。

【0125】

(實施例6：氫化共軛二烯系聚合物B2之製造)

將2,2-二(2-四氫呋喃基)丙烷設為11.6 mmol，將苯乙烯設為240 g，將1,3-丁二烯設為2760 g，除此以外，藉由與實施例1相同之方法獲得氫化共軛二烯系聚合物B2。

【0126】

(比較例9：氫化共軛二烯系聚合物B2'之製造)

將2,2-二(2-四氫呋喃基)丙烷設為11.6 mmol，將苯乙烯設為240 g，將1,3-丁二烯設為2760 g，除此以外，藉由與比較例1相同之方法獲得氫化共軛二烯系聚合物B2'。

【0127】

(實施例7：氫化共軛二烯系聚合物B3之製造)

將2,2-二(2-四氫呋喃基)丙烷設為19.5 mmol，將苯乙烯設為780 g，

將1,3-丁二烯設為2220 g，除此以外，藉由與實施例1相同之方法獲得氫化共軛二烯系聚合物B3。

【0128】

(比較例10：氫化共軛二烯系聚合物B3'之製造)

將2,2-二(2-四氫呋喃基)丙烷設為19.5 mmol，將苯乙烯設為780 g，將1,3-丁二烯設為2220 g，除此以外，藉由與比較例1相同之方法獲得聚合物B3'。

【0129】

(實施例8：氫化共軛二烯系聚合物B4之製造)

將2,2-二(2-四氫呋喃基)丙烷設為11.6 mmol，將苯乙烯設為1200 g，將1,3-丁二烯設為1800 g，除此以外，藉由與實施例1相同之方法獲得氫化共軛二烯系聚合物B4。

【0130】

(比較例11：氫化共軛二烯系聚合物B4'之製造)

將2,2-二(2-四氫呋喃基)丙烷設為11.6 mmol，將苯乙烯設為1200 g，將1,3-丁二烯設為1800 g，除此以外，藉由與比較例1相同之方法獲得氫化共軛二烯系聚合物B4'。

【0131】

(實施例9：氫化共軛二烯系聚合物B5之製造)

未添加苯乙烯，且將1,3-丁二烯設為3000 g，除此以外，藉由與實施例1相同之方法獲得氫化共軛二烯系聚合物B5。

【0132】

(比較例12：氫化共軛二烯系聚合物B5'之製造)

未添加苯乙烯，且將1,3-丁二烯設為3000 g，除此以外，藉由與比較例1相同之方法獲得氫化共軛二烯系聚合物B5'。

【0133】

(實施例10：氫化共軛二烯系聚合物C1之製造)

將2,2-二(2-四氫呋喃基)丙烷設為11.6 mmol，將苯乙烯設為240 g，將1,3-丁二烯設為2760 g，除此以外，藉由與實施例1相同之方法獲得氫化共軛二烯系聚合物C1。

【0134】

(實施例11：氫化共軛二烯系聚合物C2之製造)

將2,2-二(2-四氫呋喃基)丙烷設為11.6 mmol，將苯乙烯設為240 g，將1,3-丁二烯設為2760 g，將氫化反應步驟中之聚合物之供給速度設為1.5 kg/h，除此以外，藉由與實施例1相同之方法獲得氫化共軛二烯系聚合物C2。

【0135】

(實施例12：氫化共軛二烯系聚合物C3之製造)

將2,2-二(2-四氫呋喃基)丙烷設為11.6 mmol，將苯乙烯設為240 g，將1,3-丁二烯設為2760 g，將氫化反應步驟中之聚合物之供給速度設為1.2 kg/h，除此以外，藉由與實施例1相同之方法獲得氫化共軛二烯系聚合物C3。

【0136】

(實施例13：氫化共軛二烯系聚合物C4之製造)

將2,2-二(2-四氫呋喃基)丙烷設為11.6 mmol，將苯乙烯設為240 g，將1,3-丁二烯設為2760 g，將氫化反應步驟中之聚合物之供給速度設為

2.7 kg/h，除此以外，藉由與實施例1相同之方法獲得氫化共軛二烯系聚合物C4。

【0137】

(實施例14：氫化共軛二烯系聚合物C5之製造)

將2,2-二(2-四氫呋喃基)丙烷設為11.6 mmol，將苯乙烯設為240 g，將1,3-丁二烯設為2760 g，將氫化反應步驟中之聚合物之供給速度設為3.3 kg/h，除此以外，藉由與實施例1相同之方法獲得氫化共軛二烯系聚合物C5。

【0138】

(實施例15：氫化共軛二烯系聚合物C6之製造)

將2,2-二(2-四氫呋喃基)丙烷設為11.6 mmol，將苯乙烯設為240 g，將1,3-丁二烯設為2760 g，將氫化反應步驟中之聚合物之供給速度設為5.8 kg/h，除此以外，藉由與實施例1相同之方法獲得氫化共軛二烯系聚合物C6。

【0139】

(比較例13：氫化共軛二烯系聚合物C1'之製造)

將2,2-二(2-四氫呋喃基)丙烷設為11.6 mmol，將苯乙烯設為240 g，將1,3-丁二烯設為2760 g，除此以外，藉由與比較例1相同之方法獲得氫化共軛二烯系聚合物C1'。

【0140】

(比較例14：氫化共軛二烯系聚合物C2'之製造)

將2,2-二(2-四氫呋喃基)丙烷設為11.6 mmol，將苯乙烯設為240 g，將1,3-丁二烯設為2760 g，且未實施氫化反應步驟，除此以外，藉由與比

較例1相同之方法獲得氫化共軛二烯系聚合物C2'。

【0141】

(比較例15：氫化共軛二烯系聚合物C3'之製造)

將2,2-二(2-四氫呋喃基)丙烷設為11.6 mmol，將苯乙烯設為240 g，將1,3-丁二烯設為2760 g，將氫化步驟之反應時間設為35分鐘，除此以外，藉由與比較例1相同之方法獲得氫化共軛二烯系聚合物C3'。

【0142】

(比較例16：氫化共軛二烯系聚合物C4'之製造)

將2,2-二(2-四氫呋喃基)丙烷設為11.6 mmol，將苯乙烯設為240 g，將1,3-丁二烯設為2760 g，將氫化步驟之反應時間設為20分鐘，除此以外，藉由與比較例1相同之方法獲得氫化共軛二烯系聚合物C4'。

【0143】

(實施例16：氫化共軛二烯系聚合物D1之製造)

將2,2-二(2-四氫呋喃基)丙烷設為11.6 mmol，將苯乙烯設為240 g，將1,3-丁二烯設為2760 g，除此以外，藉由與實施例1相同之方法獲得氫化共軛二烯系聚合物D1。

【0144】

(實施例17：氫化共軛二烯系聚合物D2之製造)

將2,2-二(2-四氫呋喃基)丙烷設為11.6 mmol，將苯乙烯設為240 g，將1,3-丁二烯設為2760 g，且將氫化步驟之反應時間設為81分鐘、70分鐘、55分鐘，於各時間下抽出內容量之1/3，除此以外，藉由與實施例1相同之方法獲得3種氫化率不同之氫化共軛二烯系聚合物。其後，將所獲得之氫化共軛二烯系聚合物等量混合，藉此獲得氫化共軛二烯系聚合物

D2。此時，氫化率分佈HWD之值為1.01。

【0145】

(實施例18：氫化共軛二烯系聚合物D3之製造)

將2,2-二(2-四氫呋喃基)丙烷設為11.6 mmol，將苯乙烯設為240 g，將1,3-丁二烯設為2760 g，且將氫化步驟之反應時間進行105分鐘、81分鐘、70分鐘、55分鐘、42分鐘之5種水準變更(於各時間下抽出內容量之1/5)，除此以外，藉由與實施例1相同之方法獲得5種氫化率不同之氫化共軛二烯系聚合物。其後，將所獲得之5種氫化共軛二烯系聚合物以含量相同之方式進行混合，藉此獲得氫化共軛二烯系聚合物D3。此時，氫化率分佈HWD之值為1.04。

【0146】

(實施例19：氫化共軛二烯系聚合物D4之製造)

將2,2-二(2-四氫呋喃基)丙烷設為11.6 mmol，將苯乙烯設為240 g，將1,3-丁二烯設為2760 g，且於氫化步驟中，自反應器底部之噴嘴F供給聚合物溶液，自反應器頂部之噴嘴B抽出，除此以外，藉由與實施例1相同之方法獲得氫化共軛二烯系聚合物D4。此時，藉由脈衝響應法算出之完全混合槽數N之值為2.3。

【0147】

(實施例20：氫化共軛二烯系聚合物D5之製造)

將2,2-二(2-四氫呋喃基)丙烷設為11.6 mmol，將苯乙烯設為240 g，將1,3-丁二烯設為2760 g，且於氫化步驟中將轉速設為70 rpm，除此以外，藉由與實施例1相同之方法獲得氫化共軛二烯系聚合物D5。此時，藉由脈衝響應法算出之完全混合槽數N之值為1.3。

【0148】

(實施例21：氫化共軛二烯系聚合物D6之製造)

將2,2-二(2-四氫呋喃基)丙烷設為11.6 mmol，將苯乙烯設為240 g，將1,3-丁二烯設為2760 g，且於氫化步驟中，將自反應器頂部之噴嘴A供給之聚合物溶液中之20%自反應器之中央側部之噴嘴G供給而將完全混合槽數即N變更為1.2，除此以外，藉由與實施例19相同之方法獲得氫化共軛二烯系聚合物D6。此時，藉由脈衝響應法算出之完全混合槽數N之值為1.2。

【0149】

(實施例22：氫化共軛二烯系聚合物D7之製造)

將2,2-二(2-四氫呋喃基)丙烷設為11.6 mmol，將苯乙烯設為240 g，將1,3-丁二烯設為2760 g，且於氫化步驟中，將轉速設為20 rpm，將聚合物供給量設為2.3 kg/h，將反應器內之液面水平設為80%，除此以外，藉由與實施例1相同之方法獲得氫化共軛二烯系聚合物D7。此時，H/D(H：液面之高度、D：反應器之直徑)為1.8，藉由脈衝響應法算出之完全混合槽數N之值為2.2。

【0150】

(比較例17：氫化共軛二烯系聚合物D1'之製造)

將2,2-二(2-四氫呋喃基)丙烷設為11.6 mmol，將苯乙烯設為240 g，將1,3-丁二烯設為2760 g，除此以外，藉由與比較例1相同之方法獲得氫化共軛二烯系聚合物D1'。

【0151】

[包含氫化共軛二烯系聚合物A1～D1'之橡膠組合物之評價]

依照下述表2所示之調配內容，藉由下文記載之方法將各成分進行混合，獲得橡膠組合物。

再者，表2中之各調配劑之添加量係以相對於不包含橡膠用軟化劑之橡膠成分、即氫化共軛二烯系聚合物100質量份之質量份數進行表示。

【0152】

(混練方法)

使用具備溫度控制裝置之密閉混練機(內容量0.5 L)，作為第一階段之混練，於填充率65%、轉子轉速50~90 rpm之條件下，將除硫及硫化加速劑以外之材料進行混練。此時，控制密閉混合機之溫度，於排出溫度150~160℃下獲得調配物。

繼而，作為第二階段之混練，將藉由上述方式獲得之調配物冷卻至室溫後，再次進行混練以提高補強填充劑之分散性。於該情形時，亦藉由混合機之溫度控制而將調配物之排出溫度調整為150~160℃。

冷卻後，作為第三階段之混練，利用設定為70℃之開放輥，添加硫化加速劑、及硫而進行混練，獲得未硫化橡膠組合物。

其後，進行成形，並於160℃下以規定之硫化時間、硫化壓力進行硫化，獲得硫化後之橡膠組合物。硫化時間係設為未硫化橡膠組合物之90%硫化時間加5分鐘而得之值。

藉由下述方法對硫化後之橡膠組合物進行評價。

【0153】

[評價項目及試驗方法]

對所獲得之未硫化橡膠組合物、硫化橡膠組合物進行下述評價。將其結果示於下述表3~表6。

【0154】**((1)加工性(慕尼黏度(調配物ML)))**

將藉由上述方式獲得之未硫化橡膠組合物作為試樣，使用慕尼黏度計(上島製作所公司製造之商品名「VR1132」)，依據ISO 289，於130°C下預熱1分鐘後，測定使轉子以每分鐘2轉之速度旋轉4分鐘後之黏度。

將作為比較基準之氫化共軛二烯系聚合物之未硫化橡膠組合物之測定結果設為100而進行指數化，按照以下指標進行判斷。

關於作為基準之氫化共軛二烯系聚合物，示於下述表1。

◎：指數未達80

○：指數為80以上且未達90

△：指數為90以上且未達110

×：指數為110以上

【0155】**((2)拉伸特性)**

將藉由上述方式獲得之硫化橡膠組合物作為試樣，依據JIS K6251之拉伸試驗法測定拉伸特性。

將作為比較基準之氫化共軛二烯系聚合物之硫化橡膠組合物之測定結果設為100而進行指數化，按照以下指標進行判斷。

關於作為基準之氫化共軛二烯系聚合物，示於下述表1。

<拉伸強度(TB)>

◎：指數為120以上

○：指數為110以上且未達120

△：指數為90以上且未達110

×：指數未達90

<拉伸伸長率(EB)>

◎：指數為120以上

○：指數為110以上且未達120

△：指數為90以上且未達110

×：指數未達90

【0156】

((3)抗臭氧性)

自藉由上述方式獲得之硫化橡膠組合物沖裁出短條狀樣品(長度6 cm×寬度1 cm×厚度2.0 mm)，放入至臭氧槽(40°C、50 ppm)中，於伸長20%之狀態下靜置96小時。其後，對短條狀樣品(硫化橡膠片材)進行觀察，數出表面存在之長度1 mm以上之龜裂之個數。繼而，將作為比較基準之氫化共軛二烯系聚合物之硫化橡膠片材之龜裂個數設為100而進行指數化，按照以下指標進行判斷。

關於作為基準之氫化共軛二烯系聚合物，示於下述表1。

◎：指數未達60或硫化橡膠片材未產生龜裂

○：指數為60以上且未達80

△：指數為80以上且未達120

×：指數為120以上或硫化橡膠片材斷裂

【0157】

((4)省燃料性能)

使用Rheometric Scientific公司製造之黏彈性試驗機「ARES」，於50°C下以頻率10 Hz、應變3%進行扭轉模式測定而獲得tanδ，將該tanδ作

為省燃料性之指標。繼而，將作為比較基準之氫化共軛二烯系聚合物之硫化橡膠組合物之測定結果設為100而進行指數化，按照以下指標進行判斷。

關於作為基準之氫化共軛二烯系聚合物，示於下述表1。

◎：指數未達80

○：指數為80以上且未達90

△：指數為90以上且未達110

×：指數為110以上

【0158】

對於下述表2中之各成分使用之商品名如下所述。

・ 氫化共軛二烯系聚合物：A1～D1'

・ 天然橡膠：RSS No.3(生產者：UNIMAC RUBBER CO., LTD.(泰國)、供給者：Marubeni Techno Rubber)

・ 碳黑：Tokai Carbon公司製造之SEAST SO(FEF)(氮吸附比表面積42 m²/g)

・ 軟化劑：JXTG Energy公司製造之加工處理油PF30(SRAE(Safety Residual Aromatic Extract，安全殘留芳香族提取物)油)

・ 鋅白：堺化學工業公司製造之氧化鋅

・ 硬脂酸：花王公司製造之Lunac S-90V

・ 蠟：大內新興化學公司製造之Sunnoc

・ 防老化劑：大內新興化學(股份)製造之Nocrack 6C

・ 硫：鶴見化學工業(股份)製造之硫粉末Sulfax 200S

・ 硫化加速劑：三新化學公司製造之TBBS Sunceller NS-G(N-第三丁基苯并噻唑-2-次磺醯胺)

【0159】

[表1]

作為評價對象之氫化共軛二烯系聚合物	作為基準之氫化共軛二烯系聚合物
實施例1 A1	比較例1 A1'
比較例1 A1'	
實施例2 A2	
比較例2 A2'	
比較例3 A3'	
比較例4 A4'	比較例6 A6'
比較例5 A5'	
實施例3 A3	
比較例6 A6'	比較例7 A7'
實施例4 A4	
比較例7 A7'	
實施例5 B1	比較例8 B1'
比較例8 B1'	
實施例6 B2	比較例9 B2'
比較例9 B2'	
實施例7 B3	比較例10 B3'
比較例10 B3'	
實施例8 B4	比較例11 B4'
比較例11 B4'	
實施例9 B5	比較例12 B5'
比較例12 B5'	
實施例10 C1	比較例13 C1'
實施例11 C2	
實施例12 C3	
實施例13 C4	
實施例14 C5	
實施例15 C6	
比較例13 C1'	
比較例14 C2'	
比較例15 C3'	
比較例16 C4'	
實施例16 D1	比較例17 D1'
實施例17 D2	
實施例18 D3	
實施例19 D4	
實施例20 D5	
實施例21 D6	
實施例22 D7	
比較例17 D1'	

【0160】

[表2]

調配物	份數[phr]
氫化共軛二烯系聚合物	100
碳黑	53
軟化劑	7
鋅白	3
硬脂酸	2
蠟	1
防老化劑	3
硫	1.6
硫化加速劑	0.7

【0161】

[表3]

	項目	實施例1	比較例1	實施例2	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	實施例3	比較例6	實施例4	比較例7
	氫化共軛二烯系聚合物編號	A1	A1'	A2	A2'	A3'	A4'	A5'	A3	A6'	A4	A7'
聚合物結構	鍵結苯乙烯量(wt%)	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
	1,2-乙烯基鍵量(丁二烯中之mol%)	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
	總氫化率(mol%)	75	75	75	75	95	75	75	75	75	75	75
	苯乙烯嵌段量(wt%)	<1	<1	8	12	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
	乙烯結構量(wt%)	39	39	39	39	56	39	39	39	39	39	39
	改性率(%)	75	75	75	75	75	75	75	0	0	75※1	75※1
	氫化後之Mw(萬)	40	41	40	42	40	5	250	46	46	46	46
	臭氧分解後之Mw/Mn	2.84	1.56	2.89	2.91	1.80	2.78	2.90	2.86	1.54	2.85	1.56
	臭氧分解物之至峰頂分子量為止之面積比率S	○	×	○	○	×	○	○	○	×	○	×
製造方法	連續氫化	○		○	○		○	○	○		○	
	完全混合槽數(N)※僅連續之情形時	1.1		1.1	1.1		1.1	1.1	1.1		1.1	
	分批氫化		○			○				○		○
	氫化率分佈(HWD)※僅分批摻合之情形時											
聚合物之物性	氫化後之ML	84	75	97	113	112	<10	無法測定	80	72	80	72
	抗冷流性	△	△	○	◎	○	×	◎	△	△	△	△
硫化物之物性	抗臭氧性	◎	△	○	△	○	○	△	◎	△	◎	△
	加工性(調配物ML)	△	△	△	×	×	◎	×	△	△	△	△
	TB	○	△	◎	◎	○	×	△	○	△	○	△
	EB	△	△	△	×	×	×	×	△	△	△	△
	省燃料性	△	△	△	×	×	×	×	△	△	△	△

※1：改性種為1,3-二甲基-2-咪唑啉酮(實施例4、比較例7)

【0162】

[表4]

	項目	實施例5	比較例8	實施例6	比較例9	實施例7	比較例10	實施例8	比較例11	實施例9	比較例12
	氫化共軛二烯系聚合物編號	B1	B1'	B2	B2'	B3	B3'	B4	B4'	B5	B4'
聚合物結構	鍵結苯乙烯量(wt%)	4	4	8	8	26	25	40	40	0	0
	1,2-乙烯基鍵量(丁二烯中之mol%)	26	26	40	40	56	55	38	41	26	26
	總氫化率(mol%)	76	75	77	80	78	79	79	75	77	76
	苯乙烯嵌段量(wt%)	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
	乙烯結構量(wt%)	49	49	34	37	17	18	25	21	51	50
	改性率(%)	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75
	氫化後之Mw(萬)	38	37	38	36	41	42	40	40	35	36
	臭氧分解後之Mw/Mn	2.64	1.45	2.70	1.86	4.36	1.87	3.75	1.81	2.74	1.47
	臭氧分解物之至峰頂分子量為止之面積比率S	○	×	○	×	○	×	○	×	○	×
製造方法	連續氫化	○		○		○		○		○	
	完全混合槽數(N)※僅連續之情形時	1.1		1.1		1.1		1.1		1.1	
	分批氫化		○		○		○		○		○
	氫化率分佈(HWD)※僅分批摻合之情形時										
聚合物之物性	氫化後之ML	89	80	84	73	72	68	84	77	88	79
	抗冷流性	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△
硫化物之物性	抗臭氧性	◎	△	◎	△	◎	△	◎	△	◎	△
	加工性(調配物ML)	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△
	TB	○	△	○	△	○	△	○	△	△	△
	EB	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△
	省燃料性	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△

【0163】

[表5]

	項目	實施例10	實施例11	實施例12	實施例13	實施例14	實施例15	比較例13	比較例14	比較例15	比較例16
	氫化共軛二烯系聚合物編號	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C1'	C2'	C3'	C4'
聚合物結構	鍵結苯乙烯量(wt%)	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8
	1,2-乙烯基鍵量(丁二烯中之mol%)	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
	總氫化率(mol%)	77	85	95	60	50	30	77	0	50	30
	苯乙烯嵌段量(wt%)	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
	乙烯結構量(wt%)	34	42	51	19	9	3	34	0	9	0
	改性率(%)	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75
	氫化後之Mw(萬)	38	40	39	41	40	40	36	37	36	36
	臭氧分解後之Mw/Mn	2.70	3.50	3.70	2.65	2.60	2.45	1.86	1.15	1.86	1.50
	臭氧分解物之至峰頂分子量為止之面積比率S	○	○	○	○	○	○	×	-	×	×
製造方法	連續氫化	○	○	○	○	○	○				
	完全混合槽數(N)※僅連續之情形時	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1				
	分批氫化							○		○	○
	氫化率分佈(HWD)※僅分批摻合之情形時										
聚合物之物性	氫化後之ML	84	95	107	65	56	42	73	48	53	41
	抗冷流性	△	○	○	△	△	△	△	△	△	△
硫化物之物性	抗臭氣性	◎	◎	◎	◎	◎	○	△	×	×	×
	加工性(調配物ML)	△	△	△	△	○	○	△	○	△	△
	TB	○	○	○	○	△	△	△	×	△	△
	EB	△	△	×	△	△	△	△	△	△	△
	省燃料性	△	△	△	△	△	○	△	△	△	△

【0164】

[表6]

	項目	實施例16	實施例17	實施例18	實施例19	實施例20	實施例21	實施例22	比較例17
	氫化共軛二烯系聚合物編號	D1	D2	D3	D4	D5	D6	D7	D1'
聚合物結構	鍵結苯乙烯量(wt%)	8	8	8	8	8	8	8	8
	1,2-乙烷基鍵量(丁二烯中之mol%)	40	40	40	40	40	40	40	40
	總氫化率(mol%)	77	75	75	75	75	75	75	75
	苯乙烯嵌段量(wt%)	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
	乙烯結構量(wt%)	34	33	33	33	33	33	33	34
	改性率(%)	75	75	75	75	75	75	75	75
	氫化後之Mw(萬)	38	39	40	40	38	38	40	36
	臭氧分解後之Mw/Mn	2.70	2.30	2.43	2.20	2.60	2.65	2.40	1.86
	臭氧分解物之至峰頂分子量為止之面積比率S	○	○	○	○	○	○	○	×
製造方法	連續氫化	○			○※2	○※3	○※4	○※5	
	完全混合槽數(N)※僅連續之情形時	1.1			2.3	1.3	1.2	2.2	
	分批氫化		○※6	○※7					○
	氫化率分佈(HWD)※僅分批摻合之情形時		1.01	1.04					1.00
聚合物之物性	氫化後之ML	84	76	80	76	82	84	80	73
	抗冷流性	△	△	△	△	△	△	△	△
硫化物之物性	抗臭氧性	◎	○	○	○	◎	◎	○	△
	加工性(調配物ML)	△	△	△	△	△	△	△	△
	TB	○	△	△	△	○	○	○	△
	EB	△	△	△	△	△	△	△	△
	省燃料性	△	△	△	△	△	△	△	△

※2：於氫化步驟中自反應器之底部供給聚合物(實施例19)、※3：氫化步驟之轉速為70 rpm(實施例20)、※4：於氫化步驟中自反應器之頂部及中央側部以8：2之比率供給聚合物(實施例21)

※5：於氫化步驟中轉速為20 rpm，聚合物供給量為2.3 kg/h，反應器內之液面水平為80%(實施例22)、※6：3種氫化率不同之聚合物之摻合、※7：5種氫化率不同之聚合物之摻合

【0165】

由表3～表6確認到，實施例1～22之聚合物分別相較於表1中記載之「作為基準之氫化共軛二烯系聚合物」，加工性及抗冷流性更優異，於製成橡膠組合物時，抗臭氧性、斷裂物性更優異。

【0166】

如上所述，可知根據本發明，可提供一種氫化共軛二烯系聚合物，其能夠確保氫化共軛二烯系聚合物及使用其之橡膠組合物之加工性及抗冷流性，且製成橡膠組合物時之抗臭氧性、斷裂物性、及低遲滯損失性優異。

【0167】

本申請案係基於2022年11月8日向日本專利廳提出申請之日本專利申請案(日本專利特願2022-178955)者，並將其內容以參照之方式併入本案例中。

[產業上之可利用性]

【0168】

本發明作為輪胎之胎面及胎側等外殼、襯墊(packing)及墊片(gasket)、密封材料、抗振橡膠、隔振橡膠、阻尼材料、傳送帶、鞋用外底及鞋用中底、汽車之防風雨條、玻璃滑槽、行李箱(trunk lid)、軌道車輛用構件、航空器用構件、防水片材、發動機架、空氣彈簧、橡膠手套、醫療衛生用品、工業用及各種用途之軟管、電池外殼、接著劑、電線被覆層、窗框橡膠、OA(Office Automation，辦公自動化)設備及紡織等之橡膠輥、鍵板(keypad)、鍵盤罩、泳鏡、泳帽、集裝包(container bag)、海洋相關零件、室內地板材、人工肌肉素材、各種工業用品之材料等，具有產業上之可利用性。

【發明申請專利範圍】

【請求項1】

一種氫化共軛二烯系聚合物，其滿足以下條件(i)~(iii)：

<條件(i)>

其係含有共軛二烯單體單元，且亦可含有芳香族乙烯基單體單元之無規聚合物，

芳香族乙烯基單體嵌段之含量未達上述氫化共軛二烯系聚合物之10質量%；

<條件(ii)>

重量平均分子量為 10×10^4 以上 200×10^4 以下；

<條件(iii)>

臭氧分解物之分子量分佈為2.1以上6.0以下；

上述臭氧分解物之製造方法如下：

一面將使氫化共軛二烯系聚合物100 mg溶解於二氯甲烷100 mL而得之樣品溶液冷卻至 -30°C ，一面使經臭氧產生器調整過之臭氧(O₃)濃度為2%之氧氣以150 mL/分鐘通過樣品溶液，並使自樣品溶液出來之氣體通過檢測液(向3%碘化鉀水溶液75 mL中添加6滴3%澱粉水溶液而得之溶液)，當檢測液變成黃色1分鐘後，終止氧氣之流入，獲得臭氧化物之樣品溶液，

將所獲得之臭氧化物之樣品溶液一面於氮氣環境下冷卻至 -30°C ，一面以6 mL/分鐘之速度滴加至混合有氫化鋁鋰0.5 g之二乙醚50 mL中，其後，使樣品溶液於 50°C 下回流15分鐘而進行還原反應，繼而，一面冷卻至 -30°C ，一面向樣品溶液中以3 mL/分鐘之速度滴加純水3 mL而進行水

解，進而，添加碳酸鉀3 g進行鹽析、過濾，並使用蒸發器將所獲得之濾液之溶劑去除，藉此獲得氫化共軛二烯系聚合物之臭氧分解物。

【請求項2】

如請求項1之氫化共軛二烯系聚合物，其氫化率為97莫耳%以下。

【請求項3】

如請求項1之氫化共軛二烯系聚合物，其氫化率為50莫耳%以上。

【請求項4】

如請求項1之氫化共軛二烯系聚合物，其中乙烯結構為1質量%以上。

【請求項5】

如請求項1之氫化共軛二烯系聚合物，其含有芳香族乙烯基單體單元。

【請求項6】

一種如請求項1至5中任一項之氫化共軛二烯系聚合物之製造方法，其具有以下步驟：

聚合步驟，其係獲得重量平均分子量為 10×10^4 以上 200×10^4 以下且芳香族乙烯基單體嵌段之含量未達10質量%之共軛二烯系聚合物；

氫化步驟，其係獲得氫化率不同之複數種氫化共軛二烯系聚合物；
及

混合步驟，其係將上述複數種氫化共軛二烯系聚合物進行混合而使下述式(1)所表示之氫化率分佈HWD達到1.005以上；

[數1]

$$HWD = \frac{\sum_{i=1}^n H_i^2 w_i}{\sum_{i=1}^n H_i w_i} \cdot \cdot \cdot \quad (1)$$

(式(1)中，n表示具有不同氫化率之氫化共軛二烯系聚合物之總成分數， w_i 表示其中具有特定之氫化率 H_i 之氫化共軛二烯系聚合物於全部氫化共軛二烯系聚合物中所占之質量分率)。

【請求項7】

一種如請求項1至5中任一項之氫化共軛二烯系聚合物之製造方法，其具有以下步驟：

聚合步驟，其係獲得重量平均分子量為 10×10^4 以上 200×10^4 以下且芳香族乙烯基單體嵌段之含量未達10質量%之共軛二烯系聚合物；及

氫化步驟，其係對上述共軛二烯系聚合物加氫；且

將上述氫化步驟設為連續製程，並將以完全混合槽串聯模型利用脈衝響應法對反應器內之滯留時間分佈進行擬合時之完全混合槽串聯之數N設為1.0~2.5。

【請求項8】

如請求項7之氫化共軛二烯系聚合物之製造方法，其中自對向之方向對上述氫化步驟之反應器供給氫及上述共軛二烯系聚合物，或者分別自複數個位置對上述氫化步驟之反應器供給氫及/或上述共軛二烯系聚合物。

【請求項9】

如請求項7之氫化共軛二烯系聚合物之製造方法，其中於上述連續製程中，使用攪拌槽型反應器，自上述攪拌槽型反應器之槽上部供給上述共軛二烯系聚合物及氫化觸媒，自上述攪拌槽型反應器之槽底部供給氫，同時進行攪拌，且

自上述攪拌槽型反應器之槽底部擠出氫化共軛二烯系聚合物。